

Vol. 44, No. 1
January 2022

ISSN 1024-1809

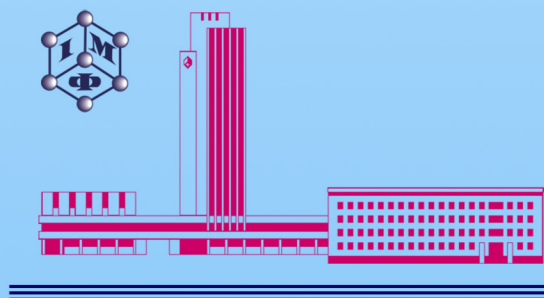
METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МЕТАЛЛОФИЗИКА И НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 44, № 1 (2022)



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

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ» • ‘METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES’

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal	
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD	
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO	<i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
C. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
M. О. БЕЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. О. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
T. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
M. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
V. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
G. С. ГРЕЧНЕВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
T. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
O. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
O. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
C. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
K. Г. ЛЕВЧУК	<i>відповідальний секретар редколегії, д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	K. G. LEVCHUK	<i>Executive Managing Editor, Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
C. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN	<i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
V. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. С. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
V. Б. МОЛОДКІН	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. B. MOLODKIN	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
B. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
V. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
O. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK	<i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
T. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
O. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD'	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
V. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
A. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV	<i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
O. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
C. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV	<i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
T. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS			
Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>	
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>	

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 1; January, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Features of Dispersion of Dimensional and Magnetic Parameters in Spinel Ferrite Nanoparticles <i>V. O. ZAMORSKYI, S. O. SOLOPAN, A. G. BELOUS, and A. I. TOVSTOLYTKIN</i>	1
Electronic Structure and Properties	Dynamics of Fractional Vortices in Two-Band Superconductors <i>A. O. POKUSINSKYI and A. L. KASATKIN</i>	9
Crystal-Lattice Defects	Regularities of Grain Structure Formation in Thin Ribbons of Iron–Nickel Alloy <i>V. J. BONDAR, P. Yu. VOLOSEVICH, V. Yu. DANILCHENKO, and Ie. M. DZEVIN</i>	19
	Diffusion Model of Austenite Decomposition with Considering Its Stabilization in Alloyed Steel <i>S. BOBYR, E. PARUSOV, T. GOLUBENKO, and I. CHUIKO</i>	31
Metallic Surfaces and Films	Features of Diffusion Processes Occurring at Saturation with Atomic Elements and Formation of Surface Layer with Composite Structure <i>K. O. KOSTYK</i>	47
	Investigation of Formation Process of Pseudoalloy Copper–Aluminium Coatings Obtained by Electric Arc Spraying Method of Dissimilar Wires <i>Yu. S. BORISOV, N. V. VIGILIANSKA, I. A. DEMIANOV, O. P. GRISHCHENKO, and A. P. MURASHOV</i>	63

Physics of Strength and Plasticity	Combination of Laser Shock Peening with Cavitation, Shot and Ultrasonic Impact Hardening for Stainless Steels Surface Characteristics Improving <i>D. A. LESYK, H. SOYAMA, B. N. MORDYUK, O. STAMANN, and V. V. DZHEMELINSKYI</i>	79
	Formation of Composite Layers by Ultrasonic Impact Treatment of Cu–39Zn–1Pb Brass Using Silicon Carbide Reinforcing Particles <i>A. P. BURMAK, B. N. MORDYUK, S. I. SIDORENKO, S. M. VOLOSHKO, and V. V. MOHYLKO</i>	97
	Investigation of Mechanical, Wear, and Corrosion Properties of Al–BN–SiC–RHA Hybrid Composites Synthesized Through Powder Metallurgy Process <i>G. R. RAGHAV, D. MUTHU KRISHNAN, K. J. NAGARAJAN, VIDYA CHANDRAN, R. SURAJ, R. SUJITH, S. DHANESH, and M. S. ANOOP</i>	111
	‘Plateau’ on Temperature Dependence of the Critical Shear Stress in Binary and Multicomponent Solid Solutions and in Pure Metals <i>S. O. FIRSTOV and T. G. ROGUL</i>	127
	Author Index of Volume 43, 2021	XI

Scientific Editors of Issue—*T. S. Cherepova, E. G. Len, V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*K. H. Levchuk*

Executive Editor—*L. Ya. Yermolenko*

Editors—*M. V. Shcherbyna, K. H. Levchuk, M. V. Manilo*

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: KB № 23232-13072 ПП on 23.02.2018.

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’, N.A.S. 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.44.01>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 1; січень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників Інформація для авторів	V IX
Будова і властивості нанорозмірних і мезоскопічних матеріалів	Особливості дисперсії розмірних і магнетних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей <i>В. О. ЗАМОРСЬКИЙ, С. О. СОЛОПАН, А. Г. БІЛОУС, О. І. ТОВСТОЛИТКІН</i>	1
Електронні структура та властивості	Динаміка фракційних вихорів у двозонних надпровідниках <i>А. О. ПОКУСІНСЬКИЙ, О. Л. КАСАТКІН</i>	9
Дефекти кристалічної ґратниці	Закономірності формування зеренної структури у тонких стрічках залізо-нікелевого стопу <i>В. Й. БОНДАР, П. Ю. ВОЛОСЕВИЧ, В. Ю. ДАНИЛЬЧЕНКО, Є. М. ДЗЕВІН</i> Дифузійна модель розпаду аустеніту в леґований сталі з урахуванням його стабілізації <i>С. В. БОБИРЬ, Е. В. ПАРУСОВ, Т. М. ГОЛУБЕНКО, І. М. ЧУЙКО</i>	19 31
Металічні поверхні та плівки	Особливості дифузійних процесів, що відбуваються під час насичення атомарними елементами та формування поверхневого шару з композиційною структурою <i>К. О. КОСТИК</i> Дослідження процесу формування псевдостопних покриттів мідь-алюміній, одержаних методом електродугового напорошування різномірних дрітків <i>Ю. С. БОРИСОВ, Н. В. ВІГІЛЯНСЬКА, І. А. ДЕМ'ЯНОВ, О. П. ГРИЩЕНКО, А. П. МУРАШОВ</i>	47 63

**Фізика
міцності та
пластичності**

Відповідальний секретар редакційної колегії *К. Г. Левчук*

Технічні редактори: *М. В. Щербина, К. Г. Левчук, М. В. Маніло*

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

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

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

Свідectwo суб'єкта видавничої справи: ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідомство про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: KB № 23232-13072 ПР від 23.02.2018 р.

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 29.01.2022 р. Формат 70 × 100 / 16.

Ум. друк. арк. 12,51. Обл.-вид. арк. 11,51.

Тираж 53 пр. Зам. № 6575 від 04.04.2022 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

Білдруківано БД «Академіперіодика» ПАТ
вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

Свідцтво 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.44.01>

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

http://presa.ua/metallofizika-i-noveishie-tehnologii.html?_SID=U

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

This journal frequency is 12 issues per year.

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

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

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv’s Branch of JSC ‘The State Export-Import Bank of Ukraine’
(Public Joint Stock Company ‘Ukreximbank’)
(11^b Bulvarno-Kudryavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

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

Address of the Editorial Board:

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

E-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word ‘mfint’)
Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4249042.

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

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

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ ПОДПИСЧИКОВ

**Редакция ежемесячного научного журнала
«МЕТАЛЛОФИЗИКА И НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ»
(CODEN: MNTTEE; ISSN: 1024-1809)**

извещает о подписке (начиная с текущего месяца выпуска). Кроме подписки в отделениях почтовой связи УППС «Укрпочта», через централизованное агентство ГППИ «ПРЕССА» (ул. Георгия Кирпы, дом 2а, 03999 Киев, Украина; телефаксы: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) или посредством Internet:

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

(подписной индекс МНТ: 74312) по ценам «Каталога изданий Украины», редакция будет использовать систему заказов, направляемых непосредственно редакции. Для получения журнала заинтересованные лица и организации должны перевести на валютный расчётный счёт Института металлофизики НАН Украины сумму, соответствующую заказу (по редакционной цене).

Оплата производится платёжным поручением (почтовым переводом):

«Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б) на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067
МФО 322313

для «Поставщика»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Назначение платежа: за журнал «Металлофизика и новейшие технологии» для РИО ИМФ НАНУ

Основание: предоплата 100%

Стоимость одного номера журнала, включая и стоимость его пересылки, за пределами Украины в странах СНГ составляет 13 USD (or 11 EUR); стоимость тома — 156 USD (or 132 EUR).

Периодичность журнала — 12 номеров в год.

Копию платёжного поручения про оплату (почтового перевода) вместе с письменным уведомлением о заказе и подробным почтовым адресом для доставки журнала следует направить по адресу:

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
Редакция журнала «Металлофизика и новейшие технологии»,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина.

Е-mail: mfint@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом «mfint»)
Факс: +380 44 4242561. Телефон: +380 44 4249042

Редакция надеется на плодотворное сотрудничество со своими постоянными и будущими авторами и подписчиками и убедительно просит всех, ознакомившихся с данным сообщением, способствовать максимально широкому информированию всех заинтересованных лиц и организаций о его содержании.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

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

Submission of a paper to '*Metallophysics and Advanced Technologies*' (transliteration: '*Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*', i.e. '*MNT*') 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 published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world. Journal '*MNT*' 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.

Keywords and PACS numbers: Up to seven 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 original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 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. E. E. Zubov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1423 (2016) (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.38.11.1423>
2. M. Chegini, A. Fallahi, and M. H. Shaen, *Proc. Mater. Sci.*, **11**: 95 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.116>
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. S. V. Dyvyns'ky, *Zakonomirnosti Dyfuziyi v Intermetallidakh ta Splavakh na Osnovi Perekhidnykh Metaliv* [Mechanisms of Diffusion in Intermetallides and Alloys Based on Transition Metals] (Thesis of Disser. ... for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2006) (in Ukrainian).

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:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

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

<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by **MathType**, fully compatible with MS Office 2003, 2007 or 2010. 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 or 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 (black-and-white or greyscale recommend) must be of a high enough standard for reproduction with **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 Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) 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: <http://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 and the Editorial Board of the Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' the right to publish this manuscript in English language or in the Ukrainian translation. 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 ДЛЯ АВТОРІВ

Міжнародний науковий журнал «Металофізика та новітні технології» (МНТ) 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, сплавів 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 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 (дається перевага) або українською.

Статті, в оформленні яких не дотримано наступних правил для опублікування в МНТ, 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. Викладання 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 статті має бути не більше 5000 слів (з урахуванням основного тексту, таблиць, підписів до рисунків, списку використаних джерел) і 10 рисунків. Ухвала про публікацію наукових оглядів (до 9000 слів та 30 рис.) приймається редколегією після ознайомлення з розширеною анотацією роботи.

4. До редакції може надаватися 1 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 2003, 2007 або 2010, з назвою, що складається з прізвища першого автора (латиницею), наприклад, Smirnov.doc.

6. Електронна версія рукопису та його друкований варіант (в разі його надання) мають бути ідентичними. Вони мають оформлюватися за [паблоном](#), який можна завантажити з сайту журналу, і містити 6–7 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), 5–6 ключових слів трьома мовами (англійською, українською, російською), а заголовки таблиць і підписи до рисунків мають подаватися як **мовою рукопису, так і англійською мовою**; англійською мовою анотація може бути представленою в більш розгорнутому варіанті (до 500 слів). Назва статті, її анотація та ключові слова не повинні містити складних формул, математичних виразів чи позначень.

7. Електронні копії рисунків мають бути представленими у вигляді окремих файлів (в графічних форматах **TIFF**, **EPS** або **JPEG** з роздільною здатністю у **600 dpi**) з назвами, що складаються з прізвища першого автора (латиницею) та номера рисунка, наприклад, **Smirnov_fig2a.tiff**. Додатково рисунки надаються у форматі програми, в якій вони створювалися.

8. Написи на рисунках (особливо на піктонових) 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 їх якісного відтворення у зменшеному в 2–3 рази вигляді (рекомендована початкова ширина рисунка – 12,7 см). Світліни мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстовці збільшення при зніманні бажано проставити масштаб (на контрастному фоні) на одній з ідентичних світлин. На графіках підписи до осей, **виконані новою статті**, мають містити позначення (або найменування) величин, що вздовж відкладаються, і через кому їхні одиниці вимірювання.

9. Формули в текст вставляють за допомогою редактора формул **MathType**, сумісного з MS Office 2003, 2007 або 2010. Вектори слід набирати жирним шрифтом без стилів зведх.

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

11. Посилання на літературні джерела слід давати у вигляді порядкового номера, надрукованого в рядок у квадратних дужках. Список 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 співautorів цитованої роботи та її DOI, якщо він є):

1. E. E. Zubov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1423 (2016) (in Russian). DOI:

<https://doi.org/10.15407/mfint.38.11.1423>

2. M. Chegini, A. Fallahi, and M. H. Shaen, *Proc. Mater. Sci.*, **11**: 95 (2015). DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.116>

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. S. V. Dyvyn's'ky, *Zakonomirnosti Dyfuziyi v Intermetallidakh ta Splavakh na Osnovi Perekhidnykh Metaliv* [Mechanisms of Diffusion in Intermetallides and Alloys Based on Transition Metals] (Thesis of Diss. ... for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2006) (in Ukrainian).

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).

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>;

<http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

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

<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Необхідною вимогою є також надання авторами додаткового списку цитованої літератури (**References**) в латинській транслітерації (система **BGN/PCGN**; рекомендовані транслітератори:

<http://www.slovyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>).

Після транслітерованих назв книг, дисертацій, патентів та ін. слід у квадратних дужках наводити їх англomовний переклад (див. приклади вище). При транслітерації статей з МНТ 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 МНТ; бульвар Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна або відповідному регіональному редактору (див. сайт).

Автори можуть вільно завантажити pdf-файли статей з сайту журналу (<http://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 домовленості між редакцією МНТ і засновниками журналу, редакція вважає, що автори, надсилаючи їй рукопис статті, передають засновникам і редколегії право опублікувати цей рукопис українською мовою або в перекладі англійською мовою, 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 і редколегії журналу «Металофізика та новітні технології» право опублікувати цей рукопис українською мовою або в перекладі англійською мовою. 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)

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.-w, 75.30.Cr, 75.40.Cx, 75.75.-c, 81.07.Wx

Особливості дисперсії розмірних і магнетних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей

В. О. Заморський, С. О. Солопан*, А. Г. Білоус*, О. І. Товстолиткін

*Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна*

**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,
03142 Київ, Україна*

Виконано аналіз кривих намагнення нанопорошків $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$), поведінка яких близька до суперпарамагнетної. Визначено функції розподілу наночастинок за магнетним моментом і розміром. Показано, що функція розподілу за розміром, одержана з магнетних характеристик, дозволяє адекватно описати поведінку ансамблів наночастинок, що містять слабкомагнетні або немагнетні оболонки. Зроблено висновок, що запропонований підхід є досить ефективним для аналізу дисперсії розмірних і магнетних параметрів ансамблів наночастинок і прогнозування їхньої поведінки під дією електромагнетних полів.

Ключові слова: наночастинки, магнетний момент, функція розподілу, суперпарамагнетизм, феромагнетики.

The analysis of the magnetization curves of $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$) nanopowders displaying superparamagnetic-like behaviour is performed. The distri-

Corresponding author: Vladislav Oleksiyovych Zamorskyi
E-mail: 0vl0ad0@gmail.com

*Institute of Magnetism under N.A.S. of Ukraine and M.E.S. of Ukraine,
36^b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

**V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. O. Zamorskyi, S. O. Solopan, A. G. Belous, and A. I. Tovstolytkin, Features of Dispersion of Dimensional and Magnetic Parameters in Spinel Ferrite Nanoparticles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 1–8 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.01.0001](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0001)

bution functions of nanoparticles in terms of magnetic moment and size are determined. As shown, the size distribution function obtained from the magnetic characteristics makes it possible to adequately describe the behaviour of an ensemble of nanoparticles containing weakly magnetic or nonmagnetic shells. As concluded, the proposed approach is effective for analysing the dispersion of the dimensional and magnetic parameters of nanoparticle ensembles and for predicting their behaviour under the influence of electromagnetic fields.

Key words: nanoparticles, magnetic moment, distribution function, superparamagnetism, ferromagnetic materials.

(Отримано 29 жовтня 2020 р.; остаточн. варіант — 15 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Магнетні наночастинки привертають значний інтерес дослідників у зв'язку з перспективами їх практичного застосування у різних сферах: медицина, біологія, екологія, інформаційно-комунікаційні технології та ін. [1–4]. У медицині та біології багатообіцяльним є використання наночастинок для гіпертермії (локального нагріву пухлинних тканин) та цілеспрямованої доставки лікарських препаратів. Також можливі застосування для діагностики захворювань (контрастні агенти для магнеторезонансної томографії, біосенсори, маркери біомолекул) та розробки біологічних тканин. У цих випадках ключовими є такі властивості, як висока сорбційна здатність, що важливо для ефективної адсорбції/десорбції, та наявність відносно великого магнетного моменту, що необхідно для керування поведінкою наночастинок за допомогою зовнішніх електромагнетних полів.

Однак, широке використання наночастинок у вказаних галузях ускладнено у зв'язку з неможливістю надійного прогнозування їхньої поведінки, що, зокрема, зумовлено суттєвим розкидом параметрів наночастинок за розміром, а також за магнетним моментом та анізотропією. Якщо використовувати наночастинки як індуктори гіпертермії, наявність розкиду (дисперсії) магнетних параметрів може призвести до просторово-неоднорідного нагріву ансамблю частинок у зовнішньому електромагнетному полі, що спричинює локальний перегрів, хоча середнє значення температури, виміряне термочутливим датчиком, може не виходити за необхідні межі [5, 6]. У зв'язку з цим виникає необхідність контролю та адекватного врахування розподілу наночастинок за розмірами та магнетними параметрами.

Традиційно для оцінки ступеня неоднорідності ансамблю магнетних наночастинок використовують просвітлювальну електронну мікроскопію (ПЕМ), із результатів якої отримують розподіл нано-

частинок за розмірами. На жаль, нині питання про те, якою мірою розподіл магнетних параметрів (зокрема, магнетних моментів) по ансамблю корелює з розподілом наночастинок за розмірами, практично не досліджене [7, 8].

У цій роботі запропоновано процедуру розрахунку функцій розподілу наночастинок за розмірами, яка ґрунтується на результатах аналізу магнетних характеристик. На прикладі нанопорошків феритів-шпінелей AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$) одержано її порівняння з відповідною функцією, отриманою з даних ПЕМ. Зроблено висновок, що запропонований підхід є достатньо ефективним для аналізу ступеня неоднорідності магнетних параметрів ансамблю наночастинок та прогнозування його поведінки під дією електромагнетних полів.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ І МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Процедуру аналізу магнетних і розмірних характеристик виконано на прикладі нанопорошків AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$). Нанопорошки синтезували методом осадження з неводних розчинів, де за розчинник і вихідні реагенти обирали діетилен гліколь і нітратні солі металів $A = Ni, Zn, Co$ і Fe . Детальний опис схеми синтезу і характеристики зразків, а також методики магнетних вимірів представлено в роботах [9–11].

Залежності намагнетченості M від магнетного поля H для нанопорошків AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$), виміряні за кімнатної температури, показано на рис. 1. Для всіх зразків, які досліджували, крива $M(H)$ має вигляд, характерний для намагнетчування суперпарамагнетних частинок, тобто показує близькі до нуля значення коерцитивної сили і залишкової намагнетченості.

Для випадку, коли всі частинки мають один і той самий розмір і характеризуються нехтовно малою анізотропією, магнетну поведінку ансамблю суперпарамагнетних частинок описують з використанням функції Ланжевена [12, 13]

$$L(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}. \quad (1)$$

Формула для намагнетченості M у цьому випадку:

$$M = c\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = c\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right], \quad (2)$$

де c — концентрація частинок, μ — магнетний момент частинки, k — стала Больцмана, T — температура.

Апроксимація функцією Ланжевена кривих намагнетчування, одержаних експериментально, не дає задовільного результату (пу-

нктирна лінія— модельні розрахунки, кружечки — експериментальні результати на рис. 1). Тому було проведено оброблення експериментальних даних з урахуванням розкиду магнетних моментів наночастинок. У цьому випадку намагненість є сумою вкладів магнетних моментів частинок з врахуванням відповідної вагової функції розподілу:

$$M(H, T) = c \int_0^{\infty} \mu L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) f(\mu | \mu_0, \sigma) d\mu, \quad (3)$$

де μ_0 — середнє значення магнетного моменту, σ — дисперсія, яка

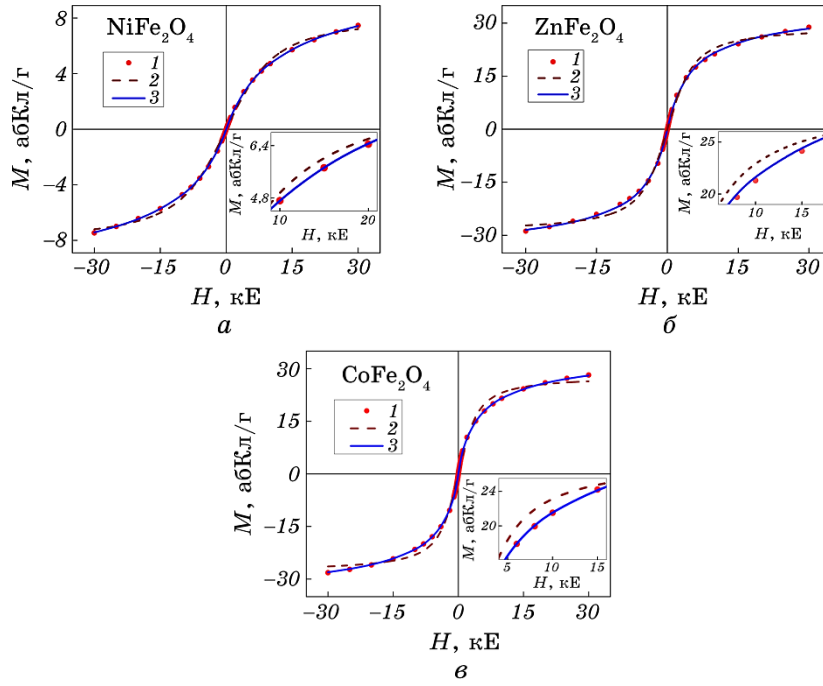


Рис. 1. Криві намагнення $M(H)$ для нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в): 1 — експериментальні дані, 2 — апроксимація функцією Ланжевена в монодисперсному наближенні, 3 — апроксимація функцією Ланжевена з врахуванням вагової функції розподілу за величиною магнетних моментів. На вставках показано збільшені графіки $M(H)$ в області сильних полів.

Fig. 1. Magnetization curves $M(H)$ for NiFe_2O_4 (a), ZnFe_2O_4 (b), and CoFe_2O_4 (c) nanopowders: 1—experimental data, 2—Langevin function fit in the monodisperse approximation, 3—Langevin function fit taking into account the weight function of the magnetic moments distribution. The inserts show enlarged graphs $M(H)$ in the regions of strong magnetic fields.

характеризує розкид магнетних параметрів.

Для дискретного випадку формулу можна переписати у такому вигляді:

$$M(H, T) = c \sum_{i=1}^n \mu_i L\left(\frac{\mu_i H}{kT}\right) f(\mu_i | \mu_0, \sigma), \quad (4)$$

де μ_i — магнетний момент i -ої частинки, n — кількість частинок у системі.

Надалі будемо вважати, що розкид магнетних моментів обумовлений виключно наявністю розкиду розмірів наночастинок.

У більшості експериментальних робіт, де аналізують розподіл за розміром для частинок різних типів матеріалів, зроблено висновок про те, що у переважній більшості випадків такий розподіл є логнормальним [14–17]. Оскільки формула перерахунку функції розподілу частинок за об'ємом на функцію розподілу за величиною магнетних моментів має такий вигляд [18]:

$$f(v | v_0, \sigma_v) dv = \frac{\mu}{M_s} f(\mu | \mu_0, \sigma) d\mu, \quad (5)$$

то розподіл за магнетними моментами також буде логнормальним, тобто матиме вигляд:

$$f(\mu | \mu_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu / \mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (6)$$

У формулі (5) σ_v означає дисперсію, яка характеризує розкид наночастинок за об'ємом.

Таким чином, у формулі (4) є три параметри (c , μ_0 , σ), які можна варіювати для досягнення максимального узгодження з експериментом.

Один зі способів оптимізації цих параметрів є оптимізація функціоналу Q :

$$Q = \sum_{k=1}^N (M(H_k, T) - M^{\text{Exp}}(H_k, T))^2, \quad (7)$$

де $M^{\text{Exp}}(H_k, T)$ — експериментально одержана намагненість у магнетному полі, що дорівнює H_k , N — кількість експериментально вимірених точок, а k — порядковий номер точки.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати оптимізації функціоналу (7) з метою максимального уз-

годження з експериментальними даними для нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 та CoFe_2O_4 дали такі параметри розподілу за магнетними моментами:

$$\begin{aligned}\mu_0^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} &= 344,6\mu_B, \quad c^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad \sigma^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 1,07\mu_B, \\ \mu_0^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} &= 575,34\mu_B, \quad c^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad \sigma^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 1,26\mu_B, \\ \mu_0^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} &= 582,55\mu_B, \quad c^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad \sigma^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 1,39\mu_B.\end{aligned}$$

На рисунку 1 суцільною лінією показані графіки, розраховані з використанням виразу (4) і з урахуванням функції розподілу магнетних моментів у формулі (6). Видно, що розрахункові дані демонструють досить добре узгодження з експериментальними.

Функції розподілу магнетних моментів для нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , одержані з результатів обробки кривих намагнення, показано на рис. 2.

Середні значення діаметрів, розраховані з одержаних даних, складають: $d_0^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 6,1 \text{ нм}$, $d_0^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 4,6 \text{ нм}$, $d_0^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 4,5 \text{ нм}$. Діаметри були розраховані за формулою $d = (6\mu/\pi\rho M_s)^{1/3}$, де ρ — таблична густина, а M_s — намагненість насичення, отримана з графіків залежностей $M(H)$.

Результати порівняння функцій розподілу за розміром, одержаних з магнетних вимірів, з експериментальними гістограмами, одержаними шляхом обробки ПЕМ-зображень нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , показані на рис. 3. Бачимо, що у всіх випадках параметри розподілу наночастинок, розраховані з кривих намагнення, виявились меншими порівняно з експериментально одержаними гістограмами.

Відомо, що намагненість насичення наночастинок з розміром до декількох десятків нанометрів, здебільшого, менша, ніж у від-

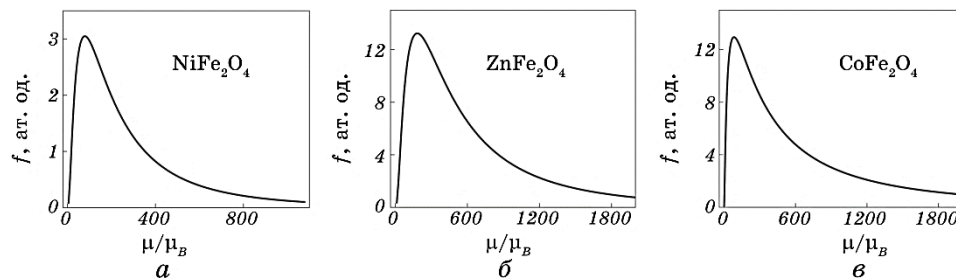


Рис. 2. Функція розподілу магнетних моментів для нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в).

Fig. 2. Magnetic moments distribution function for NiFe_2O_4 (a), ZnFe_2O_4 (b), and CoFe_2O_4 (c) nanopowders.

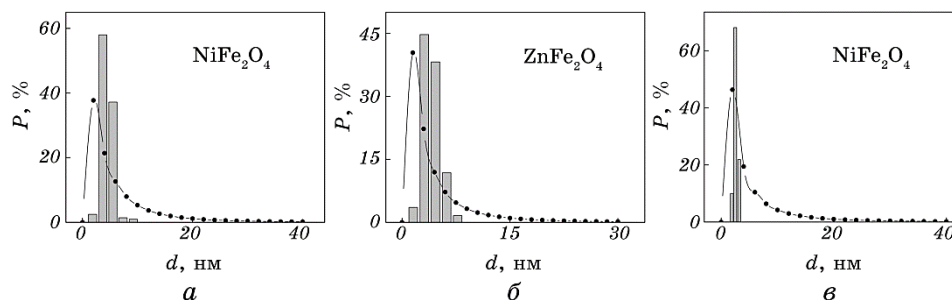


Рис. 3. Розподіл за розмірами нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в). Гістограма — розподіл за розмірами наночастинок, одержаний за допомогою ПЕМ (дані взято з роботи [11]); суцільна крива з точками — розподіл за розмірами, одержаний з магнетних характеристик нанопорошків.

Fig. 3. Size distribution function for NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б), and CoFe_2O_4 (в) nanopowders. Histogram—nanoparticle size distribution obtained using TEM (data taken from [11]); solid curve with points—size distribution function obtained from the analysis of magnetic properties of nanopowders.

повідного об'ємного матеріалу [19–22]. Зменшення середньої намагнетченості наночастинок зазвичай пояснюють, виходячи з припущення, що частинки є магнетно-неоднорідними. Переважно використовують такий підхід: припускають, що частинки мають сильномагнетну (феро- або феримагнетну) серцевину і слабкомагнетну (часто парамагнетну) оболонку [21, 23]. Зрозуміло, що для таких неоднорідних магнетних конфігурацій, функція розподілу за розмірами для сильномагнетних областей може істотно відрізнятися від розподілу за діаметрами, що ускладнює опис магнетної поведінки ансамблів наночастинок. Застосування процедури, описаної у даній роботі, дозволяє врахувати ці особливості і дає можливість значно точніше описувати і прогнозувати поведінку ансамблів магнетних наночастинок, особливо у тих випадках, коли внеском від слабкомагнетної оболонки знехтувати не можна.

4. ВИСНОВКИ

У роботі запропоновано підхід, що дозволяє визначити функцію розподілу наночастинок за розміром, виходячи з аналізу магнетних характеристик. Показано плідність даного підходу для отримання функції розподілу наночастинок за розмірами для нанопорошків $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$). Зроблено висновок, що використання запропонованого підходу є особливо ефективним у випадку опису поведінки магнетних наночастинок, що містять слабкомагнетну або немагнетну оболонку.

Дану роботу було частково підтримано НАН України (за проектом № 0119U100469) і МОН України (за проектом № 0121U110014).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. Mohammed, H. G. Goma, D. Ragab, and J. Zhu, *Particuology*, **30**: 1 (2017).
2. J.-H. Lee, J. Jang, J. Choi, S. H. Moon, S. Noh, J. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.*, **6**: 418 (2011).
3. M. Shinkai, M. Suzuki, S. Iijima, and T. Kobayashi, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **21**: 125 (1995).
4. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, J. M. Greneche, and A. G. Belous, *Solid State Sci.*, **46**: 19 (2015).
5. E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, and F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.*, **2**: 41302 (2015).
6. Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, and W. M. A. W. Daud, *Mater. Des.*, **123**: 174 (2017).
7. J. Waters, A. Berger, D. Kramer, H. Fangohr, and O. Hovorka, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **50**: 35LT01 (2017).
8. A. Berger, G. Campillo, P. Vivas, J. E. Pearson, S. D. Bader, E. Baca, and P. Prieto, *J. Appl. Phys.*, **91**: 8393 (2002).
9. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, T. V. Kolodiaznyi, V. V. Dzyublyuk, A. I. Tovstolytkin, and A. G. Belous, *Solid State Sci.*, **20**: 115 (2013).
10. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, T. V. Kolodiaznyi, V. V. Dzyublyuk, A. I. Tovstolytkin, and A. G. Belous, *Mater. Chem. Phys.*, **146**: 129 (2014).
11. O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiaznyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, and A. Belous, *J. Chem.*, **2015**: 532198 (2015).
12. S. Chikazumi and C. D. Graham, *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press on Demand: 2009).
13. S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **42**: 13001 (2008).
14. J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.*, **62**: 36 (1986).
15. J. C. Bacri, R. Perzynski, and D. Salin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **71**: 246 (1988).
16. O. Jarjayes, P. H. Fries, and G. Bidan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **137**: 205 (1994).
17. K. O'Grady and A. Bradbury, *J. Magn. Magn. Mater.*, **39**: 91 (1983).
18. E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, *Phys. Rev. B*, **56**: 6086 (1997).
19. V. M. Kalita, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Timopheev, R. A. Trotsenko, I. A. Danilenko, and T. E. Konstantinova, *Low Temp. Phys.*, **34**: 436 (2008).
20. H. Das, A. Inukai, N. Debnath, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, S. M. Hoque, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, and N. Wakiya, *J. Phys. Chem. Solids*, **112**: 179 (2018).
21. S. Noh, W. Na, J. Jang, J.-H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin, and J. Cheon, *Nano Lett.*, **12**: 3716 (2012).
22. P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, K. Závěta, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, E. Duguet, and O. Kaman, *J. Solid State Chem.*, **204**: 373 (2013).
23. W. Qin, X. Li, Y. Xie, and Z. Zhang, *Phys. Rev. B*, **90**: 224416 (2014).

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 74.20.De, 74.25.Jb, 74.25.Qt, 74.25.Wx, 74.70.Ad

Динаміка фракційних вихорів у двозонних надпровідниках

А. О. Покусінський, О. Л. Касаткін*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,*

01033 Київ, Україна

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*

бульв. Академіка Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

Розглянуто взаємодію фракційних вихорів між собою у двозонному надпровіднику та вперше передбачено можливість дисоціації композитних вихорів Абрикосова із цілим квантом магнетного потоку на фракційні компоненти під впливом височастотного електромагнетного поля НВЧ-діапазону. Проведено чисельні розрахунки для виявлення порогу такої дисоціації як функції амплітуди і частоти НВЧ-струму.

Ключові слова: вихор Абрикосова, багатозонні надпровідники, квант магнетного потоку, рівняння Гінзбурга–Ландау, лондонівська вільна енергія.

The interaction of fractional vortices with each other in the two-band superconductor is considered, and for the first time the possibility of dissociation of the composite Abrikosov vortices with a whole quantum of magnetic flux into the fractional components under the influence of microwave electromagnetic field is argued. Numerical calculations are performed in order to identify the threshold of such dissociation as a function of the amplitude and frequency of microwave current.

Corresponding author: Aleksander Leonidovych Kasatkin

E-mail: al_kas@i.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv,

60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine

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

36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: A. O. Pokusinskyi and A. L. Kasatkin, Dynamics of Fractional Vortices in Two-Band Superconductors, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 9–17 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.01.0009](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0009)

Key words: Abrikosov vortex, multiband superconductors, magnetic flux quantum, Ginzburg–Landau equations, London free energy.

(Отримано 10 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Нині існує значний інтерес до фізики надпровідників із параметром порядку, що складається з кількох компонент, які описують надпровідний стан різних електронних зон у надпровідниках з кількома електронними зонами провідності. Такий тип надпровідності підтверджено дослідженнями властивостей надпровідного стану у нових класах надпровідних матеріалів, таких, наприклад, як MgB_2 , пніктидах на основі Fe, сполуках важких ферміонів тощо [1, 2]. Вважається, що кожна електронна зона у багатозонному надпровіднику має конденсат з амплітудою і фазою, який слабо взаємодіє з конденсатами інших зон. Ця обставина створює можливості для спостереження принципово нових ефектів макроскопічної фазової когерентності, пов'язаних з явищами інтерференції між хвильовими функціями електронних надплинних конденсатів, що утворюються в різних зонах [2–4].

Одним з яскравих проявлень багатозонної надпровідності є утворення вихорів з фракційними квантами магнетного потоку в змішаному стані багатозонних надпровідників [5]. Виявляється, що вихори Абрикосова в багатозонних надпровідниках за певних умов можуть дисоціювати на фракційні вихори зі зменшеним квантом магнетного потоку, утворені електронними надплинними конденсатами окремих електронних зон [6–9].

2. ФРАКЦІЙНІ ВИХОРИ У ДВОЗОННИХ НАДПРОВІДНИКАХ

Існування двох електронних зон зі слабо взаємодійними надплинними конденсатами куперівських пар дозволяє припустити, що у кожній із зон є вихори з фракційними квантами магнетного потоку, утворені надплинними електронами у кожній із зон. Вперше це було запропоновано Бабаєвим [5], а пізніше обговорювалося у багатьох інших роботах (див., наприклад, огляди [2, 4]). У цьому розділі обговорюються основні особливості таких вихрових фракційних квантів потоку на основі теорії Гінзбурга–Ландау для ізотропного двозонного надпровідника зі слабким Джозефсонівським зв'язком електронних надплинних конденсатів у двох зонах [2–4]:

$$F = \sum_{j=1,2} [\alpha_j |\psi_j|^2 + \beta_j |\psi_j|^4] / 2 + (2m_j)^{-1} |(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A}/c)\psi_j|^2 + \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{8\pi} (\nabla \times \mathbf{A})^2 + \gamma(\psi_1 \psi_2^* + \psi_2 \psi_1^*), \\
\mathbf{J}_s = \sum_{j=1,2} & \left[-\frac{i\hbar e}{m_j} (\psi_j^* \nabla \psi_j - \psi_j \nabla \psi_j^*) - \frac{4e^2}{m_j c} |\psi_j|^2 \mathbf{A} \right].
\end{aligned} \quad (2)$$

Тут F — функціонал вільної енергії Гінзбурга–Ландау, $\mathbf{J}_s$ — густина надструму, $\mathbf{A}$ — вектор-потенціал магнетного поля, m_j — маса електрона, ψ_j — параметр порядку надпровідного стану в j -й зоні ($j = 1, 2$).

Надпровідний стан у кожній з двох зон може характеризуватися конкретними значеннями довжини когерентності ξ_j та лондонівської глибини проникнення λ_j :

$$\xi_j = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_j |\alpha_j|}}, \quad \lambda_j = \sqrt{\frac{m_j c^2}{16\pi e^2 \psi_{j0}^2}}, \quad \lambda^{-2} = \sum_{j=1,2} \lambda_j^{-2}. \quad (3)$$

Тут λ — повна глибина проникнення для двозонного надпровідника.

У подальшому будемо вважати:

$$\psi_j(r) = \psi_{j0} = \text{const}, \quad \psi_{j0} = \sqrt{|\alpha_j|/\beta_j}, \quad \psi_j(r) = \psi_{j0} e^{i\theta_j(r)}. \quad (4)$$

До цього ж вираз для густини надструму приймає вигляд:

$$\mathbf{J}_s = \sum_{j=1,2} \frac{2e\hbar\psi_{j0}^2}{m_j} \left(\nabla\theta_j - \frac{2\pi}{\phi_0} \mathbf{A} \right). \quad (5)$$

Якщо магнетний потік Φ знаходиться в межах обмеженої області всередині двозонного надпровідника, то зінтегрувавши (5) вздовж замкнутої траєкторії, що оточує цю область, на відстанях, більших за λ (так, що $\mathbf{J}_s$ зменшується до нуля вздовж цієї траєкторії), одержуємо:

$$\Phi = \frac{\psi_{10}^2 \frac{n_1}{m_1} + \psi_{20}^2 \frac{n_2}{m_2}}{\psi_{10}^2 \frac{1}{m_1} + \psi_{20}^2 \frac{1}{m_2}} \phi_0. \quad (6)$$

Тут n_1 і n_2 — цілі числа, що виникають під час інтегрування $\nabla\theta_j$ в (5) по замкненій траєкторії: $\oint \nabla\theta_j dl = 2\pi n_j$.

Таким чином, магнетний потік Φ в (6) квантується із значеннями величин квантів потоку ϕ_1 та ϕ_2 :

$$\phi_1 = \phi_0 \frac{\Psi_{10}^2 \frac{1}{m_1}}{\Psi_{10}^2 \frac{1}{m_1} + \Psi_{20}^2 \frac{1}{m_2}}, \quad \phi_2 = \phi_0 \frac{\Psi_{20}^2 \frac{1}{m_2}}{\Psi_{10}^2 \frac{1}{m_1} + \Psi_{20}^2 \frac{1}{m_2}}. \quad (7)$$

Ці фракційні кванти потоку створюються вихорами і в електронних надплинних конденсатах двох зон. Їхні величини можуть бути записані у вигляді:

$$\phi_1 = \phi_0 \frac{\lambda_1^{-2}}{\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2}} = \phi_0 \frac{\lambda^2}{\lambda_1^2}, \quad \phi_2 = \phi_0 \frac{\lambda_2^{-2}}{\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2}} = \phi_0 \frac{\lambda^2}{\lambda_2^2}, \quad \lambda^2 = \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}. \quad (8)$$

Функціонал густини вільної енергії двозонного надпровідника у лондонівському наближенні можна записати як:

$$F_L = \frac{1}{8\pi} \left[\sum_{j=1,2} \lambda_j^{-2} \left(\mathbf{A} - \frac{\phi_0}{2\pi} \nabla \theta_j \right)^2 + (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right] + \bar{\gamma} \cos(\theta_1 - \theta_2). \quad (9)$$

Вільну енергію усього зразка задають інтегралом по об'єму $\mathfrak{V} = \int d^2 r F_L(r)$. Застосувавши варіаційну процедуру $\delta \mathfrak{V} / \delta \mathbf{A} = 0$, можна одержати так зване рівняння Лондона–Максвелла [4, 6]:

$$\lambda^2 \nabla \times \mathbf{H} = -\mathbf{A} + \frac{\phi_1}{2\pi} \nabla \theta_1 + \frac{\phi_2}{2\pi} \nabla \theta_2. \quad (10)$$

Взявши ротор від обох частин рівняння (10), можна одержати рівняння для розподілу магнетного поля, створеного паралельними фракційними вихорами двох типів, розташованими у точках $\mathbf{R}_{1,k}$ і $\mathbf{R}_{2,m}$ відповідно, на поверхні двозонного надпровідника:

$$\lambda^2 \nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) + \mathbf{H} = \mathbf{n}_z \left[\phi_1 \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{1,k}) + \phi_2 \sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{2,m}) \right]. \quad (11)$$

Ми вважаємо, що магнетне поле, як і осі вихорів, орієнтовані вздовж осі z , так що $\mathbf{R}_{1,k}$ і $\mathbf{R}_{2,m}$ визначають положення вихорів у площині (x, y) на поверхні зразка.

Підстановка для $\mathbf{A}$ з виразу (10) у рівняння (9) дозволяє обчислити густину вільної енергії та енергетичні характеристики фракційних вихорів, а саме їхню власну енергію та енергію взаємодії для вихорів з однакових, а також з різних електронних зон [4, 6]. Виявляється, що фракційні вихори з однієї електронної зони відштовхуються один від одного, а енергію їх взаємодії задають виразом:

$$V_{\text{intra}}(\mathbf{r}_{l,ij}) = \frac{\phi_l^2}{8\pi^2 \lambda^2} K_0 \left(\frac{|\mathbf{r}_{l,ij}|}{\lambda} \right) - \frac{\phi_1 \phi_2}{8\pi^2 \lambda^2} \ln(|\mathbf{r}_{l,ij}|), \quad \mathbf{r}_{l,ij} \equiv \mathbf{r}_{l,i} - \mathbf{r}_{l,j}. \quad (12)$$

Тим часом вихори, утворені електронними конденсатами з різних зон, притягуються один до одного і намагаються злитися і утворити композитний вихор із цілим квантом потоку ϕ_0 .

Взаємодія між фракційними вихорами, що відповідає цьому притягненню, визначається як

$$V_{\text{inter}}(\mathbf{r}_{12,ij}) = \frac{\phi_1 \phi_2}{8\pi^2 \lambda^2} \left[K_0 \left(\frac{|\mathbf{r}_{12,ij}|}{\lambda} \right) + \ln(|\mathbf{r}_{12,ij}|) \right], \quad (13)$$

$$\mathbf{r}_{12,ij} \equiv \mathbf{r}_{1,i} - \mathbf{r}_{2,j}.$$

На рисунку 1 зображено розподіл надплинних струмів навколо пари фракційних вихорів, утворених надплинними конденсатами двох зон з різними значеннями фракційних квантів магнетного потоку: $\phi_1 = 0,25\phi_0$, $\phi_2 = 0,75\phi_0$.

Згідно (13), ці вихори мають притягуватись один до одного на відстанях $r_{12} > \lambda$. Графік сили міжвихрової взаємодії (13) зображено на рис. 1.

Таким чином, вихори у двозонних надпровідниках переважно існують у вигляді композитних вихорів, які цілком подібні до таких у однозонних надпровідниках.

Проте вважається, що за певних умов ці композитні вихори можуть бути розділені на вихри фракційного потоку. Одна з таких можливостей обговорюється у наступному розділі.

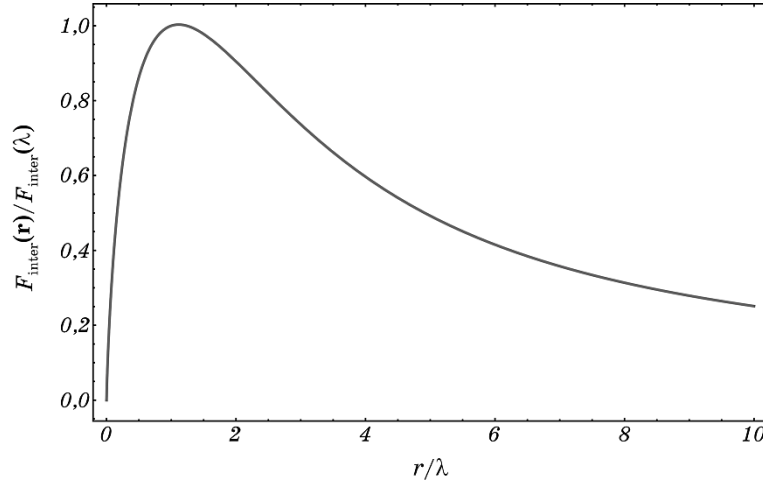


Рис. 1. Сила міжвихрової взаємодії фракційних вихорів різних зон згідно виразу (13).

Fig. 1. The strength of the intervortex interaction of fractional vortices from different zones is according to the expression (13).

3. ДИСОЦІАЦІЯ КОМПОЗИТНИХ ВИХОРІВ У ДВОЗОННОМУ НАДПРОВІДНИКУ ПІД ВПЛИВОМ ЗМІННОГО ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОГО ПОЛЯ

Взаємне притягнення фракційних вихорів з різних зон, як це витікає з (13) і зображено на рис. 1, призводить до того, що вихори у двозонному надпровіднику в умовах термодинамічної рівноваги переважно є композитними вихорами із цілим квантом потоку ϕ_0 . Проте, у нерівноважному стані під впливом зовнішніх полів вони можуть дисоціювати на фракційні вихори окремих зон. Вперше це було передбачено теоретично у роботі Ліна і Булаєвського у режимі течії магнетного потоку на постійному струмі [7].

У нашій роботі вперше розглянуто можливість дисоціації композитних вихорів у двозонному надпровіднику під впливом високочастотного поля мікрохвильового діапазону. Обраховано поріг такої дисоціації як функцію амплітуди НВЧ струму і частоти.

За допомогою програмного пакету Wolfram Mathematica одержано чисельні розв'язки нелінійних рівнянь руху композитних вихорів Абрикосова у двозонному надпровіднику під впливом високочастотного поля (14) [4, 7]:

$$\begin{cases} \eta_1 x_1 + \frac{\phi_1 \phi_2}{2\pi\mu_0 \lambda^3} \operatorname{Re} \left[\frac{\lambda}{x_1 - x_2} - K_1 \left(\frac{x_1 - x_2}{\lambda} \right) \right] = I_{\text{ext}} \phi_1, \\ \eta_2 x_2 + \frac{\phi_1 \phi_2}{2\pi\mu_0 \lambda^3} \operatorname{Re} \left[\frac{\lambda}{x_2 - x_1} - K_1 \left(\frac{x_2 - x_1}{\lambda} \right) \right] = I_{\text{ext}} \phi_2. \end{cases} \quad (14)$$

Під дією сили Лоренца $I_{\text{ext}} \phi_i$ ($i = 1, 2$), де $I_{\text{ext}} = J_0 \cos(\omega t)$, ω — частота, композитні вихори здійснюють рух з різними коефіцієнтами в'язкості $\eta_i = \phi_0^2 / (2\pi \xi_i^2 \rho_n)$ ($i = 1, 2$), де ξ_i — відповідні довжини когерентності, ρ_n — питомий опір надпровідника у нормальному стані. Розв'язок шукали для пари незапінігованих композитних вихорів, що утворені в різних енергетичних зонах двозонного надпровідника, розміщені на відстані $|x_1 - x_2| = \xi$, де $\xi^2 = \xi_1^2 \xi_2^2 / (\xi_1^2 + \xi_2^2)$ один від одного у початковий момент часу під дією сили Лоренца, зумовленою змінним струмом з амплітудою J_0 , вони здійснюють змушені коливання у потенціалі сил притягнення один до одного (13).

Для чисельних розрахунків було взято параметри з роботи [7]: $\lambda_1 = 47,8 \cdot 10^{-9}$ м, $\lambda_2 = 33,6 \cdot 10^{-9}$ м, $\xi_1 = 13,0 \cdot 10^{-9}$ м, $\xi_2 = 51,0 \cdot 10^{-9}$ м, $\rho_n = 1,0 \cdot 10^{-9}$ Ом·м.

На рисунках 2, 3 показано розв'язки поблизу критичних значень амплітуди змінного струму, коли композитні вихори починають дисоціювати під впливом змінної сили Лоренца.

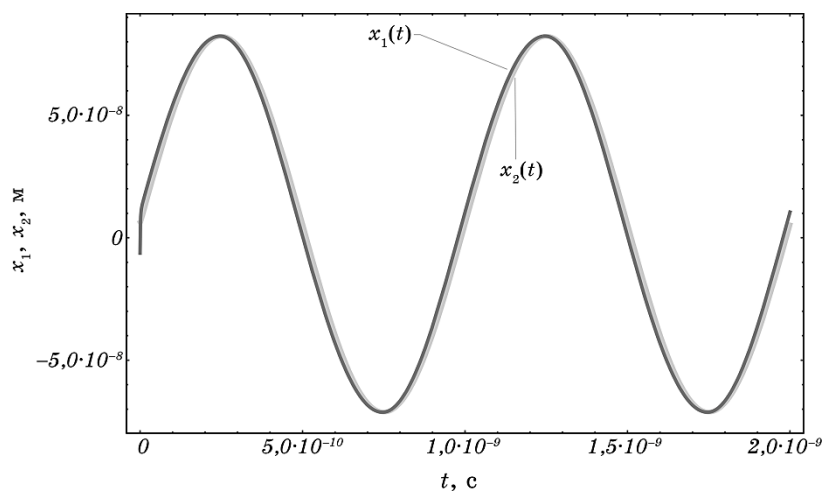


Рис. 2. Зміна координат фракційних вихорів під впливом змінного струму з частотою $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Гц і амплітудою $J_0 = 1,0 \cdot 10^{12}$ А/м² на часовому проміжку $2T = 4\pi/\omega$.

Fig. 2. Change of coordinates of fractional vortices under the influence of alternating current with frequency $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Hz and amplitude $J_0 = 1.0 \cdot 10^{12}$ А/м² on time interval $2T = 4\pi/\omega$.

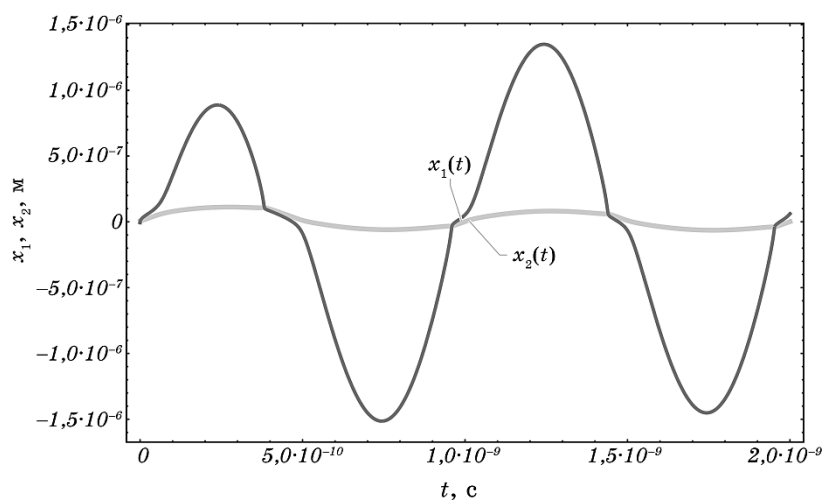


Рис. 3. Зміна координат фракційних вихорів під впливом змінного струму з частотою $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Гц і амплітудою $J_0 = 2,0 \cdot 10^{12}$ А/м² на часовому проміжку $2T = 4\pi/\omega$.

Fig. 3. Change of coordinates of fractional vortices under the influence of alternating current with frequency $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Hz and amplitude $J_0 = 2.0 \cdot 10^{12}$ А/м² on time interval $2T = 4\pi/\omega$.

Щоб з'ясувати, яким саме чином зміна частоти і струму впливають на розрив композитних вихорів, було здійснено обчислення

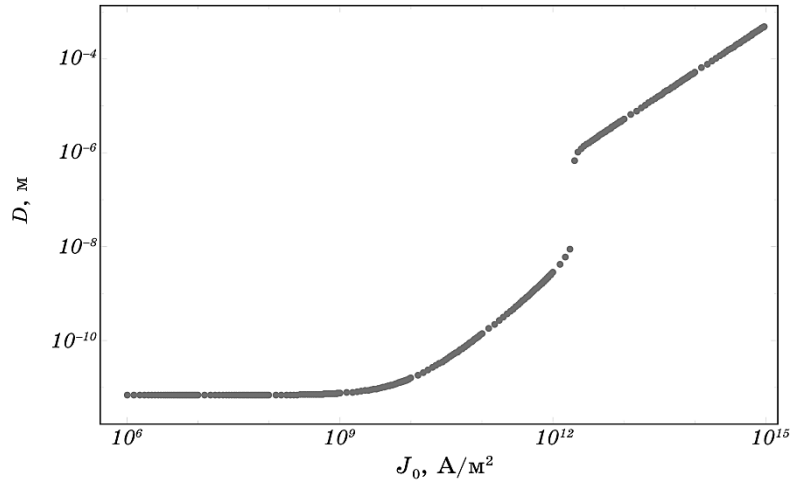


Рис. 4. Залежність відстані між вихорами від густини струму в логарифмічній шкалі. Частота $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Гц.

Fig. 4. Dependence of the distance between vortices on the current density in the logarithmic scale. The frequency $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Hz.

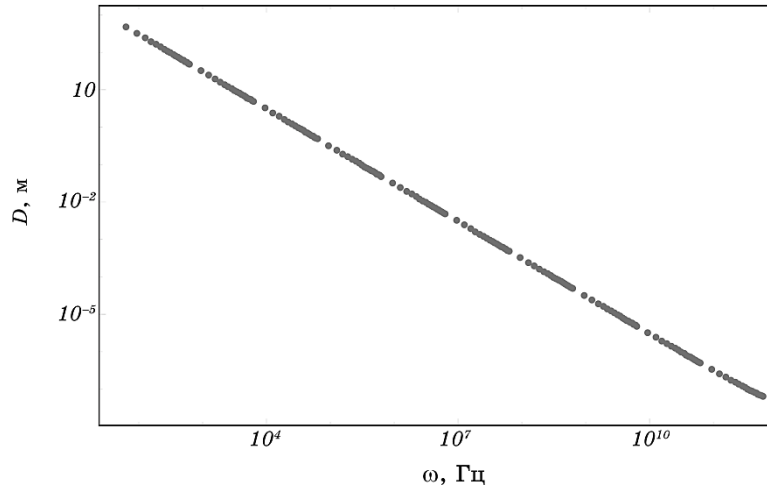


Рис. 5. Залежність відстані між вихорами від частоти в логарифмічній шкалі. Густина струму $J_0 = 2,0 \cdot 10^{12}$ А/м².

Fig. 5. Dependence of the distance between vortices on the frequency in the logarithmic scale. Current density $J_0 = 2.0 \cdot 10^{12}$ A/m².

відстані між вихорами $D = |x_1 - x_2|$ (див. рис. 4, 5) на інтервалі струму $J_0 = [10^6, 10^{15}]$ А/м² за сталої частоти $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Гц (рис. 4) і на інтервалі частот $\omega = [2\pi \cdot 10, 2\pi \cdot 10^{12}]$ Гц з постійною амплітудою струму $J_0 = 2,0 \cdot 10^{12}$ А/м² (рис. 5).

На рисунку 4 можна побачити, що на частоті $\omega = 2\pi \cdot 10^9$ Гц змінного струму, починаючи з амплітуди $J_0 = 10^9$ А/м² відстань D між композитними вихорами починає збільшуватися. І на відстанях D порядку λ (8), яким відповідає густина струму $J_0 = 10^{12}$ А/м², з подальшим підвищенням J_0 відбувається різке збільшення D , де взаємодія між композитними вихорами практично зникає.

На рисунку 5 можна побачити, що зі збільшенням частоти зменшується відстань D . Отже, щоб віддалити композитні вихори на відстані, де між ними зникає сила притягнення (рис. 1), знадобляться більші густини струмів J_0 .

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, із одержаного чисельного розв'язку нелінійних динамічних рівнянь слідує можливість утворення фракційних вихорів у двозонному надпровіднику за рахунок дисоціації композитних вихорів із цілим квантом потоку ϕ_0 у достатньо сильному високочастотному полі. Амплітуда критичного поля (струму), що викликає дисоціацію, залежить від частоти.

Роботу виконано в рамках проекту 2020.02/0408 Національного фонду досліджень України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Zehetmayer, *Supercond. Sci. Technol.* **26**: 043001 (2013).
2. Y. Tanaka, *Supercond. Sci. Technol.* **28**: 034002 (2015).
3. Alexander Omelyanchouk, *Coherent Current States in Two-Band Superconductors, Superconductivity: Theory and Applications*, Ch. 3 (2011).
4. S.-Z. Lin, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**: 493202 (2014).
5. E. Babaev, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 067001 (2002).
6. M. A. Silaev, *Phys. Rev. B*, **83**: 144519 (2011).
7. L. F. Chibotaru and V. H. Dao, *Phys. Rev. B*, **81**, 020502 (2010).

CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 61.72.Mm, 68.35.bd, 68.35.Rh, 81.10.Fq, 81.30.Kf

Regularities of Grain Structure Formation in Thin Ribbons of Iron–Nickel Alloy

V. J. Bondar, P. Yu. Volosevich, V. Yu. Danilchenko, and Ie. M. Dzevin

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

The regularities of the grain structure formation of the austenitic phase in the ribbon of the metastable iron–nickel alloy Fe–31.4% wt. Ni–0.05% wt. C, formed in the conditions of high temperature gradients during quenching from the melt and its influence on the realization of martensitic γ – α -transformation in the local regions of the formed ribbon are investigated. The dependence of the completeness of the martensitic transformation and morphology of martensite crystals on the grain size of austenite is analysed. The change in the relative intensity of the diffraction reflexes of the γ -phase lines along the depth of the ribbon is characterized by a continuous change in the degree of austenite texture. The consequences of the influence of relaxation processes during the crystallization of the ribbon on the value of residual stresses, the presence of triple 120° joints between the grains as signs of equilibrium, and the change in their number along the ribbon are investigated.

Key words: martensitic transformation, austenite, solid solution, spinning, crystal structure, diffraction.

Досліджено закономірності формування зеренної структури аустенітної фази у стрічці метастабільного залізо-нікелевого ступу Fe–31,4% ваг. Ni–0,05% ваг. C, сформованої в умовах високих температурних ґрадієнтів у разі гартування з розтопу, та її вплив на реалізацію мартенситного γ – α -перетворення у локальних областях сформованої стрічки. Проаналізована залежність повноти реалізації мартенситного перетворення та морфології мартенситних кристалів від розміру зерна аустеніту. За зміною від-

Corresponding author: Vitaliy Yuhymovych Danilchenko
E-mail: danila@imp.kiev.ua

Citation: V. J. Bondar, P. Yu. Volosevich, V. Yu. Danilchenko, and Ie. M. Dzevin, Regularities of Grain Structure Formation in Thin Ribbons of Iron–Nickel Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 19–30 (2022).
DOI: [10.15407/mfint.44.01.0019](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0019)

носної інтенсивності дифракційних рефлексів ліній γ -фази по глибині стрічки характеризували безперервну зміну ступеня текстури аустеніту. Досліджено наслідки впливу релаксаційних процесів у разі кристалізації стрічки на величину залишкових напружень, наявність потрібних 120° стиків між зернами, як ознаки рівноважного стану та зміну їх кількості вздовж стрічки.

Ключові слова: мартенситне перетворення, аустеніт, твердий розчин, спінінгвання, кристалічна структура, дифракція.

(Received November 15, 2021)

1. INTRODUCTION

One of the most relevant areas of modern materials science is the development of metallic materials with special properties by ultra-fast hardening of the melt (spinning). Due to cooling at a rate of $(10^6\text{--}10^8)^\circ\text{C/s}$ in such materials a specific structural-phase state is formed, macro- and micro-inhomogeneities appear, phase components are crushed (refined), the region of mutual solubility of chemical elements is significantly expanded [1–4].

This leads to the formation of a new set of physical and mechanical and operational properties of fast-quenched alloys. In this regard, intensive research and development of highly dispersed metallic materials has been carried out for the last 20 years.

The main factor influencing the change in the properties of fast-quenched materials is the grain size of the phase components. Metal materials with an ultrafine (grain size—100–1000 nm) or nanocrystalline (grain size—20–100 nm) structure are obtained by quenching of the liquid melt. It is impossible to obtain such fine-grained grain by traditional methods of heat treatment. Fast-quenched materials can be considered as qualitatively new perspective materials of the next generation. They can be used as structural, instrumental and functional materials. In the nanocrystalline state alloys have increased strength, hardness, low thermal conductivity, high grain boundary diffusion coefficient and improved magnetic characteristics. Further progress in the development of fast-hardened alloys is associated with the purposeful control of the processes of their non-equilibrium crystallization and structural-phase transformations in the solid state.

Additional possibilities of controlling the structure formation of thin-film materials from metastable iron-based alloys appear in the course of martensitic transformations (MP), which are realized in the process of ultrafast crystallization of the melt or in the subsequent cooling and external factors. There is a certain prospect of creating new materials based on fast-quenched iron–nickel alloys, in which direct $\gamma\text{--}\alpha$ - and reverse $\alpha\text{--}\gamma$ -MP occur during cooling and subsequent

heating [5–7]. The complex effect of fast-quenched alloys can be significantly affected by the dimensional effect of MP, which is that when the size of the austenitic grain decreases, the temperature of the beginning of transformation decreases, the amount of martensite and the size of martensite crystals decrease [8–10].

However, the powerful MP factor can be used to form a new set of properties of metastable alloys only if we study the features of such transformations in thin-film materials obtained in sharply non-equilibrium conditions of superfast cooling. Thus, the study of the features of MP and regularities of formation of the structural-phase state in the local regions of thin ribbons of metastable alloys based on iron, fast-quenched from the melt, are important and relevant.

In this work a study of the peculiarities of the grain structure formation of austenite in the local regions of a thin ribbon of metastable iron–nickel alloy, fast-quenched from the melt, and its effect on the characteristics of MP during subsequent cooling have been carried out.

2. MATERIALS AND METHODS

The object used in the study is a ribbon obtained from iron–nickel alloy N31 (31.4% wt. Ni; 0.05% wt. C). It is obtained in a carbon dioxide atmosphere at a cooling rate of $(10^5\text{--}10^6)$ °C/s. A continuous ribbon with a thickness of 30 μm and a width of 8 mm is obtained by spinning of 100 g of melt by casting its flat jet on the outer surface of a massive copper drum, which rotated at a speed of 4000 rpm [11]. At room temperature the ribbon is in an austenitic state. Under cooling in liquid nitrogen, the direct γ – α -MP is realized. The heating in a salt bath with temperatures between 450–500°C leads to reverse α – γ -transformation.

X-ray studies are performed on an automated diffractometer DRON-3 using a graphite monochromator in iron and cobalt radiation. Residual stresses are measured by the non-destructive X-ray method $\sin^2\psi$, which is based on the measurement of elastic deformation of the crystal lattice [12]. Measurements are performed by the austenitic reflex $(311)_\gamma$ with sequential rotation of the sample at angles of 10°, 15°, 20°, 25°, 30°. The accuracy of stress measurement is ± 20 MPa.

The grain structure of the ribbon is studied along the contact and free surfaces, as well as in the planes of oblique longitudinal and cross sections on an optical microscope MIM-7. Etching of the sections is performed in an electrolyte solution (glycerol—10%, perchloric acid—20%, ethyl alcohol—70%) at a voltage of 3 V. For better wetting of the surfaces of the sections in the electrolyte solution a small amount of surfactant is added. Metallographic observations of structures on the free and contact surfaces of the ribbon are performed without prior mechanical grinding and etching, and sections of oblique longitudinal and cross sections are etched in a similar manner. In order to observe

the microstructure of the cross section 4–7 ribbons 2–3 cm long are glued with epoxy resin into bags, which after curing are cut at an angle of about 45 degrees and ground with a fine abrasive and polished using chromium oxide powder. Electrolytic etching of such sections is performed in a solution of perchloric acid according to the mode: voltage 10 V, time—10 s. The average grain diameter is determined from 30 metallographic images containing more than 300 grains. Image-Pro Plus (MediaCedernetics, Inc.) is used to determine grain sizes.

Samples for electron microscopic studying of the ribbon on a JEM-200CX transmission electron microscope are prepared without prior mechanical treatment by electrolytic polishing in a solution of 25 g of chromic anhydride in 75 ml of glacial acetic acid and 10 ml of distilled water under cooling with running water. The polishing mode is in the range $U = 90\text{--}100\text{ V}$, $I = 0.8\text{--}1\text{ A}$.

Measurements of the microhardness of the ribbon are performed on the device PMT-3 under load on the indenter 25 and 65 g. A diamond pyramid with an angle between the faces of 136° is used as an indenter.

3. RESULTS OF EXPERIMENTS AND DISCUSSION

Metallographic studies revealed a significant heterogeneity of the grain structure of the ribbon. There is a significant difference in grain size on the contact and free surfaces, as well as in sections on the width and length of the austenitic ribbon. Most of the austenite grains on the free surface of the ribbon had a shape close to equilibrium. On the contact surface, the grains had a shape elongated in the direction of rotation of the drum. The elongated shape of the grains on the contact surface is not transmitted to the free surface of the ribbon.

The ribbon is inhomogeneous in thickness. The difference in thickness at the edges (periphery) and in the middle of the ribbon reached 4 μm . The thickness at the end of the ribbon is less than 3 μm compared to the beginning of the ribbon. Deviations from the average thickness of the ribbon are associated with a decrease in the adhesion of the ribbon to the surface of the drum due to its heating by a liquid jet.

On the free side, the predominant number (more than 30%) are grains with a size of 2 μm , and about 10% had a size of 0.3 μm or less. On the contact side, about 40% of the grains had a size of 1.0–1.8 μm and about 16% had a size less than 0.2 μm . Intermediate-sized grains are observed in the volume (oblique section) of the ribbon.

Due to the gradual heating of the drum surface in the ribbon developed thermally activated relaxation processes, which resulted in almost complete absence of residual stresses along its entire length of the ribbon. Tensions are absent at the beginning of the formation of the ribbon. This meant that the formation of the austenitic structure of the ribbon occurred under conditions of relaxation processes as the

surface of the drum is heated.

A certain number of triple joints of grains with angles between the boundaries close to 120° are observed (Fig. 1). Analysis of the evolution of triple intergranular joints in the formation of the ribbon allows us to conclude about the development of recrystallization processes as a result of gradual heating of the cooler disk with a liquid melt [13]. At the initial stage of forming the ribbon (cold drum), the angles between the sides of the triple joints differed from 120° by $(2-4)^\circ$, and as the drum heated, this difference decreased, and at the end of the ribbon (warm disk) the angles differed by no more than two degrees. In parallel with this process, the number of triple joints increased, as well as the number of adjacent such joints increased. The successive manifestation of these stages of formation of the grain structure, which contained triple joints of grains, testified to the gradual development of relaxation processes during the formation of the ribbon.

Samples cut from different parts of the ribbon showed an increase in grain size as they approached the end of the ribbon. At the end of the ribbon, when the drum is noticeably heated, the grain size increased to $4-5\text{ }\mu\text{m}$ due to a decrease in the degree of supercooling.

The heterogeneity of the grain structure determined different values of microhardness in different areas of the contact and free sides of the ribbon. The decrease in the size of the austenitic grains on the contact side led to an increase in the microhardness in the central part by 24 kg/mm^2 compared to the free side (Fig. 2). In addition, the edge effect is observed along the width of the ribbon—on the periphery of the ribbon the microhardness is increased by 18 kg/mm^2 compared to the central section (Fig. 2). Increased microhardness of the ribbon in the austenitic state is recorded in areas with smaller austenitic grains.

The amount of martensitic phase, determined by the X-ray method in relation to the integral intensity of reflexes $(111)_\gamma/(110)_\alpha$, is significantly different on the contact and free surfaces, as well as on the

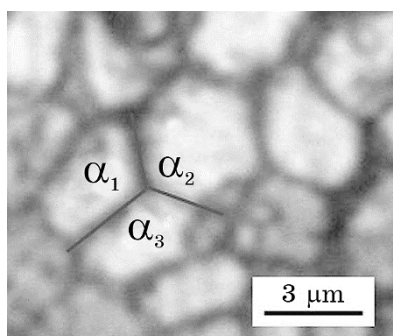


Fig. 1. The 120° boundaries at the joints of three grains (end of the ribbon), angles between grain boundaries: α_1 — 118° , α_2 — 121° , α_3 — 121° .

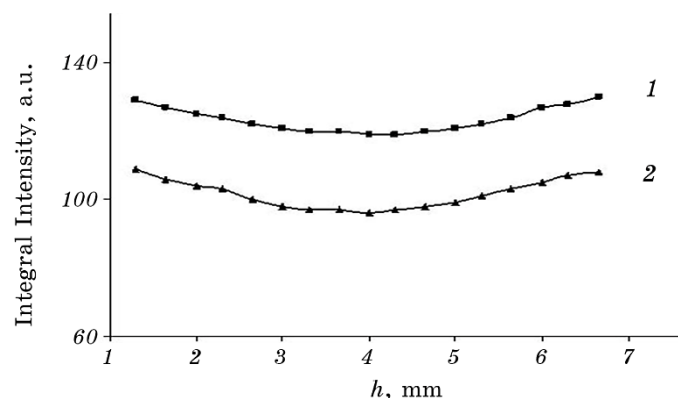


Fig. 2. Change in the microhardness of the ribbon (γ -state) obtained on the cold drum, in width (1, 2 are the contact and free side, respectively).

width and along the ribbon. 60% of martensite is formed on the contact surface, and up to 88% on the free surface. Along the ribbon, towards its end, the amount of martensite increased in accordance with the increase in the size of austenitic grains. The difference in the amount of martensite at the beginning and end of the ribbon reached 11% (on the contact surface). These changes in the amount of martensite are completely determined by the dimensional effect of MP.

Electron microscopic studies showed that the structural state of austenitic grains gradually changed during the formation of the ribbon. Accordingly, the structural state of the martensitic phase formed in such grains during the subsequent cooling of the ribbon in liquid nitrogen also changed.

The results of studies of the structural features of the ribbon at its beginning and end after cooling in liquid nitrogen are shown in Figs. 3 and 4. Their analysis shows that in austenite grains with a diameter less than $1.2\ \mu\text{m}$ (Fig. 3, *a, b*) MP after cooling in liquid nitrogen is practically not realized (beginning of the ribbon). Inhibition of MP in small austenitic grains of fast-quenched alloys is previously observed in [14]. Martensite crystals with different morphological features (needle and massive) are formed in larger grains (Fig. 3, *c, d*). The use of a dark-field image allowed to observe the micro-twinned structure of martensite (Fig. 3, *d*).

The increase in the size of martensite crystals is accompanied by the appearance inside them of signs of micro-twinning, which is confirmed by the analysis of electron diffraction pattern and conducted dark-field studies (Fig. 4, *d, e*). In grains with a diameter less than $2\ \mu\text{m}$ MP is inhibited, and the amount of residual austenite increased. This is evidenced by the presence on the electron diffraction pattern of reflexes of the $(200)_\gamma$ type (Fig. 4, *b*). The internal structure of massive mar-

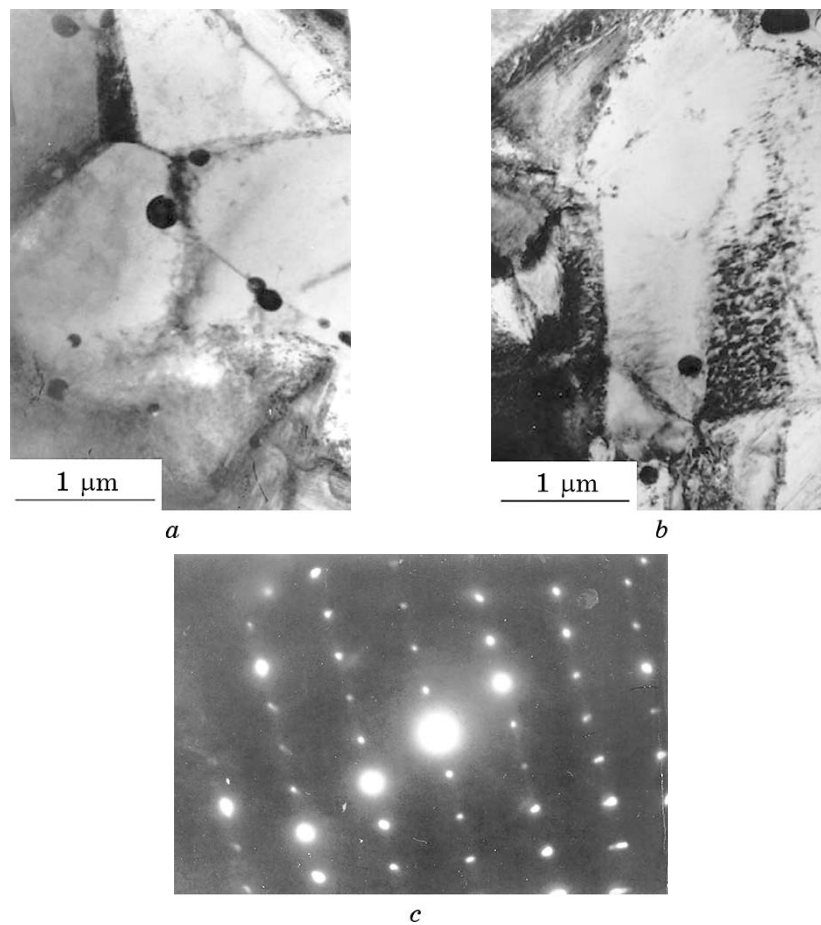


Fig. 3. The microstructures of the ribbon obtained on the cold drum, after cooling in liquid nitrogen (*a*, *b*) and the electron diffraction pattern (*c*) from the area shown in (*b*).

tensite and small-sized needle martensite crystals had a dislocation character. These results are consistent with the conclusions of [15–18], which showed that the thickness of the sample and the place of origin of the martensitic phase determine its morphological features.

The density of dislocations in martensitic crystals of both morphologies is in the range of 10^{11} cm^{-2} . Austenite grains with a diameter more than $3 \mu\text{m}$ in the vast majority are converted almost completely into martensite. In grains with a diameter of less than $1.5 \mu\text{m}$ MP is inhibited, and the amount of residual austenite increased. This is evidenced by the presence on the electron diffraction pattern of reflexes of the $(200)_\gamma$ type (Fig. 4, *b*).

The ribbon obtained on the warm drum contained austenitic grains

much larger (up to 5 μm) in average size compared to the grains at its beginning (1 μm). In such large grains, the amount of needle martensite with predominantly dislocation (Fig. 4, *a*) or dislocation and micro-twinned (Fig. 4, *d*) internal structures approached 100%. The crystals of martensite with microtwins are much larger while maintaining the same morphological features.

In [9] to explain the dimensional effect of MP from the size of austenitic grains in thin ribbons of Fe–Ni alloys obtained by melt quenching, we used the concept of critical average of austenitic grain size, in which MP is completely inhibited. Our experiments showed that this is observed in almost all grains of a certain size. The general regularity is that the completeness of the MP decreased with decreasing austenitic grain size. In [9] it is noted that MP is observed in much smaller grains

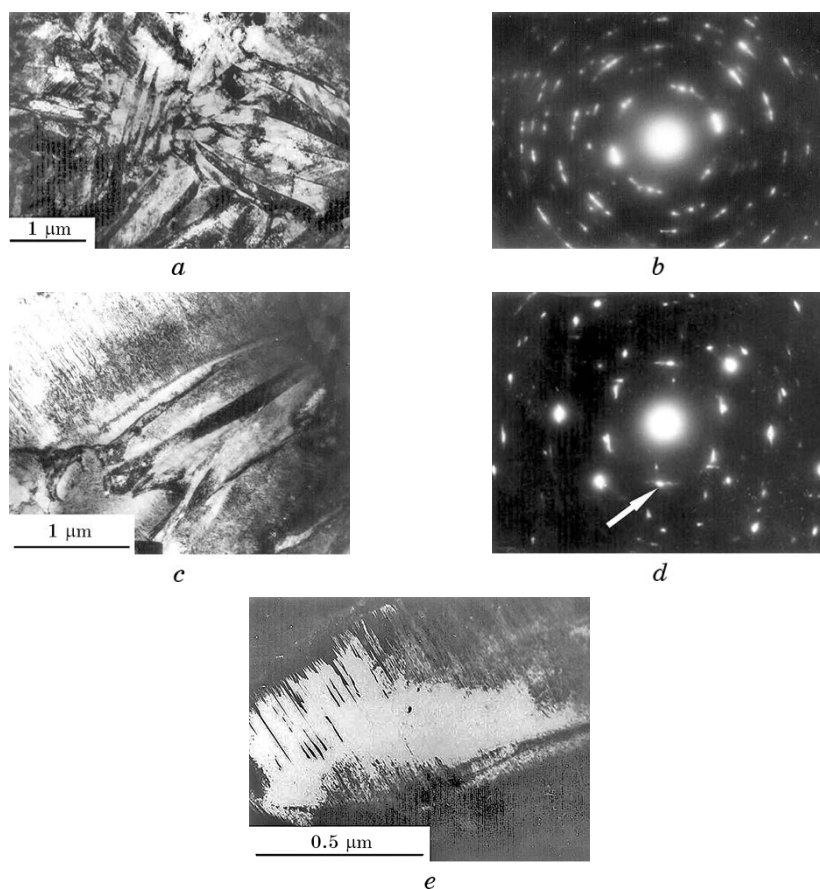


Fig. 4. The microstructures of the ribbon obtained on the warm drum, after cooling in liquid nitrogen (*a*, *c*) and the dark field image (*e*) obtained with (*c*) in the reflex indicated on the electron diffraction pattern (*d*) by the arrow.

and at the same time in some larger grains MP is not realized. This contradiction can be explained by taking into account that the structural state (dislocation density, presence of fragments with small angular boundaries, internal stresses and distribution of alloying elements) can differ significantly and depend on heat treatment, including for the same grains, especially in the range of close to critical. It is the structural state of austenitic grains and their environment could contribute to the transformation into small grains. The author of [10] also previously came to the conclusion that the concept of critical average austenitic grain size, introduced in [9], is devoid of physical meaning.

Analysis of diffraction patterns from different local areas of the ribbon showed a pronounced texture of the structure of austenite on the free surface. On the contact surface the intensity ratio of the austenitic reflexes I_{200}/I_{111} along the ribbon varied from 0.8 to 0.7, and for the free surface from 4.5 to 5.8 (Table 1). The diffraction pattern from the free surface reflected the growth texture $\langle 100 \rangle$, characteristic of the f.c.c. structure. On the contact side the texture is much less.

On the contact surface this texture is expressed much less (Table 2). The degree of texturing markedly varied in width and length of the ribbon in accordance with the change in cooling rate during the crystallization of the ribbon. On the free surface of the ribbon observed a certain distribution of the texture ratio I_{200}/I_{111} and the width of the ribbon. On the contact surface these values did not change.

TABLE 1. The relative intensity of diffraction reflexes of austenite along the surfaces along the length of the ribbon (γ -state).

The surface of the ribbon	A section of ribbon	$I_{200\gamma}/I_{111\gamma}$
Contact	The beginning	0.8
	The middle	0.72
	The end	0.7
Free	The beginning	4.5
	The middle	5.1
	The end	5.8

TABLE 2. The ratio of the integrated intensity of austenitic and martensitic reflexes on the contact and free surfaces at the beginning and end of the quenched ribbon from the alloy N31 after cooling in liquid nitrogen ($\gamma + \alpha$ -state).

The surface of the ribbon	A section of ribbon	$I_{200\alpha}/I_{110\alpha}$	$I_{211\alpha}/I_{110\alpha}$	$I_{110\alpha}/I_{111\gamma}$
Contact	The beginning	0.11	0.87	1.8
	The middle	0.12	0.88	1.2
Free	The end	0.13	0.93	5.7
	The beginning	0.12	0.92	6.6

Additional information about the texture of the ribbon can give X-ray of the surface of the ribbon at different inclinations of the primary X-ray beam. In this diffraction mode reflexes are formed at different depths, which are determined by the magnitude of the angle of inclination [18]. The monotonic decrease in the integral intensity of all major austenitic reflexes in depth indicated the absence of texture in the near-surface layer from the contact surface (Fig. 5, *a*). From the free surface, the intensity of the reflex $(220)_\gamma$ changed along the curve with a maximum at a beam inclination of about 40° (Fig. 5, *b*). This indicated the possibility of changing the type of texture in the near-surface layer up to $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ thick from the free surface (inner texture). The regularity of the formation of the internal texture deserves a special study.

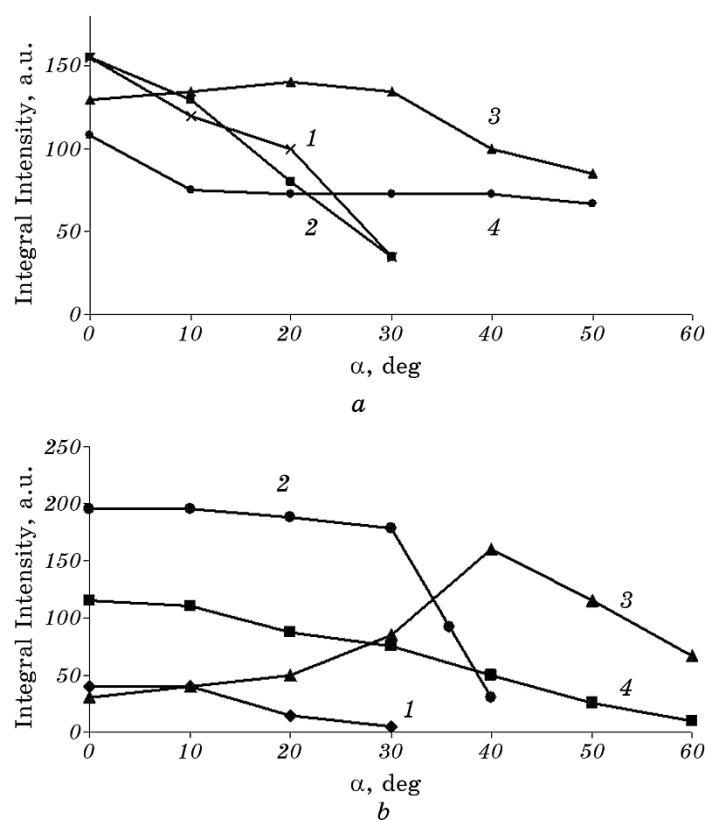


Fig. 5. Dependence of the integral intensity of austenitic reflexes on the angle of inclination relative to the Bragg position for each of the reflexes: 1— $(111)_{K\alpha}$, $2\theta = 33,97^\circ$, 2— $(200)_{K\alpha}$, $2\theta = 39,95^\circ$, 3— $(220)_{K\alpha}$, $2\theta = 64,98^\circ$, 4— $(311)_{K\beta}$, $2\theta = 74,95^\circ$. *a*—free side, *b*—contact side.

4. CONCLUSIONS

The formation of dimensional parameters of austenitic grains and their internal structure along the ribbon of fast-hardened alloy Fe–31.4% wt. Ni–0.05% wt. C took place under the conditions of relaxation processes, which are associated with the gradual heating of the cooling drum by the melt jet. As a result, the structural state and properties changed along the ribbon. This simultaneously ensured the absence of residual stresses in the austenitic phase along the entire length of the ribbon and an increase in grain size from 1–2 μm at the beginning of the ribbon to 4–5 μm at its end due to a decrease in the degree of supercooling. In addition, the relaxation processes resulted in the formation of triple 120° joints of grain boundaries (a sign of recrystallization) and an increase in the number of such adjacent boundaries along the ribbon.

On the free side of the thin ribbon, a one-sided axial texture of the growth of the $\langle 100 \rangle$ austenitic phase, characteristic of the f.c.c. structure, is formed. The degree of texture varied across the width and along the ribbon according to the change in cooling rate. On the contact side, the texture is less pronounced.

The internal structure of martensite crystals formed in austenitic grains of different sizes is formed by one or two types of defects in the crystal structure—dislocations and microtwins. Microtwins together with dislocations are observed in larger martensite crystals, and in small crystals the morphology is mainly dislocation.

REFERENCES

1. I. S. Miroschnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* [Quenching from Liquid State] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
2. A. Inoue, Y. Kojima, T. Minemura, and T. Masumoto, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **21**, No. 9: 656 (1981).
3. S. Zaichenko and A. Glezer, *Interface Sci.*, **7**: 57 (1999).
4. A. Glezer, E. Blinova, V. Pozdnyakov, and A. Shelyakov, *J. Nanoparticle Res.*, **5**: 551 (2003).
5. L. I. Lysak and B. I. Nikolin, *Fizicheskie Osnovy Termicheskoy Obrabotki Stali* [Physical Bases of the Thermal Treatment of Steel] (Kyiv: Tekhnika: 1975) (in Russian).
6. G. V. Kurdyumov, *Voprosy Fiziki Metallov i Metallovedeniya*, No. 3: 9 (1952) (in Russian).
7. A. L. Roitburd, *Mater. Sci. Eng. A*, **127**, No. 2: 229 (1990).
8. K. Yamauchi and Y. Yoshihito, *Mater. Sci. Forum*, **225–227**: 781 (1996).
9. E. N. Blinova, A. M. Glezer, V. A. Diakonova, and V. A. Zorin, *Izv. RAN, Physics*, **65**, No. 10: 1444 (2001).
10. V. A. Lobodyuk, *Phys. Met. Metallogr.*, **99**, Iss. 2: 143 (2005) (in Russian).
11. V. K. Nosenko, *Formirovanie Amorfnykh i Nanokristallicheskiykh Sostoyaniy v*

- Splavakh na Osnove Fe i Al* [Formation of Amorphous and Nanocrystalline States in the Alloys on Fe and Al Base] (PhD Thesis) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics N.A.S.U.: 2005) (in Russian).
12. N. I. Komyak and U. G. Myasnikov, *Rentgenovskie Metody i Oborudovanie dlya Opredeleniya Napryazheniy* [X-ray Methods and Equipment for Stresses Determination] (Leningrad: Mashinostroenie: 1972) (in Russian).
 13. Ch. V. Kopeckij, A. N. Orlov, and L. K. Fionova, *Granitsy Zyeren v Chistykh Materialakh* [The Grain Boundaries in Pure Materials] (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
 14. P. Yu. Volosevych, S. Yu. Makarenko, A. V. Proshak, V. E. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, and V. I. Bondarchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 51 (2020) (in Ukrainian).
 15. V. I. Izotov and P. A. Handarov, *FMM*, **34**, No. 2: 332 (1972) (in Russian).
 16. P. Yu. Volosevich, V. N. Gridnev, and Yu. N. Petrov, *Metallofizika*, No. 62: 71 (1975) (in Russian).
 17. P. Yu. Volosevich, *Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, **8**, No. 12: 1648 (1992).
 18. L. I. Mirkin, *Rentgenovskiy Analiz Polikristallov* [X-ray Analysis of Polycrystals] (Moscow: 1961) (in Russian).

PACS numbers: 05.70.Ln, 64.60.Bd, 64.70.kd, 64.75.Op, 66.30.Fg, 81.10.Jt, 81.30.Kf

Дифузійна модель розпаду аустеніту в легованій сталі з урахуванням його стабілізації

С. В. Бобирь, Е. В. Парусов, Т. М. Голубенко, І. М. Чуйко

*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України,
пл. Академіка Стародубова, 1,
49050 Дніпро, Україна*

Дифузійна модель перетворення аустеніту в легованій доєвтектоїдній сталі під час ізотермічного витримування отримала подальший розвиток. Створена модель дозволила визначити об'ємну частку структурних складових, кількість яких залежить від величини переохолодження сталі. Модель враховує ступінь переохолодження аустеніту, вміст вуглецю й структурних складових у сталі, розмір зародків, об'ємну частку фаз, кількість вуглецю, що проходить через одиницю площі за проміжок часу, баланс теплової енергії тощо. Показано, що у доєвтектоїдній легованій сталі існують два максимуми стійкості аустеніту в температурних інтервалах існування верхнього та нижнього бейніту. У проміжку між ними кількість залишкового аустеніту є мінімальною. Встановлено, що залишковий аустеніт залежно від величини переохолодження сталі та температурного інтервалу витримування під час наступного охолодження може розпадатися за дифузійним або зсувним механізмами.

Ключові слова: $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, перліт, бейніт, залишковий аустеніт, доєвтектоїдна легована сталь.

The diffusion model of the austenite transformation in hypoeutectoid alloyed steel during isothermal holding is received further development. The model which is developed provides ability to determine the volume fraction of the

Corresponding author: Serhiy Volodymyrovych Bobyr
E-mail: svbobyr07@gmail.com

*Z. I. Nekrasov Iron and Steel Institute, N.A.S. of Ukraine,
1 Academician Starodubov Sqr., UA-49050 Dnipro, Ukraine*

Citation: S. Bobyr, E. Parusov, T. Golubenko, and I. Chuiko, Diffusion Model of Austenite Decomposition with Considering Its Stabilization in Alloyed Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 31–45 (2022) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.44.01.0031](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0031)

structural components, the quantity of which depends on the magnitude of the steel overcooling. The model considers the degree of the overcooling of austenite, the contents of carbon and structural components in the steel, the size of the nucleus, the volume fraction of the phases, the quantity of the carbon, which are running through a unit area over a period of time, the balance of thermal energy, *etc.* As shown, in the hypoeutectoid alloyed steel there are two maximum of the austenite stability in the temperature ranges of the existence of upper and lower bainite. The amount of retained austenite is minimal between these temperature diapasons. As established, the residual austenite, depending on the value of the steel overcooling and the temperature range of the holding during subsequent cooling, can decompose by diffusion or shear mechanisms.

Key words: $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation, pearlite, bainite, residual austenite, hypoeutectoid alloyed steel.

(Отримано 5 листопада 2021 р.)

1. ВСТУП

Структура вуглецевих сталей і сплавів із залізом значною мірою визначається дифузійною розпадом вуглецю у разі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. Тому вивчення основних закономірностей дифузії вуглецю у випадку $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення і подальша теоретична інтерпретація цього процесу має важливе значення у фізичному металознавстві й триває донині [1–11].

Найпростішу дифузійну модель перетворення аустеніту запропоновано в роботі [1]. На її засаді пояснено деякі закономірності розпаду аустеніту, зокрема, наявність максимуму на кривій, що описує залежність швидкості перетворення залежно від величини переохолодження ΔT . Однак у роботі використано феноменологічні співвідношення між багатьма параметрами моделі, які застосовували. У роботі [2] запропоновано точнішу модель перлітного перетворення, на засаді якої одержано рівняння для визначення залежності міжпластинкової відстані у перліті й швидкості його утворення від величини переохолодження. Авторами [3, 4] розглянуто механізми дифузії вуглецю із мартенситу та бейніту до аустеніту й запропоновано новий процес термічної обробки сталі, який засновано на стабілізації залишкового аустеніту. Значну роль залишкового аустеніту в формуванні структури і властивостей легированих сталей наведено у роботах [5–7], а необхідність його врахування під час прогнозування структури сталей — у роботах [8–10].

Отже, сучасні моделі, які описують перебіг структурних перетворень повинні враховувати особливості формування і стабілізацію залишкового аустеніту.

У роботах [11, 12] запропоновано дифузійну модель розпаду аус-

теніту, яка відображає основні закономірності кінетики цього процесу у вуглецевих сталях. Розроблену модель описали рівнянням 3-го ступеня і вона дозволяє визначити температурні інтервали, в яких виділяються ферит та бейніт. Водночас бейніт відповідно до запропонованої моделі, є структурою, що складається з дисперсного пластинчастого фериту й карбідів, які можуть розташовуватися або на поверхні (верхній бейніт), або всередині цих пластин (нижній бейніт). Однак, для звичайних вуглецевих сталей процеси утворення залишкового аустеніту не є актуальними, а тому в цих роботах їх не розглядали.

Для легованих доєвтектоїдних сталей із вмістом вуглецю 0,5–0,8% області утворення фериту та перліту знаходяться практично в одному температурному інтервалі і не розділяються на ізотермічних діаграмах розпаду аустеніту [13]. Зазвичай їх позначають — область (Ф + К). Так само добре відомо, що у бейнітному проміжку леговані сталі мають область підвищеної стійкості аустеніту [14], а залишковий аустеніт утворюється у значному температурному інтервалі [15]. Зазначені особливості слід враховувати для дослідження структурних перетворень у легованих сталях, наприклад, таких як 50ХГМ, 50Х5НМФ, 65Х3СМФ, 65Х2С3МФ, 70Х3ГНМФ, 80Х3МФ та інших.

Мета роботи — теоретична розробка дифузійної моделі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення у легованій доєвтектоїдній сталі з урахуванням стабілізації залишкового аустеніту в бейнітному інтервалі температур.

2. ТЕОРЕТИЧНА РОЗРОБКА МОДЕЛІ

Для побудови у легованій доєвтектоїдній сталі фізичної моделі процесу $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, розмір аустенітного зерна обрали достатньо малим, щоб можна було знехтувати перепадом температур за його перерізом. Температурну залежність коефіцієнта теплопередачі між зерном аустеніту і навколишнім середовищем прийняли лінійною. Температурний інтервал, за якого відбувається перетворення, залежить від вмісту вуглецю у стопі та величини переохолодження Δ_T аустеніту нижче температури A_3 на лінії GS відомої діаграми стану системи Fe–C (рис. 1).

Під час охолодження сталі нижче температури A_3 починається перетворення аустеніту шляхом утворення феритних зародків, а нижче A_1 — ферито-карбідної суміші. Після появи зародків фериту утворюється система двох фаз, між якими відбувається дифузія вуглецю.

На границі між цими фазами встановлюється певна концентрація вуглецю, яку можна визначити за діаграмою Fe–C нижче температури A_3 для термокінетичних діаграм та нижче A_1 для ізотермічних діаграм.

Умови перетворення ступу залежать також від швидкості відведення тепла. Саме тоді, коли кількість відведеного тепла перевищує кількість тепла, яке виділяється у разі розпаду аустеніту під час утворення фериту, температура перетворення зменшується. Зниження температури ступу викликає зменшення коефіцієнта дифузії вуглецю, що ускладнює його перерозподіл й викликає зменшення розмірів феритних ділянок.

Для опису дифузійної моделі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення [11, 12] введемо кількісні співвідношення. Припустимо, що в зерні аустеніту в результаті охолодження з'явилися частинки фериту (нижче температури A_3) і легованого цементиту (спеціального карбїду, нижче температури A_1).

Будемо вважати, що зародки фериту утворюються з поглинанням додаткової енергії для формування нової поверхні розділу і зростають до характерного розміру $D = 2\Delta$ (рис. 2).

Концентрація вуглецю за певної температури у шарі аустеніту, який примикає до феритного зародку, становить C_a , а в середині феритного шару — C_ϕ (див. рис. 1). Будемо враховувати, що дифузія вуглецю уздовж деякої осі X може проходити як в аустеніті (під час зростання частинок фериту і карбїдів), так і у шарі α -заліза — у разі утворення бейніту.

За відомою концентрацією на границях шару фериту товщиною Δ можна знайти кількість вуглецю dQ , що проходить через цей шар

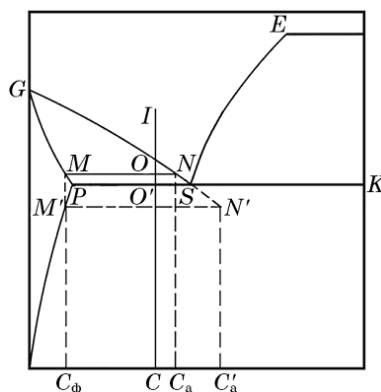


Рис. 1. Схематичне зображення зміни концентрації вуглецю у фериті та аустеніті у разі дифузійного перетворення. Частина діаграми стану Fe–C: C — вміст вуглецю у сталі, C_a , C'_a — вміст вуглецю в аустеніті, C_ϕ — вміст вуглецю у фериті.

Fig. 1. Schematic representation illustrating of changes of carbon concentration in ferrite and austenite at diffusion transformation. Part of the condition diagram Fe–C: C —carbon content in steel, C_a , C'_a —carbon content in austenite, C_ϕ —carbon content in ferrite.

через одиницю площі за нескінченно малий проміжок часу dt :

$$dQ = (C_a - C_\Phi) D_x dt / \Delta, \quad (1)$$

де D_x — коефіцієнт дифузії вуглецю, t — час.

В утвореному феритному шарі товщиною dX відбувається зменшення кількості вуглецю від C до C_Φ (вміст вуглецю у фериті за заданої температури T). Тоді кількість вуглецю, яка перейшла з фериту до аустеніту, дорівнюватиме:

$$dQ = (C - C_\Phi) dX \quad (2)$$

Порівнявши вирази (1) і (2), знаходимо:

$$(C - C_\Phi) dX = (C_a - C_\Phi) D_x (dt / \Delta). \quad (3)$$

Користуючись рівністю (3), можна знайти повний приріст величини феритного зародка:

$$dX = D_x [(C_a - C_\Phi) / (C - C_\Phi)] (dt / \Delta) = D_x \alpha_1 (dt / \Delta), \quad (4)$$

де α_1 — концентраційний коефіцієнт для фериту.

Розглянемо баланс енергії для зразка сталі товщиною 2Δ у напрямку осі X .

Загальна кількість теплоти, що відводиться від зразка, дорівнює:

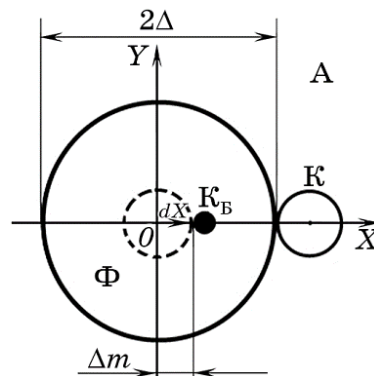


Рис. 2. Схема утворення зародків фериту та дифузії вуглецю в системі аустеніт (А) → ферит (Φ) + карбіди: К (зовнішній карбід), К_Б (бейнітний карбід всередині фериту).

Fig. 2. Scheme of ferrite nuclei formation and carbon diffusion in the system austenite (A) → ferrite (Φ) + carbides: K (external carbide), K_B (bainite carbide inside ferrite).

$$dW = \alpha \Delta \Delta_T dt. \quad (5)$$

де α — коефіцієнт теплопередачі, $\Delta_T = (T - T_c)$, T_c — температура охолоджувального середовища.

Частина енергії, що витрачається на утворення міжфазної границі аустеніт/ферит, дорівнює:

$$dW_m = \sigma dX, \quad (6)$$

де σ — вільна енергія одиниці поверхні розділу фаз аустеніт/ферит.

Під час утворення фериту із аустеніту виділяється енергія:

$$dW_1 = q\gamma\Delta dX, \quad (7)$$

де q — питома кількість теплоти, що виділяється під час утворення фериту, γ — густина сталі.

Інша частина теплоти W_2 яка виділяється за зменшеної температури стопу від T до $(T - dT)$:

$$dW_2 = C_t \gamma \Delta dT, \quad (8)$$

де C_t — питома теплоємність стопу за температури T .

Баланс теплової енергії можна представити у вигляді:

$$dW + dW_m = dW_1 + dW_2. \quad (9)$$

Підставивши в рівняння (9) значення енергій (5)–(8), одержуємо наступний вираз:

$$\alpha \Delta \Delta_T dt = q\gamma\Delta dX - \sigma dX + C_t \gamma \Delta dT. \quad (10)$$

Рівняння (10) пов'язує величини, які нас цікавлять X , T і t у разі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. Підставивши співвідношення (4) до формули (10), одержуємо наступний вираз:

$$\Delta^3 (\alpha \Delta_T - C_t \gamma dT/dt) - \alpha_1 q \gamma D_X \Delta + \sigma \alpha_1 D_X = 0. \quad (11)$$

Рівняння (11) описує $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. З нього випливає, що розмір феритних частинок $D = 2\Delta$ залежить від різниці температур Δ_T і швидкості охолодження стопу dT/dt , тобто змінюється у часі. Отже, рівняння (11) можливо розв'язати тільки чисельним способом.

Розглянемо розпад аустеніту в особливих ізотермічних умовах, коли можна прийняти, що $\Delta_T \approx \text{const}$, $dT/dt \approx 0$. У цьому випадку рівняння (9) набуває наступного вигляду з постійними коефіцієнтами за заданої температури:

$$\Delta^3 \alpha \Delta_T - \alpha_1 q \gamma D_X \Delta + \sigma \alpha_1 D_X = 0. \quad (12)$$

Введемо наступні позначення:

$$\Delta_0 = \sqrt{\alpha_1 q \gamma D_X / \alpha \Delta_T}, \quad (13)$$

$$\Delta m = \sigma / q \gamma, \quad (14)$$

де Δ_0 — довжина шляху дифузії у фериті, Δm — характерний розмір частинок бейніту, який визначається вільною енергією поверхні розділу фаз.

Отже, рівняння (12) тепер приймає наступного вигляду:

$$\Delta^3 - \Delta_0^2 \Delta + \Delta_0^2 \Delta m = 0. \quad (15)$$

Якщо $\Delta m \rightarrow 0$, як і слід було очікувати, рішення рівняння (15) $\Delta = \Delta_0$. Якщо $\Delta m \neq 0$, то необхідно знайти корені рівняння 3-го ступеня.

Для знаходження розв'язків рівняння (13) введемо нормування $\Delta_0 = 1$, однак слід пам'ятати, що від температури залежить Δ_0 , а Δm залишається практично постійною величиною. Рівняння (13) тоді набуває вигляду:

$$\Delta^3 - \Delta + \Delta m = 0. \quad (16)$$

Корені рівняння (16) дорівнюють [16]:

$$X_0 = A + B, \quad X_{1,2} = -(A + B)/2 \pm i\sqrt{3(A - B)/2}, \quad (17)$$

де A і B визначають з наступних рівнянь:

$$A = \sqrt[3]{-\Delta m/2 + \sqrt{Q}}, \quad (18)$$

$$B = \sqrt[3]{-\Delta m/2 - \sqrt{Q}}. \quad (19)$$

де $Q = (\Delta m/2)^2 - 1/27$, i — уявна одиниця.

Якщо $Q > 0$, то розв'язком рівняння (14) є один дійсний і два комплексних кореня. Якщо $Q = 0$, тобто три дійсних кореня, з них два рівні. Якщо $Q < 0$, то існує три дійсних кореня рівняння (14). Однак один корінь X_0 є негативним у випадку всіх позитивних значень Δm , який не має фізичного сенсу як негативна величина довжини шляху дифузії. Розв'язок рівняння (16) можна представити графічно. Введемо дві допоміжні функції Y_1 і Y_2 , де $Y_1 = X^2$, $Y_2 = 1 - \Delta m/X$. Розв'язок рівняння (16) графічно можна знайти у вигляді:

$$Y_1 = Y_2. \quad (20)$$

Нанесемо графіки функцій Y_1 і Y_2 на вісь координат за різних значень Δm (в одиницях Δ_0), (рис. 3).

Водночас згідно виразів (11) і (12) врахуємо, що $\Delta m = \text{const}$, а Δ_0 змінюється залежно від температури перетворення.

Перетин ліній Y_1 і Y_2 визначає як розміри феритних та бейнітних частинок (корені X_1 і X_2), так і їхню об'ємну частку в стопі — координати на осі Y (Y_1 і Y_2).

Як встановлено (див. рис. 3), в дійсній області існує два розв'язки рівняння (18). За малих Δm ($< 0,1$) один з коренів має значення близьке до 1 ($X_1 \rightarrow \Delta_0$), другий корінь (X_2) має значення близьке до Δm .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У розглянутій системі можливе утворення двох продуктів перетворення аустеніту у ферит: перший — із радіусом частинок близьким до Δ_0 (ферито-карбідна суміш), другий — бейніт [12], який утворюється в результаті дифузійного процесу з малими шляхами дифузії, які близькі до Δm .

Оцінити кількість ферито-карбідної суміші і бейніту в структурі сталі можна наступним чином. Функція $C_1 = Y_2(X_1)$ показує частку ферито-карбідної складової в структурі стопу (якщо $\Delta m = 0$, $C_1 = 1$, якщо $\Delta m > 0$, $C_1 < 1$). Функція $C_2 = Y_2(X_2)$ характеризує відносну частку бейніту в структурі сталі. Тоді об'ємна частка залишкового аус-

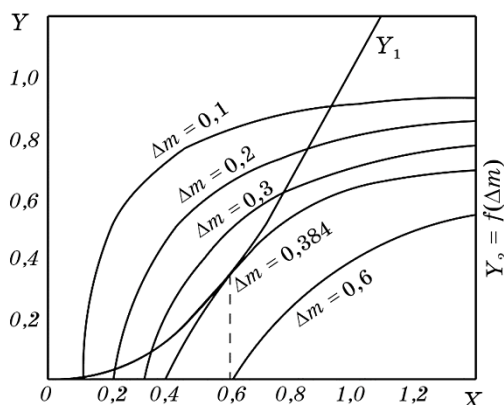


Рис. 3. Графічний розв'язок рівняння (20) залежно від величини Δm : X — відносний розмір частинок, що утворюються (X_1 та X_2), Y — об'ємна частка фаз (Y_1 та Y_2).

Fig. 3. Graphic solution of equation (20) depending on the value of Δm : X — the relative size of the particles formed (X_1 and X_2), Y — the volume fraction of phases (Y_1 and Y_2).

теніту ($A_{\text{зал}}$) становить $A_{\text{зал}} = 1 - (C_1 + C_2)$. Коли $\Delta t = 0,1\Delta_0$, структура стопу складається із ~99% ферито-карбідної суміші та ~1% бейніту. Отже, у разі невеликого переохолодження стопу, за якого $\Delta t \leq 0,1$, його структура переважно складається з ферито-карбідної суміші.

Зі збільшенням переохолодження, за якого $\Delta t = 0,2\Delta_0$, структура стопу складається із ~96% ферито-карбідної суміші, ~3,5% бейніту й ~0,5% залишкового аустеніту. Дисперсність ферито-карбідної суміші зростає, одночасно дещо збільшується товщина частинок бейніту.

Подальше зменшення температури перетворення призводить до збільшення кількості бейніту, водночас зростає його дисперсність і зменшується кількість ферито-карбідної суміші в структурі сталі.

Якщо $\Delta t = 0,384\Delta_0$, то структура стопу характеризується наявністю трьох структурних складових різного ступеня дисперсності: ферито-карбідної суміші, бейніту і залишкового аустеніту. До цього ж частина вуглецю дифундує з фериту до залишкового аустеніту, що викликає його стабілізацію за заданої температури. Очевидно, що стабілізація аустеніту відбувається лише в легованих сталях, які містять достатню кількість хемічних елементів (Mn, Mo, V, Cr, Ni), що сприяють підвищенню його стійкості та стабілізації. У вуглецевих низьколегованих сталях залежно від швидкості охолодження аустеніт, зазвичай, розпадається за дифузійним та частково проміжним механізмам [17–20]. Однак у цьому випадку слід враховувати ступінь розвитку ліквідаційних процесів у сталі, що може викликати розпад аустеніту одночасно за дифузійним, проміжним та зсувним механізмами [21].

За температури перетворення, для якої $\Delta t = 0,384\Delta_0$, структура стопу складається переважно з верхнього бейніту і максимальної кількості залишкового аустеніту.

Подальше зменшення температури у разі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення призводить до переходу в точці $\Delta t = 0,384\Delta_0$ в область перетворень, за яких атоми Карбону можуть переміщатися на відстані $< \Delta_0$, що характерно для нижнього бейніту [10, 11].

Розв'язок рівняння (16) може дати певну характеристику і цієї області. Введемо дійсний параметр:

$$C = C_1 + C_2 = Y_2(X_1) + Y_2(X_2). \quad (21)$$

Цей параметр характеризує об'ємну частку ферито-карбідної суміші ($C_{\text{Ф+К}}$) та верхнього бейніту ($C_{\text{Бв}}$) у структурі сталі.

Уявна частина функції $Y_2(X_1)$ буде характеризувати об'ємну частку нижнього бейніту $C_{\text{Бн}} = Im(Y_2(X_1))$ у структурі сталі, решта — $A_{\text{зал}}$. Дійсно, у точці $\Delta t = 0,384$ об'ємна частка верхнього бейніту складає $C_1 + C_2 = 0,768$ (76,8%). Водночас розрахункова кількість аустеніту в структурі сталі дорівнює 23,2%. Якщо вміст легуваль-

них елементів в сталі виявляється достатнім для стабілізації аустеніту за даної температури, то ця кількість є залишковим аустенітом. Відповідна цій точці на ізотермічних діаграмах розпаду аустеніту температура відповідає температурі найбільшої стійкості аустеніту у верхній бейнітній області.

Якщо $\Delta t \geq 0,384\Delta_0$, то в структурі сталі відбувається утворення як верхнього, так і нижнього бейніту, а кількість залишкового аустеніту дещо зменшується.

Нехай $\Delta t = 0,6\Delta_0$, тоді $X_{1,2} = 0,61 \pm 0,344$, тоді $C_{\text{Бв}} = 0,51$, а $C_{\text{Бн}} = 0,42$. За температури перетворення, яка відповідає $\Delta t = 0,6\Delta_0$, об'ємна частка верхнього бейніту в структурі стопу становить 51%, тобто зменшується зі збільшенням ступеня переохолодження. Кількість нижнього бейніту збільшується до 42%, а розрахункова кількість залишкового аустеніту становить 7,0%.

Використавши вирази (16) і (21), знаходимо, що коли $\Delta t \cong 1,4\Delta_0$, $C_{\text{Бв}} \cong 0$, $C_{\text{Бн}} \cong 0,5$, $C_{\text{Азал}} \cong 0,5$. Зі зниженням температури перетворення до значень $\Delta t \cong 1,4\Delta_0$ у структурі стопу завершується формування нижнього бейніту, тим самим визначаючи температуру закінчення бейнітного перетворення [13]. Кількість нижнього бейніту і залишкового аустеніту складають приблизно до 50% кожного. Якщо точка початку мартенситного перетворення $M_{\text{п}}$ збігається з цією температурою, то нижче неї кількість нижнього бейніту буде зменшуватися, а кількість мартенситу — зростати. Кількість залишкового аустеніту за такої умови зменшується. Перетворення аустеніту у разі наступного охолодження відбувається за зсувним механізмом і описується іншими співвідношеннями [22].

Залежність об'ємних часток фаз у структурі леґованої сталі від температури перетворення за результатами розрахунку схематично наведено на рис. 4.

Як впливає з графічних даних у леґованій сталі є два максимуми стійкості аустеніту. Один знаходиться у температурному інтервалі існування верхнього бейніту, другий — нижнього бейніту. У проміжку між ними кількість залишкового аустеніту є мінімальною, що обумовлено швидким зростанням кількості нижнього бейніту на початковій стадії його утворення.

Залишковий аустеніт в інтервалі температур існування верхнього бейніту може під час тривалого ізотермічного витримування розпадатися за дифузійним механізмом, тому його кількість буде зменшуватися. Водночас залишковий аустеніт в інтервалі температур існування нижнього бейніту виявляється більш стійким до ізотермічного витримування, але розпадається за наступного безперервного охолодження із утворенням мартенситу.

Слід зазначити, що наразі спостерігається великий інтерес дослідників до створення фізико-математичних моделей, які дозволяють передбачити особливості перебігу процесів структуроутворення. Це

дозволяє науково-обґрунтовано підходити до визначення раціональних параметрів режиму термічного оброблення з метою ефективного впливу на структуру та властивості готових металовиробів зі сталей та сплавів різноманітного призначення [23–28].

Подальший розвиток запропонованої моделі буде полягати в урахуванні впливу легувальних елементів на особливості перебігу фазових та структурних перетворень, а також стабілізацію переохолодженого аустеніту. Врахування зазначених параметрів дозволить повною мірою створити прогнозовану модель, яка з високим ступенем точності зможе описувати процеси фазових та структурних перетворень у легуваних сталях.

Розроблена авторами фізико-математична модель дифузійного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення у легуваних сталях за ізотермічних умов порушує

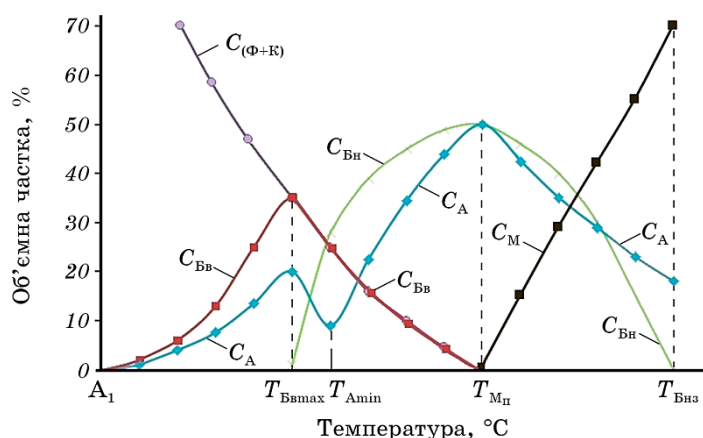


Рис. 4. Схематична структурна діаграма ізотермічного розпаду аустеніту в доєвтектоїдній легуваній сталі відповідно до розробленої моделі: A_1 — критична точка сталі, $T_{Бвmax}$ — максимальна температура утворення верхнього бейніту, $T_{Аmin}$ — температура, яка відповідає мінімальній кількості залишкового аустеніту, $T_{Мн}$ — температура початку мартенситного перетворення, $T_{Бнз}$ — температура закінчення утворення нижнього бейніту, $C_{(Ф+К)}$ — об'ємна частка фериту і карбідів, C_A — об'ємна частка аустеніту, $C_{Бв}$ — об'ємна частка верхнього бейніту, $C_{Бн}$ — об'ємна частка нижнього бейніту, C_M — об'ємна частка мартенситу.

Fig. 4. Schematic structural diagram of isothermal decay of austenite in hypoeutectoid alloy steel according to the developed model: A_1 —critical point of steel, $T_{Бвmax}$ —maximum temperature of formation of upper bainite, $T_{Аmin}$ —temperature corresponding to the minimum amount of residual austenite, $T_{Мн}$ —temperature of onset of martensitic transformation, $T_{Бнз}$ —temperature of the formation of lower bainite, $C_{(Ф+К)}$ —the volume fraction of ferrite and carbides, C_A —the volume fraction of austenite, $C_{Бв}$ —volume fraction of upper bainite, $C_{Бн}$ —volume fraction of lower bainite, C_M —volume fraction of martensite.

фундаментальні положення розпаду переохолодженого аустеніту. Вона піднімає нові питання, які обумовлюють вектор подальших досліджень у цьому напрямку та спонукає до обговорення одержаних результатів з науковою спільнотою.

4. ВИСНОВКИ

1. Дифузійна модель $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення в легованій доевтектоїдній сталі за ізотермічних умов, яка описується рівнянням 3-го ступеня щодо розміру частинок α -фази, отримала подальший розвиток. Модель враховує утворення ферито-карбідної суміші, верхнього і нижнього бейніту, а також стабілізацію залишкового аустеніту в структурі сталі.

2. Розрахунковим способом одержано структурну діаграму ізотермічного розпаду аустеніту в доевтектоїдній легованій сталі. Показано, що для доевтектоїдної легової сталі є характерним наявність двох максимумів стійкості аустеніту, один з яких знаходиться у температурному інтервалі існування верхнього бейніту, а другий — нижнього бейніту. Між зазначеними двома максимумами кількість залишкового аустеніту виявляється мінімальною, що обумовлено швидким утворенням кількості нижнього бейніту на початковій стадії його утворення.

3. Запропонована фізико-математична модель розпаду аустеніту потребує практичних уточнень в частині врахування особливостей впливу легувальних хемічних елементів на процеси фазових перетворень та стабілізацію аустеніту, чому будуть присвячені наступні дослідження авторів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**: 550 (1946).
2. В. И. Большаков, С. В. Бобырь, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 8: 11 (2004).
3. J. G. Speer, D. V. Edmonds, F. C. Rizzo, and D. K. Matlock, *Solid State Mater. Sci.*, **8**, Nos. 3–4: 219 (2004).
4. J. G. Speer, D. K. Matlock, B. C. De Cooman, and J. G. Schroth, *Acta Mater.*, **51**, No. 9: 2611 (2003).
5. В. М. Счастливец, Ю. В. Калетина, Е. А. Фокина, А. Ю. Калетин, *Физика металлов и металловедение*, **115**, № 10: 1052 (2014).
6. A. I. Ziza, M. S. Mikhailov, V. V. Tsukanov, D. I. Nikolaev, and T. A. Lychagina, *Lett. Mater.*, **8** (2): 146 (2018).
7. Hotz Hendrik, Kirsch Benjamin, and C. Jan Aurich, *J. Intelligent Manufacturing*, **32**: 877 (2021).
8. X. Zhang, T. Hickel, J. Rogal, S. Fähler, R. Drautz, and J. Neugebauer, *Acta Mater.*, **99**: 281 (2015).

9. В. В. Каверинский, А. И. Троцан, З. П. Сухенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 8: 1051 (2017).
10. F. Roters, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Friak, C. Tasan, M. Diehl, and D. Raabe, *Modeling of Materials: Development with Simulation—Discoveries Through Simulation. Multiscale Materials Simulation (Winter School)* (Germany, Aachen: German Research Foundation SPP: 2017).
11. С. В. Бобырь, В. И. Большаков, *Успехи физики металлов*, **15**: 123 (2014).
12. В. И. Большаков, С. В. Бобырь, *Вісник Придніпровської академії будівництва та архітектури*, № 7–8: 22 (2015).
13. А. А. Попов, Л. Е. Попова, *Справочник термиста. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлаждённого аустенита* (Москва–Свердловск: Машиностроительная литература: 1961).
14. Ю. Ф. Иванов, Э. В. Козлов, *Известия ВУЗов. Физика*, № 2: 39 (1993).
15. А. Н. Лещенко, А. П. Вишняков, *Металлургическая и горнорудная промышленность*, № 1: 49 (2000).
16. А. Г. Цыпкин, *Справочник по математике* (Москва: Наука: 1988).
17. E. V. Parusov, V. A. Lutsenko, I. N. Chuiko, and O. V. Parusov, *Chernye Metally*, No. 9: 39 (2020).
18. V. V. Parusov, E. V. Parusov, L. V. Sagura, A. I. Sivak, A. P. Klimenko, and A. B. Sychkov, *Metallurgical and Mining Industry*, **3**, No. 3: 114 (2011).
19. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, and G. A. Kononenko, *Mater. Sci.*, **55**, No. 3: 440 (2019).
20. N. Y. Filonenko, O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, and K. G. Domina, *Phys. Chem. Solid State*, **21**, No. 3: 525 (2020).
21. A. B. Sychkov, E. V. Parusov, A. N. Zavalishin, and A. V. Kozlov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **53**, Iss. 5: 977 (2018).
22. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Materialstoday*, **6**, Iss. 3: 53 (2003).
23. L. M. Lobanov, V. A. Kostin, O. V. Makhnenko, V. V. Zukov, and E. S. Kostenevich, *Problems Atomic Sci. Technol.*, **2** (126): 89 (2020).
24. O. Prokof'iev, R. Gubatyuk, S. Rymar, V. Sydorets, and V. Kostin, *Solid State Phenom.*, **313**: 72 (2021).
25. S. V. Akhonin, V. Yu. Belous, R. V. Selin, and V. A. Kostin, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **688**, Nos. 1–9: 012012 (2021).
26. V. A. Kostin, G. M. Grigorenko, V. D. Poznyakov, and T. O. Zuber, *Mater. Sci.*, **55**, Iss. 6: 863 (2020).
27. V. A. Kostin, G. M. Grigorenko, V. A. Shapovalov, and A. N. Pikulin, *Welding Technology Review*, **91**(7): 45 (2019).
28. A. I. Babachenko, D. N. Togobitskaya, A. A. Kononenko, I. R. Snigura, and O. V. Kuksa, *Steel in Translation*, **50**, No. 11: 815 (2020).

REFERENCES

1. C. Zener, *Trans. AIME*, **167**: 550 (1946).
2. V. I. Bol'shakov and S. V. Bobyr', *Metal Sci. Heat Treatment*, **46**: 329 (2004).
3. J. G. Speer, D. V. Edmonds, F. C. Rizzo, and D. K. Matlock, *Solid State Mater. Sci.*, **8**, Nos. 3–4: 219 (2004).
4. J. G. Speer, D. K. Matlock, B. C. De Cooman, and J. G. Schroth, *Acta Mater.*,

- 51, No. 9: 2611 (2003).
5. V. M. Schastlivtsev, Yu. V. Kaletina, E. A. Fokina, and A. Yu. Kaletin, *Phys. Met. Metallogr.*, **115**: 990 (2014).
6. A. I. Ziza, M. S. Mikhailov, V. V. Tsukanov, D. I. Nikolaev, and T. A. Lychagina, *Lett. Mater.*, **8** (2): 146 (2018).
7. Hotz Hendrik, Kirsch Benjamin, and C. Jan Aurich, *J. Intelligent Manufacturing*, **32**: 877 (2021).
8. X. Zhang, T. Hickel, J. Rogal, S. Fähler, R. Drautz, and J. Neugebauer, *Acta Mater.*, **99**: 281 (2015).
9. V. V. Kaverynsky, A. I. Trotsan, and Z. P. Sukhenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1051 (2017) (in Russian).
10. F. Roters, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Friak, C. Tasan, M. Diehl, and D. Raabe, *Modeling of Materials: Development with Simulation—Discoveries through Simulation. Multiscale Materials Simulation (Winter School)* (Germany, Aachen: German Research Foundation SPP: 2017).
11. S. V. Bobyr and V. I. Bolshakov, *Prog. Phys. Met.*, **15**: 123 (2014) (in Russian).
12. V. I. Bolshakov and S. V. Bobyr, *Visnyk Prydniprovskoyi Akademiyi Budivnytstva ta Arhitektury*, Nos. 7–8: 22 (2015) (in Russian).
13. A. A. Popov and L. Ye. Popova, *Spravochnik Termista. Izotermicheskie i Termokineticheskie Diagrammy Raspada Pereokhlazhdyonogo Austenita* [Thermist's Handbook. Isothermal and Thermokinetic Diagrams of the Decomposition of Supercooled Austenite] (Moscow–Sverdlovsk: Mashinostroitel'naya Literatura: 1961) (in Russian).
14. Y. F. Ivanov and É. V. Kozlov, *Russ. Phys. J.*, **36**: 132 (1993).
15. A. N. Leshchenko and A. P. Vishnyakov, *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost* [Metallurgical and Mining Industry], No 1: 49 (2000) (in Russian).
16. A. G. Tsympkin, *Spravochnik po Matematike. Dlya Srednikh Uchebnykh Zavedeniy* [Handbook of Mathematics. For secondary schools] (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
17. E. V. Parusov, V. A. Lutsenko, I. N. Chuiko, and O. V. Parusov, *Chernye Metally*, No. 9: 39 (2020).
18. V. V. Parusov, E. V. Parusov, L. V. Sagura, A. I. Sivak, A. P. Klimenko, and A. B. Sychkov, *Metallurgical and Mining Industry*, **3**, No. 3: 114 (2011).
19. N. Yu. Filonenko, O. I. Babachenko, and G. A. Kononenko, *Mater. Sci.*, **55**, No. 3: 440 (2019).
20. N. Y. Filonenko, O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, and K. G. Domina, *Phys. Chem. Solid State*, **21**, No. 3: 525 (2020).
21. A. B. Sychkov, E. V. Parusov, A. N. Zavalishin, and A. V. Kozlov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **53**, Iss. 5: 977 (2018).
22. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Materialstoday*, **6**, Iss. 3: 53 (2003).
23. L. M. Lobanov, V. A. Kostin, O. V. Makhnenko, V. V. Zukov, and E. S. Kostenevich, *Problems Atomic Sci. Technol.*, **2** (126): 89 (2020).
24. O. Prokof'iev, R. Gubatyuk, S. Rymar, V. Sydorets, and V. Kostin, *Solid State Phenom.*, **313**: 72 (2021).
25. S. V. Akhonin, V. Yu. Belous, R. V. Selin, and V. A. Kostin, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **688**, Nos. 1–9: 012012 (2021).
26. V. A. Kostin, G. M. Grigorenko, V. D. Poznyakov, and T. O. Zuber, *Mater. Sci.*,

- 55, Iss. 6: 863 (2020).
27. V. A. Kostin, G. M. Grigorenko, V. A. Shapovalov, and A. N. Pikulin, *Welding Technology Review*, **91**(7): 45 (2019).
28. A. I. Babachenko, D. N. Togobitskaya, A. A. Kononenko, I. R. Snigura, and O. V. Kuksa, *Steel in Translation*, **50**, No. 11: 815 (2020).

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 66.30.J-, 68.35.Fx, 68.37.Hk, 81.05.Ni, 81.65.Lp

Features of Diffusion Processes Occurring at Saturation with Atomic Elements and Formation of Surface Layer with Composite Structure

K. O. Kostyk

*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
2 Kyrpychova Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

One of the most effective ways to reduce the brittleness of boride layers is the formation of layers with a composite structure. To create a composite structure of the diffusion layer, it is proposed to form, in addition to borides, several additional phases that are located in the layer arbitrarily or in an orderly manner. For this purpose, the samples made of 38Cr2MoAl steel are strengthened by a complex chemical-thermal treatment, namely, boriding is carried out after cementation or nitrocementation. The analysis of microstructures shows that after various modes of surface hardening of steel, it can be argued that complex chemical-thermal treatment leads to the formation of a composite structure of steel with the grinding of borides in the layer, the dispersion of which increases with an increase in the temperature of diffusion saturation. The paper shows that the main mechanisms of boron diffusion are such mechanisms as reaction (the movement of atoms is carried out by moving the chemical reaction front); diffusion along dislocations, block boundaries, subgrains and grains, *etc.* reaction diffusion occurs by diffusing boron everywhere the boride layer to the main reaction front, which is located at the boundary of two phases: iron–boride Fe_2B and boride Fe_2B –boride FeB . First, the embryos are formed, and then—the needles of boride Fe_2B . These needles grow until they close and form a continuous layer of Fe_2B borides. Individual needles are then formed on the surface of this boride layer, which also form a second continuous layer of FeB boride. The needle-like structure of the boride layer indicates rapid growth of boride zones in the di-

Corresponding author: Kateryna Oleksandrivna Kostyk
E-mail: Kateryna.Kostyk@khp.edu.ua

Citation: K. O. Kostyk, Features of Diffusion Processes Occurring at Saturation with Atomic Elements and Formation of Surface Layer with Composite Structure, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 47–61 (2022).
DOI: [10.15407/mfint.44.01.0047](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0047)

rection perpendicular to the surface of the samples, while along the surface the development of these phases was insignificant. This formation is due to the peculiarities of the structure of these phases, due to which boron atoms move rapidly only in a certain direction. As found, the boride layer displaces the carbon that is in the layer hardened by cementation (nitrocementation) deep into the steel. Due to the preliminary hardening treatment by cementation (nitrocementation), boride needles with rounded edges are formed and then crushed to the depth of the diffusion layer, which is due to the presence of a large number of carbides (nitrides, carbonitrides) in the surface layer, which do not allow boride needles to grow in the direction perpendicular to the surface of the samples due to their high density. Grinding and rounding of boride needles has a positive effect on the further operation of the product, thereby making it possible to eliminate stress concentrators and local zones that can cause cracks in the presence of sharp needles and reduces surface brittleness due to the formation of a crushed composite structure.

Key words: composite structure, diffusion layers, complex treatment, boriding, cementation, nitrocementation.

Одним з ефективних способів зниження крихкості боридних шарів є формування шарів з композиційною структурою. Для утворення композиційної структури дифузійного шару пропонується сформувати крім боридів, декілька додаткових фаз, які розташовані у шарі довільно або впорядковано. Для цього зразки зі сталі 38Х2МЮА зміцнювали комплексною хеміко-термічною обробкою, а саме, здійснювали борування після цементації або нітроцементації. Аналіз мікроструктур показав, що після різних режимів поверхневого зміцнення сталі, можна стверджувати, що комплексна хеміко-термічна обробка приводить до формування композиційної структури сталі з подрібненням боридів у прошарку, дисперсність яких збільшується з підвищенням температури дифузійного насичення. Встановлено, що шар боридів витісняє вглиб сталі вуглець, який знаходився у прошарку, зміцненому методом цементації (нітроцементації). За рахунок попередньої зміцнювальної обробки методом цементації (нітроцементації) відбувається формування боридних голок із заокругленими краями та подальшим їх подрібненням вглиб дифузійного шару, що пов'язано з наявністю великої кількості карбідів (нітридів, карбонітридів) у поверхневому шарі, які не дають можливості зростати голкам боридів у напрямку, перпендикулярному до поверхні зразків за рахунок їхньої великої щільності. Подрібнення та заокруглення боридних голок має позитивний вплив на подальшу експлуатацію виробу саме тим, що дає можливість усунути концентратори напружень та локальні зони, які можуть бути причиною появи тріщини за наявності гострих голок, та знижує поверхневу крихкість завдяки формуванню подрібненої композиційної структури.

Ключові слова: композиційна структура, дифузійні шари, комплексна обробка, борування, цементація, нітроцементація.

(Received April 14, 2021; in final version, September 15, 2021)

1. INTRODUCTION

Chemical-thermal treatment combines thermal and chemical simultaneous effects on the surface layer of the part in order to obtain the necessary composition, structure and properties [1–3]. During processing, the metal surface is saturated with the corresponding element (carbon, nitrogen, boron, aluminium, chromium, silicon, titanium, *etc.*) by its diffusion deep into the product at high temperature in the atomic state of the external environment.

The widespread use of chemical-thermal treatment in various branches of technology is explained by the fact that most machine parts and various mechanisms operate under conditions of wear, cavitation, cyclic loads, corrosion at cryogenic or high temperatures, at which maximum stresses occur in the surface layers of the metal [4].

The essence of the chemical-thermal treatment process is to saturate the surface layers of the product with one or several elements at once in combination with a certain heat treatment, which, depending on the type of who, can be performed before and after surface saturation. Therefore, during chemical and thermal treatment, the structure and properties of the surface of the part are determined by both changes in the chemical composition of the surface and heat treatment [5, 6].

Diffusion that causes phase recrystallization (with the formation of new phases) is often called reactive or reactive diffusion. This type of diffusion occurs when steel is saturated with carbon, nitrogen [3, 4, 7], chromium, silicon, *etc.*

Diffusion in metals is based on an atomic process in which each free atom performs more or less random displacements, that is, a series of jumps between different equilibrium positions in the lattice. The concept of 'diffusion' is applied not to the motion of individual atoms, but to the macroscopic flow of substances. Macroscopic movements of matter are the result of a huge number of small movements of individual atoms. The driving force of diffusion is the gradient of the chemical potential, which can be caused by various reasons. With respect to chemical and heat treatment, the gradient of the chemical potential is determined by the concentration gradient [8].

The development of the process of diffusion of atoms of the saturating medium leads to the formation of a diffusion layer, which is understood as the surface layer of the part material, which differs from the initial matrix material in chemical composition, structure and properties. The material of the part matrix under a diffusion reinforced layer that is not disturbed by the chemical action of the saturating medium is called the core [9].

One of the most effective ways to reduce the brittleness of boride layers is to form layers with a composite structure. To form the compositional structure of the diffusion layer, it is proposed to form, in addi-

tion to the borides, several additional phases, which are located in the layer arbitrarily or in an ordered way. These additional phases should have a lower hardness compared to borides. Layers consisting only of iron borides, despite their high hardness, have increased wear under the operating conditions of products in the presence of shock loads. The reason for this is the discoloration of individual sections of the layer due to its high brittleness [10–12]. Layers with a composite structure do not have this disadvantage. The presence of less solid additional phases in the layer reduces the overall fragility of such a layer, and in the absence of borides in the layer makes it wear-resistant, that is, the layer is built on the ‘Sharpie’ principle [13–15], during wear of which the surface acquires a microrelief due to structural heterogeneity. In addition, composite borage layers have a low stress state due to stress relaxation at the interface boundaries of the boride-solid solution phases [16].

Thus, the composite structure of the diffusion layer should reduce its brittleness and ensure high wear resistance of the product. To obtain a composite structure, various methods are used, including the most promising ones, based on the use of laser and electron beam heating. The main task of using concentrated energy sources is to design a layer with separated borides. At the same time, it is advisable to replace the compact needle-like or globular structure of borides with a dispersed one with their arbitrary orientation. The use of these heating methods makes it possible to process in the thermal cycling mode, which also leads to the formation of a composite structure of layers during both the diffusion-crystallization and diffusion mechanisms of their formation.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

2.1. Obtaining a Composite Structure by Complex Chemical and Thermal Treatment (Boriding after Carburization)

To create the compositionality of the structure, samples made of 38Cr2MoAl steel are reinforced by complex chemical-thermal treatment, namely, boriding is carried out after carburization [17, 18] according to the modes presented in Table 1 composition of the carburizing medium: charcoal with activators (barium carbonate and soda ash in the amount of 10–40% by weight of coal). Composition of the boriding mixture: 65–85% mass of amorphous boron, 5–10% mass of potassium tetrafluoroborate, 5–20% mass of boron nitride, 5–15% mass of dolomite. After boriding, quenching from the temperature of chemical-thermal treatment is performed, followed by a low tempering to partially relieve internal stresses.

The diffusion layers of alloy steel after complex saturation with car-

TABLE 1. The modes of complex chemical-thermal treatment of alloy steel 38Cr2MoAl.

Mode number	Cementation	Boriding
1	At 800°C duration 2 hours	At 800°C duration 2 hours
2	At 850°C duration 2 hours	At 850°C duration 2 hours
3	At 900°C duration 2 hours	At 900°C duration 2 hours
4	At 950°C duration 2 hours	At 950°C duration 2 hours

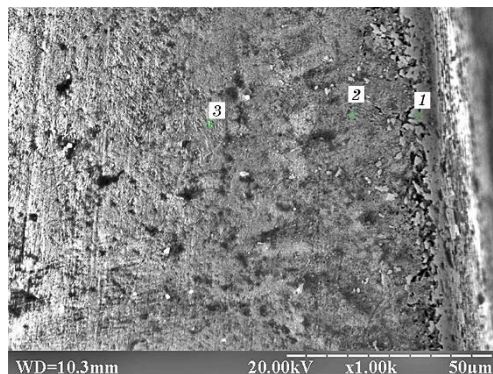
bon and boron consist of a boride zone, carboboride and carbide, which smoothly pass into the core structure.

It is established that the boron layer consists of two zones: the boride zone—chemical compounds of boron and iron and the transition zone—a solid solution of boron in iron. The boride zone has a characteristic needle-like structure. Boride needles, growing together at the base, form a continuous boron layer.

Alloying elements in steels do not form their own borides, but alloying iron borides. Depending on the nature of the interaction of alloying elements with iron boride, they are redistributed during the formation of the boron layer. The boron layer is only part of the total reinforced layer. When boring steels, a transition zone is located under the boride zone, which differs from the core in structure.

Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical and thermal treatment according to mode No. 1, which consisted of carburization followed by boriding at a temperature of 800°C for 2 hours (Table 1) is shown in Fig. 1.

The elemental composition of the diffusion layer of steel is determined by energy-dispersive recording of the intensity of the lines of characteristic X-ray radiation of the sample, which occurs as a result

**Fig. 1.** Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 1.

of irradiation of the micro-volume of the sample with an electronic probe (Fig. 2). Spectrograms are obtained for all the studied points indicated in Fig. 2.

In Figures 3–5 shows the structures of composite layers of steel 38Cr2MoAl after complex chemical-thermal treatment according to modes Nos. 2–4, which consisted in carburization with subsequent

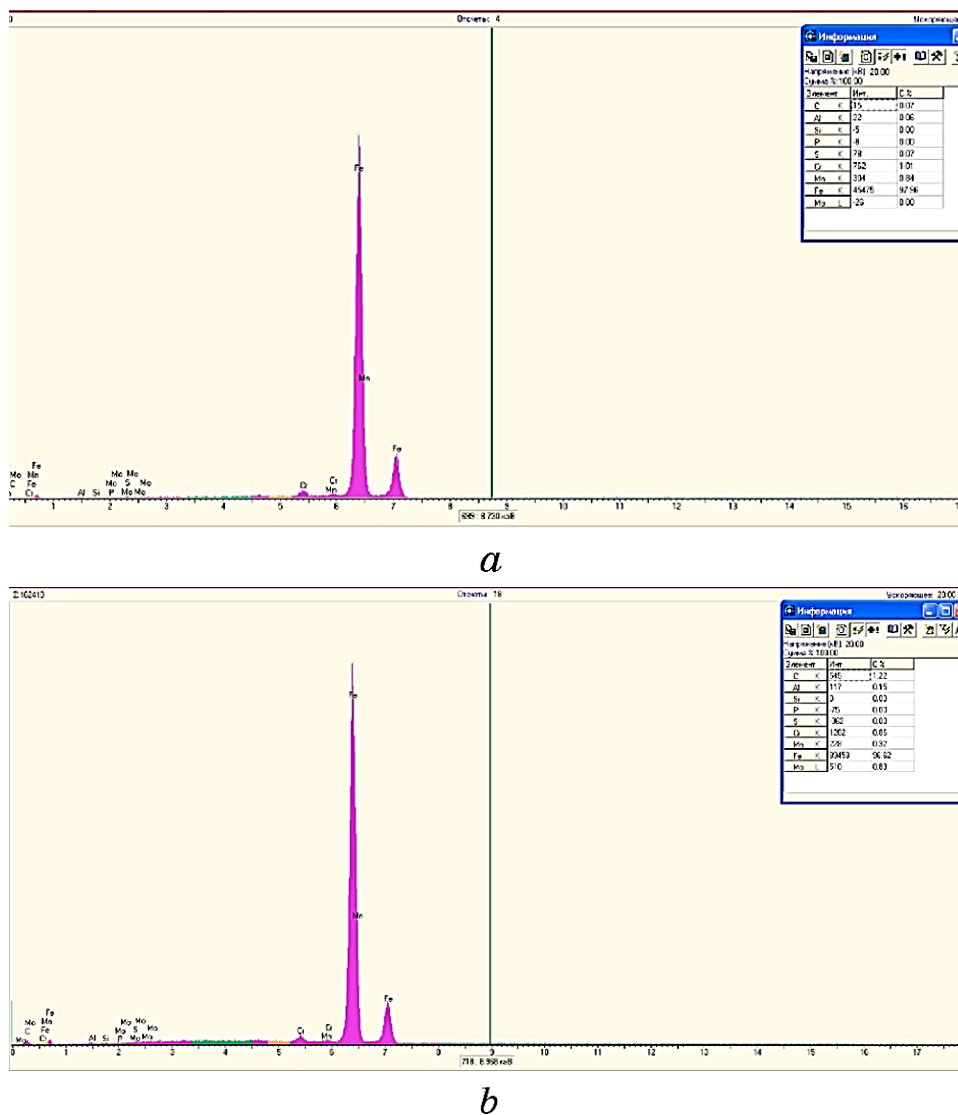
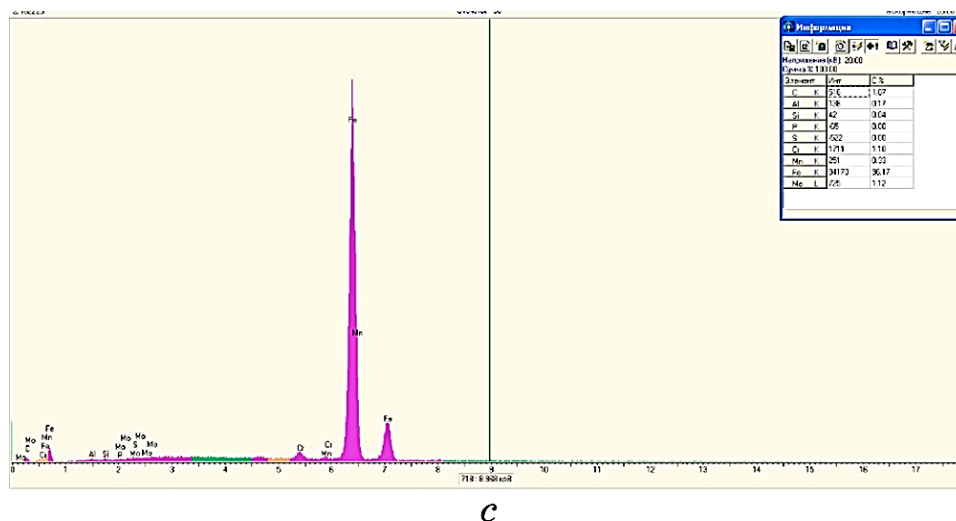


Fig. 2. Intensity of the lines of characteristic X-ray radiation of the 38Cr2MoAl steel sample: at Point 1 (a), at Point 2 (b), at Point 3 (c).



Continuation of Fig. 2.

boriding at a temperature of 850°C for 2 hours, carburization with subsequent boriding at a temperature of 900°C for 2 hours and which consisted in carburization with subsequent boriding at a temperature of 950°C for 2 hours (Table 1) respectively.

Received data (Figs. 1, 2) confirmed the presence of a carbide layer between the surface layer of borides and the core of the steel sample, namely the carbon content at Point 2 (Fig. 2, b) has the highest rate (1.22%) with a gradual decrease in carbon (Point 3—1.07%) compared to the boride layer—Point 1 (0.07%) and the steel core, according to



Fig. 3. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 2, which consisted of carburization followed by boriding at temperature of 850°C for 2 hours (Table 1).

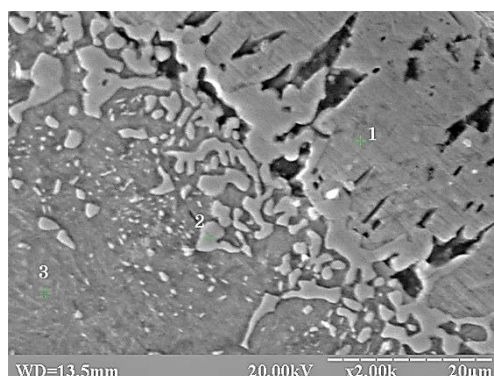


Fig. 4. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 3, which consisted of carburization followed by boriding at temperature of 900°C for 2 hours (Table 1).

the marking of which, the carbon content is up to 0.42% . Similar data are obtained for processing modes Nos. 2–4 (Table 1).

It is established that the boride layer displaces carbon, which is in the layer reinforced by carburization, deep into the steel. Due to the preliminary strengthening treatment by carburization, boride needles with rounded edges are formed and then crushed deep into the diffusion layer, which is associated with the presence of a large amount of carbides in the surface layer, which do not allow boride needles to grow in the direction perpendicular to the surface of samples due to their high density. Grinding and rounding of boride needles has a positive effect on the further operation of the product, which makes it possible to eliminate stress concentrators and local zones that can cause cracks

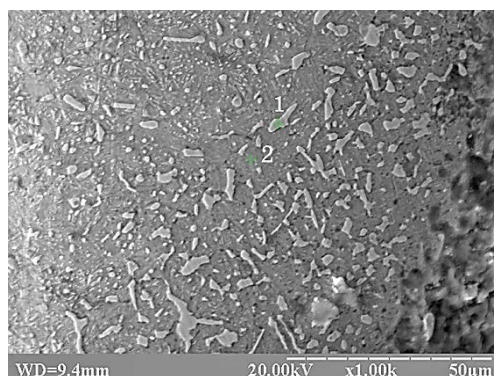


Fig. 5. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 4, which consisted of carburization followed by boriding at temperature of 950°C for 2 hours (Table 1).

in the presence of sharp needles.

The service properties of boride layers are determined by the set of properties of borides and sublayers. The sublayer plays the greatest role in the heat treatment of borated parts, which creates a solid substrate for the boride layer and prevents its penetration, as well as during the formation of the stress state of the part. In this case, it is necessary to adjust the heating temperature for quenching, taking into account the changed chemical composition of the sublayer, in order to obtain an optimal set of properties of the part. A certain importance for the wear processes is the sublayer, which is strengthened by preliminary chemical and thermal treatment. Due to its higher hardness and the presence of carbides, it provides further increased wear resistance of the part compared to the wear resistance of the core after wear of the boride layer.

A characteristic property of boride layers is their high hardness. Iron boride FeB has a microhardness of 22 GPa, and iron boride Fe₂B has a microhardness of 18 GPa. An increase the carbon content in the steel leads to a decrease in the hardness of FeB boride and practically does not effect on the hardness of Fe₂B boride. As the boriding temperature of carbon steels increases, the hardness of FeB decreases slightly, and Fe₂B increases slightly. The saturation time practically does not effect on the hardness of the boride phases. The high microhardness of the boron layer is not inferior to the microhardness of hardened medium-carbon steel. These allow the use of boriding to increase the wear resistance of products. Thus, after analysing the change in microstructures after various modes of surface hardening of steel, it can be argued that complex chemical and thermal treatment leads to the formation of a composite structure of steel with the grinding of borides in the interlayer, the dispersion of which increases with increasing diffusion saturation temperature.

2.2. Obtaining a Composite Structure by Complex Chemical and Thermal Treatment (Boriding after Nitrocementation)

To create a compositional structure, samples made of 38Cr2MoAl steel are reinforced by complex chemical-thermal treatment [22], namely, boriding is carried out after nitrocementation. Nitrocementation of the samples is carried out at a temperature of 550°C for 5 hours, and then control is performed according to the modes presented in Table 2 composition of the nitrocementation medium: urea (NH₂)₂CO (95%) and NaF activator (5%). Composition of the boriding mixture: 65–85% mass of amorphous boron, 5–10% mass of potassium tetrafluoroborate, 5–20% of mass boron nitride, 5–15% of mass dolomite. After boriding, quenching from the temperature of the chemical-thermal treatment is performed, followed by a low tempering to par-

TABLE 2. The modes of complex chemical-thermal treatment of alloy steel 38Cr2MoAl.

Mode number	Nitrocementation	Boriding
1	At 550°C duration 5 hours	At 800°C duration 2 hours
2		At 850°C duration 2 hours
3		At 900°C duration 2 hours
4		At 950°C duration 2 hours

tially relieve internal stresses.

When the boriding temperature increases from 800 to 1000°C in alloy steel, the boride layer and transition zone increase significantly. The boride layer has a crushed structure with dispersion particles, the amount of which decreases from the surface of the sample to its core.

Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to modes No. 1–4 (Table 2) is shown in Figs. 6–9. Energy-dispersive registration of the intensity of lines of characteristic X-ray radiation of a sample made of alloy steel after complex chemical and thermal treatment according to mode No. 1 (Table 2) showed the presence of carbon at Point 1 (Fig. 6) 0.81% and 0.95% —at Point 2.

The boriding temperature of 950°C provided the presence of carbon at Point 1 (Fig. 9) 1.02% and 1.42% —at Point 2.

Studies are shown that pre-nitrocementation made it possible to obtain a layer of borides with subsequent struggle with curved and crushed boride needles, which eliminates stress concentrators. This fact has positive effect on the operational properties of the reinforced

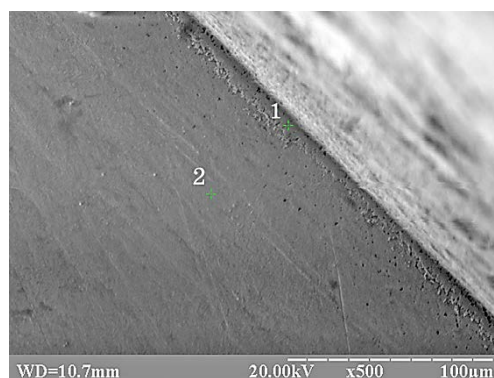


Fig. 6. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 4, which consisted of nitrocementation at temperature of 550°C for 5 hours, followed by boriding at temperature of 800°C for 2 hours (Table 2).

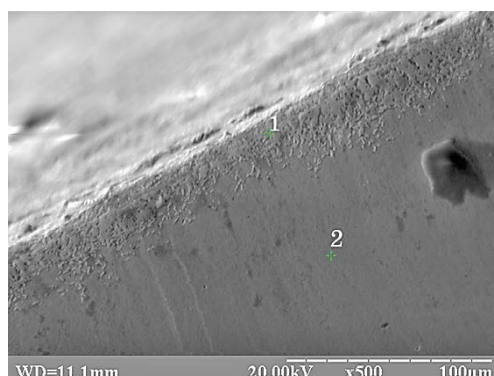


Fig. 7. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 4, which consisted of nitrocementation at temperature of 550°C for 5 hours, followed by boriding at temperature of 850°C for 2 hours (Table 2).

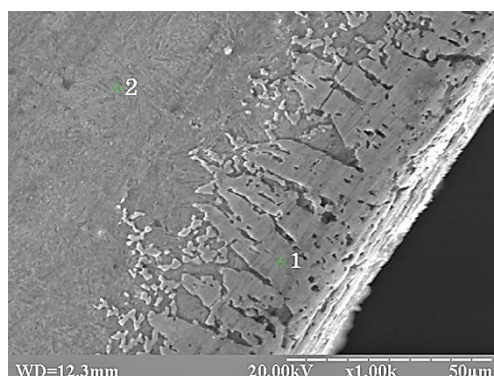


Fig. 8. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 4, which consisted of nitrocementation at temperature of 550°C for 5 hours, followed by boriding at temperature of 900°C for 2 hours (Table 2).

layer, reducing its brittleness due to the formation of a crushed composite structure.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The most likely mechanism of diffusion in solid substitution solutions and pure metals is, as is known [20], the vacancy mechanism. The process of diffusion in the vacancy mechanism is carried out by moving an atom to a neighbouring vacancy and forming a new vacancy in the old place. Thus, there is a continuous diffusion of vacancies. A convincing

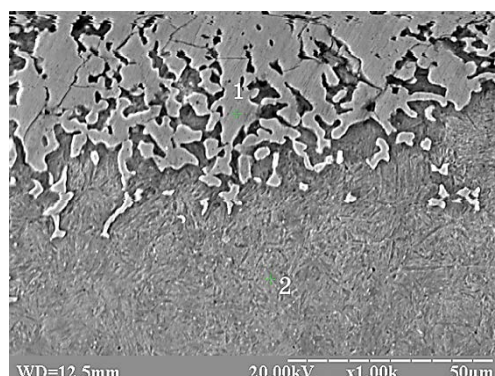


Fig. 9. Electron microscopy of 38Cr2MoAl steel after complex chemical-thermal treatment according to mode No. 4, which consisted of nitrocementation at temperature of 550°C for 5 hours, followed by boriding at temperature of 950°C for 2 hours (Table 2).

confirmation of the vacancy mechanism of diffusion in solid substitution solutions is the Kirkendall effect [20]. This is also evidenced by theoretical calculations of the activation energy required to move atoms using one of the listed mechanisms.

Elements with a smaller atomic radius have the highest diffusion coefficient in iron. Among carbon, nitrogen, and boron, nitrogen has the smallest atomic radius, which is 0.75 Å, while carbon and boron have the smallest atomic radius of 0.77 Å and 0.97 Å, respectively. The atomic radius of iron is 1.26 Å.

In the case of boron diffusion in iron, the vacancy mechanism raises significant doubts, since in the case of diffusion by the vacancy mechanism, we can talk about solutions. But according to the Hume-Roseri rules [21], for the formation of substitution solutions, solubility is possible if the crystal lattice of the solvent and the soluble element are the same. Iron, as a rule, has two types of crystal lattices—b.c.c under standard conditions and h.c.c.—at temperatures above $AC1$, and boron either does not have a crystal lattice at all (amorphous modification) or has a more complex rhombohedral crystal lattice (crystal modification). The formation of a solid solution is possible if the atomic radii of the solvent and solute differ by no more than 14–15%. For iron and boron, the difference is $\{(1.26 - 0.97)/0.97\} \cdot 100\% = 29\%$, for nitrogen and carbon, this difference is even greater—68% and 63%, respectively, which significantly exceeds 14 and 15%.

According to this phenomenon, the formation of substitution solutions between iron, carbon and nitrogen is out of the question. Thus, based on the above, we can conclude that the diffusion of nitrogen and carbon in the proposed methods of chemical and thermal treatment occurs by introducing, which does not contradict the existing theory. On

the other hand, according to the Hume-Roseri rule, maximum solubility is achieved if the solvent and the substance to be dissolved have the same valence. In this case, metals with a lower valence tend to dissolve in metals with a higher valence. Boron has a valence equal to three, iron can have a valence equal to two or three. Also, the solvent and solute should have the closest possible electronegativity (the difference should not exceed 0.2–0.4). If the recommended difference is exceeded, substances tend to form compounds instead of solutions. The electronegativity of boron on the Pauling scale is 2.04, iron is 1.83, and thus, the difference is 0.21.

To form solid insertion solutions, an atom of a dissolved element must have a radius smaller than the size of voids or pores in the solvent crystal lattice. But be greater than the size of the smallest possible pore, namely a tetrahedral pore, that is, the Hegg rule must be fulfilled [22]: $0.25 \text{ atomic radius of the solvent} \leq \text{atomic radius of the dissolved element} \leq 0.59 \text{ atomic radius of the solvent}$. For iron and boron, this rule does not apply and is: $0.315 \text{ \AA} < 0.97 \text{ \AA} > 0.743 \text{ \AA}$.

For iron, nitrogen, and carbon, the Hegg rule also does not hold and is $0.315 \text{ \AA} < 0.75 \text{ \AA} > 0.743 \text{ \AA}$ and $0.315 \text{ \AA} < 0.77 \text{ \AA} > 0.743 \text{ \AA}$, respectively.

Thus, for the formation of a solid nitrogen, carbon, or boron substitution solution in iron, the atoms of the diffusing elements are too small, and for the formation of a solid injection solution, they are too large in the case of boron. Therefore, the diffusion of boron in iron by the vacancy mechanism is almost impossible. This is also evidenced by the limited solubility of boron in iron at the level of 0.003–0.008%. Thus, we can conclude that the main mechanisms of boron diffusion will be such mechanisms as reaction (the movement of atoms is carried out by moving the chemical reaction front); diffusion along dislocations, block boundaries, subgrains and grains, *etc.* Reaction diffusion occurs by diffusing boron throughout the boride layer to the main reaction Front, which is located at the boundary of two phases: iron–boride Fe_2B and boride Fe_2B –boride FeB .

In the developed complex chemical and thermal treatments, pre-treatments before boriding do not affect the main regularities of boride layer formation in comparison with the process of atomic boron saturation. Microstructures of the boride layer have the form of needles that are oriented perpendicular to the surface of the samples. First, the embryos are formed, and then the needles of boride Fe_2B . These needles grow until they close and form a continuous layer of Fe_2B borides. Individual needles are then formed on the surface of this boride layer, which also form a second continuous layer of FeB boride. The needle-like structure of the boride layer indicates rapid growth of boride zones in the direction perpendicular to the surface of the samples, while along the surface the development of these phases is insignificant. This formation is due to the peculiarities of the structure of

these phases, due to which boron atoms move rapidly only in a certain direction. The size of the C faces for the rhombic crystallographic lattice of boride FeB and tetragonal boride Fe₂B have the smallest values compared to the sizes of other faces and are 2.952 Å and 4.249 Å, respectively. The formation of lattices of these borides occurs in the direction of the *c*-axis, which corresponds to the C faces, and is located perpendicular to the surface of the samples and coincides with the location of the needle axis, that is, with the direction of boron diffusion. Thus, the needles of FeB and Fe₂B crystals arise due to the fact that the embryos of this phase are oriented to the sample surface and the crystallographic directions of the lattices are oriented along the normal to the diffusion front, which causes the appearance of anisotropy of the diffusion rate and rapid growth of phases in the predominant direction to the core. Thus, the rapid growth of borides is associated with the peculiarities of their structure, which consist in the existence of such crystallographic directions in which the diffusion of atomic boron is significantly facilitated.

Such regularities of the formation of a boride layer in the developed processes of saturation with atomic elements do not contradict the existing theory of the formation of boride layers.

4. CONCLUSION

Obtaining the microstructure of surface layers of 38Cr2MoAl steel under complex chemical and thermal treatment, which consist of a boride and transition zone containing carbonitrides of alloying elements formed during preliminary nitrocementation. Experimental data showed that the thickness of the boride layer and transition zone increases with increasing boriding temperature from 800°C to 950°C after nitrocementation at a processing temperature of 550°C. The surface microhardness confirms the presence of two borides, namely FeB with a hardness of 22 GPa and Fe₂B with a hardness of 18–16 GPa.

Complex chemical and thermal treatment of 38Cr2MoAl steel, which included sequential carburization, nitrocementation and boriding under various modes, made it possible to create a compositionality of the structure, namely, to form a boride layer with a transition zone containing nitrides, carbonitrides and carbides. The resulting transition zone makes it possible to increase the operational properties of machine parts and tools by reducing the micro-fragility of the diffusion layer.

REFERENCES

1. K. O. Kostyk, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 11:

- 8 (2015) (in Ukrainian).
2. S. H. Chang, T. C. Tang, K. T. Huang, and C. M. Liu, *Surface and Coatings Technology*, **261**: 331 (2015).
3. M. Keddami, R. Chegroune, M. Kulka, N. Makuch, D. Panfil, P. Siwak, and S. Taktak, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **71**, No. 1: 79 (2018).
4. R. Carrera-Espinoza, U. Figueroa-Lopez, J. Martinez-Trinidad, I. Campos-Silva, Hernandez-E. Sanchez, and A. Motallebzadeh, *Wear*, **362**: 1 (2016).
5. A. Motallebzadeh, E. Dilektasli, M. Baydogan, E. Atar, and H. Cimenoglu, *Wear*, **328**: 110 (2015).
6. B. Kursuncu, H. Caliskan, S. Y. Guven, and P. Panjan, *Int. J. Advanced Manufacturing Technology*, **97**, Nos. 1–4: 467 (2018).
7. E. Hernandez-Sanchez, J. C. Velazquez, J. L. Castrejon-Flores, A. Chino-Ulloa, I. P. T. Avila, R. Carrera-Espinoza, J. A. Yescas-Hernandez, and C. Orozco-Alvarez, *Materials Transactions*, **60**, No. 1: 156 (2019).
8. N. Maharjan, W. Zhou, and N. Wu, *Surface and Coatings Technology*, **385**: 125399 (2020).
9. I. Türkmen, E. Yalamac, and M. Keddami, *Surface and Coatings Technology*, **377**: 124888 (2019).
10. M. Keddami, M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, and L. Maldzinski, *Applied Surface Science*, **298**: 155 (2014).
11. H. Cimenoglu, E. Atar, and A. Motallebzadeh, *Wear*, **309**, No. 1–2: 152 (2014).
12. M. Bektes, A. Calik, N. Ucar, and M. Keddami, *Materials Characterization*, **61**, No. 2: 233 (2010).
13. M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, and A. Piasecki, *Materials Characterization*, **72**: 59 (2012).
14. I. Campos-Silva, M. Flores-Jimenez, G. Rodriguez-Castro, E. Hernandez-Sanchez, J. Martinez-Trinidad, and R. Tadeo-Rosas, *Surface and Coatings Technology*, **237**: 429 (2013).
15. S. Taktak, *J. Materials Science*, **41**, No. 22: 7590 (2006).
16. I. Ozbek, and C. Bindal, *Vacuum*, **86**, No. 4: 391 (2011).
17. K. Kostyk, *EUREKA: Physics and Engineering*, No. 6: 46 (2016).
18. K. Kostyk, *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'*, No. 42 (1214): 54 (2016) (in Ukrainian).
19. K. Kostyk, *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'*, No. 39 (1148): 26 (2015) (in Ukrainian).
20. A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, and S. V. Divinski, *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solid* (Cham: Springer International Publishing: 2014).
21. V. S. Urusov, *Thermodynamic Data* (Springer: 1992), p. 162.
22. L. E. Isaeva, I. E. Lev, L. M. Klimashevskij, and N. V. Dvornikova, *Obshchaya i Neorganicheskaya Himiya*, No. 2: 96 (2011) (in Russian).

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 81.05.Ni, 81.15.Rs, 81.30.Bx

Дослідження процесу формування псевдостопних покриттів мідь–алюміній, одержаних методом електродугового напорошення різнорідних дротів

Ю. С. Борисов, Н. В. Вігілянська, І. А. Дем'янов, О. П. Грищенко,
А. П. Мурашов

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*

Проведено дослідження процесу формування псевдостопних покриттів системи мідь–алюміній в умовах електродугового напорошення. За допомогою математичного планування експерименту одержано рівняння регресії, що відображають залежність середнього розміру частинок продуктів розпорошення дротів, вмісту оксидів і пористості покриттів від швидкості подачі дротів, напруги на електродах, витрати стисненого повітря та дистанції напорошення. Встановлено, що головними шляхами управління розміром частинок, які напорошують, у разі сумісного розпорошування дротів міді та алюмінію є зміна витрати стисненого повітря та тепловкладення в матеріали, що напорошують, і газовий струмінь. У результаті дослідження структури і фазового складу продуктів розпорошення виявлено, що у процесі сумісного розпорошення мідного й алюмінієвого дроту в результаті міжфазної взаємодії їхніх розтопів утворюються псевдостопні частинки, які є конгломератом міді–алюмінію. Аналіз результатів досліджень формування покриттів у разі розпорошування дротів міді та алюмінію показав, що на всьому обраному діапазоні параметрів електродугового напорошення формуються гетерогенні псевдостопні покриття,

Corresponding author: Nataliya Viktorivna Vigilianska
E-mail: pewinataliya@gmail.ua

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

Citation: Yu. S. Borisov, N. V. Vigilianska, I. A. Demianov, O. P. Grishchenko, and A. P. Murashov, Investigation of Formation Process of Pseudoalloy Copper–Aluminium Coatings Obtained by Electric Arc Spraying Method of Dissimilar Wires, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 63–78 (2022) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.44.01.0063](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0063)

що складаються з ламелей вихідних компонентів міді та алюмінію з наявністю оксидних прошарків міді. У покриттях виявлено також домішки інтерметалідних фаз Cu_9Al_4 і CuAl_2 , які утворюються під час формування шару покриття на основі. Вміст оксидів у покриттях лежить в межах 10–17% об., пористість покриттів складає 4–8% об. У результаті проведених досліджень встановлено шляхи управління структурою і, отже, властивостями псевдостопних покриттів мідь–алюміній шляхом зміни параметрів електродугового напорошення.

Ключові слова: електродугове напорошення, покриття, псевдостопна структура мідь–алюміній, продукти розпорошування, інтерметалідна фаза.

The investigation of the formation process of pseudoalloy coatings of the copper–aluminium system under the conditions of electric arc spraying is performed. Regression equations reflecting the dependence of the average particle size of the products of wire spraying, the content of oxides and porosity of the coatings on the wire feed rate, voltage at the electrodes, compressed air consumption and spraying distance are obtained using mathematical planning of the experiment. As determined, the main ways to control the size of the sprayed particles during the simultaneous spraying of copper and aluminium wires is to change the compressed air consumption and heat input into the sprayed materials and gas jet. As a result of studying the structure and phase composition of the spraying products, it is found that in the process of simultaneous spraying of copper and aluminium wires as a result of the interphase interaction of their melts pseudoalloy particles are formed, which are a conglomerate of copper–aluminium. Analysis of the study's results of coatings formation during the spraying of copper and aluminium wires show that heterogeneous pseudoalloy coatings are formed for the entire selected range of electric arc spraying parameters. The coatings consist of lamellas of the initial components of copper and aluminium with the presence of oxide layers of copper. The coatings also contain admixtures of the intermetallic phases Cu_9Al_4 and CuAl_2 , which are formed during the formation of the coating layer on the substrate. The content of oxides in the coatings is in the range of 10–17% vol., the porosity of the coatings is 4–8% vol. As a result of the performed investigation, the ways of controlling the structure and consequently the properties of pseudoalloy copper–aluminium coatings by changing the parameters of electric arc spraying are established.

Key words: electric arc spraying, coating, copper–aluminium pseudoalloy structure, spraying products, intermetallic phase.

(Отримано 22 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Покриття з псевдостопною структурою відносять до типу композиційних покриттів, що складаються з частинок різнорідних металів, які не утворюють стопів або хемічних сполук і зберігають свої індивідуальні властивості. Такі покриття можливо одержувати метода-

ми газотермічного напорошення (ГТН) [1]. Як матеріали для напорошення використовують порошки, які одержують методом плакування або механічного легування, механічні суміші компонентів (плазмове та газополуменеве напорошення), дроти суцільного перетину двох різнорідних матеріалів і порошкові дроти з металевою оболонкою та різними наповнювачами (електродугове напорошення) [2].

Найпоширенішими псевдостопними покриттями нині є покриття на основі міді, такі як Cu–Fe, Cu–Al, Cu–Pb та ін. [2, 3]. Як основний компонент псевдостопних покриттів використовують мідь з огляду на те, що її широко застосовують у промисловості, поряд з цим має недостатню стійкість для роботи в умовах підвищених температур і зношування.

Застосування як зміцнювальних компонентів таких псевдостопних покриттів заліза, алюмінію або інших матеріалів дозволяє підвищити високотемпературні властивості міцності, твердості і зносостійкості зі збереженням основних властивостей міді. Такі покриття переважно застосовують у промисловості як фрикційні та антифрикційні матеріали на робочих поверхнях деталей і конструкцій, що працюють в умовах зношення та корозії [4–6].

Найпоширенішим способом одержання псевдостопних покриттів серед методів газотермічного напорошення є технологія електродугового напорошення (ЕДН) з огляду на більш низьку вартість процесу нанесення, високу продуктивність, портативність устаткування та можливість нанесення покриттів на вироби складної форми [7]. Електродугове напорошення дає можливість створення псевдостопних покриттів з широким діапазоном поєднання компонентів.

У разі сумісного розпорошення за умови ЕДН металів, які не відрізняються помітною взаємною розчинністю, у структурі псевдостопних покриттів спостерігаються лише ламелі вихідних металів і їхні окиснені частинки [8]. У випадку сумісного розпорошення електродуговим методом металів, що відрізняються деякою взаємною розчинністю або здатних вступати в хемічну взаємодію в структурі псевдостопних покриттів, крім вихідних компонентів та їхніх оксидів, можуть утворюватися тверді розчини різної концентрації та інтерметалідні фази. Прикладом такого типу псевдостопних покриттів є системи залізо–алюміній [9, 10] і мідь–алюміній [11].

Проведені дослідження електродугових покриттів Cu–Al [12–14] показали, що покриття, одержані електродуговим розпорошенням дротів міді та алюмінію, мають ламелярну структуру, що складається з ламелей міді, алюмінію та інтерметалідних фаз CuAl_2 , Cu_9Al_4 , Cu_3Al_2 , Cu_6Al_3 . У покриттях присутні також оксиди та пори, проте їхню кількість у даних роботах не наведено. Дослідження проводили для покриттів, одержаних електродуговим напорошенням з використанням одного режиму: струм дуги — 205–210 А, на-

пруга на електродах дуги — 26–28 В, тиск стисненого повітря — 4 атм, дистанція напорошення — 120–150 мм. У роботах відзначається, що для підвищення якості покриттів необхідно провести оптимізацію параметрів напорошення.

На сьогодні питання впливу умов процесу ЕДН на формування потоку частинок, що розпорошуються, та мікроструктуру одержуваних покриттів Cu–Al є невивченими. Тому метою цієї роботи є дослідження процесу формування псевдостопних покриттів системи Cu–Al в умовах електродугового напорошення.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження процесу формування псевдостопних покриттів мідь–алюміній, які одержують спільним розпорошенням різнорідних дротів, як матеріали використовували дрід міді марки М1 Ø2 мм і алюмінієвий дрід марки А99. Нанесення покриттів проводили електродуговим металізатором ЕМ-14М. Для встановлення ступеня впливу умов розпорошення дротів на дисперсність частинок, що розпорошуються, та структуру псевдостопних покриттів Cu–Al використовували метод математичного планування експерименту з напівреплікою 2^{4-1} .

За фактори процесу напорошення обрали такі параметри: швидкість подачі дротів $W_{\text{др}}$, м/год; напруга на електродах дуги U , В; витрата стисненого повітря V_r , м³/год; дистанція напорошення H , м. Граничні значення факторів, за яких спостерігається стабільний процес розпорошення дротів і формування покриттів, визначали експериментальним шляхом. У всіх випадках мідний дрід слугував анодом, алюмінієвий — катодом. Умови проведення експерименту зведено в матрицю планування (табл. 1). Для якісної оцінки умов процесу електродугового напорошення введені показники часу перебування розпорошених частинок в струмені (t), відносного тепло-вкладення в дроти ($IU/G_{\text{др}}$) і газовий струмінь (IU/V_r).

Оскільки основним практичним призначенням псевдостопних покриттів є область триботехнічних матеріалів, то основними характеристиками цих покриттів є однорідність структури, ступінь окиснення та пористість, які залежать від дисперсності матеріалів, що розпорошуються. Тому за функції відгуку в матриці даного експерименту обрано середній розмір частинок, що розпорошуються, ступінь окиснення та пористість покриттів.

За результатами експерименту визначали коефіцієнти регресії та будували рівняння регресії, що описують ступінь впливу параметрів напорошення на розмір частинок, що розпорошуються, та структуру покриттів.

Для оцінки можливості взаємодії частинок в об'ємі струменя розпорошення проведено розрахунок умовної об'ємної концентрації

ТАБЛИЦЯ 1. Математичне планування експерименту з дослідження процесу ЕДН псевдостопних покриттів з використанням дротів Cu і Al.**TABLE 1.** Matrix of mathematical planning of experiment on research of electric arc spraying process of pseudoalloy coatings by using of Cu and Al wires.

№ досліджу	Параметри напорошення				$t, \text{с} \cdot 10^{-4}$	$IU/G_{\text{др}}, \text{МДж/кг}$	$IU/V_{\text{г}}, \text{МДж/м}^3$
	$W_{\text{др}}, \text{м/год}$	$U, \text{В}$	$V_{\text{г}}, \text{м}^3/\text{год}$	$H, \text{м}$			
1	260	48	126	0,2	1,6	2,7	0,21
2	260	48	108	0,06	0,6	2,7	0,24
3	260	22	126	0,06	0,5	1,3	0,09
4	260	22	108	0,2	1,9	1,3	0,11
5	180	48	126	0,06	0,5	2,1	0,11
6	180	48	108	0,2	1,9	2,1	0,13
7	180	22	126	0,2	1,6	1,0	0,05
8	180	22	108	0,06	0,6	1,0	0,06

частинок розтопу матеріалу в струмені напорошення β' та оцінено ймовірність зіткнення частинок у струмені за методикою, описаною в [15].

З метою дослідження характеру взаємодії, розмірів і структури частинок, що утворюються у разі розпорошування розтопів різнорізних дротів міді та алюмінію, проби відбирали шляхом збору частинок у водяну ванну розміром, що встановлювали під струмінь матеріалу, що напорошується. В одержаному продукті розпорошення досліджували структуру, фазовий склад і розмір частинок. Для визначення розміру частинок продуктів розпорошення використовували лазерний аналізатор гранулометричного складу сухих порошків АСОД-300.

Формування шару покриття досліджували шляхом аналізу одиничних деформованих на основі частинок (сплетів). Напорошення сплетів проводили на пластини з полірованої неіржавкої сталі.

Визначення елементного складу розпорошених частинок і сплетів проводили методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ); дослідження структури розпорошених частинок і напорошених покриттів проводили на оптичному мікроскопі Neophot-32. Рентгеноструктурний фазовий аналіз (РСФА) виконували з використанням дифрактометра ДРОН-3 у випроміненні CuK_α з графітовим монохроматором у разі крокового переміщення $0,1^\circ$ градуса та часом експозиції у кожній точці 4°C з подальшою комп'ютерною обробкою одержаних цифрових даних. Визначення вмісту в покриттях оксидів і пор проводили методом аналізу зображень, який полягає у визначенні площі, що припадає на виявлені пори та оксиди, відносно всієї площі шліфа покриття за допомогою програми обробки зображень «Image-Pro Plus».

ТАБЛИЦЯ 2. Результати визначення середнього розміру розпорошених частинок $d_{\text{ч}}$, вмісту оксидів MeO і пористості (П) псевдостопних покриттів Cu–Al.

TABLE 2. The results of determining the average size of the sprayed particles $d_{\text{ч}}$, the content of oxides MeO and the porosity (П) of pseudoalloy coatings Cu–Al.

№ досліду	$d_{\text{ч}}$, мкм	MeO, %	П, %
1	44 ± 3	$17 \pm 1,9$	$4 \pm 1,3$
2	49 ± 2	$12 \pm 0,9$	$7 \pm 1,7$
3	47 ± 3	$10 \pm 1,0$	$4 \pm 0,9$
4	59 ± 5	$16 \pm 2,6$	$8 \pm 1,0$
5	52 ± 4	$14 \pm 2,1$	$5 \pm 1,3$
6	56 ± 4	$12 \pm 1,8$	$6 \pm 1,4$
7	52 ± 4	$17 \pm 1,8$	$6 \pm 1,5$
8	55 ± 4	$10 \pm 1,6$	$5 \pm 0,9$

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати визначення середнього розміру розпорошених частинок $d_{\text{ч}}$, вмісту оксидів MeO та пористості (П) псевдостопних покриттів наведено в табл. 2.

У результаті математичної обробки результатів вимірювання середнього розміру частинок одержано наступне рівняння регресії, що виражає залежність розміру частинок від умов розпорошення:

$$d_{\text{ч}} = 103,9 - 0,05W - 0,12U - 0,33V + 0,014H.$$

За даним рівнянням регресії побудували графік трендів, що відображає інтенсивність впливу окремих параметрів процесу розпорошення на середній діаметр одержаних частинок (рис. 1).

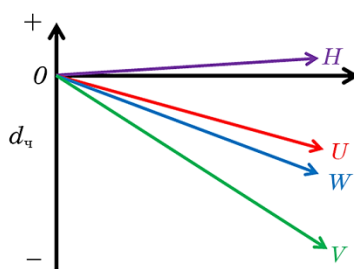


Рис. 1. Вплив параметрів процесу електродугового напорошення на середній діаметр частинок продуктів розпорошення дротів Cu–Al.

Fig. 1. Influence of parameters of electric arc spraying process on the average particle diameter of Cu–Al wire spraying products.

Зіставлення характеру та інтенсивності впливу параметрів процесу напорошення на середній діаметр частинок (в обраній області експерименту) дозволяє зробити висновок, що на розмір розпорошених частинок найбільше впливає витрата стисненого повітря, збільшення якої веде до зниження їхнього середнього розміру. Згідно механізму утворення крапель у разі ЕДН зі збільшенням тиску розпорошуваного повітря стабільність розтопленого металу на кінцях дротів зменшується через зростання руйнівальних сил опору, які обумовлені більш високою швидкістю газу. Отже, час накопичення критичного об'єму розтопленого металу зменшується. Більш висока швидкість газу також ефективніше видаляє розтоплений метал.

Оскільки час утворення нестабільних крапель і час видалення крапель зменшуються зі збільшенням витрати газу, спостерігається зменшення діаметра частинок.

Збільшення прикладеної напруги та швидкості подачі дротів, що призводить до підвищення сили струму, збільшує енергію та температуру дуги, і, як наслідок, тепловкладення в матеріали та газовий струмінь. Більш високі температури та швидкості нагріву дозволяють розтопленому металу набувати більше перегріву перед видаленням краплі розтопу з кінців дротів, внаслідок чого зменшується поверхневий натяг і в'язкість рідкого металу, що веде до підвищення інтенсивності диспергування крапель розтопу. Кореляційна залежність розміру частинок від тепловкладення в дроти та газовий струмінь приведена на рис. 2.

Мінімальний розмір частинок 44 мкм одержано у разі розпорошування дротів Cu–Al у випадку поєднання максимальних значень тепловкладення у матеріали, що напорошуються, та витрати стисненого повітря (дослід № 1). Це пов'язано зі зниженням величини поверхневого натягу розтопу металів у випадку перегрівання частинок і підвищенням динамічного напору струменя. За зворотних причин сукупність мінімальних значень тепловкладення у матеріали, що напорошуються, і витрати стисненого повітря веде до формування частинок максимального розміру 55–59 мкм (досліди №№ 4, 6, 8).

З огляду на заповненість струменя у разі електродугового напорошення, краплі розтопів, що утворилися у процесі руху в струмені можуть стикатися, що визначає можливість розвитку процесів міжфазної взаємодії з явищами взаємного змішування та утворення твердих розчинів і інтерметалідів в системі мідь–алюміній.

Згідно з розрахунком умовної об'ємної концентрації частинок розтопу матеріалу в струмені напорошення максимальна умовна концентрація $\beta'_{\max}$ частинок розтопу матеріалу в струмені у разі напорошення покриттів Cu–Al, що спостерігається в привісній зоні, може досягати $0,34 \cdot 10^{-4}$.

Розрахунок відношення середньої відстані між частинками в газовому струмені до їхнього розміру (за максимального розміру частинок, який зустрічається у разі сумісного розпорошення дротів Cu і Al — 140 мкм) дозволяє зробити висновок, що за концентрацій частинок розтопу матеріалу менших $0,34 \cdot 10^{-4}$ процеси зіткнення та коагуляції частинок під час руху в об'ємі струменя малоймовірні.

Хемічний склад продуктів розпорошення (рис. 3, табл. 3) свідчить про змішування потоку частинок матеріалів, що розпорошуються, з міжчастинковою взаємодією у процесі розпорошення, тому що в частинках міді відзначається наявність алюмінію і навпаки.

Аналіз мікроструктури частинок, одержаних сумісним розпоро-

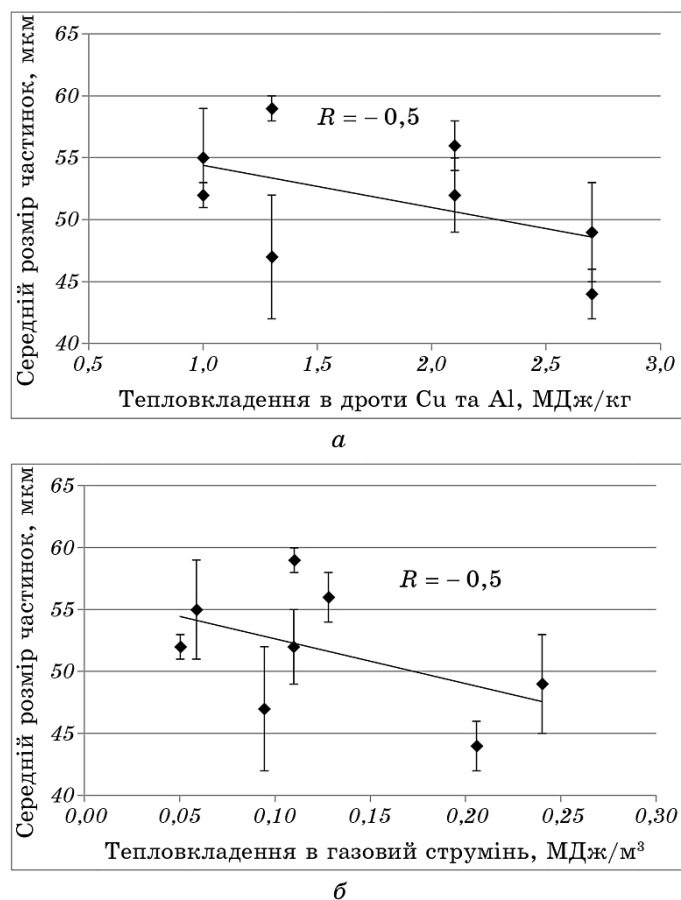


Рис. 2. Залежність розміру частинок від тепловкладення у дроти (а) та газ (б) у разі розпорошування дротів Cu–Al.

Fig. 2. Dependence of particle size on heat input into wires (a) and gas (b) at spraying of Cu–Al wires.

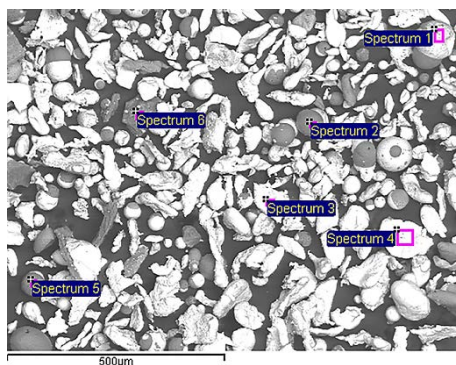


Рис. 3. Зовнішній вигляд продуктів сумісного розпорошення дротів Cu і Al.

Fig. 3. SEM photograph of products of simultaneous spraying of Cu and Al wires.

шенням дротів Cu і Al, також показав, що у процесі розпорошення за всіх технологічних режимів відбувається взаємодія частинок розтопів міді та алюмінію між собою. На рисунку 4 видно, що у продуктах розпорошення мідного й алюмінієвого дроту зустрічаються окремі частинки алюмінію, міді та сполуки мідь–алюміній. Частинки переважно мають сферичну та краплевидну форму.

Рентгенофазовий аналіз показав, що продукти розпорошення дротів Cu і Al складаються з частинок міді, алюмінію та оксиду міді Cu_2O (рис. 5).

Таким чином, виявлено, що у процесі розпорошення дротів Cu і Al відбувається міжчастинкова взаємодія розтопів з утворенням псевдостопних частинок мідь–алюміній. Розвиток процесу взаємодії частинок розтопів у разі розпорошування може протікати на по-

ТАБЛИЦЯ 3. Хімічний склад частинок продуктів розпорошення дротів Cu і Al.

TABLE 3. The chemical composition of the particles of spraying products of Cu and Al wires.

Хімічний склад, % мас.				
Точка на поверхні	Al	Cu	O	Всього
Spectrum 1	20,39	60,82	18,79	100
Spectrum 2	52,85	2,27	44,88	100
Spectrum 3	6,41	87,24	6,35	100
Spectrum 4	14,29	76,89	8,82	100
Spectrum 5	48,06	2,55	49,40	100
Spectrum 6	37,37	12,68	49,94	100

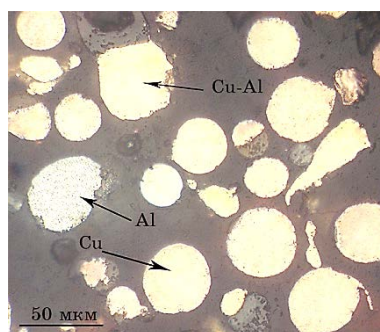


Рис. 4. Мікроструктура продуктів розпорошення дротів Cu і Al.

Fig. 4. Microstructure of Cu and Al wires spraying products.

чатковій стадії стоплення та відриву крапель з торців мідного й алюмінієвого дроту та у разі зіткнення частинок під час руху до основи за рахунок різниці ($\sim 2,5$ рази) швидкостей польоту частинок міді та алюмінію, зумовленої різницею густини цих матеріалів.

Аналіз сплетів, одержаних у разі розпорошення дротів Cu і Al, показав (рис. 6), що за всіх режимів напорошення частинки мають форму диска, що говорить про те, що в момент зіткнення з основою вони перебували в повністю розтопленому стані, тобто, що вони не тверднуть під час польоту на дистанції напорошення (60–200 мм) з огляду на короткотривалість польоту (0,05–0,19 мс). Сплети після зіткнення з основою складаються з ділянок міді та алюмінію (табл. 4).

Одержані в даному діапазоні режимів електродугового напоро-

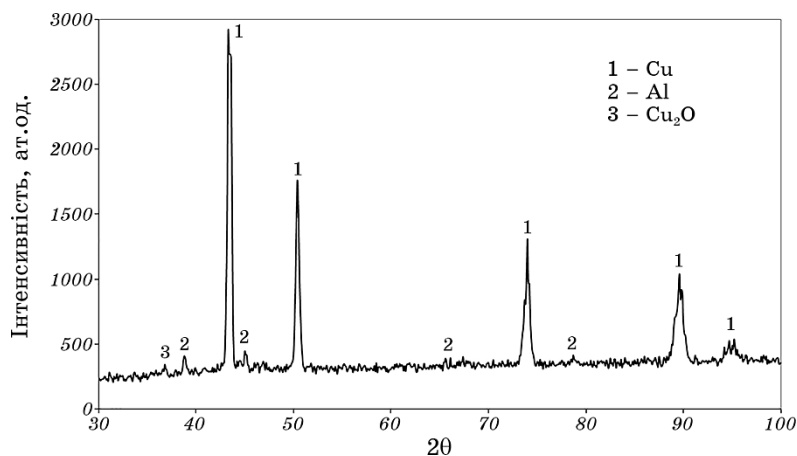


Рис. 5. Рентгенограма продуктів розпорошення дротів Cu і Al.

Fig. 5. X-ray diffraction of Cu and Al wires spraying products.

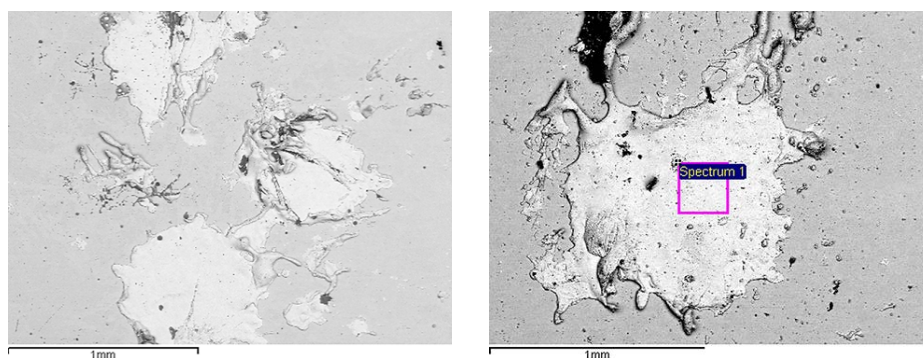


Рис. 6. Зображення сплетів, одержаних у разі розпорошення дротів Cu і Al.

Fig. 6. SEM photographs of splats obtained by spraying of Cu and Al wires.

шення псевдостопні покриття характеризуються гетерогенністю та вираженою ламелярністю структури (рис. 7).

За даними РСФА (рис. 8) покриття Cu–Al складаються з вихідних компонентів міді та алюмінію та оксиду міді Cu_2O . У покриттях присутні також інтерметалідні фази Cu_9Al_4 і CuAl_2 , яких не було виявлено в продукті розпорошення. Це говорить про те, що взаємодія компонентів міді та алюмінію з утворенням нових фаз відбувається у процесі формування шару покриття на основі. Виходячи з одержаних даних, можна зробити висновок, що процесом утворення інтерметалідних фаз у покриттях мідь–алюміній можна управляти за допомогою зміни швидкості охолодження частинок на основі, наприклад, нагрівання або охолодження основи або швидкості переміщення металізатора відносно основи.

Вміст оксидів у покриттях, одержаних на обраних режимах напорошення, становить 10–17% об., пористість покриттів — 4–8% об. (табл. 2).

Рівняння регресії, що виражають залежність ступеня окиснення та пористості покриттів від режиму напорошення мають наступний вигляд:

ТАБЛИЦЯ 4. Хімічний склад сплетів, одержаних у разі розпорошення дротів Cu і Al.

TABLE 4. The chemical composition of splats obtained by spraying of Cu and Al wires.

Хімічний склад, % мас.					Cu/Al, % об.
Точка на поверхні	Al	Cu	O	Всього	
Spectrum 1	4,5	93,2	2,3	100	86/14

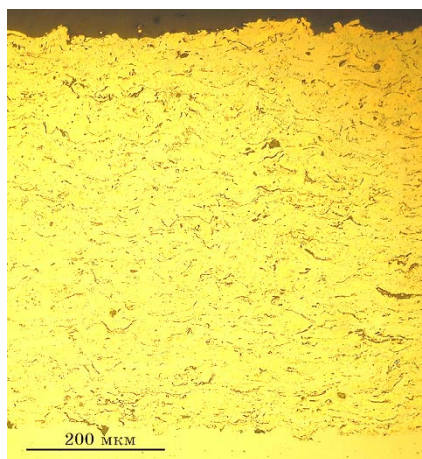


Рис. 7. Мікроструктура псевдостопного покриття Cu-Al.

Fig. 7. Microstructure of Cu-Al pseudoalloy coating.

$$\text{MeO} (\%) = 5,3 + 0,006W + 0,019U + 0,111V + 0,029H,$$

$$\Pi (\%) = 15,95 + 0,003W - 0,01U - 0,097V + 0,005H.$$

На рисунку 9 показано ступінь впливу факторів напорошення на вміст оксидів і пористість псевдостопних покриттів Cu-Al.

Як випливає з рівняння регресії на вміст оксидів в покриттях го-

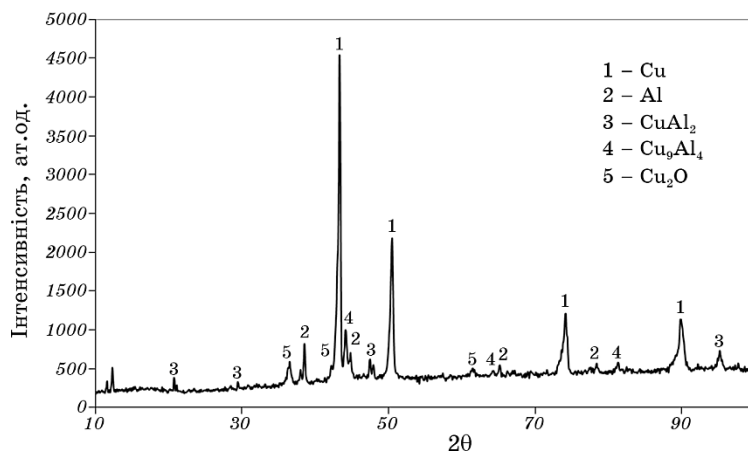


Рис. 8. Рентгенограма псевдостопного покриття Cu-Al.

Fig. 8. X-ray diffraction of Cu-Al pseudoalloy coating.

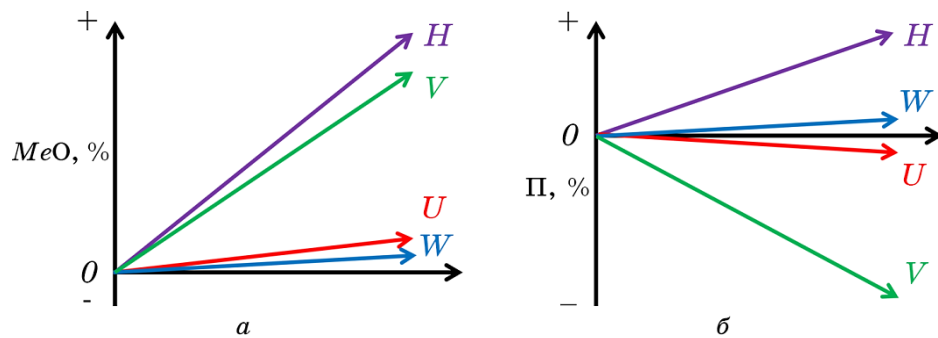


Рис. 9. Вплив параметрів процесу електродугового напорошення на вміст оксидів (а) і пористість (б) покриттів Cu-Al.

Fig. 9. Influence of parameters of electric arc spraying process on the content of oxides (a) and porosity (б) of Cu-Al coatings.

ловним чином впливають такі параметри процесу напорошення, як витрата стисненого повітря та дистанція напорошення.

Так, максимальний вміст оксидів виявлено в покриттях, напорошених за режимів з максимальною витратою стисненого повітря та максимальною дистанцією напорошення (досліди №№ 1, 7). Це пов'язано з тим, що підвищення витрати стисненого повітря веде до зменшення діаметра частинок, що розпорошуються у разі диспергування дотів, що призводить до їхнього інтенсивного окиснення за рахунок збільшення площі питомої поверхні металу.

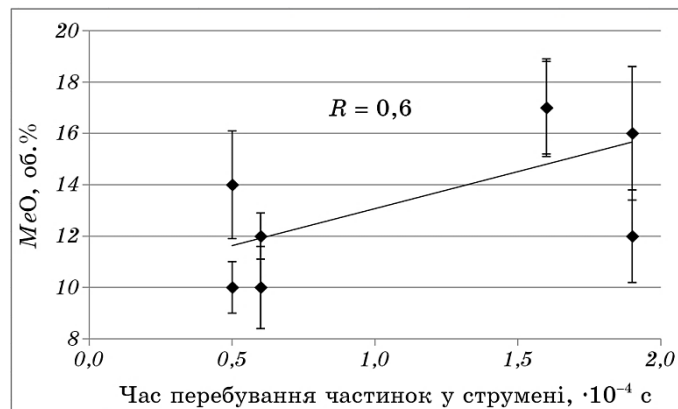


Рис. 10. Залежність ступеня окислення покриттів від показника часу перебування частинок в струмені.

Fig. 10. Dependence of oxidation degree of coatings on the time of particles existence in the jet.

Збільшення дистанції напорошення веде своєю чергою до збільшення часу перебування частинок у струмені й розвитку процесу взаємодії частинок з киснем (рис. 10).

На величину пористості головним чином впливає витрата стисненого повітря, збільшення якої веде до підвищення швидкості польоту частинок, зниження розміру крапель, що розпорошуються, і, отже, до формування більш щільного покриття.

Збільшення дистанції напорошення веде до підвищення пористості покриттів Cu–Al, що пов'язано зі збільшенням часу перебування частинок у струмені та зниженням їхньої температури. Чим нижче температура частинок у момент зіткнення з основою, тим вище в'язкість розтопу та поверхневий натяг матеріалів і, отже, ступінь деформації (розтікання) частинок у разі формування шару зменшується, що і призводить до підвищення пористості покриттів.

4. ВИСНОВКИ

1. На підставі проведених досліджень впливу параметрів електродугового напорошення на розмір частинок, що розпорошуються, встановлено, що головними шляхами управління розміром частинок, що напорошуються, у разі сумісного розпорошення дротів міді та алюмінію є зміна витрати стисненого повітря та тепловкладення у дросли і газовий струмінь, які визначають динамічний напір струменя та ступінь нагрівання частинок розтопів. Під час розпорошення у випадку тепловкладення у напорошувані матеріали 2,7 МДж/кг і витрати стисненого повітря 126 м³/год утворюються частинки мінімального розміру (44 мкм), сукупність тепловкладення в напорошувані матеріали (1–2,1 МДж/кг) і витрати стисненого повітря 108 м³/год веде до формування частинок максимального і близького до максимального розмірів (55–59 мкм).

2. Виявлено, що у процесі електродугового напорошення покриттів з дротів міді та алюмінію міжчастинкова взаємодія частинок їхніх розтопів відбувається під час їх руху в розпорошувальному струмені, у результаті якої відбувається їх коагуляція з утворенням частинок псевдостопної структури, водночас утворення твердих розчинів й інтерметалідів не відбувається.

3. Псевдостопні покриття, одержані у разі напорошення системи Cu–Al, під час характеризуються вираженою гетерогенністю структури, що складається з вихідних матеріалів і їхніх оксидів. У покриттях присутні також домішки інтерметалідних фаз Cu₉Al₄ і CuAl₂, що утворюються під час формування шару покриття на поверхні основ.

4. Вміст оксидів у покриттях і пористість шару залежать головним чином від витрати стисненого повітря та дистанції напорошення. Максимальний вміст оксидів (17% об.) виявлено у покриттях у разі

напорошення з витратою стисненого повітря $126 \text{ м}^3/\text{год}$ і дистанцією напорошення $0,2 \text{ м}$. За того ж поєднання цих параметрів формуються покриття з мінімальною пористістю (4% об.). Це пов'язано з підвищенням ступеня дисперсності матеріалу, що розпорошується, та тривалості перебування частинок у струмені.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part* (Boston: Springer US: 2014).
2. N. V. Vigilyanskaya, Yu. S. Borisov, and I. A. Demianov, *The Paton Welding J.*, **1**: 41 (2012).
3. М. А. Глебова, *Применение электродуговых покрытий из бронз и псевдосплавов для реновации и повышения ресурса узлов трения судовых машин и механизмов* (Автореф. дисс. ... канд. техн. наук) (Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет водных коммуникаций: 2008).
4. A. Limpichaipanit, A. Watcharapasorn, S. Wirojanupatump, and S. Jiansirisomboon, *J. Microscopy Society of Thailand*, **4**, No. 2: 123 (2011).
5. Е. Н. Матвейшин, *Проблеми трибології*, **4**: 54 (2009).
6. Є. М. Матвійшин, *Проблеми трибології*, **2**: 50 (2013).
7. A. P. Abkenar, *Wire-Arc Spraying System: Particle Production, Transport, and Deposition* (Thesis of Dissert. for PhD Tech. Sci.) (Toronto: University of Toronto: 2007).
8. Yu. Borisov, N. Vigilianska, I. Demianov, and O. Grishchenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **3**, No. 12 (93): 6 (2018).
9. T. Chmielewski, P. Siwek, M. Chmielewski, A. Piątkowska, A. Grabias, and D. Golański, *Metals*, **8**, No. 12: 1059. (2018).
10. Yu. S. Borisov, A. L. Borisova, N. V. Vihilyanska, I. A. Demianov, and O. M. Burlachenko, *The Paton Welding J.*, **3**: 17 (2021).
11. V. M. Gusev, A. G. Buklakov, A. S. Tyuftyaev, M. Kh. Gadzhiev, and A. V. Mordynskii, *Chemical and Petroleum Engineering*, **55**, Nos. 7–8: 675 (2019).
12. E. Altuncu, S. Iric, and F. Ustel, *Materials and Technology*, **46**, No. 2: 181 (2012).
13. Y. Ozbek, E. Altuncu, and F. Ustel, *METAL 2014: Proc. of 23rd Int. Conference on Metallurgy and Materials* (May 21–23, 2014) (Brno: 2014), p. 1023.
14. Y. Ozbek, E. Altuncu, and F. Ustel, *METAL 2014: Proc. of 23rd Int. Conference on Metallurgy and Materials* (May 21–23, 2014) (Brno: 2014), p. 958.
15. Yu. S. Borisov, N. V. Vigilyanskaya, I. A. Demianov, A. P. Grishchenko, and A. P. Murashov, *The Paton Welding J.*, **2**: 24 (2013).

REFERENCES

1. P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part* (Boston: Springer US: 2014).
2. N. V. Vigilyanskaya, Yu. S. Borisov, and I. A. Demianov, *The Paton Welding*

- J.*, **1**: 41 (2012).
3. M. A. Glebova, *Primenenie Elektrodugovykh Pokrytiy iz Bronz i Pseudosplavov dlya Renovatsii i Povysheniya Resursa Uzlov Treniya Sudovykh Mashin i Mekhanizmov* [Application of Electric Arc Coatings Made of Bronzes and Pseudoalloys for Renovation and Increasing the Service Life of Friction Units of Ship Machines and Mechanisms] (Thesis of Dissert. for. Cand. Techn. Sci.) (Saint Petersburg: Sankt-Peterburgskiy Gosudarstvennyy Universitet Vodnykh Kommunikatsiy: 2008) (in Russian).
4. A. Limpichaipanit, A. Watcharapasorn, S. Wirojanupatump, and S. Jiansirisomboon, *J. Microscopy Society of Thailand*, **4**, No. 2: 123 (2011).
5. E. N. Matveyshin, *Problemy Trybolohiyi*, **4**: 54 (2009) (in Russian).
6. Ye. M. Matviyishyn, *Problemy Trybolohiyi*, **2**: 50 (2013) (in Ukrainian).
7. A. P. Abkenar, *Wire-Arc Spraying System: Particle Production, Transport, and Deposition* (Thesis of Dissert. for PhD Tech. Sci.) (Toronto: University of Toronto: 2007).
8. Yu. Borisov, N. Vigilianska, I. Demianov, and O. Grishchenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **3**, No. 12 (93): 6 (2018).
9. T. Chmielewski, P. Siwek, M. Chmielewski, A. Piątkowska, A. Grabias, and D. Golański, *Metals*, **8**, No. 12: 1059. (2018).
10. Yu. S. Borisov, A. L. Borisova, N. V. Vihilyanska, I. A. Demyanov, and O. M. Burlachenko, *The Paton Welding J.*, **3**: 17 (2021).
11. V. M. Gusev, A. G. Buklakov, A. S. Tyuftyaev, M. Kh. Gadzhiev, and A. V. Mordynskii, *Chemical and Petroleum Engineering*, **55**, Nos. 7–8: 675 (2019).
12. E. Altuncu, S. Iric, and F. Ustel, *Materials and Technology*, **46**, No. 2: 181 (2012).
13. Y. Ozbek, E. Altuncu, and F. Ustel, *METAL 2014: Proc. of 23rd Int. Conference on Metallurgy and Materials* (May 21–23, 2014) (Brno: 2014), p. 1023.
14. Y. Ozbek, E. Altuncu, and F. Ustel, *METAL 2014: Proc. of 23rd Int. Conference on Metallurgy and Materials* (May 21–23, 2014) (Brno: 2014), p. 958.
15. Yu. S. Borisov, N. V. Vigilyanskaya, I. A. Demianov, A. P. Grishchenko, and A. P. Murashov, *The Paton Welding J.*, **2**: 24 (2013).

PACS numbers: 43.35.+d, 61.46.-w, 68.35.Ct, 68.35.Gy, 81.40.Lm, 81.65.-b

Combination of Laser Shock Peening with Cavitation, Shot and Ultrasonic Impact Hardening for Stainless Steels Surface Characteristics Improving

D. A. Lesyk^{*}, H. Soyama^{**}, B. N. Mordyuk^{*,***}, O. Stamann^{****},
and V. V. Dzhemelinskyi^{*}

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

^{**}*Tohoku University,
6-6-01 Aoba, Aramaki, Aoba-ku,
JP-980-8579 Sendai, Japan*

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

^{****}*Otto von Guericke University,
2 Universitätsplatz,
DE-39106 Magdeburg, Germany*

This paper’s aims are to compare the effects of advanced mechanical surface treatments on the surface characteristics of AISI 304 austenitic stainless steel. The laser shock peening (LSP), combined with the water jet cavitation peening (WjCP), water jet shot peening (WjSP), and multi-pin ultrasonic impact peening (UIP), is applied to improve the surface quality and increase the hardness, hardening depth, and the compressive residual stress values in the near-surface layers. The laser shock processing is implemented using a submerged laser peening system with a wavelength of 1064 nm. The outcomes of the LSP treatment combined with other peening techniques in different sequences (applied prior or post it) are studied. The experimental results show as compared to the combined LSP + WjCP and LSP + WjSP techniques, the

Corresponding author: Dmytro Anatoliyovych Lesyk
E-mail: lesyk_d@ukr.net

Citation: D. A. Lesyk, H. Soyama, B. N. Mordyuk, O. Stamann, and V. V. Dzhemelinskyi, Combination of Laser Shock Peening with Cavitation, Shot and Ultrasonic Impact Hardening for Stainless Steels Surface Characteristics Improving, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 1: 79–95 (2021). DOI: [10.15407/mfint.44.01.0079](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0079)

combined LSP + UIP technique results in a lower surface roughness ($Ra \sim 0.15 \mu\text{m}$) and higher surface macrohardness ($\sim 39.0 \text{ HRC}_5$) supported by nanoscale grain structure with grain size of 15–100 nm, which is observed by XRD and TEM analysis. The surface macrohardness is respectively increased by about 48%, 68%, and 80% after the combined WjCP + LSP, WjSP + LSP, and UIP + LSP techniques in comparison with the original sample (22.1 HRC_5). All combined peening techniques lead to an increase in the residual stresses values as compared to the single LSP process, providing the hardening depth of about 1 mm.

Key words: AISI 304 stainless steel, laser shock peening, water jet cavitation/shot peening, ultrasonic impact peening, roughness, hardness, nanostructure.

Метою даної роботи є порівняння впливу передових методів механічної поверхневої обробки на характеристики поверхні аустенітної неіржавкої сталі 08X18H10. Лазерне ударне зміцнення (LSP) у поєднанні з гідроструменевим зміцненням у воді (WjCP), дробоструменевим зміцненням у воді (WjSP) та ультразвуковим ударним зміцненням багатобойковим наконечником (UIP) застосовують для поліпшення якості поверхні і збільшення величин твердості, глибини зміцнення та залишкових напружень стискання у приповерхневих шарах. Лазерну ударну обробку здійснено за допомогою зануреної системи лазерного зміцнення з довжиною хвилі 1064 нм. Досліджували результати лазерного ударного зміцнення у поєднанні з іншими методами зміцнення у різних послідовностях (застосовували до або після нього). Експериментальні результати показали, що порівняно з комбінованими методами LSP + WjCP та LSP + WjSP, комбінований метод LSP + UIP призводить до меншої шорсткості поверхні ($Ra \sim 0,15 \mu\text{m}$) та вищої поверхневої макротвердості ($\sim 39,0 \text{ HRC}_5$), що підтверджує нанорозмірну зеренну структуру з розміром зерен 15–100 нм, яка спостерігалася за допомогою рентгеноструктурного аналізу та трансмісійної електронної мікроскопії. Поверхнева макротвердість збільшується приблизно на 48, 68 та 80%, відповідно, після комбінованих методів WjCP + LSP, WjSP + LSP та UIP + LSP порівняно з вихідним зразком ($22,1 \text{ HRC}_5$). Усі комбіновані методи зміцнення призводять до збільшення значень залишкових напружень порівняно з одиничним процесом LSP, забезпечуючи глибину зміцнення приблизно 1 мм.

Ключові слова: неіржавка сталь 08X18H10, лазерне ударне зміцнення, гідроструменеве/дробоструменеве зміцнення у воді, ультразвукове ударне зміцнення, шорсткість, твердість, наноструктура.

(Received October 22, 2021)

1. INTRODUCTION

Given the high technological requirements for industrial products, special attention is paid to their reliability and durability. As well-known that the metal surface of components is exposed to intense me-

chanical, thermal, chemical, and other influences. Thus, the main cause of premature failure of parts is the destruction and wear of the surface layer.

Currently, both traditional and advanced highly concentrated surface treatment methods are used to form the required material properties for the fatigue and corrosion/wear resistance of metal components. One of the most effective solutions is the application of the laser surface modification techniques in combination with advanced mechanical surface treatments to enhance the surface characteristics [1–3]. The combination of individual types of modification techniques allows obtaining a much greater effect in increasing the surface characteristics of metal parts to prolong their operation life.

There are several laser surface modification methods, such as a laser shock peening [4, 5], laser transformation hardening [6], laser surface melting/alloying [1, 2], and laser surface cladding [7]. It is also important to point out that the laser shock peening or laser transformation hardening techniques can improve the surface properties, retaining the same chemical composition of the material. Recently, the laser transformation hardening combined with the ultrasonic impact hardening is applied to reduce the surface roughness and increase the surface hardness, forming the compressive residual stresses in carbon [8] and tool [9] steels. The laser transformation hardening is effective for surface treatment of structural or tool steels with a high carbon content of more than 0.3% in which an ultrafine martensitic microstructure in the sub-surface layer is formed due to phase transformations.

However, to improve the surface characteristics in low carbon steels, the surface plastic deformation methods, such as a shot blasting (SB) [10], shot peening (SP) [11], water jet shot peening (WjSP) [12], cavitation peening (CP) [13], water jet cavitation peening (WjCP) [14], ultrasonic impact peening [15–17], ultrasonic burnishing (USB) [10, 18], and laser shock peening (LSP) [19–21] are usually applied. All of the above-mentioned mechanical surface treatments can be used for surface peening of the complex-shape or large-sized parts. In comparison with the unprocessed rough specimen, the surface roughness is slightly decreased after the LSP and WjCP processes, while the WjSP and multi-pin UIP processes lead to a significant reduction of the parameter Ra due to the plastic deformation both peaks and valley of initial micro-irregularities [22]. Conversely, the LSP and WjCP processes provided a greater hardening depth thanks to a higher strain rate as compared to the WjSP and UIP processes. The surface nanocrystallization process of stainless steels is reported elsewhere [23–26].

Additionally, a study of stainless steel by Turski *et al.* [20] established that as compared to the conventional SP process, the LSP, mono-pin UIP, and WjCP processes induced a greater depth of compressive residual stress.

However, it is of interest that the combined peening techniques provide a better improvement of the surface characteristics as compared to the single peening process [27–30]. Wang *et al.* [31] found favourable effects of the application of LSP followed by SP for surface enhancement of a martensitic stainless steel. Unal *et al.* [30] studied the effects of SB combined with SP on the surface roughness, hardness, and structure of the AISI 304 stainless steel. They have shown that the surface roughness is decreased after the SP process followed by the SB process. Soyama *et al.* [27] established that a combination of WjCP + CP/CP + WjCP, SP + WjCP/WjCP + SP, and CP + SP/SP + CP induced the resistance to fatigue crack growth owing to a greater and deeper compressive residual stress in comparison with a single peening of AISI 316L austenitic stainless steel. Zhang *et al.* [32] showed that the combined USB + SP + USB process increased the surface hardness value from $\sim 800 \text{ HV}_{0.2}$ to $\sim 1100 \text{ HV}_{0.2}$ and value of the surface compressive residual stress from about -350 MPa to -1000 MPa . Kumar *et al.* [29] recommended the SP followed by deep cold rolling (DCR) to increase the fatigue life.

Based on the chemical, thermal, and mechanical influence, the thermo-mechanical surface treatment [1, 2, 9, 33] or thermochemical treatment combined with the mechanical surface treatment [34–36] can also be applied to enhance the fatigue life and corrosion/wear resistance of the treated surface by generation of a hard layer. Shen *et al.* [34] revealed that a pre-shot peening allows a double increase in the thicker nitrided layer as compared to the unpeened surface by increasing the nitrogen diffusion rate of stainless steel. The effects of the SP, USB, and DCR techniques on the plasma-carburized surface are studied in works [37–39].

It should also be noted that among peening techniques, the LSP technique is one of the most effective techniques for selective surface treatment of fatigue-prone metals that produces a deep hardening depth and compressive residual stress in the near-surface layers [40]. The surface of a metal part is impacted by a pulsed laser beam to generate high-energy plasma, which produces a pressure wave. The LSP technique leads to significantly deeper compressive residual stresses than conventional peening techniques, providing a superior surface enhancement for the resistance of materials to fatigue and stress corrosion cracking [41]. Nevertheless, despite successful LSP examples for surface treatment of metal parts (turbine blades and compressors, car engine parts, aircraft wings, parts of rockets and satellites, gears and shafts of propeller gears, *etc.*), this method suffers from a poor surface quality and inhomogeneous properties of the hardened layer.

Thus, to improve both the surface quality and material properties in the low carbon steels or stainless steels treated by the LSP technique, post-processing is required. As a consequence, the development of new

combined pre- or post-processing techniques for expanding opportunities of LSP technique for advanced manufacturing is very relevant.

The paper compares the effects of the WjCP, WjSP, and multi-pin ultrasonic impact peening (UIP) processes on the surface roughness, hardness, and residual stresses of the austenitic stainless steel AISI 304 treated by LSP. The study of the combined WjCP + LSP, WjSP + LSP, and UIP + LSP techniques is also addressed.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The plane samples with a dimension of $48 \times 48 \times 3 \text{ mm}^3$ of AISI 304 austenitic stainless steel in as-received condition are applied. The unpolished samples are rough ($Ra = 3.063 \mu\text{m}$). The chemical composition of studied steel is $\sim 18\%$ Cr, $\sim 9\%$ Ni, $\sim 0.8\%$ Si, $\sim 0.5\%$ Ti, 0.3% Cu, 0.2% Mn, 0.08% C, and balance Fe. The cross-section microhardness near the surface is $230 \text{ HV}_{0.1}$, while the surface hardness is 22.1 HRC_5 . The samples are processed by a laser peening, cavitation peening, shot

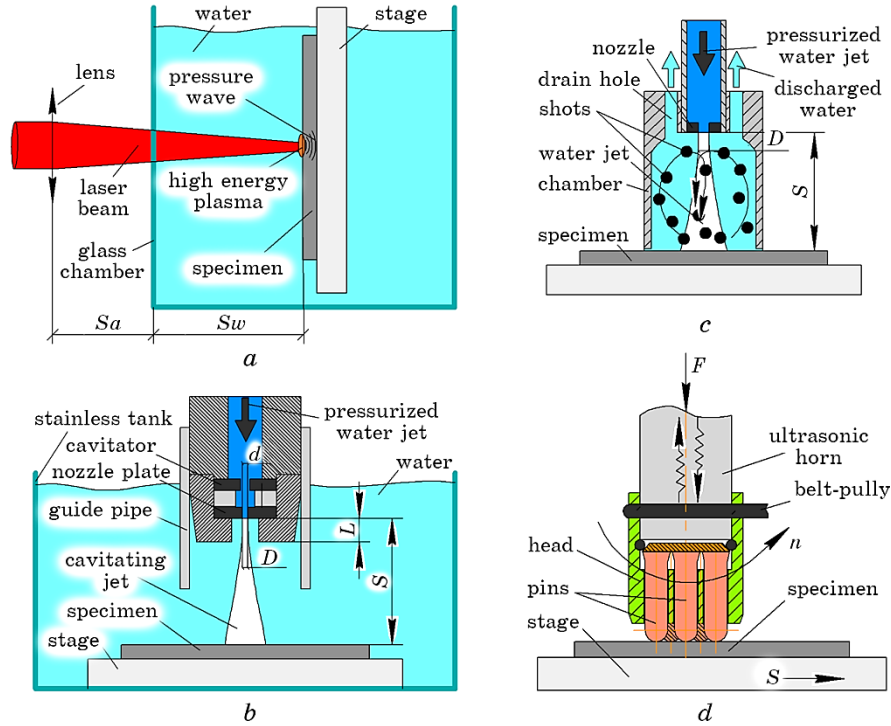


Fig. 1. Schematic representation of the experimental setups applied for the laser shock peening (a), water jet cavitation peening (b), water jet shot peening (c), and multi-pin ultrasonic impact peening (d).

peening, and ultrasonic peening with the optimized parameters [22].

The laser shock peening (LSP) process is implemented using a Nd:YAG laser with the wavelength of $1.06\text{ }\mu\text{m}$ [42]. Figure 1, *a* reveals the setup for the submerged LSP technique. The sample is placed on a stage that moved horizontally and vertically by stepping motors in a water-filled glass chamber. The laser beam is focused on the treated sample using a plano-convex lens, providing the laser spot size of 0.8 mm on the treated surface. The LSP experiments are made at a pulse energy of 0.35 J and a pulse width of 6 ns . During the LSP process, the laser beam is overlapped by 50% . The pulse number density is 8 pulses/mm^2 .

The cavitation peening (WjCP) process using a submerged water jet is realized into a water-filled stainless-steel tank (Fig. 1, *b*). The pressurized water jet by a plunger pump is perpendicularly injected into the treated surface. A detailed description of the WjCP system can be found elsewhere [22, 42, 43]. The WjCP technique is carried out by a jet injection pressure of 30 MPa and a jet ambient pressure of 0.1 MPa . The nozzle throat diameter D is 2 mm , the diameter of the cavitator d is 3 mm , and the stand-off distance S between the nozzle and the surface sample is 222 mm . The treatment time is 8 s/mm providing a peened patch size of $45\times 45\text{ mm}^2$.

The shot peening (WjSP) process is performed applying recirculating shots accelerated by a pressurized water jet which come through three 0.8 mm diameter holes [42]. A peening head for WjSP technique is given in Fig. 1, *c*. The WjSP tests are conducted in the chamber with an inner diameter of 54 mm at a water-jet an injection pressure of 12 MPa using 500 stainless steel shots/balls in a diameter of 3.2 mm . The stand-off distance S from the nozzle to the sample surface is 50 mm (Fig. 1, *c*). During the WjSP process, the samples are uniformly peened by moving the chamber at constant speed [44]. The WjSP duration is 0.88 s/mm while a peened area is $45\times 45\text{ mm}^2$.

UIP process is performed by a numerical control milling machine, a 0.3 kW ultrasonic generator, and a multi-pin ultrasonic impact tool. An ultrasonic vibration system is attached to a conventional machine-tool (Dyna Myte 2800) with numerical control and passed to the specimen surface at a static load of 50 N . A seven-pin impact head is mounted at a step-like waveguide horn tip. Fig. 1, *d* illustrates a schematic diagram of the multi-pin impact head. The multi-pin UIP system is described in detail [3, 22, 23]. The UIP experiments are carried out at a vibration frequency f_{UIP} of 21.6 kHz and amplitude AUIP of ultrasonic horn tip of $15\text{ }\mu\text{m}$. During the UIP process, the multi-pin impact head is forcedly rotated by a motor at a rotation speed of 76 rpm . The UIP process lasted for 60 s .

The surface texture of the samples in an area of $4.5\times 5\text{ mm}^2$ is measured using a $3D$ optical surface system (Leica DCM 3D). The surface

roughness parameters of all samples are estimated using a filter cut-off of 0.8 mm in each measurement. The profile arithmetic mean parameter Ra is defined six times at different places and the roughness of each state is averaged.

The surface macrohardness is measured using a universal digital hardness tester (Computest SC) at a load on indenter of 49 N. In each case, six measurements are conducted in different locations of the peened zones and average value summarized. The microhardness depth measurements in the near-surface layer are performed at the loads of 0.1 kg ($HV_{0.1}$) and 0.025 kg ($HV_{0.025}$) using a PMT-3 microhardness tester.

Microstructure of the surface layers is analysed by transmission electron microscopy (a JEM 100 CX-II microscope) and X-ray diffraction (XRD) structural-phase analysis using a Rigaku Ultima IV diffractometer (CuK_{α}) in ‘ $\theta-2\theta$ ’ geometry with a 2θ ($20-120^\circ$) scanning speed of $2^\circ/\text{min}$. The residual stress measurements are performed using $\sin 2\psi$ based method [44]. The diffraction angle from the $\gamma\text{-Fe}$ (220) plane without strain is 128 degrees. To calculate the stress tensor, the diffraction ring from the sample is detected at several angles (φ and ψ).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Surface Morphology

The surface morphology of the samples recorded with the laser profilometer is illustrated in Fig. 2 while surface roughness parameter Ra

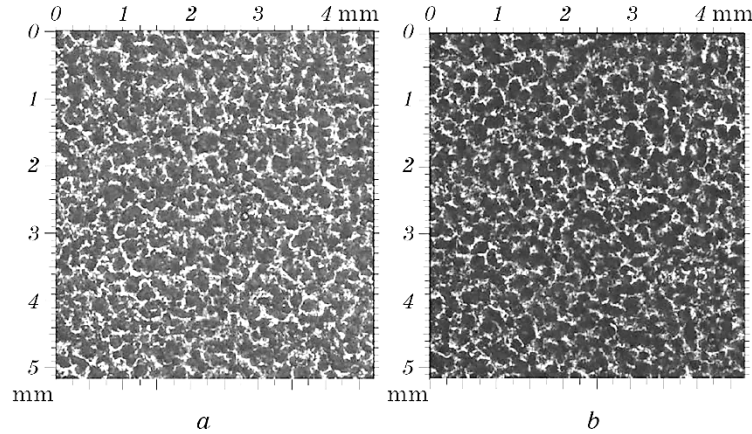
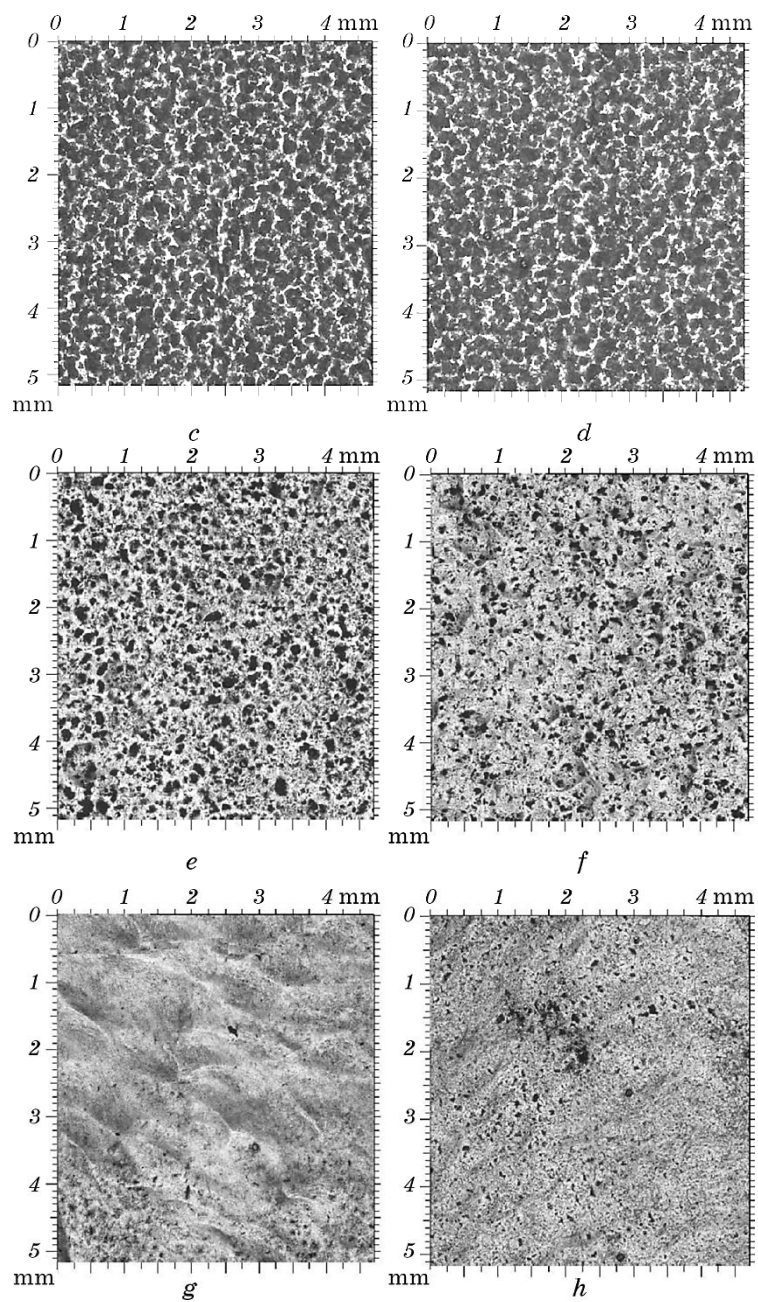


Fig. 2. Comparison of 2D surface morphology of the unpeened sample (a) and after LSP (b), combined LSP + WjCP (c), WjCP + LSP (d), LSP + WjSP (e), WjSP + LSP (f), LSP + UIP (g), and UIP + LSP (h) peened AISI 304 samples.



Continuation of Fig. 2.

is presented in Fig. 3.

It is of interest that in comparison with the unpeened sample (Fig. 2,

a), the surface texture in the LSP-peened and combined LSP + WjCP and WjCP + LSP-peened samples are slightly changed due to rather rough initial surface (surface maximum height parameter $Sz \sim 39 \mu\text{m}$). The same results are observed in work [21]. Nevertheless, it is well-known that the LSP technique leads to an increase in the roughness and waviness parameters due to the surface severe plastic deformation by highly concentrated laser shots [19]. The effects of LSP and WjCP techniques on the surface texture of studied steel are presented in our recent work [22].

The parameter Ra is slightly decreased by the combined LSP + WjCP and WjCP + LSP techniques in comparison with the single LSP and WjCP-peened sample (Fig. 3). Compared to the initial state, the combination of LSP and WjSP processes allows almost double increasing the surface roughness, forming a new wavy surface texture/microrelief (Fig. 2). At the same time, the surface maximum profile height of the combined WjSP + LSP-processed samples ($Sz \sim 28 \mu\text{m}$) is lower than that of the combined LSP + WjSP-processed samples ($Sz \sim 43 \mu\text{m}$).

The surface roughness is remarkably decreased after the application of UIP both pre-LSP ($Ra \sim 0.35 \mu\text{m}$) and post-LSP ($Ra \sim 0.15 \mu\text{m}$) (Fig. 3). This is because of the rotated multi-pin head which provides the sliding impact of seven pins by the sample surface. This result also correlates well with the literature data [3, 8]. Moreover, as compared to the combined LSP + WjCP and LSP + WjSP techniques, the combined LSP + UIP technique forms a regular microrelief with lower roughness parameters due to the application of the multi-pin ultrason-

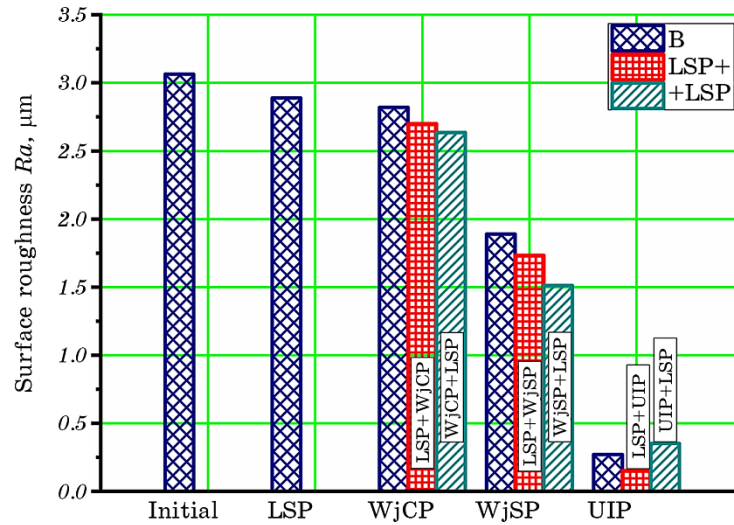


Fig. 3. Comparison of surface roughness Ra magnitudes of the unpeened sample and after LSP, WjCP, WjSP, UIP, and combined peened AISI 304 samples.

ic tool which moved by a Computer Numerical Control (CNC) program and rotated forcedly by a motor. It should also be noted that the LSP process increased the surface roughness in the UIP-processed sample. As compared to the initial state, the parameter Ra is respectively reduced by approximately 13%, 80%, and more than triple after combined LSP + WjCP, LSP + WjSP, and LSP + UIP methods. In contrast to the combined UIP + LSP technique, the parameter Ra is decreased after the combined WjCP + LSP and WjCP + LSP techniques as well.

3.2. Surface Hardness

The experiments show that the surface macrohardness (HRC_5) increases relative to the single peened samples irrespective of the combined peening type (Fig. 4).

The highest surface hardness is observed after the combined LSP + UIP/UIP + LSP and LSP + WjSP/WjSP + LSP techniques ($\sim 38 HRC_5$), and the lower surface hardness is conversely observed after the combined LSP + WjCP/WjCP + LSP methods ($\sim 32 HV_{0.1}$). The figures point to the surface severe plastic strain with post-LSP leads to a higher surface hardness improvement except for the WjSP + LSP process. In comparison with the unpeened sample ($22.1 HRC_5$) the surface hardness is increased by about 48, 68, and 80% after the combined WjCP + LSP, WjSP + LSP, and UIP + LSP techniques, respectively.

A near-surface microhardness depth profiles are presented in Fig. 5.

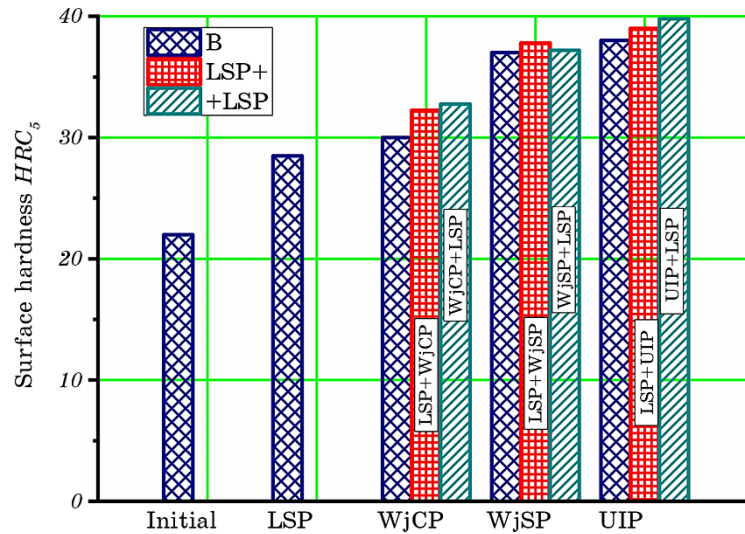


Fig. 4. Comparison of surface hardness HRC_5 magnitudes of the unpeened sample and after LSP, WjCP, WjSP, UIP, and combined peened AISI 304 samples.

The subsurface microhardness of the unpeened sample ($\sim 230 \text{ HV}_{0.1}$) is enlarged after the application of all combined hardening methods, producing the hardened layers of $\sim 1 \text{ mm}$ thick. This is because the combined peening techniques induced a higher plastic strain in the near-surface increasing grain refinement and dislocation density [15, 25, 29, 30]. The highest values of the surface microhardness are observed after the combined LSP + WjSP ($\sim 410 \text{ HV}_{0.025}$), LSP + UIP ($\sim 450 \text{ HV}_{0.025}$) (Fig. 5, *a*) and UIP/WjSP + LSP ($\sim 460 \text{ HV}_{0.025}$) methods (Fig. 5, *b*) with one exception of combined LSP + WjCP method that shows slightly higher surface microhardness ($\sim 450 \text{ HV}_{0.025}$) in the surface layer (Fig. 5, *a*).

3.3. Microstructure and Residual Stress

X-ray diffraction analysis of the modified surface layers demonstrates that in comparison with the initial specimen all peaks related to austenite f.c.c. phase became shifted to lower diffraction angles indicating the formation of residual compressive stresses. Figure 6 compares residual stresses in the near-surface layers measured by $\sin^2\psi$ based method. Unlike the LSP followed by the WjCP, WjSP or UIP processes, the prior plastic deformation with post-LSP leads to higher values of

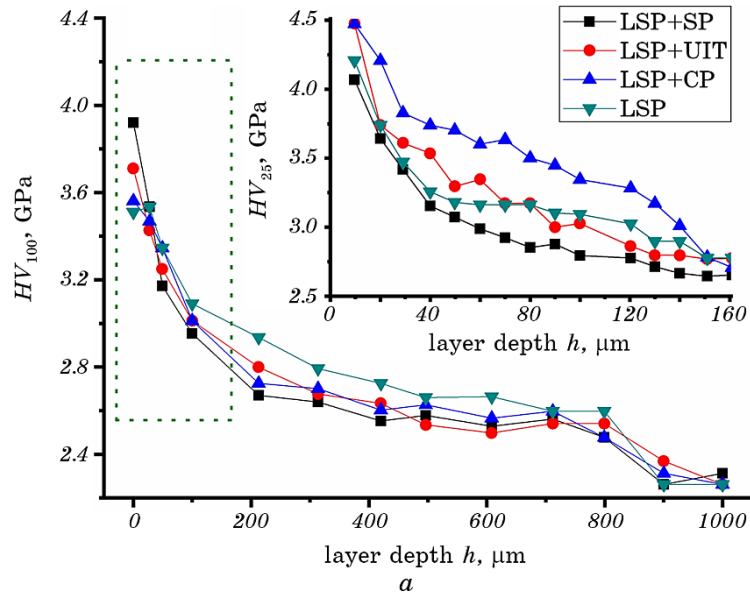
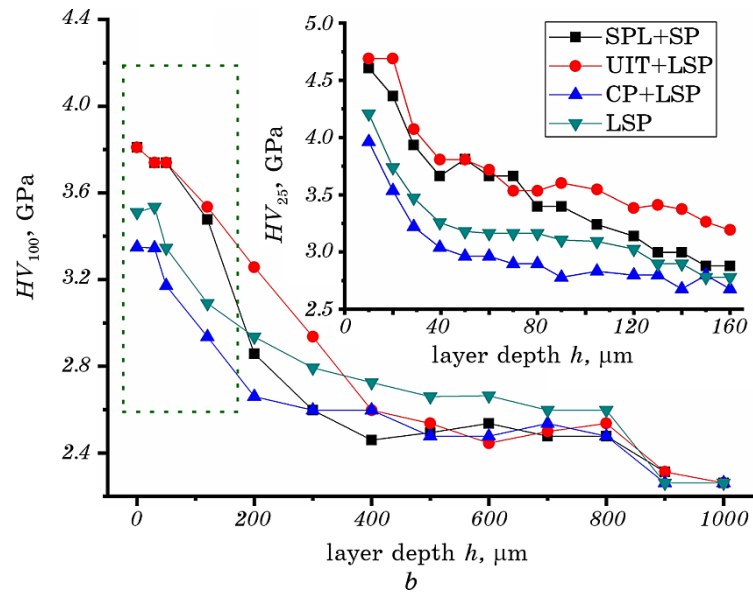


Fig. 5. Microhardness depth profiles $HV_{0.025}$ and $HV_{0.1}$ of LSP and combined LSP + WjCP/WjSP/UIP (*a*) and WjCP/WjSP/UIP + LSP (*b*) peened AISI 304 samples.



Continuation of Fig. 5.

surface residual stress.

The LSP process combined with the WjCP process increased surface residual stress is $-(500-540)$ MPa as compared to both single LSP (-470 MPa) and WjCP (-377 MPa) techniques, however, the values of

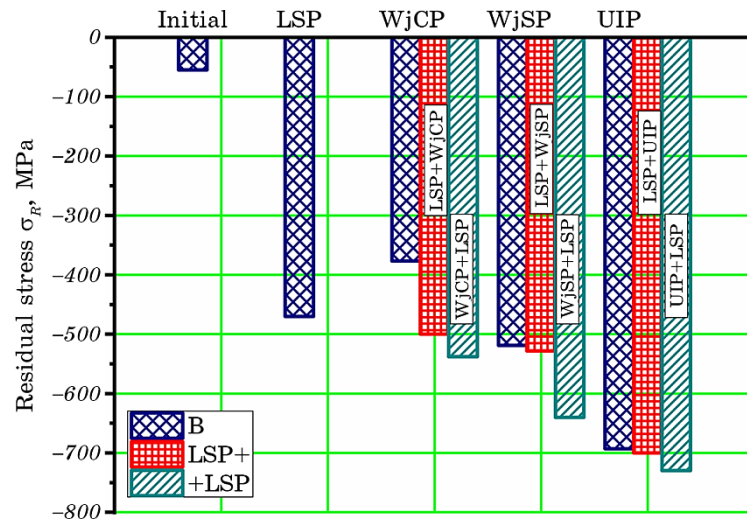


Fig. 6. Comparison of residual stress magnitudes in the unpeened sample and after LSP, WjCP, WjSP, UIP, and combined peened AISI 304 samples.

the residual stress in comparison with the combined LSP + WjSP/UIP and WjSP/UIP + LSP techniques are lower.

The maximum residual stress values are about -640 MPa after the combined WjSP + LSP method, while the combined UIP + LSP method leads to greater residual stress values is -730 MPa.

The change in the residual stress values correlates well with the surface macrohardness data (Fig. 4). The comparison between the effects of cavitation peening in air/water and WjSP processes on the residual stress profile in the subsurface layer of AISI 316 austenitic stainless is studied in works [27, 44]. Results showed that in comparison with a single peening process, the values of the compressive residual stresses are greater and deeper in the samples peened by the combined peening techniques.

Additionally, XRD analyses show that all mechanical treatments used resulted in the appearance of additional peaks related to the martensitic b.c.t. phase. Figure 7 demonstrates fragments of X-ray spectra for the untreated AISI 304 sample containing XRD peaks of only f.c.c. austenite and for the samples modified by LSP and its combination with UIP treatment. The LSP and LSP + UIP combined processes demonstrated the highest magnitudes of the surface macrohardness HRC_5 (Fig. 4) and compressive residual stresses (Fig. 6). It is seen that both austenite and martensite related peaks on the XRD patterns of the modified surfaces are significantly broadened indicating the

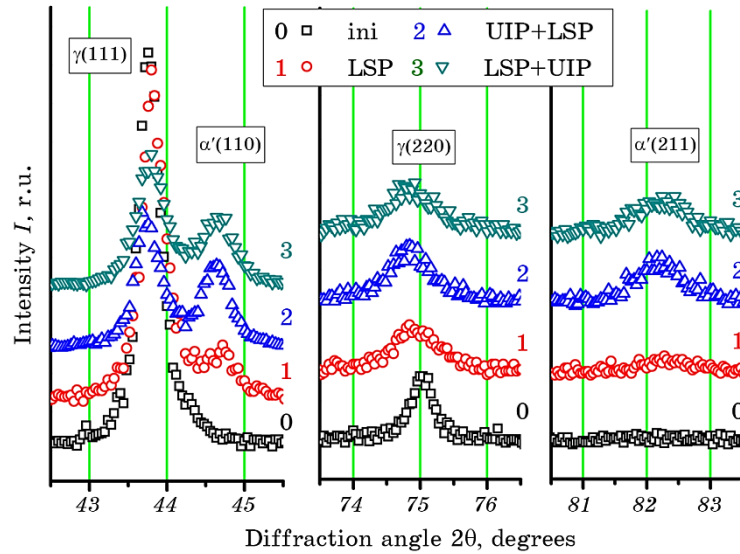


Fig. 7. Fragments of X-ray spectra for the untreated sample and after LSP, and combined UIP + LSP and LSP + UIP peened AISI 304 samples.

grains/crystallites' refinement and/or increased lattice microstrains formed. However, considering the intensity of martensitic peaks, the LSP treatment results in a much lesser volume fraction of α' phase.

A significant decrease in the crystallites size is confirmed by direct observations of the microstructure of near-surface layers of the modified samples by TEM analysis (Fig. 8). For the sake of comparison, microstructures of the LSP treated (Fig. 8, *a*, *b*) and LSP + UIP treated (Fig. 8, *c*, *d*) are presented. The microstructure of the LSP treated surface layer of AISI 304 steel mainly contains dislocation cells with highly tangled boundaries and cell sizes of 150–500 nm. Considering significant azimuthal dispersion of diffraction spots some of the cells are highly misoriented. This well correlated to the data reported to the LSP treated austenitic steel AISI 321 [15]. This microstructure undergoes further refinement during additional UIP treatment. High-density dislocations formation and movement lead to the increase in the volume fraction of the high-angle boundaries transforming dislocation cells into highly misoriented grains. As a result, a nanoscale grain structure with grain size of the 15–100 nm is formed after LSP + UIP treatment (Fig. 8, *c*, *d*). A characteristic ring-like SAED pattern is registered for this nanoscale structure. Similar nanostructurization is reported for UIP treated austenitic steel AISI 321 [15, 45]. Such nanograined structure is believed to be the main reason for the highest observed magnitude of macrohardness HRC_5 (Fig. 4).

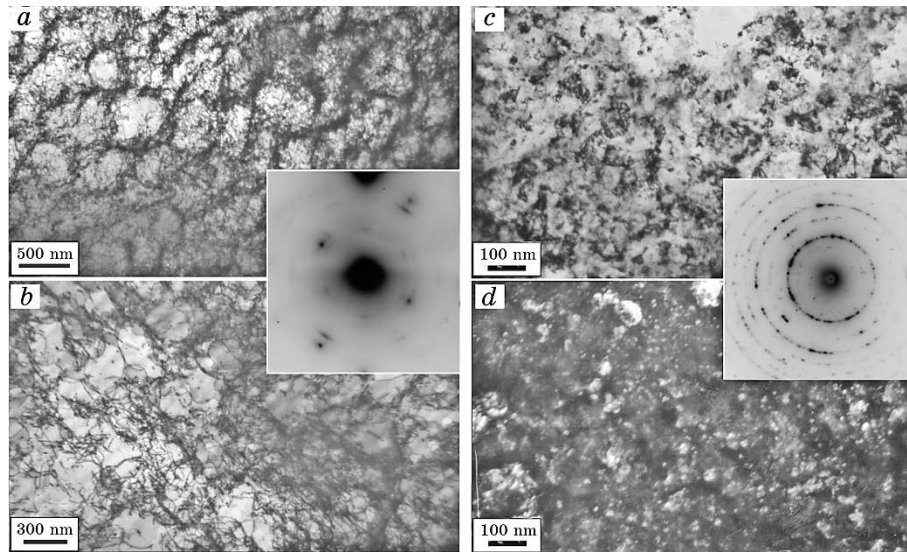


Fig. 8. Bright-field (*a–c*) and dark-field (*d*) TEM images of microstructure of AISI 304 samples after LSP (*a*, *b*) and LSP + UIP (*c*, *d*) accompanied with SAED patterns.

4. CONCLUSION

In this paper, AISI 304 stainless steel are peened by LSP and combined peening techniques by a prequential or subsequent LSP treatment (LSP + WjCP/WjCP + LSP, LSP + WjSP/WjSP + LSP, LSP + UIP/UIP + LSP). The comparison of the surface texture, roughness, hardness, hardening depth, and stress state of AISI 304 stainless steel are estimated. The obtained results allow drawing the following conclusions:

1. The LSP combined with the UIP technique remarkably decreased the mean roughness (parameter Ra) of peened surfaces ($Ra \sim 0.2 \mu\text{m}$). Unlike the combined LSP + WjCP and WjCP + LSP techniques, the LSP combined with the WjSP and UIP techniques produce a new surface relief.
2. The surface plastic deformation with post-LSP leads to a higher surface hardness and residual stress improvement as compared to pre-LSP. In particular, the maximum surface hardness is approx. 39 HRC₅ after the combined UIP + LSP/UIP + LSP techniques while the LSP combined with the WjSP (~ 37 HRC₅) and WjCP (~ 32 HRC₅) techniques leads to lower surface hardness. All combined surface peening techniques induced the hardening depth of approx. 1 mm.
3. The maximum surface residual stress is approximation -540 MPa and -640 MPa after the combined WjCP + LSP and WjSP + LSP techniques, respectively, while the combined UIP + LSP technique leads to a higher residual stress (-730 MPa).
4. Mechanical surface treatments result in significant grains/subgrains refinement. Ultrafine dislocation cell structure with cell size of 150–500 nm and highly misoriented nanoscale grain structure with grain size of 15–100 nm are respectively observed in the top near-surface layers of the LSP and LSP + UIP treated samples.
5. The combined LSP + UIP technique can be applied to improve both surface quality and physical and mechanical properties while combined WjCP/WjSP + LSP techniques can be recommended when a higher surface roughness parameters are required.
6. To treat the complexly-shaped or small-sized metal components the application of the LSP and multi-pin UIP methods should be applied for surface peening of the large-sized metal components.

This study is partially supported by JSPS KAKENHI Grant Number 17H03138 and the German Academic Exchange Service (DAAD) Research Grant.

The authors gratefully acknowledge Dr. S. Martinez (Aeronautics Advanced Manufacturing Centre of the University of the Basque Country, Bilbao, Spain) for the support provided with the surface morphology analysis.

REFERENCES

1. Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, and M. Fukusumi, *Mater. Sci. Eng. A*, **505**: 157 (2009).
2. J. Radziejewska, *Mater. Des.*, **32**: 5073 (2011).
3. D. A. Lesyk, S. Martinez, V. V. Dzhemelinskyi, A. Lamikiz, B. N. Mordyuk, and G. I. Prokopenko, *Surf. Coat. Technol.*, **278**: 108 (2015).
4. R. Sundar, P. Ganesh, R. K. Gupta, G. Ragvendra, B. K. Pant, V. Kain, K. Ranganathan, R. Kaul, and K. S. Bindra, *Lasers Manuf. Mater. Process.*, **6**: 424 (2019).
5. L. Petan, J. Grum, J. A. Porro, J. L. Ocana, and R. Sturm, *Metals*, **9**: 1271 (2019).
6. S. Martinez, A. Lamikiz, E. Ukar, I. Tabernero, and I. Arrizubieta, *Appl. Therm. Eng.*, **98**: 49 (2016).
7. M. A. Montealegre, G. Castro, P. Rey, J. L. Arias, P. Vazquez, and M. Gonzalez, *Contemp. Mater.*, **19**: 19 (2010).
8. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskyi, A. Lamikiz, and G. I. Prokopenko, *Opt. Laser Technol.*, **111**: 424 (2019).
9. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskyi, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, and K. E. Grinkevych, *Surf. Coat. Technol.*, **328**: 344 (2017).
10. Y. He, K. Li, I. S. Cho, C. S. Lee, I. G. Park, J.-i. Song, C.-W. Yang, J.-H. Lee, and K. Shin, *Appl. Microsc.*, **45**: 155 (2015).
11. M. Chaib, M. Belhamiani, A. Megueni, A. Ziadi, and F. J. Belzunce, *Int. J. Mater. Process. Technol.*, **53**: 298 (2016).
12. X. Wei, D. Zhu, X. Ling, L. Yu, and M. Dai, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 4198 (2018).
13. A. Azhari, C. Schindler, E. Kerscher, and P. Grad, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **63**: 1035 (2012).
14. H. Soyama, *Int. J. Peen. Sci. Technol.*, **1**: 3 (2017).
15. B. N. Mordyuk, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, V. V. Silberschmidt, M. I. Danylenko, and A. V. Kotko, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4875 (2008).
16. L. Li, M. Kim, S. Lee, M. Bae, and D. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **307**: 517 (2016).
17. X. Yang, X. Wang, X. Ling, and D. Wang, *Results. Phys.*, **7**: 1412 (2017).
18. M. Yasuoka, P. Wang, K. Zhang, Z. Qiu, K. Kusaka, Y. S. Pyoun, and R. Murakami, *Surf. Coat. Technol.*, **218**: 93 (2013).
19. A. Gill, A. Telang, S. R. Mannava, D. Qian, Y. S. Pyoun, H. Soyama, and V. K. Vasudevan, *Mater. Sci. Eng. A*, **576**: 346 (2013).
20. M. Turski, S. Clitheroe, A. D. Evans, C. Rodopoulos, D. J. Hughes, and P. J. Withers, *Appl. Phys. A*, **99**: 549 (2010).
21. J. Epp and H. W. Zoch, *J. Heat Treat. Mater.*, **71**: 109 (2016).
22. D. A. Lesyk, H. Soyama, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskyi, S. Martinez, N. I. Khripta, and A. Lamikiz, *J. Mater. Eng. Perform.*, **28**: 5307 (2019).
23. D. A. Lesyk, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskyi, G. I. Prokopenko, and O. O. Danyleiko, *Sci. Rev.*, **2**: 3 (2018).
24. P. Tadge, P. K. Gupta, and C. Sasikumar, *Mater. Today: Proc.*, **2**: 3245 (2015).
25. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7:

- 905 (2017) (in Ukrainian).
26. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
 27. O. Takakuwa, K. Yamamiya, and H. Soyama, *J. Solid Mechanics Mater. Eng.*, **7**: 357 (2013).
 28. Q. Feng, J. She, X. Wu, C. Wang, and C. Jiang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 1396 (2018).
 29. D. Kumar, S. Idapalapati, W. Wang, and S. Narasimalu, *Mater.*, **12**: 2503 (2019).
 30. O. Unal and R. Varol, *Appl. Surf. Sci.*, **351**: 289 (2015).
 31. Z. Wang, C. Jiang, X. Gan, Y. Chen, and V. Ji, *Int. J. Fatigue*, **33**: 549 (2011).
 32. Y. Zhang, S. Qu, F. Lu, F. Lai, V. Ji, H. Liu, and X. Li, *Int. J. Fatigue*, **141**: 105867 (2020).
 33. D. A. Lesyk, B. N. Mordyuk, S. Martinez, M. O. Iefimov, V. V. Dzhemelinskyi, and A. Lamikiz, *Surf. Coat. Technol.*, **401**: 126275 (2020).
 34. L. Shen, L. Wang, Y. Wang, and C. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, **214**: 3222 (2010).
 35. M. Chemkhi, D. Retraint, A. Roos, C. Garnier, L. Waltz, C. Demangel, and G. Proust, *Surf. Coat. Technol.*, **221**: 191 (2013).
 36. A. Toppo, R. Kaul, M. G. Pujar, U. K. Mudali, and L. M. Kukreja, *J. Mater. Eng. Perform.*, **22**: 632 (2013).
 37. N. Tsuji, S. Tanaka, and T. Takasugi, *Surf. Coat. Technol.*, **203**: 1400 (2009).
 38. N. Tsuji, S. Tanaka, and T. Takasugi, *Mater. Sci. Eng. A*, **499**: 482 (2008).
 39. B. Wu, P. Wang, Y.-S. Pyoun, J. Zhang, and R.-I. Murakami, *Surf. Coat. Technol.*, **213**: 271 (2012).
 40. S. Prabhakaran, A. Kulkarni, G. Vasanth, S. Kalainathan, P. Shukla, and V. K. Vasudevan, *Appl. Surf. Sci.*, **428**: 17 (2018).
 41. B. Starman, H. Hallberg, M. Wallin, M. Ristinmaa, and M. Halilovic, *Int. J. Mech. Sci.*, **176**: 105535 (2020).
 42. H. Soyama, *J. Mater. Proc. Technol.*, **269**: 65 (2019).
 43. H. Soyama, *Metals*, **10**: 63 (2019).
 44. H. Soyama, C. R. Chighizola, and M. R. Hill, *J. Mater. Process. Tech.*, **288**: 116877 (2020).
 45. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 43.35.+d, 68.35.Gy, 81.05.Ni, 81.40.Lm, 81.65.-b, 83.10.Tv, 83.50.Uv

Формування композитних шарів ультразвуковим ударним обробленням латуні ЛС59-1 із використанням армувальних частинок карбіду кремнію

А. П. Бурмак*, Б. М. Мордюк^{*,**}, С. І. Сидоренко*,
С. М. Волошко*, В. В. Могилко*

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

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

Досліджено структуру, фазовий склад та механічні властивості композитних покриттів, синтезованих ультразвуковою ударною обробкою (УЗУО) поверхневих шарів двофазної латуні ЛС59-1 із додаванням армувальних частинок SiC різних фракцій (3–5 мкм, 14–20 мкм, 40–50 мкм, 80–100 мкм, 160–200 мкм). Внаслідок інтенсивної пластичної деформації, спричиненої УЗУО, відбувається часткове подрібнення та втілення порошку SiC до приповерхневих шарів латуні. Пропонований підхід дозволяє синтезувати високоміцні композитні покриття товщиною близько ~50 мкм. Максимальний ефект зміцнення внаслідок найбільшого ступеня подрібнення кристалітів фазових складових латуні досягається за умов армування порошком SiC з розміром частинок 160–200 мкм. Застосування фракції карбіду кремнію 40–50 мкм дає найкращий результат з точки зору

Corresponding author: Bohdan Mykolayovych Mordyuk
E-mail: bmordyuk@gmail.com

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

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

Citation: A. P. Burmak, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and V. V. Mohylko, Formation of Composite Layers by Ultrasonic Impact Treatment of Cu–39Zn–1Pb Brass Using Silicon Carbide Reinforcing Particles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 97–110 (2022) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.44.01.0097](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0097)

мінімального розміру областей когерентного розсіяння порошку та його більшої об'ємної частки і рівномірності розподілу у поверхневому шарі (рентгеноспектральний мікроаналіз показує мінімальний вміст цинку і міді та максимальну кількість силіцію та вуглецю). Незважаючи на те, що мікротвердість такого покриття дещо нижча, ніж для випадку застосування під час УЗУО порошоків більшого розміру, суцільність, однорідність і рівномірність сформованого у цьому випадку покриття є максимальними.

Ключові слова: ультразвукова ударна обробка, інтенсивна пластична деформація, композитне покриття, мікротвердість, фазовий склад.

The structure, phase composition and mechanical properties of composite coatings synthesized by ultrasonic impact treatment (UIT) of the surface layers of two-phase Cu–39Zn–1Pb brass with the addition of reinforcing SiC particles of different fractions, *i.e.* 3–5 μm , 14–20 μm , 40–50 μm , 80–100 μm , 160–200 μm , are studied. Owing to severe plastic deformation caused by UIT, there is a partial grinding and embodiment of the SiC powders into the near-surface layers of brass. The proposed approach allows synthesising the high-strength composite coatings with a thickness of $\sim 50 \mu\text{m}$. The maximum hardening effect due to the maximum crystallites' refinement of the phase components of brass is achieved under conditions of reinforcement with the SiC powder with a particle size of 160–200 μm . Application of the SiC powder fraction of 40–50 μm gives the best result in terms of the minimum of coherent-scattering regions' size of the SiC powder and its higher volume fraction and more uniform distribution in the surface layer (EDX analysis shows minimum contents of Zn and Cu, and maximum contents of Si and C). Despite the fact that the microhardness of such a coating is slightly lower than those for the UIT-produced composites with the powders of larger size, the integrity, homogeneity, and uniformity of the formed composite coating are maximal in this case.

Key words: ultrasonic impact treatment, severe plastic deformation, composite coating, microhardness, phase composition.

(Отримано 13 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Одним з перспективних напрямів сучасного матеріалознавства є створення зносостійких покриттів на поверхні металів та сплавів із застосуванням методів як термічного впливу [1] з високою швидкістю нагріву та охолодження [2], так і атермічної високоенергетичної обробки [3–6]. Товщина модифікованого поверхневого шару для випадку, наприклад, імпульсного плазмового нагріву перевищує 200–250 мкм [7], а для випадку атермічної ультразвукової ударної обробки, зазвичай, складає 100–150 мкм [8–12] в залежності від матеріалу матричного стопу. Виключенням є латунь, для якої після ультразвукової ударної обробки (УЗУО) в середовищі аргону та на повітрі зміцнення до $\sim 200\%$ реєструється на глибині до $\sim 1 \text{ мм}$ [13]. Після піскоструминної обробки [14] такого ефекту не спостеріга-

ється — наноструктурований шар має товщину порядку 130 мкм. Відмінності процесу інтенсивного деформування $\alpha + \beta$ -латуні можуть бути обумовлені надпластичністю за рахунок внутрішньозеренного ковзання у зернах α -фази, яка спостерігалась за умов інтенсивного тертя [15] та рівноканального кутового пресування [16].

Що стосується синтезу нанокompозитних покриттів на стопах міді, зокрема латуні, то останнім часом основна увага приділяється методу тертя з перемішуванням, так званому стір-процесу (friction stir processing). Показано, що додавання до зони обробки суміші керамічних частинок 25% AlN + 75% BN дозволяє збільшити мікротвердість поверхні мідної матриці з 60 HV до 77 HV [17]. У роботі [18] з аналогічною метою використано суміш керамічних частинок SiC та h-BN за різного їх співвідношення: 100% SiC, 100% h-BN, 50% SiC + 50% h-BN і досягти максимального значення мікротвердості 181,5 HV для композитного покриття з 18% об. частинок SiC, що втричі перевищує значення мікротвердості мідної матриці. Використання більш складної суміші з хемічним складом (% ваг.): SiO₂–49,50, Al₂O₃–25,54, Fe₂O₃–8,92, CaO–6,13, MnO₂–1,03, K₂O–0,65, TiO₂–0,53, Na₂O–0,47 дозволила авторам [19] не тільки підвищити мікротвердість сформованих на латуні композитних покриттів від 142 HV до 173 HV, а і втричі зменшити швидкість зношування та коефіцієнт тертя. Розмір зерен водночас зменшився з 11 до 3 мкм за умови, що вміст суміші складав 18% об.

У роботі [20] поверхню мідної матриці зміцнено методом тертя зі перемішуванням з частинками MoS₂ та Ti₂AlC: мікротвердість збільшується на 38 та 55%, гранична межа міцності — на 75 та 175%, а коефіцієнт тертя зменшується на 32 та 20%, відповідно, порівняно з вихідним станом.

Атермічне формування поверхневих нанокompозитів із використанням ультразвукової ударної обробки апробовано для двофазної латуні ЛС59-1 [21] із додаванням порошків Al₂O₃, SiC та β -Si₃N₄, що дозволило досягти максимального ефекту зміцнення до 4 разів порівняно із вихідним станом. Найвище значення мікротвердості (~5,65 ГПа) зафіксовано після обробки з порошком SiC, фракція якого складала 20–40 мкм. Наявність перехідного шару товщиною до 150 мкм з градієнтною структурою підтверджує високу адгезію покриття до матеріалу основи. У процесі УЗУО змінюється морфологія поверхні латуні за рахунок пластичного деформування вихідних мікронерівностей, виступів та заповнення западин матеріалом армувальних частинок. Мінімальне значення параметра шорсткості ($R_a = 1,76$ мкм) спостерігається після УЗУО з порошком SiC, а максимальне — з порошком β -Si₃N₄ ($R_a = 3,0$ мкм). Така різниця обумовлена змінами фазового складу поверхні (співвідношення α - і β -фаз), а також різним ступенем подрібнення втілених частинок.

Оскільки армування поверхні латуні шляхом УЗУО з порошком

SiC виявилось найбільш придатним з точки зору усіх досліджених характеристик, у даній роботі використано дисперсні порошки SiC п'яти інших фракцій. Запропонований підхід мав на меті визначення оптимальної фракції порошку для синтезу композитних покриттів на латуні ЛС59-1 з покращеним комплексом властивостей.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Докладно методику ультразвукової ударної обробки для формування композитних покриттів викладено в [11, 12, 21]. Амплітуда коливань ультразвукового хвилеводу становила 25 мкм, тривалість обробки на повітрі — 150 с. Обробляли зразок як без порошку, так із додаванням порошку до зони обробки.

Вимірювання мікротвердості поверхні стопу Д16 виконували на приладі ПМТ-3М за навантаження 100 г.

Глибину модифікованого шару та концентрацію атомів Cu та Al досліджували методом мікрорентгеноспектрального аналізу за допомогою приладу РЕММА-106И. Рентгенівські дослідження проводили з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV (випромінювання CuK_α). Реєстрацію проводили в інтервалі кутів $2\theta = 20\text{--}140^\circ$ з кроком $0,02^\circ$ та часом витримки 2 с. Обробку рентгенівських спектрів та визначення якісного і кількісного фазового складу здійснювали з використанням програмного забезпечення Rigaku, міжнародної бази даних дифракції PDF-2 та відкритої бази кристалографічних даних COD. Розрахунок розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) та ступеню деформації кристалічної ґратниці проводили за методом Холдера–Вагнера. Визначення кількісного фазового складу після УЗУО з використанням армувальних часток проводили методом Reference Intensity Ratio. Даний метод полягає у порівнянні відношення інтенсивностей найсильніших рефлексів фази і корунду в їхній суміші з масовими частками.

Стоп ЛС59-1 має наступний хемічний склад: Cu–58,9 ат.%, Zn–39,6 ат.%, Pb–1,04 ат.%. Після рекристалізаційного відпалу за температури 500°C латунь ЛС59-1 має двофазну структуру $\alpha + \beta$ з достатньо високою кількістю β -фази. Співвідношення вмісту α - і β -фаз у вихідному стані становило $\sim 55:45$. Для досліджень використовували зразки у вигляді циліндрів діаметром 15 мм і висотою 8 мм ($\pm 0,5$ мм), одержані різанням прутків перпендикулярно напрямку прокатки. Інтервали розмірів порошків SiC різних фракцій складали: 3–5 мкм, 14–20 мкм, 40–50 мкм, 80–100 мкм, 160–200 мкм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати вимірювання мікротвердості поверхневих шарів латуні

ЛС59-1 у вихідному стані, після УЗУО на повітрі з амплітудою $A = 25$ мкм впродовж $\tau = 150$ с та після аналогічного режиму УЗУО із застосуванням армувальних частинок SiC різних фракцій наведено на рис. 1.

Мікротвердість латуні ЛС59-1 після УЗУО на повітрі перевищує її мікротвердість у вихідному стані приблизно втричі, а для синтезованих композитних покриттів максимальне значення мікротвердості досягає 6,7 ГПа для випадку використання порошку SiC розміром 160–200 мкм (тобто ефект зміцнення — понад 5 разів). Застосування армувальних частинок усіх фракцій дозволяє збільшити значення HV порівняно із аналогічним режимом УЗУО без застосування порошків. Але зі збільшенням розміру частинок мікротвердість композитного покриття поступово зростає.

Рентгенографічні дослідження зразків латуні ЛС59-1 у вихідному стані та після УЗУО на повітрі (рис. 2, *a*) показали наявність α -фази (Cu_2Zn), β -фази (CuZn) та Pb. Після УЗУО з використанням порошку SiC різних фракцій (рис. 2, *b–e*) з'являються додаткові рефлекси від карбіду кремнію.

На рисунку 3 показано вплив фракції порошку на зміну інтенсивності рефлексів SiC (101), (006) і (103) у композитних покриттях, що синтезовані шляхом УЗУО поверхні латуні ЛС59-1.

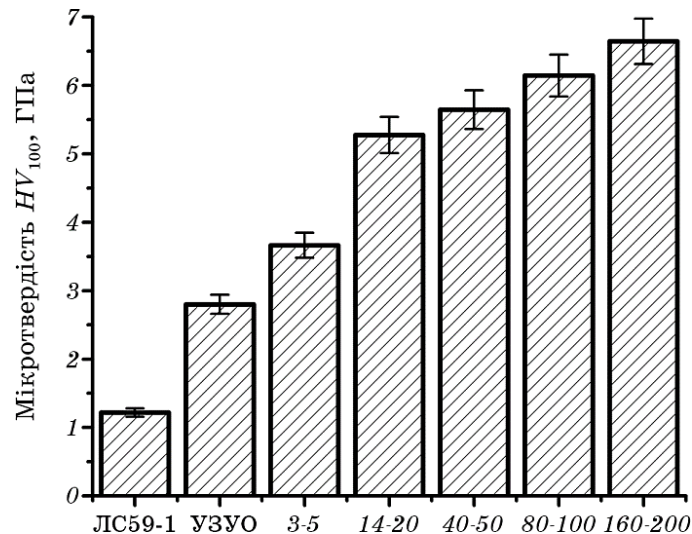


Рис. 1. Мікротвердість латуні ЛС59-1 у вихідному стані, після УЗУО на повітрі та після УЗУО на повітрі з використанням армувальних порошків SiC різних фракцій.

Fig. 1. The surface microhardness of the Cu-39Zn-1Pb alloy after heat treatment (initial state), UIT and UIT + SiC (different fractions).

Максимальна його інтенсивність спостерігається для фракції по-

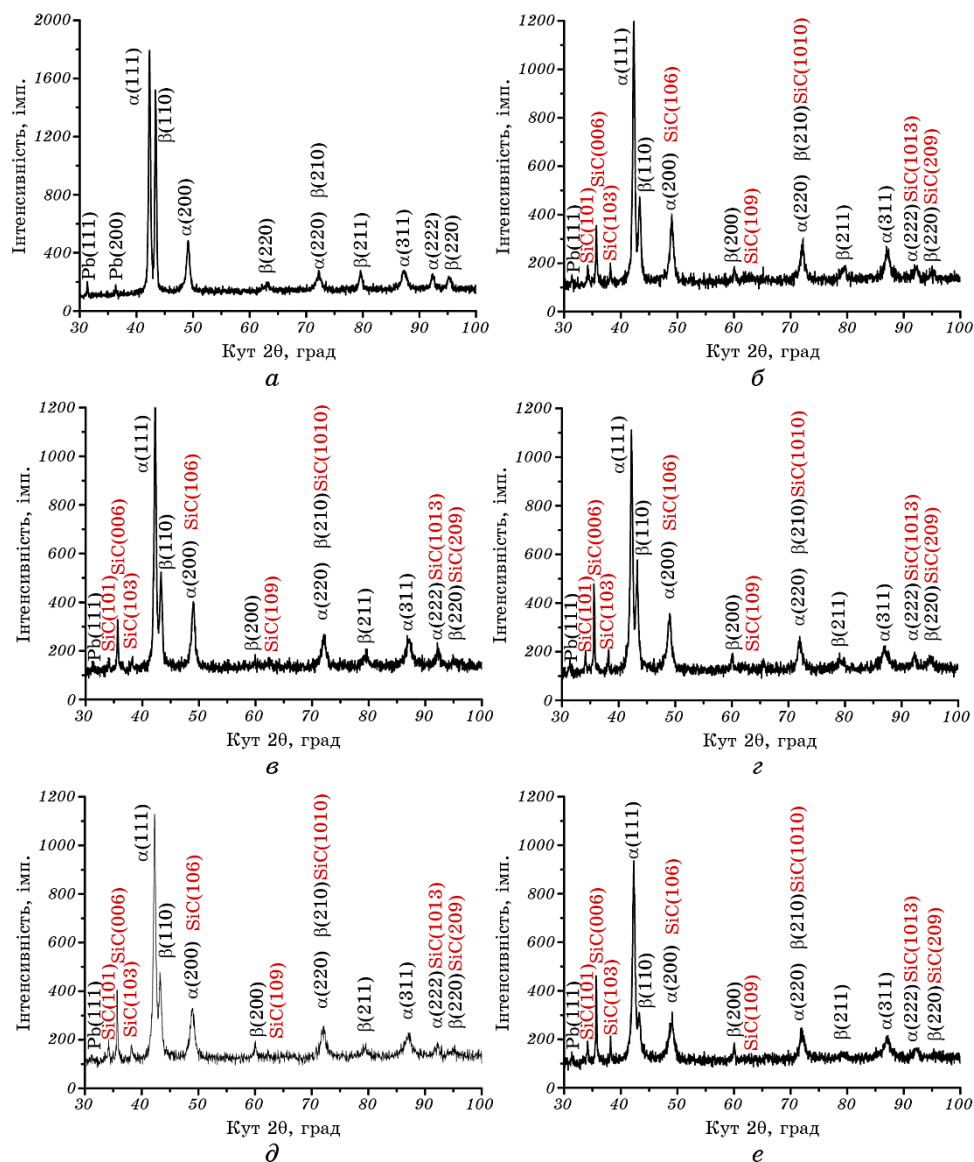


Рис. 2. Дифрактограми зразків латуні ЛС59-1 після УЗУО на повітрі: без порошку (а), з використанням порошку SiC різних фракцій: $d = 3\text{--}5\text{ мкм}$ (б), $d = 14\text{--}20\text{ мкм}$ (в), $d = 40\text{--}50\text{ мкм}$ (г), $d = 80\text{--}100\text{ мкм}$ (д), $d = 160\text{--}200\text{ мкм}$ (е).

Fig. 2. Diffraction patterns of the Cu-39Zn-1Pb alloy after UIT: without powder (a), with powders (different fractions): $d = 3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ (б), $d = 14\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ (в), $d = 40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ (г), $d = 80\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ (д), $d = 160\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ (е).

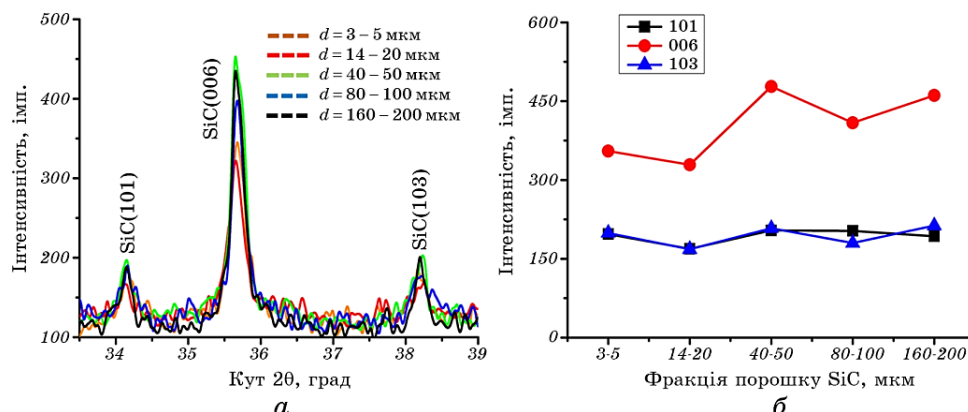


Рис. 3. Зміна інтенсивності рефлексів карбіду кремнію (б) після УЗУО з порошком SiC різних фракцій (а).

Fig. 3. Changes in the intensity of reflexes of silicon carbide (b) after UIT with SiC powder of different fractions (a).

рошку 40–50 мкм, а мінімальна — для 14–20 мкм. Кількісний фазовий склад синтезованих композитних покриттів (табл. 1) визначено Методом RIR (Reference Intensity Ratio).

Результати кількісного фазового аналізу свідчать, що зі збільшенням розміру армувальних частинок вміст SiC у композитному покритті зростає в основному за рахунок зменшення кількості β-фази. Виключенням є випадок, коли фракція порошку складає 40–50 мкм і кількість β-фази навпаки збільшується.

У таблиці 2 наведено розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) фазових складових синтезованих композитних покриттів.

Результати, наведені в табл. 2, свідчать, що зі збільшенням розміру армувальних частинок відбувається інтенсивніше подрібнення фазових складових латуні ЛС59-1. Але максимальне подрібнен-

ТАБЛИЦЯ 1. Кількісний фазовий склад синтезованих композитних покриттів залежно від фракції порошку (за даними РФА).

TABLE 1. Quantitative phase composition of synthesized composite coatings depending on the powder fraction (according to X-ray diffraction).

Фаза, %	Вихідний стан	Після УЗУО	Розмір частинок, мкм				
			3–5	14–20	40–50	80–100	160–200
α-фаза	55	63	54	58,3	42	55	56
β-фаза	45	37	28	20	32	17	15
SiC	—	—	17	21	25	27	28
Pb	1,2	1,1	1	0,7	1	1	1

ТАБЛИЦЯ 2. Розмір ОКР фазових складових композитних покриттів, синтезованих на поверхні латуні ЛС59-1 шляхом УЗУО з порошком SiC різних фракцій.

TABLE 2. The CSR size of phase components of composite coatings synthesized on the surface of the Cu-39Zn-1Pb alloy by UIT with SiC powders of different fractions.

Розмір ОКР, нм	Вихідний стан	Після УЗУО	Розмір частинок, мкм				
			3–5	14–20	40–50	80–100	160–200
α -фаза	250	150	94	107	86	96	69
β -фаза	270	130	131	133	126	104	56
SiC	–	–	198	140	81	128	126

ня порошку (до 81 нм) відбувається, якщо його вихідний розмір складає 40–50 мкм.

На рисунку 4 наведено морфологію поверхні сформованих композитних покриттів. Після використання армувальних частинок SiC найменшого розміру 3–5 мкм (рис. 4, *a*) на поверхні латуні ЛС59-1 відбувається формування неоднорідного композитного покриття. Воно не є суцільним, оскільки спостерігаються поодинокі розподілені глобулярні області темного кольору, які є наслідком дроблення та втілення у процесі УЗУО порошків SiC. Області світлого кольору відповідають вихідному складу латуні (α -фаза). У цьому випадку на поверхні залишаються досить значні за розміром ділянки вихідного матричного стопу. Це підтверджують результати

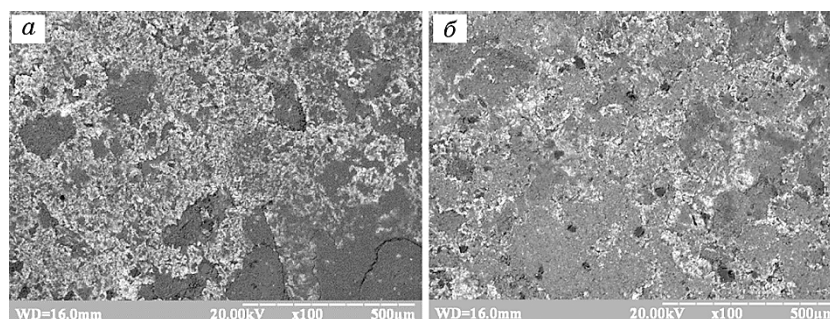
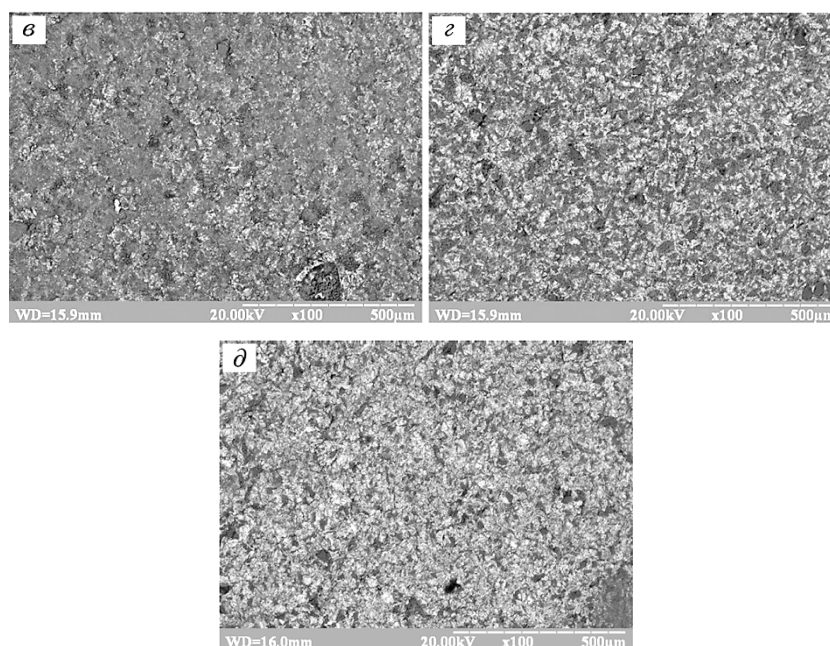


Рис. 4. Мікроструктура поверхні композитних покриттів, сформованих УЗУО на поверхні латуні ЛС59-1 з використанням порошку SiC різних фракцій: $d = 3-5$ мкм (*a*), $d = 14-20$ мкм (*б*), $d = 40-50$ мкм (*в*), $d = 80-100$ мкм (*г*), $d = 160-200$ мкм (*д*).

Fig. 4. The surface microstructure of the Cu-39Zn-1Pb alloy after UIT + SiC (different fractions): $d = 3-5$ μm (*a*), $d = 14-20$ μm (*б*), $d = 40-50$ μm (*в*), $d = 80-100$ μm (*г*), $d = 160-200$ μm (*д*).

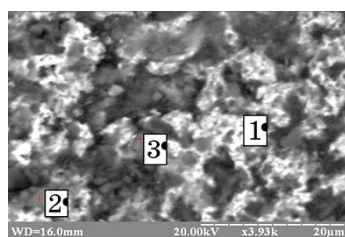


Продовження рис. 4.

Continuation of Fig. 4.

локального мікрорентгеноспектрального аналізу хімічного складу поверхні латуні (рис. 5).

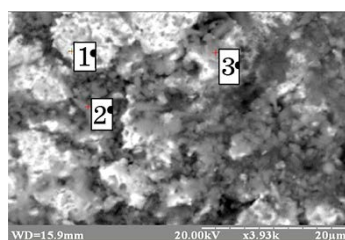
Зі збільшенням розміру частинок покриття стає більш однорідним за усією площею оброблюваної поверхні. Але якщо фракція карбіду кремнію становить 40–50 мкм (рис. 4, в), досягається найкращий результат з точки зору мінімального вмісту Zn та Cu на по-



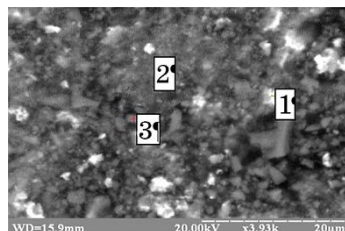
$d = 3-5 \text{ мкм}$	% ваг.		
Елемент	1	2	3
Si	9,88	39,56	40,13
Cu	40,61	4,89	7,36
Zn	31,58	2,95	4,42
Fe	0,2	0,31	0,3
O	3,01	4,69	4,49
C	12,64	47,34	43,1
S	2,08	0,26	0,2

Рис. 5. Морфологія поверхні та хімічний склад композитного покриття, сформованого з використанням частинок SiC різних фракцій.

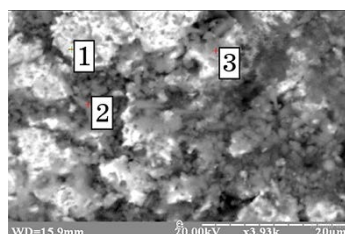
Fig. 5. Surface morphology and chemical composition of synthesized composite coatings depending on the powder fraction.



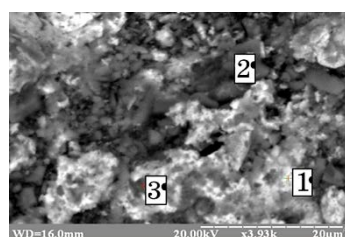
$d = 14-20 \text{ мкм}$		% ваг.		
Елемент		1	2	3
Si	9,56	44,31	40,39	
Cu	49,71	7,19	15,6	
Zn	29,13	4,91	11,57	
Fe	0,02	0,74	0,56	
O	2,33	4,69	3,01	
C	9,25	37,66	27,67	
S	0,76	0,5	1,2	



$d = 40-50 \text{ мкм}$		% ваг.		
Елемент		1	2	3
Si	11,35	38,96	33,3	
Cu	25,85	2,27	1,35	
Zn	15,69	1,42	0,76	
Fe	0,21	1,24	0,52	
O	1,27	4,41	1,17	
C	45,54	51,63	62,7	
S	0,09	0,07	0,2	



$d = 80-100 \text{ мкм}$		% ваг.		
Елемент		1	2	3
Si	9,56	44,31	40,39	
Cu	49,71	7,19	15,6	
Zn	29,13	4,91	11,57	
Fe	0,02	0,74	0,56	
O	2,33	4,69	3,01	
C	9,25	37,66	27,67	
S	0,76	0,5	1,2	



$d = 160-200 \text{ мкм}$		% ваг.		
Елемент		1	2	3
Si	8,74	54,28	43,78	
Cu	44,59	1,23	16,1	
Zn	26,76	0,81	9,24	
Fe	1,21	0,25	0,07	
O	2,12	1,03	2,31	
C	14,78	41,32	27,58	
S	1,8	1,08	0,92	

Продовження рис. 5.

Continuation of Fig. 5.

верхні та максимальної кількості Si та вуглецю, а також мінімального розміру ОКР порошку.

Узагальнені результати у вигляді гістограм, які підтверджують доцільність використання порошку карбіду кремнію з фракцією 40–50 мкм для формування композитного покриття на поверхні латуні, наведено на рис. 6. Незважаючи на те, що мікротвердість такого покриття дещо нижча, ніж у випадку застосування під час УЗУО порошоків більшого розміру (рис. 1), з точки зору максимального ступе-

ня подрібнення карбідних частинок і рівномірного заповнення ними приповерхневого шару.

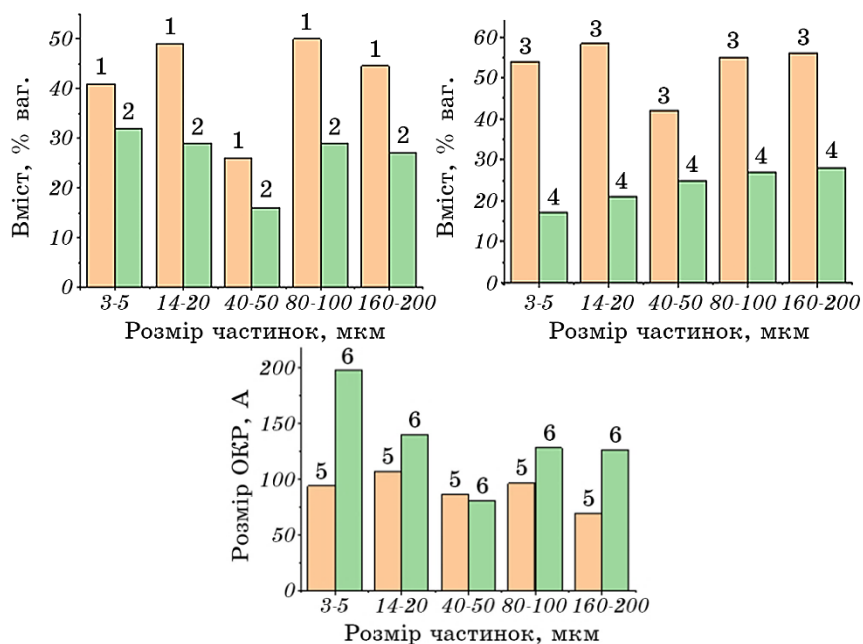


Рис. 6. Вміст 1 — міді, 2 — цинку, 3 — α -фази, 4 — SiC, розмір 5 — ОКР α -фази, 6 — ОКР SiC в зразках латуні ЛС59-1 після УЗУО з армувальними частинками карбїду кремнію.

Fig. 6. Content of 1—Cu, 2—Zn, 3— α -phase, 4—SiC; the CSR size of 5— α -phase, 6—SiC after UIT + SiC (different fractions).

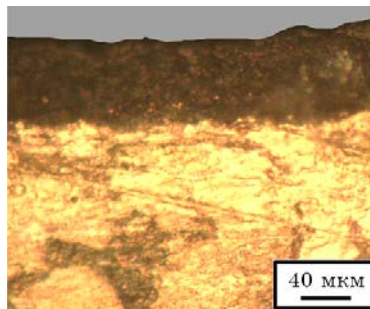


Рис. 7. Поперечний переріз композитного покриття, сформованого УЗУО з використанням порошку SiC ($d = 160-200$ мкм).

Fig. 7. Microscopy-image of the cross section of the Cu-39Zn-1Pb alloy after UIT + SiC ($d = 160-200$ μm).

Їхній розмір у діапазоні 40–50 мкм виявився оптимальним. Товщина сформованого у цьому випадку покриття за даними оптичної мікроскопії складає ~50 мкм (рис. 7).

Таким чином, у роботі показано, що за допомогою УЗУО поверхневих шарів латуні ЛС59-1 із додаванням до зони інтенсивної пластичної деформації порошків SiC можуть бути сформовані суцільні композитні покриття, що характеризуються високою твердістю та можуть бути використані як захисні покриття для електричних контактів підвищеної зносостійкості.

4. ВИСНОВКИ

Проаналізовано властивості композитних покриттів, синтезованих ультразвуковою ударною обробкою поверхні латуні ЛС59-1 впродовж 150 с на повітрі з додаванням порошку SiC 5-ти різних фракцій.

Після УЗУО на повітрі мікротвердість латуні зростає приблизно втричі порівняно з вихідним станом, а для випадку додаткового використання порошку SiC максимальне значення мікротвердості досягає 6,7 ГПа для фракції 160–200 мкм (тобто ефект зміцнення перевищує 5 разів). Ступінь подрібнення та втілення частинок у приповерхневий шар матричного стопу, фазові та структурні перетворення залежні від розміру карбідних частинок. Якщо фракція карбіду кремнію становить 40–50 мкм, то досягається найкращий результат з точки зору мінімального розміру ОКР порошку, його більшої об'ємної частки та рівномірності розподілу у поверхневому шарі (це проявляється у мінімальному вмісті Zn і Cu та максимальній кількості Si та C). Не зважаючи на те, що мікротвердість такого покриття дещо нижча, ніж у випадку застосування під час УЗУО порошків більшого розміру, товщина (~50 мкм) і суцільність сформованого у цьому випадку композитного покриття є максимальними.

ПОДЯКА

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» № 2509 (0121U109752) «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими, йонними та деформаційними впливами».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).

2. Ю. Г. Чабак, В. И. Федун, Т. В. Пастухова, В. И. Зурнаджи, С. П. Бережный, В. Г. Ефременко, *Вопросы атомной науки и техники*, **110**, № 4: 97 (2017).
3. A. Devaraju, A. Kumar, and B. Kotiveerachari, *Mater. Des.*, **45**: 576 (2013).
4. R. S. Mishra, M. W. Mahoney, S. X. McFaden, N. A. Mara, and A. K. Mukherjee, *Scr. Mater.*, **42**: 163 (1999).
5. N. Saini, C. Pandey, S. Thapliyal, and D. K. Dwivedi, *Silicon*, **10**: 1979 (2018).
6. M. Srivastava, S. Rathee, A. N. Siddiquee, and S. Maheshwari, *Silicon*, **11**: 2149 (2018).
7. V. G. Efremenko, Yu. G. Chabak, K. Shimizu, A. G. Lekatou, V. I. Zurnadzhy, A. E. Karantzalis, H. Halfa, V. A. Mazur, and B. V. Efremenko, *Mater. Des.*, **126**: 278 (2017).
8. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 9: 1269 (2015).
9. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1590 (2010).
10. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
11. В. В. Могилко, А. П. Бурмак, М. М. Ворон, І. А. Владимирський, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, Б. М. Мордюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 11: 1521 (2018).
12. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
13. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 3: 381 (2020).
14. Y. N. Petrov, M. A. Vasylyev, L. N. Trofimova, I. N. Makeeva, and V. S. Filatova, *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 1 (2015).
15. A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. Lapsker, and L. Rapoport, *Wear*, **320**: 34 (2014).
16. S. L. Dudarev, A. A. Semenov, and C. H. Woo, *Phys. Rev. B*, **67**: 094103 (2003).
17. T. Thankachan, K. Soorya Prakash, and V. Kavimani, *Composites B*, **174**: 107057 (2019).
18. N. Thallapalli, K. Kumar Kandi, and R. Batta, *Mater. Today: Proc.*, **27**, No. 3: 1774 (2020).
19. I. Dinaharan, S. Karpagarajan, R. Palanivel, and J. David Raja Selvam, *Mater. Chem. Phys.*, **263**: 124430 (2021).
20. Y. Mazaheri, M. Bahiraei, M. Mahdi Jalilvand, S. Ghasemi, and A. Heidarpour, *Mater. Chem. Phys.*, **270**: 124790 (2021).
21. А. П. Бурмак, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, В. В. Могилко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 9: 1245 (2020).

REFERENCES

1. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
2. Yu. G. Chabak, V. I. Fedun, T. V. Pastukhova, V. I. Zurnadzhy, S. P. Berezhnyy, and V. G. Efremenko, *Problems Atomic Sci. Technol.*, **110**, No. 4: 97 (2017) (in Russian).

3. A. Devaraju, A. Kumar, and B. Kotiveerachari, *Mater. Des.*, **45**: 576 (2013).
4. R. S. Mishra, M. W. Mahoney, S. X. McFaden, N. A. Mara, and A. K. Mukherjee, *Scr. Mater.*, **42**: 163 (1999).
5. N. Saini, C. Pandey, S. Thapliyal, and D. K. Dwivedi, *Silicon*, **10**: 1979 (2018).
6. M. Srivastava, S. Rathee, A. N. Siddiquee, and S. Maheshwari, *Silicon*, **11**: 2149 (2018).
7. V. G. Efremenko, Yu. G. Chabak, K. Shimizu, A. G. Lekatou, V. I. Zurnadzhy, A. E. Karantzalis, H. Halfa, V. A. Mazur, and B. V. Efremenko, *Mater. Des.*, **126**: 278 (2017).
8. M. O. Vasyliiev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
9. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1590 (2010).
10. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
11. V. V. Mohylko, A. P. Burmak, M. M. Voron, I. A. Vladymyrskiy, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and B. M. Mordyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1521 (2018) (in Ukrainian).
12. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
13. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 3: 381 (2020) (in Ukrainian).
14. Y. N. Petrov, M. A. Vasylyev, L. N. Trofimova, I. N. Makeeva, and V. S. Filatova, *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 1 (2015).
15. A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. Lapsker, and L. Rapoport, *Wear*, **320**: 34 (2014).
16. S. L. Dudarev, A. A. Semenov, and C. H. Woo, *Phys. Rev. B*, **67**: 094103 (2003).
17. T. Thankachan, K. Soorya Prakash, and V. Kavimani, *Composites B*, **174**: 107057 (2019).
18. N. Thallapalli, K. Kumar Kandi, and R. Batta, *Mater. Today: Proc.*, **27**, No. 3: 1774 (2020).
19. I. Dinaharan, S. Karpagarajan, R. Palanivel, and J. David Raja Selvam, *Mater. Chem. Phys.*, **263**: 124430 (2021).
20. Y. Mazaheri, M. Bahiraei, M. Mahdi Jalilvand, S. Ghasemi, and A. Heidarpour, *Mater. Chem. Phys.*, **270**: 124790 (2021).
21. A. P. Burmak, B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, and V. V. Mohylko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1245 (2020) (in Ukrainian).

PACS numbers: 61.46.-w, 62.20.Qp, 81.05.Ni, 81.40.Pq, 81.65.Kn, 82.45.Bb

Investigation of Mechanical, Wear, and Corrosion Properties of Al–BN–SiC–RHA Hybrid Composites Synthesized Through Powder Metallurgy Process

G. R. Raghav, D. Muthu Krishnan*, K. J. Nagarajan*,
Vidya Chandran, R. Suraj, R. Sujith, S. Dhanesh, and M. S. Anoop

*SCMS School of Engineering and Technology,
Vidya Nagar, Palissery, Karukutty, Ernakulam, 683582 Kerala, India*
**K.L.N. College of Engineering, Department of Mechanical Engineering,
630612 Pottapalayam, Sivagangai District, Tamil Nadu, India*

Present study explores the effect of Rice Husk Ash (RHA) reinforcements in mechanically alloyed Al–BN–SiC hybrid composites through experimental characterization. The physical, tribological and corrosion resistance properties of Al–BN–SiC–RHA hybrid composites are studied. In the outset the composite pellets are synthesized using powder metallurgy process. The homogenously amalgamated composite powders are then squeezed together to form multiple green composite pellets each measuring 8 mm in diameter using a hydraulic press at a pressure of 500 MPa. The Al–BN–SiC–RHA hybrid composites are characterized using FE-SEM, EDS, and XRD analysis for facilitating the studies on the microstructural as well as the elemental properties. Microhardness and compressive strength of the Al–5BN–5SiC–5RHA hybrid composites is found to improve by 6 and 13.6% respectively compared to those of Al–5BN–5SiC hybrid composites. The RHA reinforced hybrid composites have also experienced reduction in density and an enhancement in the wear resistance of the composite materials while compared to those for their non-RHA counterparts. The electrochemical corrosion analysis of the Al–5BN–5SiC–5RHA hybrid composites also confirms that the Al–5BN–5SiC–5RHA hybrid composites have better corrosion resistance. It is also evident that the corrosion resistance increases with increase in RHA rein-

Corresponding author: G. R. Raghav
E-mail: raghavmechklnc@gmail.com

Citation: G. R. Raghav, D. Muthu Krishnan, K. J. Nagarajan, Vidya Chandran, R. Suraj, R. Sujith, S. Dhanesh, and M. S. Anoop, Investigation of Mechanical, Wear, and Corrosion Properties of Al–BN–SiC–RHA Hybrid Composites Synthesized Through Powder Metallurgy Process, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 111–126 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.01.0111](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0111)

forcement. On the whole the present RHA based composite yields promising mechanical properties for possible applications in relevant industries.

Key words: RHA, wear, corrosion, FE-SEM, XRD.

Експериментально досліджено вплив зміцнення золою рисового лушпиння (RHA) на механічно леговані гібридні композити Al–BN–SiC. Вивчено фізичні, трибологічні та корозійні властивості гібридних композитів Al–BN–SiC–RHA. Спочатку композитні гранули синтезували методом порошкової металургії. Потім за допомогою гідравлічного пресу під тиском 500 МПа гомогенно амальгамовані композитні порошки стискали для утворення кількох композитних зелених гранул, кожна розміром 8 мм у діаметрі. Мікроструктуру та властивості гібридних композитів Al–BN–SiC–RHA проаналізовано з використанням FE–SEM (польової емісійної сканувальної електронної мікроскопії), EDS (енергодисперсійної спектроскопії) та XRD (рентгенівської дифракції). Виявлено, що мікротвердість і міцність на стиск гібридних композитів Al–5BN–5SiC–5RHA покращуються на 6 та 13,6% відповідно, порівняно з мікротвердістю гібридних композитів Al–5BN–5Si. Гібридні композити, зміцнені RHA, також мають знижену густину та підвищену зносостійкість порівняно з їхніми аналогами без зміцнення золою рисового лушпиння. Електрохімічний аналіз корозії гібридних композитів Al–5BN–5SiC–5RHA підтверджує, що вони мають кращу корозійну стійкість. Також очевидно, що корозійна стійкість збільшується зі збільшенням зміцнення золою рисового лушпиння. Даний композит на основі RHA має покращені механічні характеристики і може бути застосований у відповідних галузях промисловості.

Ключові слова: зола рисового лушпиння, зносостійкість, корозія, польова емісійна сканувальна електронна мікроскопія, рентгенівська дифракція.

(Received April 12, 2021; in final version, October 10, 2021)

1. INTRODUCTION

Owing to the increase in demand for materials with low density, high strength, better thermal properties with enhanced toughness in the recent past, aluminium (Al) and its alloys are becoming more widely utilized materials [1–6]. The Al based alloys also possess noteworthy tribological and corrosion resistance properties. These alloys are most widely used in automotive, marine and aerospace industries due to the afore mentioned properties. Despite their wide spread use the high cost incurred due to the addition of expensive metal reinforcements such as Cu, W, Ti, Ni and Zr *etc.* keeps their potential undermined [7–11]. The addition of bio-degradable and eco-friendly reinforcements either partially or fully not only reduces the incorporation of hazardous metals but also reduces the production cost of the composite materials. Research has reported considerable works based on eco-friendly materials

such as fly ash, Ground Nut Shell Ash (GNSA) and Rice Husk Ash (RHA) and had also reported the addition of these bio degradable materials leading to positive impact on mechanical, wear and corrosion resistance properties of the composite materials [12, 13]. Since a substantial amount of RHA is emerges as an agricultural bi-product wastes, its incorporation not only reduces the cost of production of Al composites but also plays a major role in mitigating environmental contamination. RHA is naturally rich in SiO_2 and TiO_2 which makes it suitable for consideration for potential reinforcements in ceramics due to its good mechanical and also chemical resistant properties [14, 15]. The ceramic particles such as Al_2O_3 , ZnO , SiC , B_4C , BN and TiC are the materials which are explored earlier owing to their exceptional mechanical, electrical properties and also because of their availability [16–18]. Further it has also been reported that BN and SiC ceramic particles possesses excellent mechanical and corrosion resistant properties compared to other ceramic particles [8, 19–25].

Few methods such as Powder Metallurgy (PM) [5], stir casting method [8], thermal spraying and physical vapour deposition [9–11] have been developed to fabricate Metal Matrix Composites (MMCs) among which the most widely used method in producing nanocomposites is the PM method. The method entails mixing and compressing powders into a pellet based on the die shape and then sintering process is carried out to further strengthen the composite pellets [13]. Manufacturing nanocomposites through PM route has many advantages over other methods. The main advantage of the PM process is the ability to uniformly amalgamate the materials without any agglomeration. The porosity of the composites can be also controlled by using the PM process. Hence, this method has received much attention compared to other methods [13].

Even though there are few studies based on RHA reinforcements in Al matrix, the effect of RHA reinforcements in Al–BN–SiC hybrid composites is uncharted. Hence, in this study, Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites with different volumes (5, 10 and 15%) of RHA reinforcing nanoparticles are produced using the PM method at pressure of 500 MPa. The green compacts are sintered in the presence of argon gas at 450°C for 2 hours.

The aim of this work is to study the effect of RHA reinforcement on Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites and also the effects of different compressive pressure on the mechanical, tribological, and corrosion resistant properties of Al–BN–SiC–RHA hybrid nanocomposites. The hybrid composites are characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrum (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) analyses so as to validate microstructure and elements present in the hybrid composites.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The materials (Al, BN, SiC) used in the experimental part of this research work are procured from Sigma Aldrich, India. All the powders used in this study are micron in size with research grade quality of 99.5% purity.

2.2. Preparation of RHA

Preparation of RHA marks the beginning of this study. The rice husk is desiccated using sunlight for about two weeks and then placed in a ceramic crucible and subjected to a heat treatment at 700°C in a muffle furnace converting rice husk into ash.

2.3. Preparation of Composite Materials

The Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites are blended using high energy ball milling process. The base metal (Al) and the reinforcements (5BN, 5SiC) and RHA added in different proportions 1.5, 3, and 5% are measured and fed into the high energy ball mill (Fritsch pulverisette, Germany) and the milling process has been carried out for three hours. To avoid unwanted reaction and overheating of composite powders a dwell period of 15 min/hour is maintained. The blended composite powder is compacted into cylindrical pellets of 8 mm diameter and 40 mm height at a pressure of 500 MPa using a hydraulic press. The hardened composite pellets have thus been obtained after sintering the green compacts at 450°C for about 2 hours in the presence of argon gas.

2.4. Characterization of Composite Materials

FE-SEM, EDS and XRD analyses have been carried out for the characterization of Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites for studying the morphological arrangements as well as the composition of the composite.

2.5. Density and Microhardness

The densities of the Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites hybrid composites have been studied using Archimedes' principle as per the ASTM: B962-13 standard. The microhardness test has been performed as per the ASTM E384 standards at five different locations of the composite pellets maintaining a uniform loading condition (1 kgf) and dwell time (10 s).

2.6. Compressive Strength

The determination of compressive strength of the Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites has been performed using a Universal Testing Machine (UTM) operated at a rate of 5 mm/min at room temperature. The compressive strength and also the percentage deformation of the composite materials have been estimated.

2.7. Wear Analysis

The DUCOM (Bangalore, India) pin on disc wear testing machine has been employed here to research the tribological performance of Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites as per the ASTM G99-05 standard. A steel rotating circular disc of hardness 65 *HRC* and grade EN32 has been used to mate the surfaces over which the composite pellets are made to slide. An acetone based cleaning of Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites pellets and the EN32 rotating disc has been ensured prior to the experiment. The weight loss of the composites incurred during sliding wear test has been recorded using a digital weighing machine with a resolution of 0.001 mg. The wear test has been repeated for a few applied loads (10, 20, and 30 N). The sliding distances have been varied in the range 1000–2000 m and sliding speeds 1, 1.5, and 2 m/s, respectively [26–28].

2.8. Electrochemical Corrosion Analysis

In the outset of the corrosion analysis, the RHA based composite samples under consideration have been surface prepared by polishing using abrasive paper of grid sizes 800 and 600 micron and then rinsed with double distilled water. The three electrode electrochemical workstation (Bio-Logic) is made use of hereto study the corrosion performance of the Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites. A thin platinum wire Ag/AgCl and the Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites have been considered as counter, reference and working electrodes, respectively. The experiments have been carried out in 5% NaCl electrolyte under room temperature. A scan rate of 1 mV/s is maintained throughout the experiment. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) test for the Al–5BN–5SiC–RHA hybrid nanocomposites are accomplished at the range of 100 kHz to 100 MHz and at the voltage of 5 mV [25, 29, 30].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Al–5BN–5SiC–RHA Hybrid Composites

The FE-SEM morphological analysis of the Al matrix and other rein-

forcements such as BN, SiC, RHA and Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites after ball milling are shown in Fig. 1, *a* through *f*).

The FE-SEM micrograph of Al powder is presented in Fig. 1, *a*. The average particle size is approximately 10–20 μm and they exhibit a spherical morphology. Figure 1, *b* represents the FE-SEM micrograph of BN with an average particle size of 2 μm and the particles exhibit flake like structures and are found to be agglomerated. From Figure 1, *c* it can be stated that the average particle size of SiC is approximately 10–30 μm and has crystal like structure. Figure 1, *d* corresponds to the FE-SEM image of RHA which has an average particle size of 50 μm . The FE-SEM image of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites after ball milling process is shown in Fig. 1, *e*. It is evident that there is uniform amalgamation of Al matrix with BN, SiC and RHA reinforcements. The high magnification FE-SEM images of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composite is shown in Fig. 1, *f*. It can be seen that there are few pores in the surface of composite pellet. It is also evident that the RHA particles are homogenously mixed and this helped in reducing the porosity of the composites. Figure 2, *a* reveals the EDS spectra of RHA particles which confirm the presence of oxides such as Al_2O_3 and SiO_2 and also the presence of Ca, Cl, Na and K in considerable amount. Figure 2, *b* characterizes the EDS spectra of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

The XRD spectra of RHA particles are shown in Fig. 3. It can be not-

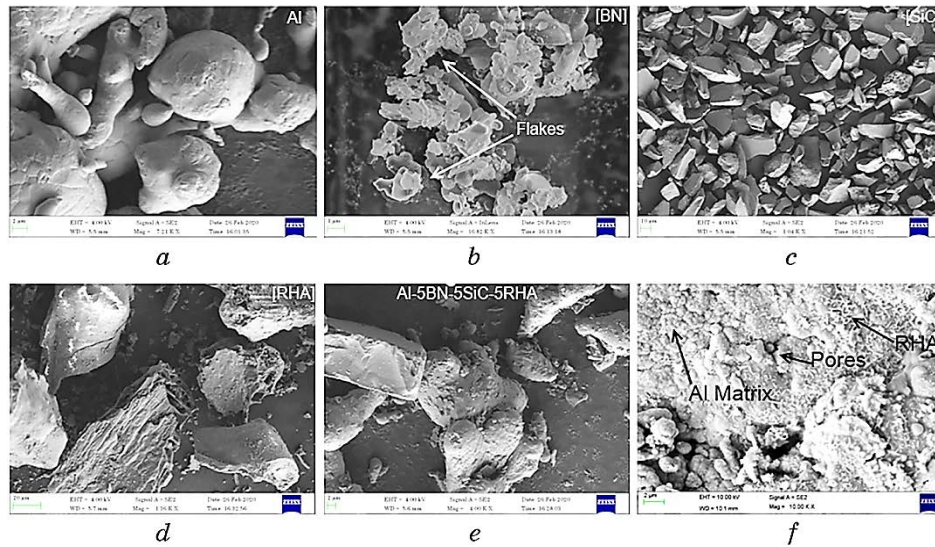


Fig. 1. FE-SEM characterization of Al (*a*), BN (*b*), SiC (*c*), RHA (*d*), Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites after ball milling (*e*), high magnification FE-SEM image of Al-5BN-5SiC-5 RHA hybrid composite pellet (*f*).

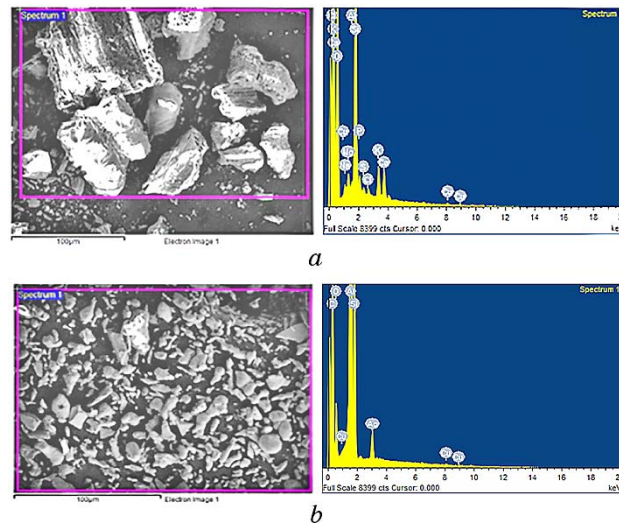


Fig. 2. EDS images of RHA (a), Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites (b).

ed that the RHA particles has characterized peaks at $2\theta = 27^\circ$ and 46° which correspond to SiO_2 .

Hence it can be confirmed that RHA is composed of SiO_2 . From the XRD of RHA it can be confirmed that the RHA particles are irregular in size ranging from micro to nanoscale due to the broadening of peak at 25° and thin peaks elsewhere. Figure 4 shows the XRD spectra of Al-5BN-5SiC-5 RHA hybrid composites after ball milling. From the XRD analysis it is evident that there is a presence of all constituents and are clearly visible in XRD spectra. Further, there is no formation

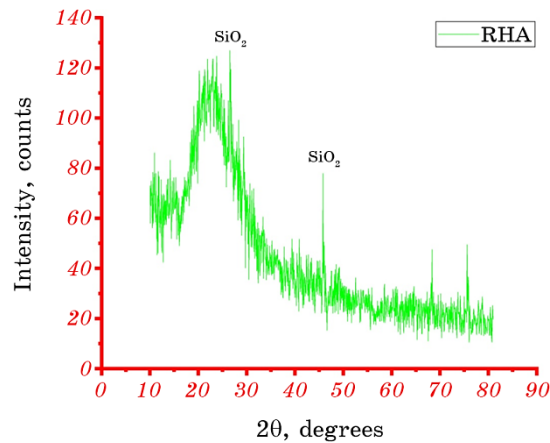


Fig. 3. XRD pattern of RHA particles.

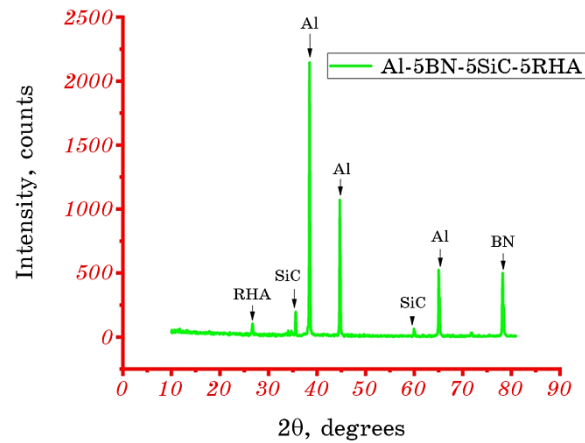


Fig. 4. XRD pattern of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites.

of intermetallic compounds which confirms the absence of any chemical reaction between Al matrix and BN, SiC and RHA reinforcements. The characteristic peaks at the $2\theta = 39.25^\circ$, 45° and 65° confirms the presence of Al particles. The presence of BN can be confirmed based on the peak at $2\theta = 78^\circ$. The presence of SiC and RHA can be confirmed from the peaks at 36° , 60° , and 27° , respectively.

3.2. Characterization of Mechanical Properties

The relation between compressive strength and percentage of deformation is shown in Fig. 5. The compressive strength of the Al-

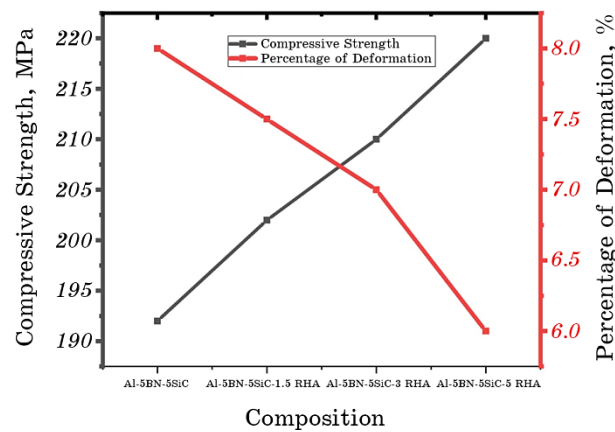


Fig. 5. Graphical representation of percentage of deformation and compressive strength of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

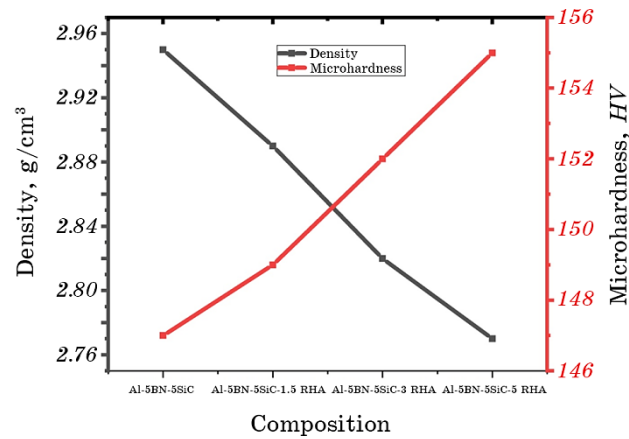


Fig. 6. Graphical representations of density and microhardness of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

5BN-5SiC hybrid composite is found to be 190 MPa. The results show that the RHA reinforcements has positive effect on improving the compressive strength of Al-5BN-5SiC hybrid composites. The compressive strength of Al-5BN-5SiC-1.5RHA hybrid composite has improved slightly to 202 MPa which further increased to 220 MPa for Al-5BN-5SiC-5 RHA hybrid composite. The percentage deformation of the Al-5BN-5SiC hybrid composite is around 8% whereas the percentage of deformation of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites are reduced to 6%, which is attributed due to the uniform dispersion of RHA reinforcement which has the presence of SiO_2 particles. The effect of RHA particles on the density and microhardness of the Al-5BN-5SiC hybrid composites is shown in Fig. 6. From the graph it is observed that the density of the composite materials decreases with reinforcement of less denser RHA particles.

The Al-5BN-5SiC hybrid composites has achieved a density of 2.95 g/cm^3 compared to that of Al-5BN-5SiC-5 RHA hybrid composites which is found to be around 2.77 g/cm^3 . The microhardness of the Al-5BN-5SiC-5 RHA hybrid composites is found to be superior at 155 HV compared to that of Al-5BN-5SiC hybrid composites which is 147 HV. The increase in microhardness is due to the presence of SiO_2 particles which is the prominent element in the RHA.

3.3. Wear Analysis

Figure 7 displays the average wear rate of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites under diverse sliding conditions such as sliding speed, sliding distance and load. The wear rate at different applied loads and constant sliding speed and sliding distance of 1.5 m/s and 1500 m respec-

tively displayed in the Fig. 7, *a*. From the experimental results it can be understood that the increase in load has increased the wear rate of the composites and further Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites has lesser wear rate compared to Al-5BN-5SiC hybrid composites.

The presence of RHA particles has resulted in reduction of wear of the composites due to the relatively hard nature of the SiO_2 which is the prominent element in the RHA. The increase in wear rate with respect to load is also due to the increase in contact area between the specimen and the EN32 rotating disc. From Fig. 7, *b* it is evident that with the raise in sliding speed, the specimens have been subjected to more wear rate owing to the high pressure between the mating surfaces which increases the temperature at contact surfaces which leads to the deformation of the composite specimens. Figure 7, *c* represents the wear rate of composite specimens at varying sliding distance. The wear rate of the Al-5BN-5SiC hybrid composites has decreased considerably with the RHA reinforcement. However the wear of the composite specimens increases with the sliding distance which is due the increase in contact period of the mating EN32 and composite pellets.

The coefficient of friction of the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites at diverse operating conditions such as applied load, slid-

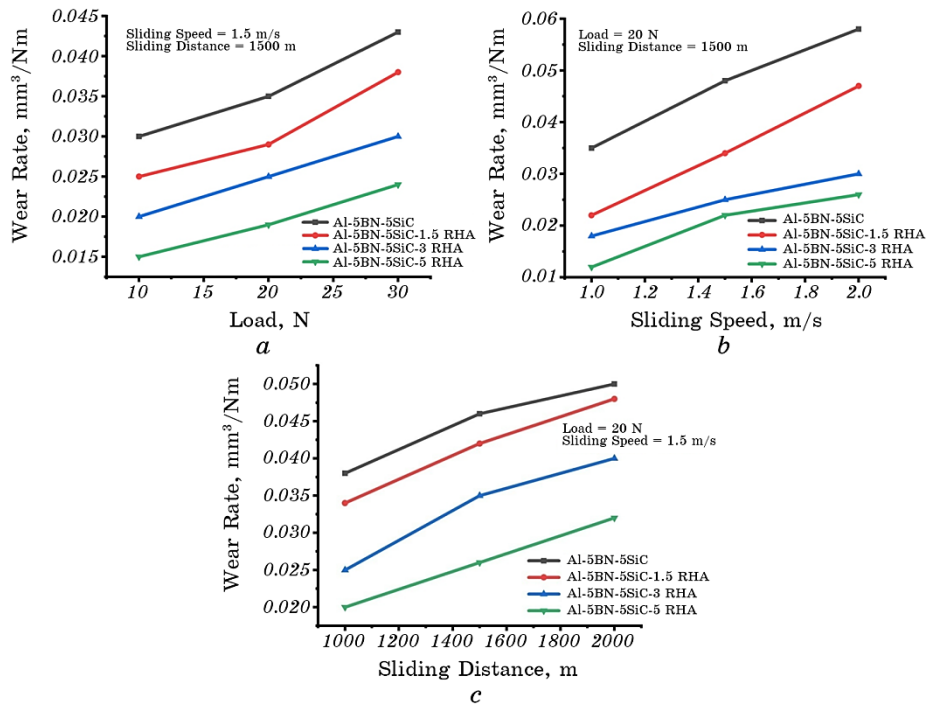


Fig. 7. Wear rate of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

ing speed and sliding distance is shown in Fig. 8. From Figure 8 it is obvious that the coefficient of friction of the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites has improved with addition of RHA particle reinforcement. The coefficient of friction of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites has improved 20% compared to Al-5BN-5SiC hybrid composites under all sliding conditions. This improvement in the coefficient of friction is due to the presence of RHA (SiO_2) particles in the composite materials.

Figure 9, *a* represents the surface micrograph of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composite pellet after the wear test at the magnification of 350 times.

It can be noted that the specimens suffer a abrasive wear initially and followed by adhesive wear which is due to the softening of the composite materials as a result of high temperature caused due to mating of contacting surfaces.

Figure 10, *b* shows the high magnification ($\times 1.5$) SEM image of the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composite pellet after the wear test. From the image it is clear that there is adhesive wear followed by abrasive wear and there is evidence of material removal due to plastic deformation. Figures 10, *c*, *d* represent the high resolution ($\times 10$) FE-

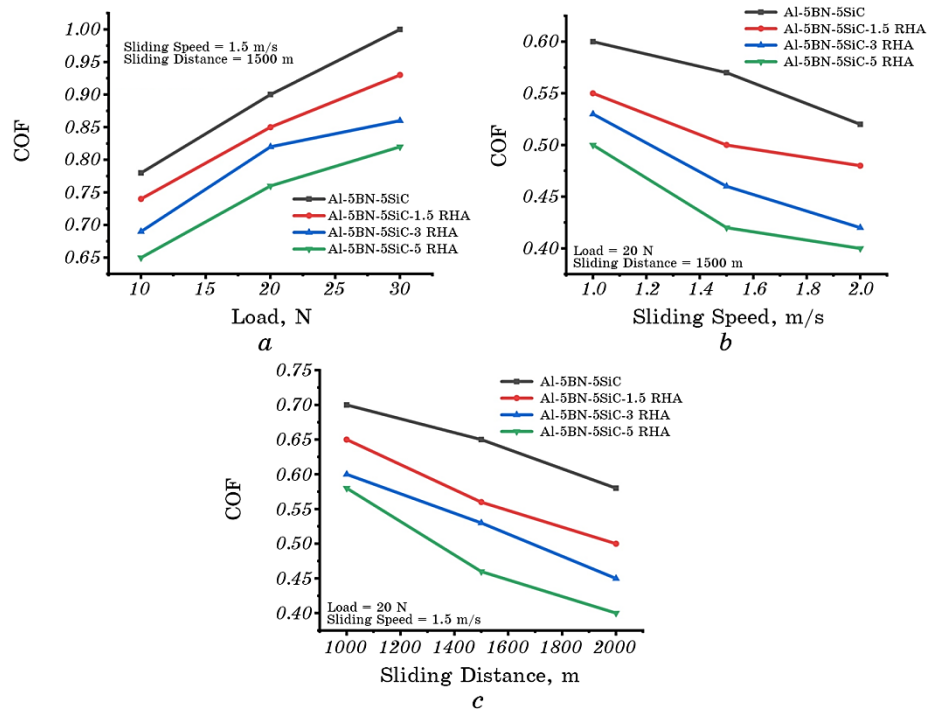


Fig. 8. Coefficient of friction of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

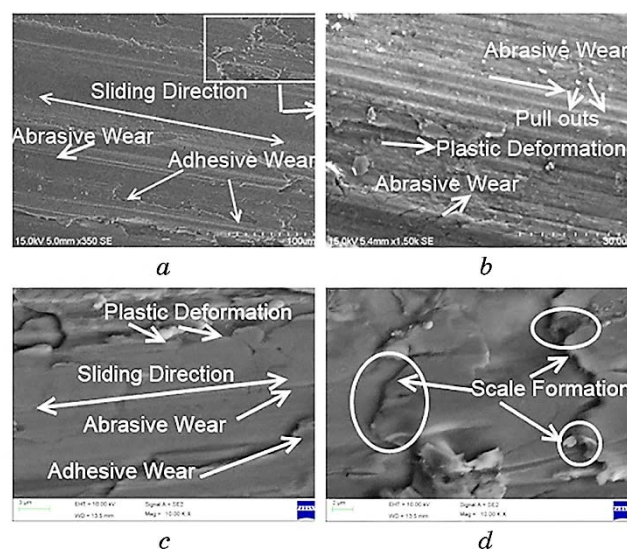


Fig. 9. Surface of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites after wear test (a); $\times 1.5$ magnification of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites (b); $\times 10$ magnification FE-SEM of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites (c, d).

SEM images of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composite pellet after the wear test.

It can be observed that there is ploughing like effect such as formation of scratches and grooves confirms the hard and ductile nature of the hybrid composites and also confirms that the major wear mechanism is abrasive wear and scaling like material removal which leads to adhesive wear followed by plastic deformation.

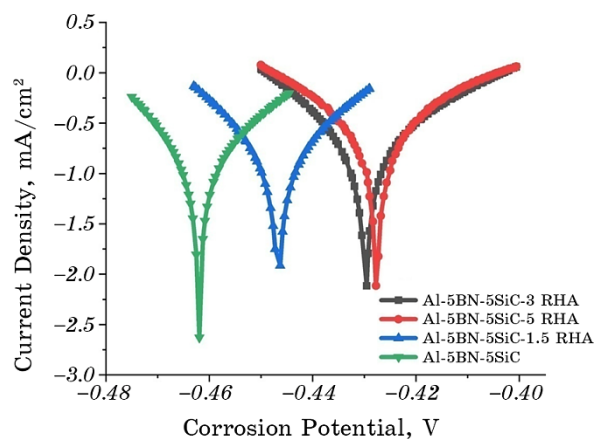


Fig. 10. Tafel plot of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

3.4. Corrosion Analysis

The Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites are immersed in NaCl solution for 2 hours for stabilizing the open circuit potential. The potentiodynamic polarization curves of the tested Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites are shown in Fig. 10. The Tafel extrapolation method (Table 1) has been utilized to calculate corrosion current (I_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}), respectively. The corrosion current densities of the various tested samples range from 1 mA/cm² to 0.7 mA/cm². The corrosion current density of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composite is 0.7 mA/cm² which is lower compared to that of other combinations. The Al-5BN-5SiC hybrid composites yielded a corrosion current density of 1 mA/cm². Hence based on the corrosion current density we can conclude that Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites have better corrosion resistance attributed to the presence of RHA (SiO₂) which resists the corrosion.

The corrosion potential (E_{corr}) of the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites is found to be around -0.4299 V which is far better than other combinations such as Al-5BN-5SiC-1.5RHA (-0.447 V) and Al-5BN-5SiC (-0.468 V) hybrid composites which confirms the improvement in the corrosion resistance. EIS spectroscopic analysis is also used to study the corrosion resistance nature of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites. The two dissimilar semicircles are characterized as an outcome of electron transfer which takes place within the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites and diffusion between the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites and NaCl solution which corresponds to larger and smaller arc respectively as shown in Fig. 11 [30–32]. In this study it is observed that there is no occurrence of perfect capacitance behaviour, hence a constant phase element (CPE) is introduced in the equivalent circuit [33, 34].

The Table 2 represents the various EIS parameters such as resistance and CPE values of the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites. It is indeed noticeable that the charge transfer resistance R_{ct1} of the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites ($R_{\text{ct1}} = 22.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$) has improved slightly than that of pure Al-5BN-5SiC hybrid composites ($R_{\text{ct1}} = 14 \Omega \cdot \text{cm}^2$) which point out that there is improvement in corro-

TABLE 1. Tafel extrapolation results of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

Number	Specimen	E_{corr} , V	I_{corr} , mA/cm ²
1	Al-5BN-5SiC	-0.468 ± 0.101	1 ± 0.023
2	Al-5BN-5SiC-1.5RHA	-0.447 ± 0.087	0.9 ± 0.012
3	Al-5BN-5SiC-3RHA	-0.431 ± 0.053	0.72 ± 0.011
4	Al-5BN-5SiC-5RHA	-0.429 ± 0.021	0.7 ± 0.006

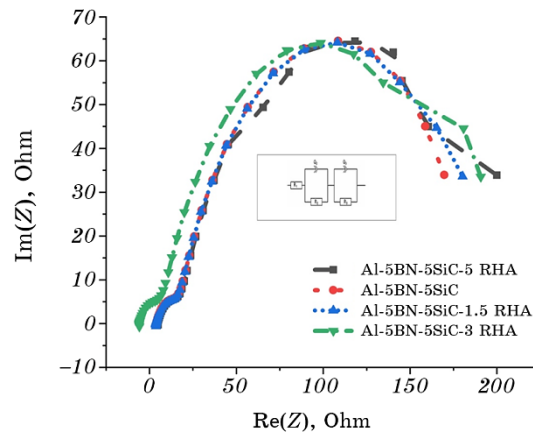


Fig. 11. EIS plot of Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites.

TABLE 2. EIS data obtained by fitting equivalent circuit model (standard deviation σ).

No.	Specimen	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_2 , $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	C_{dl1} , $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{ct1} , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_3 , $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	C_{dl2} , $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{ct2} , $\Omega \cdot \text{cm}^2$
1	Al-5BN-5SiC	-0.154 ± 0.220	0.0952	0.0984	14 ± 0.15	0.1221	0.0784	170.32 ± 6.32
2	Al-5BN-5SiC-1.5RHA	3.245 ± 0.125	0.0531	0.0723	22.21 ± 0.22	0.1200	0.0634	175.20 ± 5.22
3	Al-5BN-5SiC-3RHA	3.254 ± 0.153	0.0522	0.0701	22.34 ± 0.21	0.1185	0.0612	191.17 ± 4.34
4	Al-5BN-5SiC-5RHA	3.352 ± 0.212	0.0508	0.0689	22.50 ± 0.23	0.1178	0.0584	201.14 ± 4.50

sion resistance of Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites.

The addition of RHA particles has resulted in reduction of charge transfer capacitance of the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites. The true capacitance also shows that the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites ($C = 0.0689 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$) have lesser capacitance value compared to Al-5BN-5SiC hybrid composites ($C = 0.0984 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$).

4. CONCLUSIONS

The powder metallurgy methods and processes have been employed here to synthesize the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites. The mechanical, wear and corrosion resistance of the Al-5BN-5SiC-RHA hybrid composites are here with examined and reported.

The addition of RHA particles has improved the microhardness of

the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites (155 HV) notably compared to that of Al-5BN-5SiC hybrid composites (147 HV).

The RHA particle reinforcement has improved the compression strength of the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites (220 MPa) by 13.6% when compared to Al-5BN-5SiC hybrid composites (190 MPa).

In contrast the density of the Al-5BN-5SiC-RHA-5RHA hybrid composites (2.77 g/cm^3) has decreased nearly 6% due to the RHA reinforcement.

The wear rate and COF values shows that Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites have enhanced wear resistance properties.

The Tafel plot analysis shows that the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites have higher corrosion resistance.

The EIS corrosion analysis also indicates that the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composite has enhanced corrosion resistance.

From the conclusions drawn above, it can be accomplished that the addition of RHA reinforcements has reduced the density of the composite materials on the other hand has also enhanced the other mechanical properties such as wear and corrosion resistance of the Al-5BN-5SiC-5RHA hybrid composites. On the whole study provides very useful information on the characterization and material properties of a potential novel composite material.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Management and Principal of K.L.N College of Engineering, Madurai, India; MEPCO Schlenk Engineering College, Sivakasi, India, and Gandhigram University, Dindigul, India for their constant encouragement, support and providing all the essential facilities for completing this research work.

REFERENCES

1. H. Guoxin, X. Zhengxia, L. Jianju, and L. Yanhong, *Surf. Coat. Technol.*, **203**: 3392 (2009).
2. K. N. P. Prasad and M. Ramachandra, *Mater. Today Proceedings*, **5**, Iss. 1, Part 3: 2844 (2018).
3. A. V. Pshyk, L. E. Coy, L. Yate, K. Zaleski, G. Nowaczyk, A. D. Pogrebnjak, and S. Jurga, *Mater. Des.*, **94**: 230 (2016).
4. A. Pal, S. Poria, G. Sutradhar, and P. Sahoo, *Mater. Res. Express*, **5**: 036521 (2018).
5. H. Sharifi, K. Ostovan, M. Tayebi, and A. Rajaei, *Tribol. Int.*, **116**: 244 (2017).
6. Y. Gao, F. Qiu, S. Shu, L. Wang, and F. Chang, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, **18**: 179 (2017).
7. T. S. Kumar, R. Subramanian, S. Shalini, and P. C. Angelo, *Forsh. Ingenieurwes.*, **79**: 123 (2015).

8. S. Suresh, N. S. Vinayaga, S. C. Vettivel, N. Selvakumar, and G. R. Jinu, *Mater. Sci. Eng. A*, **612**: 16 (2014).
9. P. V. K. Raju, S. Rajesh, J. B. Rao, and N. R. M. R. Bhargava, *Mater. Today Proc.*, **5**: 885 (2018).
10. K. K. Kishore, S. B. V. Siva, J. B. Rao, and N. R. M. R. Bhargava, *Mater. Today Proc.*, **5**: 3719 (2018).
11. B. P. Dileep, V. Ravikumar, and H. R. Vital, *Mater. Today Proc.*, **5**: 12257 (2018).
12. M. Bilal, N. Shaikh, S. Raja, M. Ahmed, M. Zubair, A. Khan, and M. Ali, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 5: 056518 (2019).
13. G. R. Raghav, D. Muthu Krishnan, R. Sundar, R. Ashokkumar, and K. J. Nagarajan, *Eng. Res. Express*, **2**: (2020).
14. R. Hofman, J. G. F. Westheim, I. Pouwel, T. Fransen, and P. J. Gellings, *Surf. Interface Anal.*, **24**: 1 (1996).
15. G. R. Raghav, N. Selvakumar, and K. J. M. R. Thansekhar, **3**: 1105 (2014).
16. Shi-cheng Wei, Bin-shi Xu, Hai-dou Wang, Guo Jin, and Hong Lv, *Surf. Coatings Technol.*, **201**: 5294 (2007).
17. X. Zhao, Y. An, J. Chen, H. Zhou, and B. Yin, *Wear*, **265**: 1642 (2008).
18. L. N. Dyachkova, E. E. Feldshtein, P. A. Vityaz, B. M. Bloch, and L. Ya. Voronetskaya, *J. Frict. Wear*, **39**: 1 (2018).
19. H. A. Jehn, *Surf. Coat. Technol.*, **125**: 212 (2000).
20. R. V. Prasad Kaviti, D. Jeyasimman, G. Parande, M. Gupta, and R. Narayanasamy, *J. Magnes. Alloys*, **6**: 263 (2018).
21. X. Zhang, J. Ma, J. Yang, Q. Bi, and W. Liu, *Wear*, **271**: 881 (2011).
22. P. Narayanasamy, N. Selvakumar, and P. Balasundar, *Mater. Today Proc.*, **5**: 6570 (2018).
23. H. Ge, Q. Song, W. Hu, B. Zhang, Y. Jia, Y. Liu, M. Ma, and R. Liu, *J. Alloys Compd.*, **750**: 96 (2018).
24. W. Xi, H. Wang, J. Li, and C. Shi, *Mater. Sci. Eng. A*, **541**: 166 (2012).
25. S. Gopinath, M. Prince, and G. R. Raghav, *Mater. Res. Express*, **7**: 016582 (2020).
26. G. R. Raghav, A. N. Balaji, D. Muthukrishnan, and V. Sruthi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 979 (2018).
27. G. R. Raghav, A. N. Balaji, N. Selvakumar, D. Muthukrishnan, and E. Sajith, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 11: 1165e4 (2019).
28. G. R. Raghav, A. N. Balaji, D. Muthukrishnan, V. Sruthi, and E. Sajith, *Mater. Res. Express*, **5**: 066523 (2018).
29. D. Muthukrishnan, A. N. Balaji, and G. R. Raghav, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**: 397 (2018).
30. S. A. Umoren, Y. Li, and F. H. Wang, *Corros. Sci.*, **53**: 1778 (2011).
31. A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, and H. Mohammad Shiri, *J. Colloid Interface Sci.*, **490**: 444 (2017).
32. E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, F. Fracassi, and R. D'Agostino, *Prog. Org. Coatings*, **46**: 107 (2003).
33. E. Kowsari, S. Y. Arman, M. H. Shahini, H. Zandi, A. Ehsani, R. Naderi, A. Pourghasemi Hanza, and M. Mehdipour, *Corros. Sci.*, **112**: 73 (2016).
34. M. Hosseini, L. Fotouhi, A. Ehsani, and M. Naseri, *J. Colloid Interface Sci.*, **505**: 213 (2017).

PACS numbers: 62.20.D-, 62.20.fg, 81.05.Bx, 81.40.Lm, 81.40.Np

«Плато» на температурній залежності критичного напруження зсуву в бінарних і полікомпонентних твердих розчинах та в чистих металах

С. О. Фірстов, Т. Г. Рогуль

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

Одним із найцікавіших результатів, одержаних у процесі вивчення механічних властивостей бінарних і полікомпонентних твердих розчинів (високоентропійних стопів (ВЕС)), є наявність протяжного атермічного зміцнення, що зумовлює появу характерного «плато» на кривій температурної залежності критичного напруження зсуву $\tau_{\text{кр}}(T)$ (або відповідної межі плинності $\sigma_{0,2}(T)$) за температури вище $(0,2-0,35)T_{\text{пл}}$. З точки зору створення нових матеріалів, здатних витримувати механічні навантаження за високих температур, встановлення механізмів появи такого «плато» є вкрай актуальним. У представленій роботі розглянуто існуючі уявлення щодо особливостей температурної залежності критичного напруження зсуву в бінарних і полікомпонентних твердих розчинах порівняно з чистими металами. Запропоновано новий підхід для встановлення природи атермічного «плато» на кривих температурних залежностей критичного напруження зсуву $\tau_{\text{кр}}(T)$. Показано, що існування «плато» на залежності $\tau_{\text{кр}}(T)$ у твердих розчинах і в чистих металах за вказаних температур є по суті аномальним, оскільки за підвищення температури має місце помітне зменшення їхнього модуля Юнга, що відповідно повинно призводити і до зменшення критичного напруження зсуву $\tau_{\text{кр}}$. Проведений авторами аналіз свідчить, що фактором, який компенсує пов'язане зі зменшенням мо-

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

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

Citation: S. O. Firstov and T. G. Rogul, 'Plateau' on Temperature Dependence of the Critical Shear Stress in Binary and Multicomponent Solid Solutions and in Pure Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127–140 (2022) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.44.01.0127](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127)

дуля пружності очікуване зниження $\tau_{кр}$, у чистих металах є зростання середніх квадратичних зміщень атомів з ідеальних положень в кристалічній ґратниці в результаті лінійного збільшення динамічних спотворень з підвищенням температури. У полікомпонентних твердих розчинах, окрім збільшення середніх квадратичних зміщень атомів, на залежність $\tau_{кр}(T)$ в області температур, де спостерігається «плато», також можуть мати вплив ефекти, подібні до динамічного деформаційного старіння, що супроводжуються неоднаковою рухливістю атомів різних елементів. Одержані результати можуть бути використані для вибору елементного складу багатокомпонентних жароміцних стопів, які будуть конкурентоспроможними у порівнянні з відомими традиційними стопами.

Ключові слова: температурна залежність критичного напруження зсуву, бінарні та полікомпонентні тверді розчини, модуль Юнга, атермічне зміцнення.

One of the most interesting results obtained in the study of mechanical properties of binary and multicomponent solid solutions (high-entropy alloys, HEAs) is the presence of long athermal hardening, which causes the appearance of a characteristic ‘plateau’ on the curve of temperature dependence of critical shear stress $\tau_{cr}(T)$ (or yield strength $\sigma_{0.2}(T)$) at temperatures above $0.2-0.35T_m$. From the point of view of creation of the new materials, that are able to withstand mechanical loads at high temperatures, determining mechanisms for the appearance of such a ‘plateau’ is extremely actual. In the presented work the existing representation about the features of the temperature dependence of the critical shear stress in binary and multicomponent solid solutions are considered in comparison with pure metals. A new approach for determining the nature of athermal ‘plateaus’ on the curves of temperature dependences of the critical shear stress $\tau_{cr}(T)$ is proposed. As shown, the existence of a ‘plateau’ in the $\tau_{cr}(T)$ dependence in solid solutions and in pure metals at the indicated temperatures is, in fact, anomalous, since with an increase in temperature there is a noticeable decrease in their Young’s modulus, which, respectively, should also lead to a decrease in the critical shear stress τ_{cr} . The authors’ analysis indicates that the factor that compensates for the expected decrease in τ_{cr} associated with a decrease in the elastic modulus in pure metals is an increase in the mean square displacements of atoms from ideal positions in the crystal lattice as a result of a linear increase in dynamic distortions of the crystal lattice with increasing temperature. In multicomponent solid solutions, in addition to an increase in the mean square displacements of atoms, the dependence $\tau_{cr}(T)$ in the temperature range where a ‘plateau’ is observed, effects similar to dynamic deformation aging, which are accompanied by unequal mobility of atoms of different elements, can also affect. The results obtained can be used to select the elemental composition of multicomponent heat-resistant alloys, which will be competitive in comparison with the known traditional alloys.

Key words: temperature dependence of critical shear stress, binary and multicomponent solid solutions, Young’s modulus, athermal hardening.

(Отримано 30 серпня 2021 р.; остаточн. варіант — 22 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Нині у ряді робіт [1–6] зазначена можливість створення на основі багатокомпонентних твердих розчинів, так званих високоентропійних стопів (ВЕС), стопів з унікальним комплексом фізико-механічних та функціональних властивостей, зокрема жароміцних стопів, які будуть конкурентоспроможними у порівнянні з відомими традиційними стопами. Ідея створення ВЕС викладена J. W. Yeh у 2004 році [7]. ВЕС містять не менше 5 основних елементів, атомна концентрація кожного з яких у стопі знаходиться між 5 і 35% і, відповідно, мають високу ентропію змішування. Мінімізація до цього ж вільної енергії Гіббса (G) ($G = H - TS$, де H — ентальпія, S — ентропія, T — абсолютна температура) сприяє утворенню однофазних багатоелементних твердих розчинів заміщення з простою кристалічною ґратницею (ОЦК, ГПУ, ГЦК).

ВЕС мають високу зносо- і корозійну стійкість, жароміцність, жаростійкість [8–11]. У роботах [5, 12] звернуто увагу на аномально високе тверддорозчинне зміцнення ВЕС.

Водночас для створення нових матеріалів, здатних витримувати механічні навантаження за високих температур протягом визначеного часу, особливий інтерес викликає аналіз температурної залежності критичного напруження зсуву (або відповідної межі плинності) у твердих розчинах, зокрема природи протяжного атермічного зміцнення, яке виражене характерним «плато» на кривих температурних залежностей критичного напруження зсуву $\tau_{кр}(T)$ (межі плинності $\sigma_{0,2}(T)$) за температур вище $(0,2-0,35)T_{пл}$. У представленій роботі розглянуто існуючі уявлення щодо особливостей температурної залежності критичного напруження зсуву в бінарних і полікомпонентних твердих розчинах та проаналізовані ймовірні механізми появи «плато» на кривих температурної залежності критичного напруження зсуву (межі плинності) в твердих розчинах та в чистих металах.

2. ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КРИТИЧНОГО НАПРУЖЕННЯ ЗСУВУ (МЕЖІ ПЛИННОСТІ) У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

Згідно аналізу, виконаному в роботах [13, 14], критичне напруження зсуву $\tau_{кр}$ в чистих металах може бути описане як

$$\tau_{кр} = \tau_a + \tau_T(T, \dot{\epsilon}). \quad (1)$$

Перша складова τ_a у виразі (1) характеризує атермічне зміцнення, зумовлене існуванням бар'єрів рухові дислокацій, які не можуть бути подоланими за допомогою термічних флуктуацій. До та-

ких бар'єрів відносять межі зерен, частки другої фази, далекодіюні напруження. Друга складова $\tau_T(T, \dot{\epsilon})$ (де T — температура, $\dot{\epsilon}$ — швидкість деформації) описує зміцнення, що вноситься бар'єрами, подолання яких можливе за допомогою термічних флуктуацій. Такими бар'єрами є бар'єри Пайерлса–Набарро, дислокації «лісу», пороги на гвинтових дислокаціях, вакансії, атоми легувальних елементів.

Згідно робіт [13–19] на рис. 1 показано схематичні залежності критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ для металів і твердих розчинів та модуля Юнга E від температури T . Для металів типову криву температурної залежності критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ умовно представлено кривою 1 [13–16]. За температур, нижчих T_1 (приблизно $0,1T_{пл}$), залежність $\tau_{кр}(T)$ може бути описана рівнянням прямої лінії, а в інтервалі температур $T_1 < T < T_2$ (приблизно $(0,1-0,2)T_{пл}$) носить експонентний характер. За температури 0 К $\tau_{кр} = U_0/V$, де U_0 — енергія активації, V — активаційний об'єм [13–15, 20]. Вище температури T_2 ($0,2T_{пл}$) і до температури T_3 ($(0,33-0,4)T_{пл}$) спостерігається слабка залежність $\tau_{кр}(T)$, обумовлена температурною залежністю модуля пружності E (крива 3 згідно роботи [19]). Вище темпе-

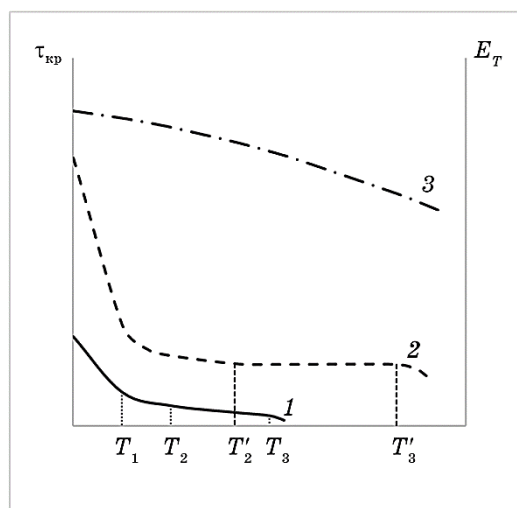


Рис. 1. Схематична залежність критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ від температури T : 1 — для металів [13, 14], 2 — для твердих розчинів (з урахуванням результатів [17, 18]) та 3 — модуля Юнга E від температури T (з урахуванням результатів [19]).

Fig. 1. Schematic dependence of the critical shear stress $\tau_{кр}$ on temperature T : 1—for metals [13, 14] 2—for solid solutions (taking into account the results [17, 18]), 3—schematic dependence of Young's modulus E on temperature T (taking into account the results [19]).

ратури T_3 включаються дифузійно-дислокаційні механізми деформації і спостерігається подальше ослаблення залежності $\tau_{кр}(T)$ (див., наприклад, [21]).

Крива 2 на рисунку 1 демонструє схематичну температурну залежність $\tau_{кр}(T)$ для полікомпонентних твердих розчинів, побудовану з урахуванням результатів [17, 18]. У роботах [17, 18] показано, що порівняно з чистими ГЦК-металами в бінарних і полікомпонентних ГЦК-твердих розчинах спостерігається як більш різка залежність термічної компоненти температурної залежності критичного напруження зсуву, так і суттєве збільшення її атермічної компоненти (рис. 2, а). Такий же ефект спостерігається і в полікомпонентних ОЦК-твердих розчинах порівняно з ОЦК-чистими металами. Водночас у бінарних ОЦК-твердих розчинах порівняно з чистими ОЦК-металами поруч з істотним збільшенням атермічної компе-

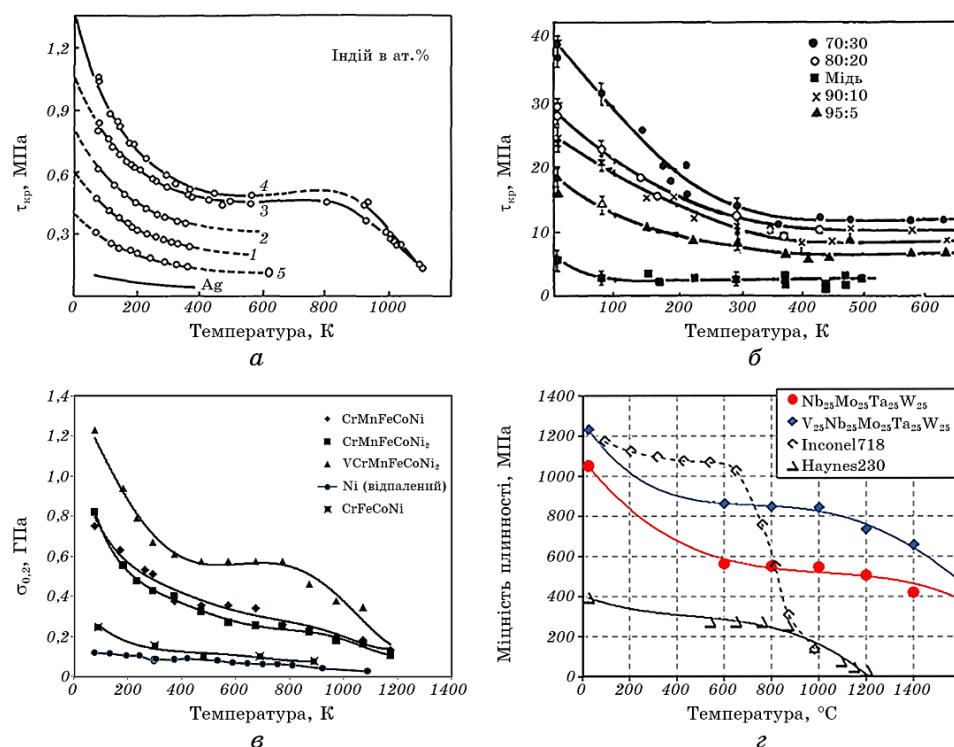


Рис. 2. Експериментальні температурні залежності критичного напруження зсуву для твердих бінарних ГЦК-розчинів Ag–In [34] (а) і Cu–Zn [35] (б) та полікомпонентних твердих розчинів (в) [17], (г) [12].

Fig. 2. Experimental temperature dependences of the critical shear stress for solid binary fcc solutions Ag–In [34] (a) and Cu–Zn [35] (б) and multicomponent solid solutions (в) [17], (г) [12].

нти критичного напруження зсуву спостерігається ослаблення її термічної компоненти — так зване розміцнення у випадку легування (solid-solution softening) [22].

Згідно результатів термоактиваційного аналізу [17, 18] у разі переходу від чистих ГЦК-металів до твердих розчинів енергія активації руху дислокацій U_0 змінюється відносно слабо, а головним чином зменшується активаційний об'єм V . Так, до прикладу, U_0 для Cu становить 0,11 еВ, для Cu–30Zn — 0,18 еВ, CrMnFeCoNi — 0,21 еВ, одночасно активаційний об'єм V зменшується від $2450 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ для Cu до $520 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ для Cu–30Zn і до $114 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ для CrMnFeCoNi. У випадку ОЦК-кристалічної ґратниці U_0 як у полікомпонентних, так і в бінарних твердих розчинах порівняна зі значеннями для чистих металів: до прикладу, 0,22 еВ для Fe, 0,20 еВ для Fe–4,03Mo і 0,22 еВ для AlTiVCrNbMo. Разом з тим, активаційний об'єм V в ОЦК-полікомпонентних твердих розчинах значно нижчий, ніж у бінарних, де спостерігається ослаблення термічної компоненти порівняно з чистими металами, і його можна порівняти зі значеннями для ОЦК-металів (а то і нижче): до прикладу, $84 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ для Fe, $38 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ для AlTiVCrNbMo і $176 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ для Fe–4,03Mo.

З одержаних результатів термоактиваційного аналізу слідує, що до посилення температурної залежності критичного напруження зсуву в полікомпонентних твердих розчинах порівняно з чистими металами призводить збільшення сил «тертя» з боку кристалічної ґратниці під час руху дислокацій.

Слід відмітити, що різниця у значеннях активаційного об'єму в ОЦК- і ГЦК-металах пов'язана з різною природою бар'єрів, які дислокації долають у цих металах за допомогою термічних флуктуацій зі зниженням температури, нижче $(0,15-0,2)T_{\text{пл}}$. Так в ОЦК-металах дислокації долають бар'єри Пайєрлса шляхом зародження і переміщення парних перегинів, а в ГЦК-металах бар'єри Пайєрлса низькі і температурно-швидкісна залежність напруження пластичності контролюється бар'єрами іншої природи: у чистих ГЦК-металах це перетин дислокацій «лісу», а у разі легування очевидно підвищення сил тертя обумовлено взаємодією дислокацій з домішковими атомами.

З проведеного аналізу видно, що завдяки скороченню відстані між точками закріплення дислокацій атомами легувальних елементів температурна залежність критичного напруження зсуву в ГЦК-твердих розчинах зі збільшенням концентрації легувальних елементів починає нагадувати таку для металів з ОЦК-ґратницею, у яких вона обумовлена бар'єрами Пайєрлса–Набарро (b.c.c.-like behaviour).

Щодо атермічного зміцнення твердих розчинів, то слід зазначити, що в існуючих моделях зміцнення бінарних твердих розчинів, найвідомішими з яких є моделі Мотта і Набарро [23], Фріделя [24], Флейшера [16], Лабуша [25], Сузукі [26], розглянуто саме атерміч-

не (температурно-незалежне) зміцнення і припускається, що дислокація є пружною лінією, а твердорозчинне зміцнення обумовлено, загалом, розмірною невідповідністю атомів легувального елемента і матриці, також відмінністю їхніх пружних постійних, тобто розглядається тільки взаємодія пружного типу між атомами розчиненої речовини і розчинника.

У роботі [27] показано, що аномально високе атермічне зміцнення полікомпонентних твердих розчинів [5] пов'язане зі зміною вектора Бюргерса уздовж дислокаційної лінії (як по довжині, так і по напрямку) і появою складової, яка є перпендикулярною до площини ковзання і пропорційною параметру $(\Delta a/a)_{\text{ср}} = \Sigma[c_i(a_i - a_{\text{екс}})]/a_{\text{екс}}$, що характеризує середнє значення розмірної невідповідності кристалічної ґратниці високоентропійного стопу (a_i та c_i — параметр кристалічної ґратниці та концентрація елемента, який входить в стоп, відповідно; $a_{\text{екс}}$ — параметр кристалічної ґратниці стопу). Наявність такої компоненти вектора Бюргерса викликає «неконсервативне» зміцнення дислокаційних ділянок. Під час руху дислокації відбуваються нормальні до площини ковзання зміщення і, відповідно, виникає додаткова сила «тертя», пропорційна $G_{\text{ср}}(\Delta a/a)_{\text{ср}}$ ($G_{\text{ср}}$ — модуль зсуву стопу). Тоді в еквіатомних високоентропійних стопах твердорозчинне зміцнення $\Delta\sigma$ в атермічній області може бути розраховане як [27]

$$\Delta\sigma = k(\Delta a/a)_{\text{ср}} G_{\text{ср}}. \quad (2)$$

Зауважимо, що для розрахунку зміцнення твердих розчинів можна використовувати середньоквадратичне зміщення атомів $\sqrt{U^2}$, яке визначається рентгенівським методом, містить як статичну, так і динамічну компоненту і характеризує реальні зміщення атомів [28]. Для ГЦК-стопів U^2 зручно розраховувати за відношенням інтенсивностей дифракційних ліній (111) і (222), а для ОЦК-стопів — за відношенням інтенсивностей ліній (110) і (220). У цьому випадку, очевидно, середньоквадратичні зміщення $\sqrt{U^2}$ визначають у напрямку, перпендикулярному площинам ковзання, і, по суті, встановлюють величину компоненти вектора Бюргерса, яка є нормальною до площини ковзання і поява якої у ВЕС згідно [27], пов'язана з наявністю дисторсій кристалічної ґратниці. Таким чином, логічно замінити вираз $(\Delta a/a)_{\text{ср}}$, що характеризує середнє значення розмірної невідповідності кристалічної ґратниці, виразом $\sqrt{U^2}/d_{hkl}$ (d_{hkl} — міжплощинна відстань), який описує усереднене значення реального, перпендикулярного площині ковзання дислокації зміщення і відображає появу складової вектора Бюргерса, яка є нормальною до площини ковзання. Тоді вираз (2) для розрахунку зміцнення $\Delta\sigma$ в атермічній області для полікомпонентних твердих розчинів записують у вигляді:

$$\Delta\sigma = k_1(\sqrt{U^2}/d_{hkl})G. \quad (3)$$

У роботі [29] на прикладі високоентропійного ГЦК-стопу CrMnFeCoNi показано, що обчислені з перших принципів значення U^2 (25,2 пм²) і значення U^2 (23,5 пм²), одержані методом рентгенівської дифракції, досить добре узгоджуються.

Саме тоді, як показано у роботі [30], прецизійно обчислені за шириною рентгенівських ліній мікронапруження II роду також можна розглядати як міру спотворення кристалічної ґратниці твердого розчину і використовувати для оцінки рівня твердорозчинного зміцнення. Мікронапруження II роду ($\varepsilon = \Delta d/d$, де Δd — максимальне відхилення міжплощинної відстані для даної інтерференційної лінії від середнього значення d) врівноважуються в об'ємі окремих кристалітів або частин кристалітів (мозаїчних блоків) і разом з розміром областей когерентного розсіювання (ОКР) призводять до розширення рентгенівських ліній порівняно з еталоном [28]. Авторами [30] запропоновано співвідношення між рівнем твердорозчинного зміцнення, модулем пружності і величиною мікронапружень II роду: $\Delta H = \alpha \varepsilon E$, до цього ж $\alpha \approx 22$. Зауважимо, що у роботі [31] на прикладі α -фази сталі, обробленої низькоенергетичними пучками йонів Цирконію або Нітрогену, також наголошується про пропорційність середньоквадратичних зміщень атомів $\sqrt{U^2}$ та мікронапружень II роду ε .

Температуру переходу від дислокаційного до дифузійного механізму деформації для ряду однофазних високоентропійних ОЦК-стопів еквіатомного складу визначено у роботах [32, 33] методом термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності. Показано, що у досліджених стопах температура переходу від дислокаційних до дифузійних механізмів деформації T_3' (рис. 1) зростає зі зниженням ентальпії змішування. Так, для стопу TiZrVNbTa з ентальпією $\Delta H = +0,2$ кДж/моль зазначена температура $T_3' = 675^\circ\text{C}$, а для стопу NbTaMoWRe з ентальпією $\Delta H = -8,7$ кДж/моль — $T_3' = 1265^\circ\text{C}$.

3. «ПЛАТО» НА ТЕМПЕРАТУРНІЙ ЗАЛЕЖНОСТІ КРИТИЧНОГО НАПРУЖЕННЯ ЗСУВУ (МЕЖІ ПЛИННОСТІ) У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

Як видно з рисунку 2 (крива 2), на температурній залежності критичного напруження зсуву $\tau_{\text{кр}}(T)$ (межі плинності $\sigma_{0,2}(T)$) у бінарних і полікомпонентних твердих розчинах за температур $T_2 < T < T_3$ спостерігається температурно-незалежне «атермічне» зміцнення, так зване «плато».

На появу такого «плато» у бінарних твердих розчинах звернено увагу в роботах [34, 35]. Наголошується, що тоді, як для чистих ме-

талів за температур вище приблизно $0,2T_{пл}$, критичне напруження зсуву $\tau_{кр}$ визначається «атермічним» компонентом і на залежності $\tau_{кр}(T)$ спостерігається слабке його зниження (рис. 1, крива 1), обумовлене температурною залежністю модуля пружності E , то у твердих розчинах $\tau_{кр}$ зовсім не залежить від температури в інтервалі температур $(0,33-0,66)T_{пл}$ і на залежності $\tau_{кр}(T)$ з'являється «плато» (рис. 1, крива 2). Зокрема зауважимо, що у ряді випадків «плато» на залежності $\tau_{кр}(T)$ спостерігається не тільки у твердих розчинах, а і в чистих металах, наприклад, для чистої міді (рис. 2, б).

Відзначимо, що порівняно з традиційними відомими жароміцними стопами типу Inconel та Haynes, де «плато» простягається до температур $\sim 0,35T_{пл}$, у деяких полікомпонентних стопах, наприклад, Nb25Mo25Ta25W25 та V20Nb20Mo20Ta20W20, «плато» простягається до більш високих температур $\sim 0,6T_{пл}$, що вказує на принципову можливість створення нового покоління жароміцних матеріалів на основі полікомпонентних твердих розчинів (рис. 2, г) [12]. Разом з тим, існування реально незалежного від температури «плато» на залежності критичного напруження зсуву від температури не можна пояснити існуванням бар'єрів, які дислокації не можуть подолати за допомогою термічних флуктуацій. Крім того, існування такого «плато» є аномальним, оскільки зниження модуля Юнга з підвищенням температури повинно призводити до зниження критичного напруження зсуву (рис. 1, крива 1), тому «плато» може спостерігатись тільки на температурній залежності $\tau_{кр}$, нормованого на відношення E_T/E_0 (де E_T і E_0 — модулі пружності за температури T і за температури 0 К, відповідно), а на залежності $\tau_{кр}(T)$ воно повинно бути відсутнім.

Нині не існує єдиної точки зору щодо пояснення появи «плато» на залежності $\tau_{кр}(T)$, хоча такі спроби і робили. Наприклад, у роботі [34] представлено розрахунок напруження «плато» у кристалах твердого розчину в припущенні, що довільно орієнтована дислокаційна петля довжиною L рухається під прикладеним напруженням і за високої концентрації розчинених атомів дислокаційний сегмент взаємодіє не з окремими атомами розчиненої речовини, а з усіма атомами розчиненої речовини вздовж сегмента в межах певного радіуса. У роботі припускається, що якщо сегмент дислокації вважається великим порівняно з атомними відстанями, то взаємодія з групами атомів призведе до атермічного процесу і, отже, напруження плинності не залежить від температури. За цією моделлю за допомогою статистичних методів розраховано значення напруження «плато» для кристалів твердого розчину. У роботі [36] появу «плато» в аустенітній неіржавкій сталі пов'язують з формуванням зовнішніх граничних зеренних дислокацій та швидкістю їх поширення. Запропоновано математичний опис такої моделі та дислокаційні умови на межі зерен, що ведуть до падіння межі плинності за

підвищених температур.

Водночас, вплив температурної залежності модуля пружності на зміну критичного напруження зсуву з підвищенням температури не враховано ні в одній з моделей, які описують появу «плато» на температурній залежності критичного напруження зсуву.

У роботах [19, 38] на основі даних, наведених в [39], показано, що залежність модуля Юнга E від температури досить добре описується виразом

$$E_m = E_0[1 - \varphi(T/T_{пл}) - \chi(T/T_{пл})^2], \quad (3)$$

де E_0 — значення модуля Юнга за температури 0 К, значення коефіцієнтів φ і χ для чистих матеріалів приблизно дорівнюють 0,2 і 0,3 відповідно. З підвищенням температури від 0 К до $0,5T_{пл}$ згідно залежності (3) модуль зменшується приблизно на 17%. Практично така ж саму температурну залежність модуля Юнга наведено і у роботі [40].

Зменшення модуля Юнга E_T з підвищенням температури повинно призводити до деякого зниження критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ і, відповідно, «плато» на температурній залежності критичного напруження зсуву повинно бути відсутнє. Водночас зі зниженням E_T і підвищенням температури повинно спостерігатись зростання нормованого на E_T/E_0 критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ або відповідної межі плинності $\sigma_{0,2} = \tau_{кр}/(E_T/E_0)$ або $\sigma_{0,2}/(E_T/E_0)$.

На рисунку 3, а наведено схему, на якій показані температурні залежності межі плинності $\sigma_{0,2}$, модуля Юнга E_T та межі плинності $\sigma_{0,2}$, нормованої на відношення $E_T/E_0 = \sigma_{0,2}/(E_T/E_0)$. Показано, що у разі зменшення E_T замість «плато» може спостерігатись підвищення температурної залежності $\sigma_{0,2}/(E_T/E_0)$, що також підтверджується експериментальними даними, одержаними для стопів Cu–20Zn і CrFeCoNiMn (рис. 3, б, в).

На наш погляд, фактори, які компенсують пов'язане із зменшенням модуля пружності очікуване зниження межі плинності у твердих розчинах за температури вище $(0,2-0,35)T_{пл}$ можуть бути наступними:

- 1) лінійне зростання динамічних спотворень кристалічної ґратниці (середньоквадратичних зміщень атомів) зі зростанням температури;
- 2) можливий прояв ефектів динамічного деформаційного старіння, які спостерігаються у ВЕС і описані, наприклад, у роботах [41–43].

Можна припустити, що вплив зниження модуля пружності у чистих металах компенсується зростанням динамічних спотворень кристалічної ґратниці (середньоквадратичних зміщень атомів через теплові коливання) з підвищенням температури, що своєю чергою призводить до збільшення критичного напруження зсуву (межі плинності) і, відповідно, появи «плато» на залежності критичного

напруження зсуву (межі плинності) від температури.

Роль другого фактору може бути суттєвою у полікомпонентних системах. Відомо, що в температурній області прояву ефектів динамічного деформаційного старіння спостерігається аномальна температурна залежність напруження плинності: з ростом швидкості деформування напруження плинності не збільшується, а зменшується і з підвищенням температури залишається або незалежними від збільшення швидкості деформування, або підвищується. У разі багатокомпонентних твердих розчинів можна вважати, що для атома кожного елемента такий ефект проявляється на певному інтервалі температур, що обумовлено несхожою рухливістю атомів різних елементів, і, відповідно, зумовлює утворення «плато» на те-

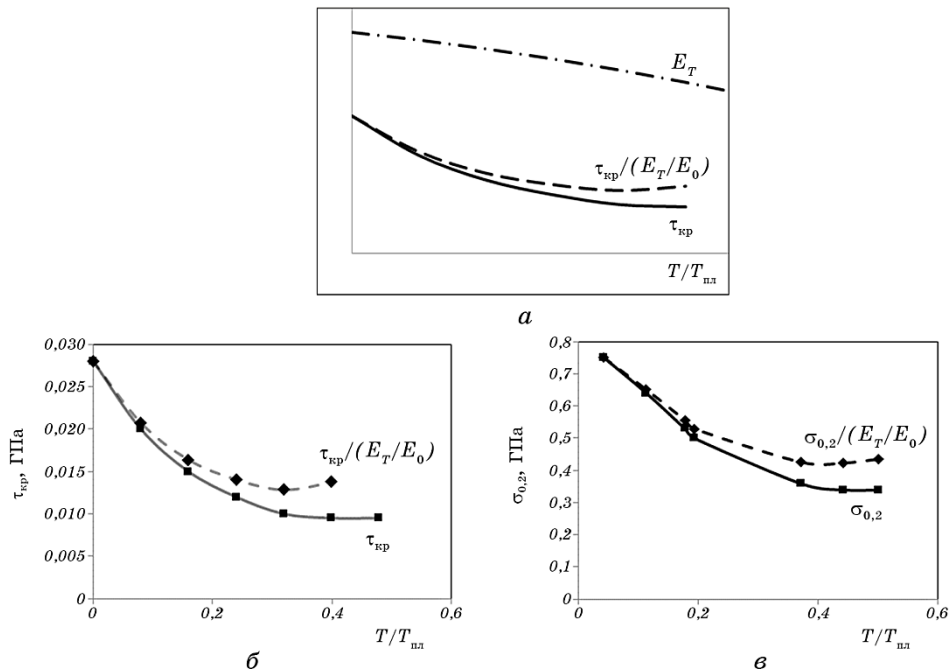


Рис. 3. Схема температурної залежності межі плинності $\sigma_{0.2}$, модуля Юнга E_T і межі плинності $\sigma_{0.2}$, нормованої на відношення E_T/E_0 (a); експериментальні температурні залежності критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ і межі плинності $\sigma_{0.2}$ та $\tau_{кр}$ і $\sigma_{0.2}$, нормованих на E_T/E_0 , для сплавів Cu–20Zn (б) і CrFeCoNiMn (в).

Fig. 3. Scheme of temperature dependence of yield strength $\sigma_{0.2}$, Young's modulus E_T and yield strength $\sigma_{0.2}$, normalized to the ratio E_T/E_0 (a); experimental temperature dependences of the critical shear stress τ_{cr} and yield strength $\sigma_{0.2}$ and τ_{cr} and $\sigma_{0.2}$, normalized to the ratio E_T/E_0 , for alloys Cu–20Zn (b) and CrFeCoNiMn (c).

мпературній залежності критичного напруження зсуву (межі плинності).

У зв'язку з цим представляють інтерес дані робіт, згідно з якими температурний інтервал прояви ефекту типу Портевена–Лешательє розширюється у разі ускладнення складу стопу. Наприклад, у роботі [41] відзначається, що якщо у результаті випробувань в інтервалі температур 300–700°C за швидкості деформації $1 \cdot 10^{-4}$ /с для стопу CoNi відсутня зазубрена поведінка, то для стопу CoFeNi зубці спостерігаються за температур 400 і 500°C, для стопу CoCrFeNi — за температур 300, 400, 500 і 600°C, а для стопу CoCrFeMnNi — за температур 300, 325, 350, 375, 400, 500, 600 і 620°C. У роботі [43] зафіксовано прояви ефектів динамічного деформаційного старіння в аустенітній неіржавкій сталі 18Cr–9Ni–W–Nb–V–N за швидкості деформації у межах від $6,7 \cdot 10^{-6}$ до $1,3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ в інтервалі температур від 530 до 680°C. До цього ж автори відзначають розширення температурного інтервалу існування «плато» на температурних залежностях межі плинності і граничної міцності на розрив до більш високих температур (від 350 до 740°C). Показано, що саме добавки W, Nb та V сприяють розширенню температурного інтервалу прояву ефектів динамічного деформаційного старіння.

4. ЗАКЛЮЧЕННЯ

Наявність протяжного атермічного зміцнення, яке зумовлює появу «плато» на температурній залежності критичного напруження зсуву (межі плинності) за температури вище $(0,2-0,35)T_{пл}$ у бінарних і полікомпонентних твердих розчинах, а також у деяких металах, по суті, є аномальним, оскільки зменшення модуля Юнга з підвищенням температури повинно призводити до зниження критичного напруження зсуву.

У чистих металах зниження модуля Юнга з підвищенням температури компенсується зростанням динамічних спотворень кристалічної ґратниці (середньоквадратичних зміщень атомів), що своєю чергою призводить до деякого збільшення критичного напруження зсуву (напруження плинності) і появи «плато» на температурній залежності критичного напруження зсуву (напруження плинності).

У бінарних і полікомпонентних твердих розчинах до появи «плато», окрім зростання динамічних спотворень кристалічної ґратниці, можуть призводити ефекти динамічного деформаційного старіння, які супроводжуються неоднаковою рухливістю атомів різних елементів. Одержані результати можуть бути використані для вибору елементного складу багатокомпонентних жаростійких стопів, які будуть конкурентоспроможними порівняно з відомими традиційними стопами.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, E. P. Pechkovskij, N. I. Danilenko, and M. V. Karpec, *Vestnik SamGTU. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki* (2009) (in Russian).
2. Praveen Sathiyamoorthi and Kim Hyoungh Seop, *Adv. Eng. Mater.*, **1**: 1700645 (2017).
3. H. Zhang, Y. Zhao, S. Huang, S. Zhu, W. Fu, and D. Li, *Materials*, **12**, No. 2: 720 (2019).
4. Y. Chen, Y. Li, X. Cheng, C. Wu, B. Cheng, and Z. Xu, *Materials*, **11**, No. 2: 208 (2018).
5. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).
6. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**: 448 (2017).
7. 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. Mat.*, **6**: 299 (2004).
8. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Mater. Sci. Forum*, **560**: 1 (2007).
9. M.-H. Tsai, *Entropy*, **15**: 5338 (2013).
10. S. A. Firstov, V. F. Gorban, N. A. Krapivka, E. P. Pechkovskij, N. I. Danilenko, and M. V. Karpets', *Vestnik SamGTU. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, **19** (2009). (in Russian).
11. M. V. Karpets', O. M. Mislivchenko, O. S. Makarenko, N. A. Krapivka, V. F. Gorban, and S. Yu. Makarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 6: 829 (2014) (in Russian).
12. O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, and D. B. Miracle, *Intermetallics*, **19**, Iss. 5: 698 (2011).
13. Yu. V. Milman and V. I. Trefilov, *Mehanizm Razrusheniya Metallov* (Kiev: Naukova Dumka: 1966), p. 59 (in Russian).
14. V. I. Trefilov, Yu. V. Milman, and S. A. Firstov, *Fizicheskie Osnovy Prochnosti Tugoplavkikh Metallov* (Kyiv: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
15. H. Konrad, *Struktura i Mehanicheskie Svoystva Metallov* (Moscov: Metallurgiya: 1967), p. 225 (in Russian).
16. R. L. Fleischer, *The Strengthening of Metals* (Ed. D. Peckner) (New York: Reinhold Publishing Corp.: 1964).
17. S. A. Firstov and T. G. Rogul', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 1: 33 (2017) (in Russian).
18. S. A. Firstov and T. G. Rogul', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 2: 219 (2018) (in Russian).
19. S. A. Firstov and G. F. Sarzhan, *Sbornik Nauchnykh Trudov 'Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov'*, **20**: 71 (2014) (in Russian).
20. P. Haazen, *Fizicheskoe Metallovedenie* (Eds. R. U. Kan and P. Haazen) (Moscow: Metallurgiya: 1987), vol. 3, p. 187 (in Russian).
21. Z. Guo, N. Saunders, J. P. Schillé, and A. P. Miodownik, *MRS International Materials Research Conference (June 20, 2008, Chongqing, China)*, p. 9.
22. J. R. Stephens and W. R. Witzke, *NASA Scientific and Technical Publication* (Washington, D.C.: Lewis Research Center National Aeronautics and Space Administration: 1976).
23. N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Rep. Conf. on Strength of Solids* (London:

- 1948), p. 1.
24. Zh. Fridel', *Dislokatsii* (Moscow: Mir: 1967) (in Russian).
25. R. Labusch, *phys. status solidi*, **41**: 659 (1970).
26. H. Suzuki, *Strength of Metals and Alloys* (Ed. H. J. McQueen) (Toronto: Pergamon: 1986).
27. S. A. Firstov, T. G. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomar'ov, V. V. Kovilyav, and M. V. Karpets', *Deformatsiya i Razrushenie Materialov*, **2**: 9 (2013) (in Russian).
28. A. A. Rusakov, *Rentgenografiya Metallov* (Moscow: Atomizdat: 1977) (in Russian).
29. Norihiko L. Okamoto and Katsushi Tanaka, *AIP Advances*, **6**, No.12: 125008-1 (2016).
30. O. V. Sobol', V. F. Gorban', M. O. Krapivka, T. G. Rogul', and S. O. Firstov, *Poroshkovaya Metalurgiya*, 11/12: 127 (2020) (in Russian).
31. O. B. Perevalova, A. V. Panin, and E. O. Tyurin, *Fazovye Perekhody, Uporядochennyye Sostoyaniya i Novye Materialy*, 28 (2013) (in Russian).
32. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, E. P. Pechkovskij, and A. V. Samelyuk, *Deformatsiya i Razrushenie Materialov i Nanomaterialov* (Moscow: IMET RAN: 2011) (in Russian).
33. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, E. P. Pechkovskij, and A. L. Eremenko, *Kompozity i Nanomaterialy*, **3(6)**: 125 (2014) (in Russian).
34. O. Boser, *Metall. Mater. Trans. B*, **3**: 843 (1972).
35. T. E. Mitchell, *Progr. Appl. Mater. Res.*, **6**: 117 (1964).
36. P. Haasen, *Z. Metallk.*, **55**: 55 (1964).
37. R. A. Varin, K. Kurzydowski, and K. Tangri, *Mater. Sci. Eng.*, **80**: L5 (1986).
38. D. Zakarian, A. Khachatrian, and S. Firstov, *Metal Powder Rep.*, **74**: 204 (2019).
39. B. M. Drapkin, *Izv. AN SSSR. Metally*, **3**: 193 (1980) (in Russian).
40. V. S. Zolotarevskij, *Mekhanicheskie Svoystva Metallov: Uchebnik dlya Vuzov* (Moscow: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
41. R. Carroll, C. Lee, C.-W. Tsai, J.-W. Yeh, J. Antonaglia, B. A. W. Brinkman, M. LeBlanc, X. Xie, S. Chen, P. K. Liaw, and K. A. Dahmen, *Sci. Rep.*, **5**: 16997 (2015).
42. B. Wang, X. Huang, A. Fu, Y. Liu, and B. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, **726**: 37 (2018).
43. I. Nikulin, R. Kaibyshev, and V. Skorobogatykh, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **240**: 012071 (2010).

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

PACS numbers: 01.30.Tt, 01.90.+g, 99.10.Fg, 99.10.Np, 99.10.Qr

Том 43, 2021

Абішкенов М.	7, 959	Воденніков С. А.	7, 925
Адхамський С. В.	6, 741; 7, 909	Воденнікова О. С.	7, 925
Алексеев І. І.	9, 1167	Возний І. І.	5, 689
Алексеев Т. А.	5, 713	Войнаш В. З.	4, 489
Алексієнко Т. О.	7, 939	Волошко С. М.	2, 183; 11, 1455
Амонов Б. У.	12, 1601	Воробьев С. І.	1, 129; 2, 143
Антонов А. В.	3, 425	Воронов В. В.	4, 553; 8, 1079
Артьонова С. В.	6, 769	Воронцова Р. І.	3, 339
Аханова Н. Е.	10, 1417	Вронська Ю. О.	7, 985
Ашкеев Ж.	7, 959		
Бабанли М. Б.	3, 367; 12, 1589	Габ І. І.	9, 1225
Бабаченко О. І.	11, 1537	Габдуллин М. Т.	10, 1417
Бабінець А. А.	12, 1667	Гаврилюк Н. А.	10, 1417
Баталова А. Б.	8, 1121; 9, 1155	Гаврилюк В. М.	11, 1431
Башев В. Ф.	2, 245	Гайдусь А. Ю.	6, 843
Безумова О. О.	8, 1105	Галстян І. Є.	12, 1707
Бердникова О. М.	5, 713; 9, 1167	Гана А.	10, 1351
Березняк Я. О.	4, 505	Гапонова О. П.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325
Бернацький А. В.	3, 383	Гарасим Ю. А.	9, 1235
Беспалов С. А.	6, 831	Гах І. С.	7, 939; 9, 1175; 10, 1401
Бентемам Х.	10, 1351	Герасименко В. О.	9, 1155
Бессєдін І. Д.	4, 505	Герцик О. М.	4, 455; 9, 1247
Биков О. І.	11, 1523	Герцірієн Д. С.	3, 305; 6, 797
Бігун Р. І.	11, 1431	Гіржон В. В.	3, 399
Білак Ю. Ю.	12, 1683	Голуб В. А.	9, 1235; 12, 1573
Білявіна Н. Н.	8, 1065	Голяткина М. О.	4, 489
Богайчук І. Л.	12, 1667	Гомокі З. Т.	12, 1683
Бойко Ю. І.	3, 339	Гончаренко В. І.	10, 1365
Бойчишин Л. М.	9, 1247	Горкавенко Т. В.	9, 1257
Бондар В. В.	4, 489	Грайворонська К. О.	4, 505
Бондарев С. Г.	9, 1155	Гребинаха В. І.	1, 129
Бондаревська Н. О.	9, 1235	Григоренко Г. М.	8, 1089
Бондарчук В. І.	9, 1235	Григорова Т. В.	2, 273
Борисевич Л. В.	5, 689	Грипачевський О. М.	7, 853
Бублей І. Р.	12, 1627	Грицак Р. В.	12, 1683
Бурмак А. П.	5, 593; 11, 1455	Гудименко О. Й.	10, 1289
Бучковська М. Д.	11, 1431	Гула Т. Г.	4, 455; 9, 1247
Васильєв М. О.	5, 655; 9, 1139; 11, 1455	Гулов Б. Н.	11, 1553
Васильківська М. А.	11, 1443	Гурбанов Н. А.	12, 1589
Васильєв О. О.	11, 1443	Гурін П. О.	9, 1139
Ватрала М. І.	12, 1683	Гусейнов В. С.	3, 367
Вербицька Т. І.	4, 505	Гусейнов С. С.	3, 367
Витязь О. Ю.	5, 689	Гуцуляк І. І.	10, 1289
Владимирський І. А.	5, 593	Гученко С. А.	10, 1365
Власовець В. М.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325	Гюндюз С.	5, 673
		Дем'янов С. Є.	11, 1481
		Дехтяренко В. А.	10, 1419
		Дворниченко А. В.	3, 289

Дементьєва Ж. А.	11, 1537	Ковальчук П. В.	4, 553; 8, 1079
Демченко Л. Д.	3, 367	Ковбуз М. О.	4, 455; 9, 1247
Демченков С. О.	8, 1045	Ковзель М. А.	3, 407; 6, 753
Дехтяренко В. А.	8, 1053	Ковилієв В. В.	10, 1305
Дигхече К.	10, 1351	Ковров О. С.	2, 159
Дмитрієва Г. П.	10, 1335	Козаченко В. В.	3, 329
Долматов А. І.	3, 319	Колесник В. М.	4, 489
Домник А. С.	6, 725	Коман Б. П.	11, 1431
Дьоміна К. Г.	11, 1537	Кондрашев О. І.	11, 1471
Дьомічев К. Е.	1, 107	Коновал В. П.	11, 1523
Естерер М.	10, 1305	Кононенко Н. Г.	8, 995
Євдокімов А. В.	12, 1667	Кононенко Г. А.	6, 741; 7, 909; 11, 1537
Ємельянченко В. В.	3, 399	Коноплянченко Є. В.	8, 1121; 9, 1155;
Єфіменко М. Г.	6, 769		10, 1325
Жартовський О. В.	9, 1195	Кордубан О. М.	1, 47
Житлухіна О. С.	5, 579; 6, 819	Корічев С. Ф.	11, 1523
Завдовєєв А. В.	10, 1401	Корнющенко Г. С.	5, 613; 6, 725
Загорулько І. В.	5, 655; 9, 1207; 10, 1417	Коршак В. Ф.	3, 339
Задерій Б. О.	7, 939; 9, 1175; 10, 1401	Космінська Ю. О.	6, 725
Задорожня О. А.	9, 1207	Костенко О. Д.	11, 1443
Зайцева Н. В.	3, 305; 6, 797; 7, 985	Костін В. А.	8, 1089
Закієв В. І.	11, 1455	Костіна А. А.	2, 245
Залуцька Н. М.	6, 819	Котко А. В.	7, 887
Залубовський М. Г.	2, 173	Котова Т. В.	6, 753
Захарченко М. Ф.	4, 465	Кохан С. В.	11, 1489
Захарченко С. М.	4, 465	Кремєницький В. В.	11, 1443
Зацарна О. В.	12, 1627	Кришук Т. В.	1, 47
Звягінцева Г. В.	7, 939; 9, 1175; 10, 1401	Круглов І. О.	2, 183
Зіміна Г. П.	10, 1377	Кувандіков О. К.	12, 1601
Золотаренко Ан. Д.	10, 1417	Кузьменко М. М.	7, 887
Золотаренко О. Д.	10, 1417	Кузьмін А. Р.	10, 1289
Золотаренко Ол. Д.	10, 1417	Кулак Л. Д.	7, 887
Івасишин О. М.	4, 435	Купрієнко В. В.	11, 1489
Ільїн Л. В.	2, 255	Курилюк А. М.	3, 329
Імамназаров Д. Х.	12, 1601	Кутах А. А.	10, 1325
Ішикава Т.	2, 183	Купцова Н. О.	2, 245
Кабанцев Т. Г.	4, 489	Купцова В. З.	3, 407; 6, 753
Каверинський В. В.	1, 27; 2, 235	Кушнерьов О. І.	2, 245
Каленик О. О.	9, 1257	Кущевська Н. Ф.	2, 173
Каліберда Л. М.	6, 843	Лапскер І.	9, 1195
Калініна Т. В.	9, 1207	Лахник А. М.	8, 1045
Калнагуз О. М.	10, 1325	Левчук К. Г.	1, 1
Каменських Д. С.	11, 1443	Лекмайн Ф.	10, 1351
Капітанчук Л. М.	2, 183; 9, 1175	Лентюгов І. П.	12, 1667
Карасєвська О. П.	7, 939; 9, 1175; 12, 1653	Лень Є. Г.	4, 435; 8, 1005; 9, 1269;
Карасєвський А. І.	11, 1563		12, 1707
Катиксіз Х.	5, 673	Лень Т. С.	8, 1005; 9, 1269
Квон Х. С.	2, 273	Леонов Д. С.	11, 1431
Кедровський С. М.	3, 383; 4, 567	Лепєєва Ю. В.	8, 1045
Кирик Г. В.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325	Лисенко О. Б.	9, 1207
Кім Х. С.	2, 273	Лисканич М. В.	5, 689
Кір'ян І. М.	8, 1045	Лізунов В. В.	4, 435, 575; 8, 1005; 9, 1269
Кладько В. П.	10, 1289		10, 1289
Коваль М. О.	7, 925	Ліхачов О. А.	12, 1627
Коваль О. Ю.	7, 887	Лобода П. І.	12, 1653
Коваль Ю. М.	3, 383, 407; 4, 567;	Лободюк В. А.	8, 1031
	6, 753; 12, 1627	Логвинов А. М.	2, 143
Ковальчук Д. В.	12, 1573	Любименко О. М.	12, 1639
		Ляшенко Б. А.	8, 1105
		Мазанко В. Ф.	2, 209; 3, 305; 6, 797
		Майфат М. М.	10, 1325
		Макеєва І. М.	9, 1139

Мак-Мак Н. Є.	5, 629	Приходько С. В.	12, 1573
Макогон Ю. М.	4, 505	Пріхна Т. А.	10, 1305
Максимов С. Ю.	5, 713; 9, 1167	Радченко Т. М.	1, 1
Максимова С. В.	4, 553; 8, 1079	Розуван С. Г.	3, 329
Макушко П. В.	4, 505	Роман Ю. Т.	10, 1289
Малишев В. В.	2, 173	Романко П. М.	11, 1471
Малінін О. М.	12, 1683	Рубан Т. П.	7, 887
Малініна А. О.	12, 1683	Рудакова О. П.	10, 1417
Малка О. М.	11, 1471	Рудь О. Д.	8, 1045; 11, 1455
Мамчур Я. Д.	5, 593	Рябікіна М. А.	5, 629
Маневич В. О.	9, 1195	Рябцев І. О.	12, 1667
Манько Н. М.	3, 289	Рябцев С. І.	2, 245
Марковський П. Є.	12, 1573	Рясна О. В.	9, 1155
Марценюк І. С.	11, 1443	Саввакін Д. Г.	12, 1573
Марцинковский В. С.	8, 1121; 9, 1155;	Салтиков Д. І.	1, 129
	10, 1325	Самотугіна Ю. С.	8, 1105
Масляничук О. Л.	10, 1289	Саржанов О. А.	8, 1121
Матвієнко Я. І.	11, 1455	Сафронова О. А.	11, 1537
Медведський М. М.	1, 47	Седов С. Г.	9, 1235
Мельник В. І.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325	Семенова Ю. С.	10, 1335
Мельник О. В.	2, 255	Семеренко Ю. О.	2, 273
Мельник Ю. А.	2, 255	Семирненко Ю. І.	9, 1155
Мешков Ю. Я.	6, 781; 8, 1031; 10, 1377	Середенко В. О.	7, 971; 12, 1611
Микитчик А. В.	4, 519	Середенко О. В.	2, 219; 7, 971; 12, 1611
Миронов Д. В.	6, 797	Седов С. Г.	12, 1573
Миронюк Д. В.	11, 1523	Сидорчук О. М.	11, 1523
Миронюк Л. А.	11, 1523	Сидоренко С. І.	2, 183
Михайлова Г. Ю.	12, 1707	Сидорченко І. М.	12, 1707
Мікуліна М. О.	8, 1121; 10, 1325	Сизоненко О. М.	8, 1045
Мойсичин В. М.	5, 689	Сироватка І. І.	11, 1431
Молодкін В. Б.	10, 1289	Сиротюк С. В.	4, 541
Мордюк Б. М.	4, 489; 5, 655	Сич Т. Г.	12, 1627
Мудрий С. І.	10, 1387	Сиченко В. Г.	3, 425
Мун І. Ю.	2, 273	Сіора О. В.	3, 383
Муратов В. Б.	11, 1443	Сліпченко В. М.	3, 383; 4, 567
Нагорна І. В.	2, 209	Смоляков О. В.	3, 399
Наконечна О. І.	8, 1065	Соловійова Т. О.	12, 1653
Наоун М.	10, 1351	Солодкий М. С.	10, 1289
Наталіч Б. В.	5, 613	Сорока К. Ф.	6, 781
Наушук А. Ю.	11, 1563	Спольнік О. І.	6, 843
Несіна І. В.	9, 1175	Стасюк З. В.	11, 1431
Нізовов З.	11, 1553	Стасюк О. О.	12, 1573
Новицький В. Г.	7, 853	Стеблянюк П. О.	1, 107
Новомлинець С. О.	2, 209	Стецюк Т. В.	9, 1225
Олешко В. С.	10, 1365	Стороженко М. С.	11, 1443
Очкан К. О.	6, 819	Субханкулов І.	12, 1601
Пандяк Н. Л.	4, 455; 9, 1247	Сухенко З. П.	1, 27; 2, 235
Перекося А. О.	3, 367; 4, 465, 489	Сухова О. В.	3, 355
Перекрестов В. І.	5, 613; 6, 725	Табаров Ф. С.	11, 1553
Петров О. Д.	1, 107	Табачнікова О. Д.	2, 273
Півень О. О.	7, 887	Тарасенко Ю. О.	10, 1417
Піскун Н. О.	4, 489	Тарельник В. Б.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325
Плющай І. В.	3, 329; 9, 1257	Тарельник Н. В.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325
Плющай О. І.	3, 329; 9, 1257	Татаренко В. А.	1, 1; 4, 435, 575
Подольський Р. В.	7, 909; 11, 1537	Тельович Р. В.	9, 1235
Позній А. П.	11, 1523	Терентьев О. Є.	11, 1443
Поливаний А. Д.	8, 1121; 9, 1155; 10, 1325	Тимошенко М. В.	8, 1065
Поливаний С. О.	3, 319	Тихонович В. В.	1, 59; 7, 853
Половецький Є. В.	5, 713; 9, 1167	Тітенко А. М.	3, 367
Прилишко О. О.	5, 713; 9, 1167	Тітов Ю. О.	8, 1065
Присташ М. С.	8, 1045	Ткаченко В. Г.	11, 1471

Трачевський В. В.	1, 47	Шаміс М. Н.	4, 505
Уалханова М.	10, 1417	Шаповалов Ю. О.	2, 273
Уваров В. М.	6, 831	Шатернік А. В.	10, 1305
Уваров М. В.	6, 831	Шатернік В. Є.	10, 1305
Уль А. В.	2, 255	Шатній Т. Д.	8, 1005; 9, 1269
Ульянчик Н. В.	7, 887	Швед О. В.	10, 1387
Уманський О. П.	11, 1443	Шведова Г. Л.	11, 1523
Ушаков М. В.	8, 1005; 9, 1269	Швець В. Т.	8, 995
Фальченко Ю. В.	10, 1289	Шевченко М. Я.	12, 1707
Федченко Ю. С.	8, 995	Шевченко О. М.	7, 887
Філатова В. С.	3, 383; 9, 1139	Шевченко С. Т.	5, 613
Фірстов Г. С.	3, 383; 4, 435	Шелудько В. Є.	11, 1443
Фірстов С. О.	7, 887	Шелягін В. Д.	3, 383
Фодчук І. М.	10, 1289	Шепелюк Ю. А.	5, 713
Фомакін О. О.	10, 1401	Шиванюк В. М.	5, 655
Фролова Л. А.	2, 159	Шидловська Н. А.	4, 465
Харченко В. О.	3, 289; 11, 1489	Шимізу К.	5, 629
Харченко Д. О.	11, 1489	Шкурдода Ю. О.	1, 129
Хмнленко О. В.	2, 159	Шматко О. А.	7, 985
Цапко Є. А.	12, 1707	Шпетний І. О.	1, 129; 2, 143
Цареградська Т. Л.	3, 329; 9, 1257	Штепа О. А.	12, 1639
Чейлях О. П.	5, 629	Шуаїбов О. К.	12, 1683
Чейлях Я. О.	5, 629	Шумілін С. Е.	2, 273
Черепова Т. С.	10, 1335	Щокотова О. М.	11, 1489
Чешко І. В.	2, 143	Щур Д. В.	10, 1417
Чимбай М. В.	10, 1417	Юров В. М.	10, 1365
Чорноус А. М.	2, 143	Ющенко К. А.	7, 939; 9, 1175; 10, 1401
Шамаєв В. В.	6, 819	Ющенко С. М.	2, 209
		Ярмоленко М. В.	8, 1021
		Яровицин О. В.	4, 519

Інформація про передплату на журнал
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»

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

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

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві
Код банку: 820172

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

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

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

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и),

рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України»:

«ОДЕРЖУВАЧУ»: Філіал АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

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

ПРИЗНАЧЕННЯ ОПЛАТИ: за журнал «Металофізика та новітні технології» для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%

За третім способом передплати необхідно повідомити редакцію МНТ за поштовою адресою:

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ,

бульв. Академіка Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

(e-mail: mfint@imp.kiev.ua, факс: +380 44 4242561, телефон: +380 44 4249042)

дату сплати, назву підприємства або ім'я передплатника, адресу для поштової доставки, а за необхідності — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 12 випусків у рік.

З урахуванням пересилання поштою для передплатників в Україну передплатна вартість: одного

примірника випуску — 170 грн., тому — 2040 грн.;

для іноземних передплатників передплатна вартість: одного примірника випуску — 13 USD (11 EUR), тому — 156 USD (132 EUR).

Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики НАН України

«ОДЕРЖУВАЧ»: Філіал АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067,

МФО 322313

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» для РВВ ІМФ НАНУ

«ПЛАТНИК»:

ПІДСТАВА: передплата 100%

№	Найменування	Од. вим.	Кількість у комплекті	Ціна	Сума
1	журнал «Металофізика та новітні технології» (включно із доставкою поштою)	прим.	12	13 USD (11 EUR)	156 USD (132 EUR)
Сума до сплати					156 USD (132 EUR)