

Vol. 45, No. 4
April 2023

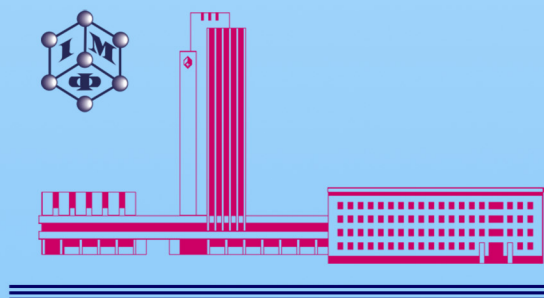
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNLOGII

Том 45, № 4 (2023)



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

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ВД «Академперіодика» НАН України

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

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal	
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		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>
С. 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>
М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. 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>
М. 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>
В. 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>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНСВ	<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>
Т. 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>
О. 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>
О. 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>
С. 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>
С. 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>
В. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. 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. Є. 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>
Б. 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>
В. 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>
О. 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>
Т. 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>
О. 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>
В. 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>
А. 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>
О. 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>
С. 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>
Т. 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 45, No. 4; April, 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Magnetic Properties of Fe ₂ CrGa Heusler Alloy Films <i>Yu. V. KUDRYAVTSEV, V. O. GOLUB, A. O. PEREKOS, T. G. KABANTSEV, M. P. MELNYK, and V. Yu. TARENKOV</i>	431
	Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of Pt _{1-x} Me _x MnSb (Me = Ni, Cu; x = 0.0–1.0) <i>V. M. UVAROV, M. V. UVAROV, and M. V. NEMOSHKALENKO</i>	443
Physics of Strength and Plasticity	Increasing the Damping Capability of Titanium Alloys by Deposition of Plasma Coatings Made from Titanium Nickelide <i>Yu. O. KAZYMYRENKO, N. Yu. LEBEDEVA, and T. O. MAKRUKHA</i>	457
	Experimental Study of Energy-Power Parameters of Billet Rolling of Compressor Blades of Aircraft Engines <i>V. V. CHIGIRINSKY, Y. S. KRESANOV, and I. E. VOLOKITINA</i>	467
	Corrosion Properties Characterization of 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti Steels and 42CrNiMo Alloy under Conditions Simulating Primary Coolant of Pressurized Water Reactor <i>V. A. ZUYOK, R. A. RUD, M. V. TRETYAKOV, N. V. RUD, Ya. O. KUSHTYM, and V. V. SHTEFAN</i>	481
	Influence of Technological Parameters on the Physical, Mechanical and Operational Properties of Wear- Resistant Austenitic High-Manganese Steel	

	<i>V. M. SAZHNYEV and H. V. SNIZHNOY</i>	503
	Ultrasonic Investigation of High-Entropy Al _{0.5} CoCrCuFeNi Alloy at Low Temperature	
	<i>V. S. KLOCHKO, A. V. KORNIYETS, I. V. KOLODIY, O. O. KONDRATOV, V. I. SOKOLENKO, V. I. SPITSYNA, T. M. TYKHONOVSKA, and N. A. YAYES</i>	523
	Comparative Analysis of the Structure, Phase Composition and Properties of High-Entropy Cermets of Ti–Cr–Fe–Ni–C System Obtained by Powder Metallurgy and Arc Remelting Methods	
	<i>H. A. BAGLIUK, M. V. MARICH, S. F. KIRILYUK, O. M. MYSLIVCHENKO, O. A. GOLUBENKO, and O. S. MAKARENKO</i>	537
	Film Hardness Evaluation in Hard Film/Substrate Composites by Conical Indentation	
	<i>A. BOUDILMI and K. LOUCIF</i>	555

Scientific Editors of Issue—*O. S. Gatsenko, V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

Editors—*L. I. Makarenko, M. V. Manilo, I. V. Zagorulko*

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: 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’, of the NAS of Ukraine

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

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

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

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

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.04>

МЕТАЛОФІЗИКА
ТА
НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 4; квітень, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Магнетні властивості плівок із Гойслерового стопу Fe_2CrGa <i>Ю. В. КУДРЯВЦЕВ, В. О. ГОЛУБ, А. О. ПЕРЕКОС, Т. Г. КАБАНЦЕВ, М. П. МЕЛЬНИК, В. Ю. ТАРЕНКОВ</i>	431
	Вплив атомових заміщень на електронну структуру $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}; x = 0.0\text{--}1.0$) <i>В. М. УВАРОВ, М. В. УВАРОВ, М. В. НЕМОШКАЛЕНКО</i>	443
Фізика міцності та пластичності	Підвищення демпфувальної здатності титанових стопів шляхом нанесення плазмових покриттів з нікеліду титану <i>Ю. О. КАЗИМИРЕНКО, Н. Ю. ЛЕБЕДЄВА, Т. О. МАКРУХА</i>	457
	Експериментальне дослідження енергосилових параметрів вальцювання заготовок лопаток компресора авіаційних двигунів <i>В. В. ЧИГИРИНСЬКИЙ, Ю. С. КРЕСАНОВ, І. Е. ВОЛОКІТИНА</i>	467
	Характеристика корозійних властивостей криць $06\text{Cr}18\text{Ni}10\text{Ti}$, $08\text{Cr}18\text{Ni}10\text{Ti}$ та стопу 42CrNiMo в умовах, що імітують теплоносій першого контуру водяного реактора під тиском <i>В. А. ЗУЙОК, Р. А. РУДЬ, М. В. ТРЕТ'ЯКОВ, Н. В. РУДЬ, Я. О. КУШТИМ, В. В. ШТЕФАН</i>	481
	Вплив технологічних параметрів на фізико-механічні й експлуатаційні властивості зносостійкої аустенітної високоманганової криці	

	<i>В. М. САЖНЄВ, Г. В. СНІЖНОЇ</i>	503
	Ультразвукове дослідження високоентропійного стопу $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ за низької температури <i>В. С. КЛОЧКО, А. В. КОРНІЄЦЬ, І. В. КОЛОДІЙ, О. О. КОНДРАТОВ, В. І. СОКОЛЕНКО, В. І. СПІЦИНА, Т. М. ТИХОНОВСЬКА, Н. А. ЯЙЄС</i>	523
	Порівняльна аналіза структури, фазового складу та властивостей високоентропійних керметів системи Ti-Cr-Fe-Ni-C , одержаних методами порошкової металургії та дугового перетоплення <i>Г. А. БАГЛЮК, М. В. МАРИЧ, С. Ф. КИРИЛЮК, О. М. МИСЛИВЧЕНКО, О. А. ГОЛУБЕНКО, О. С. МАКАРЕНКО</i>	537
	Оцінка твердості плівки в композитах тверда плівка/субстрат шляхом конічного індентування <i>А. БУДІЛМІ, К. ЛУЦІФ</i>	555

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

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

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

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

Адреса редакції:

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

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: КВ № 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 27.04.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 11,78. Обл.-вид. арк. 10,84.

Тираж 58 пр. Зам. № 7002 від 01.08.2023 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

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

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

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

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.45.04>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

Submission of a paper to '*Metallophysics and Advanced Technologies*' (transliteration: '*Metallfizika i Noveishie Tekhnologii*', i.e., '*MfNT*') will be taken to imply that it represents original work not previously published, that it is not being considered for publication elsewhere, and that, if accepted for publication, it will not be republished without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a manuscript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the manuscript throughout the world. Journal '*MfNT*' supports the generally accepted principles described in documents on publication ethics and unacceptable practices, which are presented on the [journal website](#).

Scope of the Journal: *Electronic Structure and Properties, Crystal-Lattice Defects, Phase Transformations, Physics of Strength and Plasticity, Metallic Surfaces and Films, Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials, Amorphous and Liquid States, Interactions of Radiation and Particles with Condensed Matter, Materials in Extremal Conditions, Reactor and Aerospace Metals Science, Medical Metals Science, New Metallic Materials and Synthetic Metals, Metal-Containing Smart Materials, Physical and Technical Basis of Experiment and Diagnostics, Articles under Discussion.*

Language: The language of publication may be English (preferably) or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings (the use of mathematical symbols and expressions in abstract is not recommended).

Keywords and PACS numbers: 5–7 keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see '*Physics and Astronomy Classification Scheme 2010*').

Manuscript Preparation: Papers should be formatted according to the [template](#), which can be downloaded from the Journal's website. The length of **research papers** should not in general exceed 5000 words and 10 figures; **review articles** should not exceed 10000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including DOI (if available) but excluding article titles in journals. **All authors'** initials should precede their names. Examples of references preparation:

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

Науковий журнал «Металофізика та новітні технології» (МфНТ) щомісяця публікує статті, які раніше ще не публікувалися та не перебувають на розгляді для опублікування в інших виданнях. Статті мають містити результати експериментальних і теоретичних досліджень в області фізики та технологій металів, сполук і сполук з металічними властивостями; рецензії на монографії; інформацію про конференції, семінари; відомості з історії металофізики; рекламу нових технологій, матеріалів, приладів. Журнал дотримується загальноприйнятих принципів, зазначених на його сайті в документах з публікаційної етики та щодо неприйнятних практик.

Тематика журналу: *Електронні структура та властивості, Дефекти кристалічної ґратки, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною, Матеріали в екстремальних умовах, Реакторне й авіакосмічне металознавство, Медичне металознавство, Нові металеві матеріали та синтетичні метали, Металовмісні смарт-матеріали, Фізико-технічні основи експерименту та діагностики, Дискусійні повідомлення.*

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

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

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

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

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

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

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

6. Електронна версія рукопису та його друкований варіант (в разі його надання) мають бути ідентичними. Вони мають оформлюватися за **шаблоном**, який можна завантажити з сайту журналу, і містити 5–7 **індексів PACS** в редакції 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'. Тексти статей мають також містити **назву статті, список авторів, повні назви та поштові адреси установ**, в яких вони працюють, **анотацію статті** (200–250 слів), **5–7 ключових слів** двома мовами (англійською та українською), а заголовки таблиць і підписи до рисунків мають подаватися **як мовою рукопису, так і англійською мовою**; англійська анотація може бути представленою в більш розгорнутому варіанті (до 500 слів). Назва статті, її анотація та ключові слова мають не містити складні формули, математичні вирази чи позначення.

7. Електронні версії рисунків мають бути представленими у вигляді окремих файлів (у форматах TIF, EPS, JPG, PNG з розрізненням у 300–600 dpi) з назвами, що складаються з прізвища першого автора (латиницею) та номера рисунка, наприклад, Hotovchenko_fig2a.jpg. Додатково рисунки надаються у форматі програми, в якій вони створювалися.

8. Написи на рисунках (особливо на півтонових) слід по можливості замінити літерними позначеннями (набраними на контрастному фоні), а криві позначити цифрами або різними типами ліній/маркерів, які мають бути роз'ясненими в підписах до рисунків або в тексті. На графіках усі лінії/маркери мають бути достатньої товщини/розміру для якісного відтворення їх у зменшеному в 2–3 рази вигляді (рекомендована початкова ширина рисунка — 12,7 см). Світлини мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстовці збільшення під час зйомки бажано проставити масштаб (на контрастному фоні) на одній з ідентичних світлин. На графіках підписи до осей, **виконані мовою статті**, мають містити позначення (або найменування) величин, що відкладаються вздовж осей, і відділені комою їхні одиниці вимірювання.

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

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

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

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarel'nyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. Eh. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>
10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

PACS numbers: 61.43.Dq, 68.55.-a, 75.70.Ak, 76.50.+g, 81.15.Ef

Magnetic Properties of Fe₂CrGa Heusler Alloy Films

Yu. V. Kudryavtsev, V. O. Golub*, A. O. Perekos, T. G. Kabantsev*,
M. P. Melnyk, and V. Yu. Tarenkov**

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

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

***Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O. O. Galkin,
N.A.S. of Ukraine,
46 Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

Static and dynamical magnetic properties of the amorphous and crystalline A2-type ordered Heusler Fe₂CrGa-alloy films are investigated and compared with the properties of the bulk A2-type ordered Fe₂CrGa alloy. Unlike literature results for bulk Fe₂CrGa alloy, a complete structural disorder in amorphous state gives rise to a drastic decrease of alloy saturation magnetization. Annealing of amorphous films at $T_{\text{ann}} = 740$ K leads to their crystallization with the formation of the disordered A2-type structure and the magnetic properties of such crystalline films close to those of bulk alloy. Ferromagnetic resonance (FMR) investigations show that both amorphous and crystalline Fe₂CrGa-alloy films are microscopically inhomogeneous in both magnetic and structural aspects. Based on the FMR spectra analysis, it can be concluded that, in crystalline Fe₂CrGa-alloy films, there are regions with order close to the crystallographic L2₁ and Hg₂CuTi types. These results perfectly correlate with first-principal calculations of the magnetic properties of Fe₂CrGa alloy. As shown, the Slater–Pauling rule is not applicable for full Heusler alloys with inverse crystalline Hg₂CuTi-type structure.

Corresponding author: Yuriy Volodymyrovych Kudryavtsev
E-mail: kudr@imp.kiev.ua

Citation: Yu. V. Kudryavtsev, V. O. Golub, A. O. Perekos, T. G. Kabantsev, M. P. Melnyk, and V. Yu. Tarenkov, Magnetic Properties of Fe₂CrGa Heusler Alloy Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 431–441 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.04.0431](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0431)

Key words: thin magnetic films, amorphous state, atomic ordering, ferromagnetic resonance, Heusler alloys.

В роботі досліджено статичні та динамічні магнетні властивості аморфних і впорядкованих за типом A2 кристалічних плівок Гойслерового стопу Fe_2CrGa , яких порівняно з магнетними властивостями масивного стопу Fe_2CrGa зі структурою типу A2. На відміну від літературних даних для масивного стопу Fe_2CrGa атомовий безлад в аморфному стані стопу приводить до значного зменшення його намагнетованості наситу. Відпал аморфних плівок стопу Fe_2CrGa за температури $T_{\text{від}} = 740 \text{ K}$ спричинює кристалізацію їх з формуванням розупорядкованої структури типу A2 та відновлення намагнетованості наситу плівок до величин, близьких до намагнетованості масивного стопу. Дослідження ферромагнетного резонансу (ФМР) показали, що як аморфні, так і кристалічні плівки стопу Fe_2CrGa у магнетному та кристалічному аспектах є неоднорідними. Виходячи з аналізу спектрів ФМР, зроблено висновок, що кристалічні плівки стопу Fe_2CrGa містять області, структура порядку в яких близька до $L2_1$ - і Hg_2CuTi -типів. Ці висновки добре корелюють з результатами першоприципних розрахунків магнетних властивостей стопу Fe_2CrGa . Також показано, що правило Слетера–Полінга не виконується для Гойслерових стопів із інверсною кристалічною структурою типу Hg_2CuTi .

Ключові слова: тонкі магнетні плівки, аморфний стан, атомове впорядкування, ферромагнетний резонанс, Гойслерові стопи.

(Received 11 April, 2023; in final version, 13 April, 2023)

1. INTRODUCTION

One of the most remarkable features of X_2YZ (where X and Y are transition metals, Z is s - p metal) full Heusler alloys (HAs) with $L2_1$ type crystalline structure is ferromagnetic (FM) ordering of some alloys produced from «nonmagnetic» metals (like Cu_2MnAl or Cu_2MnSn) [1]. The FM behaviour of such HAs is due to FM coupling between «nonmagnetic» metals (Y like Mn or Cr) occupying specific positions in the HA lattice which makes them the third nearest neighbours (NN) separated by the distance of about third NN $\text{Mn-Mn} \approx 0.422\text{--}0.438 \text{ nm}$. Being in the second (second NN $\text{Mn-Mn} \approx 0.298\text{--}0.310 \text{ nm}$) or even the first (first NN $\text{Mn-Mn} \approx 0.211\text{--}0.219 \text{ nm}$) coordination sphere in the HA lattice these «nonmagnetic» metals are usually antiferromagnetically (AFM) coupled [2, 3]. Thus, it is clear that atomic order in HAs plays a crucial role in the formation of their resulting magnetic properties. If HA contains «ferromagnetic» metal (usually, Co, Fe, or Ni as X or/and Y) the situation becomes more complicated. In a disordered state, these «ferromagnetic» atoms can create their own clusters. A strong influence of the atomic order on the magnetic properties of HA has been shown experimentally and explained using the result of the

first-principal calculations of the electronic structure and magnetic properties of HAs [2, 4–14].

Probably Taylor and Tsuei were the first who obtained Cu₂MnZ (Z = In, Al, Sn) HA films in an amorphous state and showed their non-ferromagnetic (or spin-glass) behaviour [4]. Krusin–Elbaum *et al.* explained the lack of FM ordering in an amorphous state of Cu₂MnZ (Z = In, Al, Sn) HA films in terms of competition between long-range indirect FM exchange with direct AFM overlap [2]. It was found that amorphous Ni₂MnGa HA films behave as Pauli paramagnet down to $T = 4.2$ K [6]. Annealing of such amorphous films restores their crystalline single-phase HA structure and FM properties typical for corresponding bulk alloys [4, 6]. At the same time, structural disorder induced by ball milling can significantly enhance the magnetization of bulk Fe₂CrGa alloy from $\approx 2.2 \mu_B/\text{f.u.}$ up to $3.2\text{--}3.6 \mu_B/\text{f.u.}$ [15]. Strong dependence of magnetic properties of Ni₂MnIn HA films on deposition temperature and post-annealing temperature (*i.e.* on the film structure) were also shown by Xie *et al.* [5]. The atomic disorder upon $L2_1$ to $A2$ order type transition in Co₂FeGe HA films leads to about 15% room temperature (RT) saturation magnetization reduction [7]. Kostenko and Lukoyanov theoretically considered the effect of atomic disorder on the electronic structure and magnetic properties of Fe₂VAl and Co₂CrAl HAs. It was shown that atomic disorder with a statistical distribution of defects or/and with the formation of some short-range order causes about 30% magnetic moment reduction in Co₂CrAl alloy and an appearance of the magnetic moment of about $1.9 \mu_B/\text{f.u.}$ in non-magnetic Fe₂VAl [13]. Ishida *et al.* considered the effect of various kinds of chemical disorder in Fe₂CrZ (Z = Si, Ge, Sn) HAs on their electronic structure and some physical properties. It was found that Fe–Z disorder causes 1.5–2.5 times increase in the total magnetic moment while Fe–Cr disorder leads to an insignificant increase or decrease in M_{tot} depending on Z [11].

The variation of the atomic order in the HA film samples usually can be achieved by changing the deposition temperature (RT or higher) and/or subsequent annealing. Vapour quenching deposition of the HA films onto substrates cooled by liquid nitrogen substrates allows fixing the chaos of the metallic atom distribution of a vapour phase in condensed films. In this study, the effect of atomic disorder on the magnetic properties of amorphous Fe₂CrGa alloy films has been investigated.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Bulk Fe₂CrGa alloy was prepared by melting together corresponding amounts of Fe, Cr, and Ga metals of 99.99% purity in an arc furnace with a water-cooled Cu hearth in 1.3 bar Ar atmosphere. The Ar gas in

the furnace before melting was additionally purified by multiple remelting of a $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ alloy getter. To promote volume homogeneity, the ingot was remelted five times. After ingot melting, the weight loss was found to be negligible. To obtain ordering of the alloy the ingot was annealed at $T = 1073$ K for 2 hours and slowly cooled down. The actual ingot composition was evaluated using energy dispersive x-ray spectroscopy and found to be $\text{Fe}_{51.8}\text{Cr}_{25.9}\text{Ga}_{22.2}$ (hereinafter Fe_2CrGa).

Fe_2CrGa alloy films with the thickness of about 100–180 nm were deposited from Fe_2CrGa alloy powder by flash evaporation in the vacuum better than $1 \cdot 10^{-4}$ Pa onto two glass substrates cooled down by liquid nitrogen. Vapour quenching deposition onto substrates cooled by liquid nitrogen was aimed to provide a complete structural disorder in the films. To obtain ordered state, one of the films from this couple was annealed at $T_{\text{ann}} = 740$ K in high vacuum.

Structural characterization of bulk and film samples was carried out at RT by Θ – 2Θ x-ray diffraction (XRD) with CoK_α radiation ($\lambda = 0.179021$ nm). Static and dynamical magnetic properties of the bulk sample and films were investigated using vibrating sample Lake Shore 7404 magnetometer (VSM) and ferromagnetic resonance (FMR) spectroscopy on Bruker ELEXSYS-E500 spectrometer operating in x-range ($f = 9.864$ GHz). The standard resonance conditions for the external magnetic field applied perpendicular and parallel to the film plane are:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\text{res}}^\perp - 4\pi M_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{H_{\text{res}}^\parallel \times (H_{\text{res}}^\parallel + 4\pi M_{\text{eff}})}. \quad (2)$$

Here, ω is frequency, $\gamma = (e/2mc)g$ is gyromagnetic ratio, g is Landé factor, M_{eff} is effective magnetization, $H_{\text{res}}^\perp$ and $H_{\text{res}}^\parallel$ are normal and in plane resonance magnetic fields, respectively [16]. Thus, M_{eff} for Fe_2CrGa alloy films can be extracted from the measured $H_{\text{res}}^\perp$ and $H_{\text{res}}^\parallel$ using the equations (1), (2).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the experimental RT XRD patterns for the investigated bulk and film samples as well as simulated XRD stroke diagram for stoichiometric Fe_2CrGa alloy with $L2_1$ type of atomic order. Despite of the high-temperature annealing at $T_{\text{ann}} = 1073$ K, the disordered body-centred cubic (b.c.c.) A2 phase is formed in bulk Fe_2CrGa alloy sample—only fundamental (220), (400), and (422) reflections of the $L2_1$ phase (or (110), (200), and (211) ones for b.c.c. A2 phase) can be ob-

served (see Fig. 2). Its lattice parameter ($a_{L2_1} = 0.5823$ nm or $a_{A2} = 0.2911$ nm) is rather close to those reported in the literature: 0.5824 [17], 0.580–0.583 nm [15], and 0.5821 nm [18]. A vapour quenching deposition of the Fe₂CrGa alloy films onto liquid nitrogen cooled substrates results in the formation of totally amorphous state (see Fig. 1). Annealing of these amorphous Fe₂CrGa alloy films at $T_{\text{ann}} = 740$ K leads to film crystallization with an appearance of the reflections which are typical for the disordered b.c.c. A2 phase with the lattice parameter $a_{L2_1} = 0.58291$ nm (or $a_{A2} = 0.29145$ nm).

Thus, despite high temperature annealing we failed to obtain the $L2_1$ or even $B2$ phases in Fe₂CrGa alloy bulk and film samples. This experimental result correlates with unsuccessful attempts of Umetsu *et al.* to produce $L2_1$ or $B2$ type single-phase samples of bulk Fe₂CrGa alloy and can be explained by theoretical results of Zhang *et al.* who revealed that the disordered A2 phase is more energetically preferable than the ordered $L2_1$ or $B2$ phases [18, 15].

Magnetic properties of the investigated bulk and film Fe₂CrGa alloy samples have been presented in Figs. 3–5 and summarized in Table 1. The $M(H)$ and $M(T)$ dependences for the bulk Fe₂CrGa alloy sample are typical for single-phase FM materials. The experimentally obtained value of the saturation magnetization for bulk Fe₂CrGa alloy sample is $M_{\text{sat}}(293 \text{ K}) = 1.9 \mu_B/\text{f.u.}$, which nicely correlates with the experi-

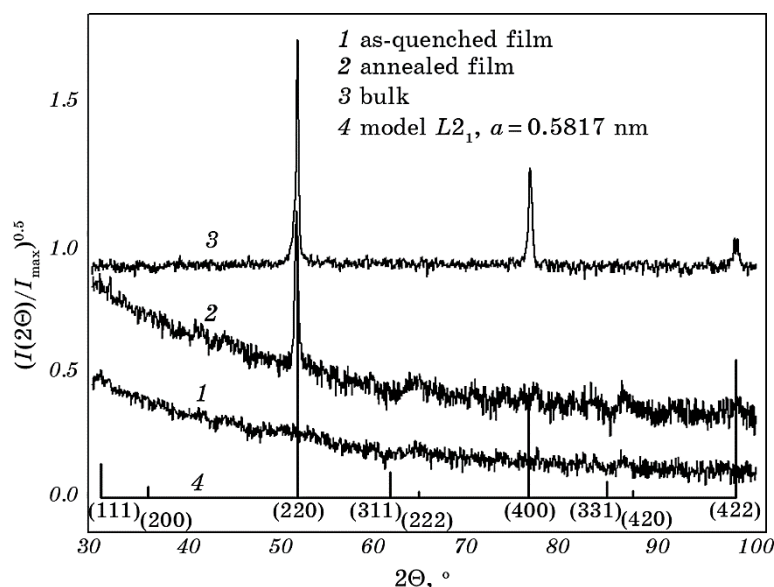


Fig. 1. RT experimental XRD patterns for bulk and film Fe₂CrGa alloy samples as well as simulated stroke-diagram for stoichiometric Fe₂CrGa alloy with $L2_1$ type atomic ordering.

mental results for bulk Fe_2CrGa alloy by Buschow ($M_{\text{sat}}(4.2 \text{ K}) = 2.6 \mu_B/\text{f.u.}$), Zhang *et al.* [$2.2 \leq M_{\text{sat}}(5 \text{ K}) \leq 3.6 \mu_B/\text{f.u.}$] and Umetsu *et al.* [$1.96 \leq M_{\text{sat}}(4.2 \text{ K}) \leq 2.67 \mu_B/\text{f.u.}$] [17, 15, 18]. The Curie temperature of the bulk alloy $T_c = 416 \text{ K}$ also belongs to the interval determined by Umetsu *et al.* ($350 \leq T_c \leq 460 \text{ K}$) for Fe_2CrGa alloy [18]. According to the results of first-principle calculations, the inverse Hg_2CuTi type of structure (space group 216) is more energetically preferable for stoichiometric Fe_2CrGa alloy than typical for most full HAs $L2_1$ one (space group 225) (see Fig. 2) [15, 19].

The inverse full HAs resemble the usual full HAs having also the chemical formula X_2YZ and crystallize in the so-called XA or $\text{X}\alpha$ structure (the prototype structure is Hg_2CuTi) [20]. Usually, the inverse structure in full HAs is observed for alloys where the valence of the X transition atom is smaller than of the Y atom. The calculated magnetic moment of the stoichiometric Fe_2CrGa alloy with Hg_2CuTi structure type is more than two times larger than that of alloy with $L2_1$ structure type: $M(\text{Hg}_2\text{CuTi}) = 2.35$ or $2.20 \mu_B/\text{f.u.}$ *vs.* $M(L2_1) = 0.96$ or $1.00168 \mu_B/\text{f.u.}$ [15, 19]. For both these types, the ferrimagnetic coupling of magnetic moments is observed. However, for the case of $L2_1$ type of structure main magnetic moment is localized on Cr sites ($m_{\text{Cr}} = -1.43$ or $-1.60 \mu_B$, $m_{\text{Fe}} = 0.25$ or $0.33 \mu_B$) while for the case of Hg_2CuTi atomic order main contribution to the resulting magnetic moment of alloy comes from the Fe sites ($m_{\text{FeI}} = 1.74$ or $1.76 \mu_B$, $m_{\text{FeII}} = 2.51$ or $2.52 \mu_B$, $m_{\text{Cr}} = -1.69$ or $-1.89 \mu_B$) [15, 19].

It is practically impossible to distinguish $L2_1$ and Hg_2CuTi structures from XRD measurements. The intensities of the (111) and (200)

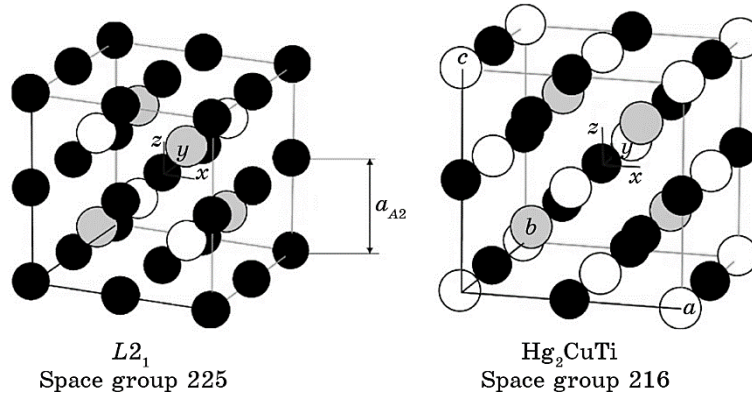


Fig. 2. Possible positions of Fe, Cr and Ga ions in stoichiometric Fe_2CrGa alloy with $L2_1$ (space group 225) or Hg_2CuTi (space group 216) types of atomic order. Fe, Cr and Ga ions are shown by black, grey, and white circles, correspondingly, a_{A2} is the lattice parameter for the case of random occupation of the lattice sites by Fe, Cr and Ga ions, *i.e.*, for $A2$ type of atomic order.

superstructure reflections for both perfectly ordered Hg₂CuTi and L2₁ phases do not exceed 4–6% of the amplitudes of the most intense (220) fundamental reflections. Furthermore, the intensities of the (111) and (200) superstructure reflections for both types of order differ insignificantly.

Based on the comparison of the results of the first-principle calculations and experimentally obtained magnetic data for the bulk Fe₂CrGa alloy it can be supposed a formation of the Hg₂CuTi type phase instead of the L2₁ one. It is well known that the Slater–Pauling rule allows predicting magnetic moment M_{s-p} for full Heusler alloys with typical for them L2₁ type of atomic structure [21–23]. According to this rule, M_{s-p} can be estimated as $M_{s-p} = (N_v - 24)\mu_B$, where N_v is the total number of valence electrons of full HA. For the case of Fe₂CrGa alloy, $N_v = 2(3d^6 + 4s^2)_{Fe} + (3d^5 + 4s^1)_{Cr} + (4s^2 + 3p^1)_{Ga} = 25$. Thus, according to Slater–Pauling rule, the resulting magnetic moment of Fe₂CrGa alloy should be equal to $M_{s-p} = (25 - 24)\mu_B = 1\mu_B$. It is easy to see that the experimentally obtained RT magnetization value of Fe₂CrGa bulk alloy is nearly two times larger than the predicted one. Skaftorou *et al.* have shown that the Slater–Pauling rule for inverse HAs should be material specific depending on the relative valence of X and Y atoms and may be presented as $M_{s-p} = (N_v - 18)\mu_B$, $M_{s-p} = (N_v - 24)\mu_B$ or $M_{s-p} = (N_v - 28)\mu_B$ [24]. So, M_{s-p} may be equal to +7, +1, or $-3\mu_B/\text{f.u.}$, respectively. None of these values fit our case.

Magnetic measurements in the films have shown that structure disorder results in a drastic decrease of Fe₂CrGa saturation magnetization from $M_{\text{cryst}}(293\text{ K}) = 160\text{ emu/cm}^3$ to $M_{\text{amorph}}(293\text{ K}) = 19\text{ emu/cm}^3$ (see Fig. 3 and Table 1). Unlike bulk Fe₂CrGa alloy, there are two characteristic points on the temperature dependence of magnetization $M(T)$ of

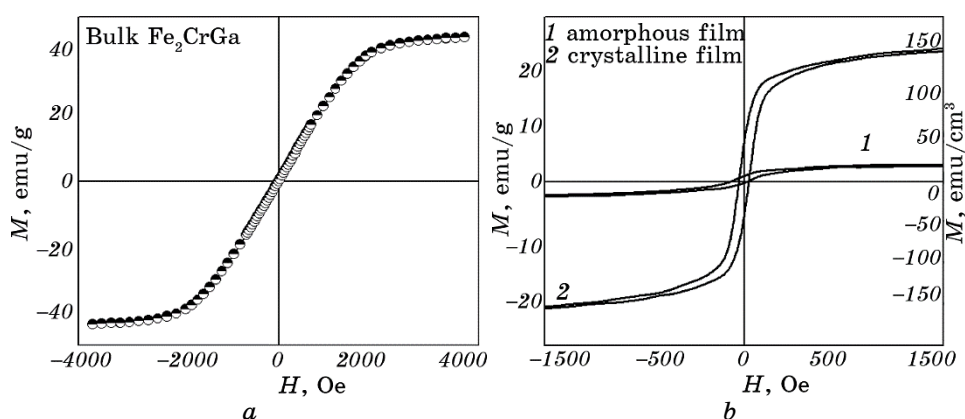


Fig. 3. RT magnetization hysteresis loops $M(H)$ for bulk (a) and film (b) (magnetic field is in the film plane) samples of Fe₂CrGa alloy.

crystalline Fe_2CrGa films at $T \approx 398$ and 470 K. Their appearance can be attributed to the coexistence of the several FM phases with different Curie temperatures in the film. Noisy $M(T)$ plot for amorphous Fe_2CrGa films (not shown) allowed only roughly evaluating their Curie temperature as $T_C \approx 400$ K.

The FMR absorption spectra for amorphous and crystalline Fe_2CrGa alloy films clearly show multipeak structure, which can be attributed to coexistence of the several magnetic phases with different values of the effective magnetization M_{eff} in the films (see Fig. 5). Multipeak analysis of the experimental FMR absorption spectra reveals the presence of at least 3-peaks with different positions of the absorption maxima. The investigation of the evolution of the FMR spectra with the deviation of the direction of external magnetic field from the film normal (polar angle) allowed to determine the contribution from these phases into the FMR spectra and to calculate the effective magnetizations M_{eff} for each phase using the equations (1) and (2). These results are presented in Table 1. Besides the paramagnetic phase, several FM phases ($M_{\text{eff}} = 1.26$ and $0.36 \mu_B/\text{f.u.}$) were found in the amorphous film. While the VSM measurements gave the information about the mean saturation magnetization of the film, the FMR spectroscopy in the general case allows extracting parameters of individual phases. For

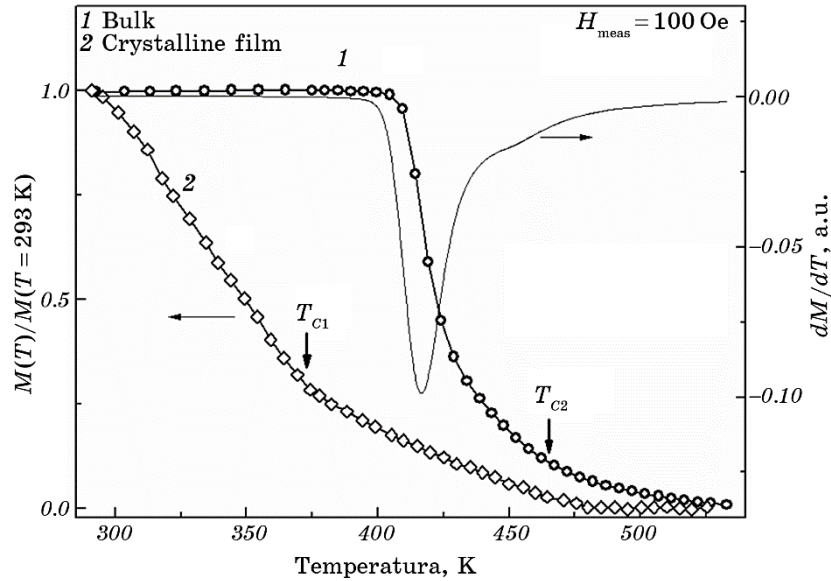


Fig. 4. Temperature dependences of magnetization normalized with respect magnetization at RT for bulk (1) and crystalline film (2) Fe_2CrGa alloy samples in the magnetic field $H_{\text{meas}} = 100$ Oe (symbols) (left scale). Line presents dM/dT dependence derived from $M(T)$ plot for bulk sample (right scale).

planar magnetic phases without magnetic anisotropy $M_{\text{sat}} = M_{\text{eff}}$. However, if we suppose that the amorphous film consist of the FM phases only its average saturation magnetization should be much higher than that extracted from VSM measurements.

The most probable explanation of this is that the magnetic clusters are embedded into paramagnetic matrix. It should be mentioned that in this case, the shape of such clusters can be far from plane and we cannot apply equations (1) and (2) for the determination of the saturation magnetization, but they can give us the information about low limit of the saturation magnetization of these phases. Crystallization of amorphous Fe₂CrGa films results in significant changes of the FMR absorption spectra as well as in nearly tenfold increase of M_{sat} (see Table 1). According to the FMR spectra analysis, the crystalline Fe₂CrGa films have regions with the local saturation magnetizations M_{eff} close to 1 and $2\mu_B/\text{f.u.}$ Considering the results of first-principle calculations, it can be concluded that the crystallization of the films leads to the formation of different regions consisting of $L2_1$ or Hg₂CuTi phases. There are also regions with $M_{\text{eff}} = 0.75\mu_B/\text{f.u.}$, which are needed to explain the net saturation magnetization $M_{\text{sat}} = 0.93\mu_B/\text{f.u.}$ determined by VSM. The appearance of the nonmagnetic (paramagnetic) phase in amorphous Fe₂CrGa alloy films can be explained (by analogy with amorphous Cu₂MnSn films [2, 3]) by the interplay of FM and AFM couplings of the magnetic moments localized on Cr sites. As it was mentioned above, the resulting magnetic moment of $L2_1$ type Fe₂CrGa alloy is formed by FM coupled magnetic moments localized on Cr sites, which are the third nearest neighbours in $L2_1$ lattice. Being the first or second nearest neighbours in the amorphous film, the magnetic moments on Cr sites interact AFM. However, this rough qualitative ex-

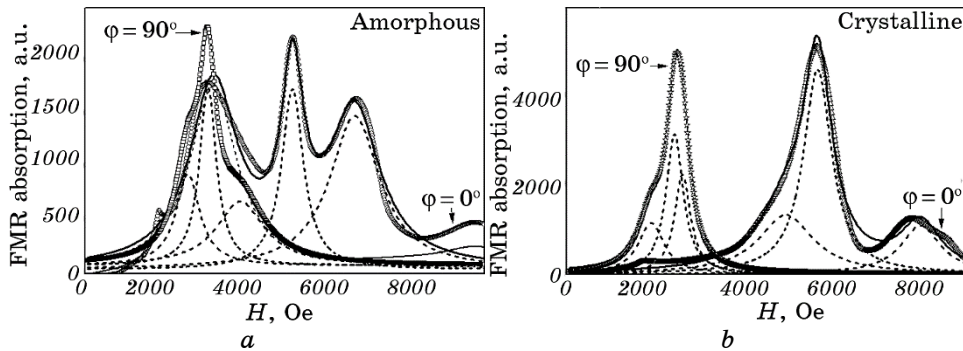


Fig. 5. RT FMR absorption spectra (symbols) for amorphous (a) and crystalline (b) Fe₂CrGa films recorded for the magnetic field directed perpendicular ($\varphi = 0^\circ$) and parallel ($\varphi = 90^\circ$) to the film plane. Solid and dashed lines show the results of multi-peak analyses of the experimental spectra.

TABLE 1. Experimentally determined magnetic properties of the investigated Fe₂CrGa samples.

Sample	T_{sub} , K	T_{ann} , K	Sample structure	$M_{\text{sat}}(293 \text{ K})$, $\mu_B/\text{f.u.}$	$M_{\text{eff}}(293 \text{ K})$, $\mu_B/\text{f.u.}$	T_C , K
Bulk		1073	Crystalline A2	1.9		416
Film	78	293	Amorphous	0.11	1.26 0.36 $\cong 0$	≈ 400
Film	78	740	Crystalline A2	0.93	2.07 1.05 0.75	≈ 480 ≈ 370 ?

planation does not consider the possibility of Fe cluster formation and their influence on the resulting magnetic properties of the alloy.

4. SUMMARY

1. Unlike bulk Fe₂CrGa alloy, a complete atomic disorder in amorphous films leads to dramatic decrease of the mean saturation magnetization. The comparison of FMR and magnetometry data allows proving the formation of large paramagnetic at RT regions in the amorphous films.
2. Amorphous and crystalline Fe₂CrGa films are microscopically inhomogeneous. Both of them contain regions with different local saturation magnetization, Curie temperatures and hence different atomic ordering.
3. High-temperature annealing of amorphous Fe₂CrGa films recovers their crystallinity with the stabilization of A2 type structure but does not completely recover the magnetic properties of the films to the bulk alloy level.
4. In bulk alloy, it is possible to obtain practically homogeneous structure with Hg₂CuTi type of ordering, while, in films, there is a mixture of regions with different atomic ordering including $L2_1$ and Hg₂CuTi types. For the crystalline films, the characteristic size of these regions is higher than exchange correlation length and they can be easily distinguished using FMR and VSM techniques.
5. It was shown that the Slater–Pauling rule does not work for full Heusler alloys with inverse Hg₂CuTi-type of crystalline structure.

V. Golub is thankful for support from NRFU grant 02.2020/0261.

REFERENCES

1. F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **12**: 219 (1903).

2. L. Krusin-Elbaum, A. P. Malozemoff, and R. C. Taylor, *Phys. Rev.*, **27**: 562 (1983).
3. K. L. Dang, P. Veillet, and I. A. Campbell, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **7**: L237 (1977).
4. R. C. Taylor and C. C. Tsuei, *Solid State Communications*, **41**, Iss. 6: 503 (1982).
5. J. Q. Xie, J. Lu, J. W. Dong, X. Y. Dong, T. C. Shih, S. McKernan, and C. J. Palmström, *J. Appl. Phys.*, **97**: 073901 (2005).
6. S. J. Lee, Y. P. Lee, Y. H. Hyun, and Y. V. Kudryavtsev, *J. Appl. Phys.*, **93**: 9675 (2003).
7. A. Vovk, S. A. Bunyaev, P. Štrichovanec, N. R. Vovk, B. Postolnyi, A. Apolinario, J. Á. Pardo, P. A. Algarabel, G. N. Kakazei, and J. P. Araujo, *Nanomaterials*, **11**: 1229 (2021).
8. M. Kogachi, T. Fujiwara, and S. Kikuchi, *J. Alloys Comp.*, **475**: 723 (2009).
9. A. W. Karbonari, R. N. Saxena, J. Mestnik-Filho, G. A. Cabrera-Pasca, M. N. Rao, J. R. B. Oliveira, and M. A. Rizzuto, *J. Appl. Phys.*, **99**: 08J104 (2006).
10. K. Seema, N. M. Umran, and Ranjan Kumar, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **29**: 401 (2016).
11. S. Ishida, S. Mizutani, S. Fujii, and S. Asano, *Mater. Trans.*, **47**, Iss. 3: 464 (2006).
12. J. Kiss, S. Chadov, G. H. Fecher, and C. Felser, *arXiv:1302.0713v1* (2013).
13. M. G. Kostenko and A. V. Lukoyanov, *Mater. Chem. Phys.*, **239**: 122100 (2020).
14. K. Ozdogan, B. Aktas, I. Galanakis, and E. Sasioglu, *arXiv:cond-mat/0607652* (2006).
15. H. G. Zhang, C. Z. Zhang, W. Zhu, E. K. Liu, W. H. Wang, H. W. Zhang, J. L. Cheng, H. Z. Luo, and G. H. Wu, *J. Appl. Phys.*, **114**: 013903 (2013).
16. M. Farle, *Rep. Prog. Phys.*, **61**: 755 (1998).
17. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, Iss. 1: 1 (1983).
18. R. Y. Umetsu, N. Morimoto, M. Nagasako, R. Kainuma, and T. Kanomata, *J. Alloys Comp.*, **528**: 34 (2012).
19. Y. V. Kudryavtsev, N. V. Uvarov, V. V. Klimov, and L. E. Kozlova, *J. Appl. Phys.*, **132**, Iss. 10: 105103 (2022).
20. I. Galanakis, K. Özdoğan, and E. Şaşıoğlu, *AIP Advances*, **6**: 055606 (2016).
21. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **66**: 174429 (2002).
22. T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.*, **39**: 1 (2011).
23. G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, and Claudia Felser, *arXiv:cond-mat/0510210v1* (2005).
24. S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, *Phys. Rev. B*, **87**: 024420 (2013).

PACS numbers: 62.20.-x, 63.20.dk, 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 71.27.+a

Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0\text{--}1.0$)

V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, and M. V. Nemoshkalenko

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

Using band calculations within the FLAPS (full-potential linearized augmented-plane waves) model, information is obtained about the energy, charge, and spin characteristics of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0\text{--}1.0$). As established, with an increase in the concentration of the nickel or copper atoms, the interatomic spatial density of electrons decreases, covalent bonds are weakened, and the binding energies of atoms in alloys decrease. As found, the dominant contributions to the formation of magnetic moments are made by 3d electrons of manganese atoms, and the polarization of electrons at Fermi levels is dependent on the composition of alloys.

Key words: band-structure calculations, Heusler alloys, band structure, magnetic moments, polarized band structure states, spintronics.

За допомогою зонних розрахунків у моделі FLAPS (the full-potential linearized augmented-plane waves) одержано інформацію про енергетичні, зарядові та спінові характеристики стопів $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0\text{--}1.0$). Встановлено, що зі збільшенням концентрації атомів Нікелю або Купруму зменшується міжатомова просторова густина електронів, послаблюються ковалентні зв'язки та понижуються енергії зв'язку атомів у стопах. Виявлено, що домінують внески у формування магнетних моментів вносять 3d-електрони атомів Мангану, а поляризація електронів на рівнях Фермі залежить від складу стопів.

Ключові слова: зонні розрахунки, Гейслерові стопи, електронна будова,

Corresponding author: Viktor Mykolayovych Uvarov
E-mail: uvarov@imp.kiev.ua

Citation: V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, and M. V. Nemoshkalenko, Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0\text{--}1.0$), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 4: 443–456 (2023).
DOI:10.15407/mfint.45.04.0443

магнетні моменти, поляризовані електронні стани, спінтроніка.

(Received 10 February, 2023; in final version, 28 February, 2023)

1. INTRODUCTION

A variety of materials with complex crystal structures that exhibit unusual electronic and magnetic properties have always attracted considerable attention from both theorists and experimenters for the purpose of using these unconventional properties in possible practical applications. One such group of materials which is being actively investigated at the moment are the Heusler compounds. The parent Heusler compounds, the so-called the full-Heusler phases ($L2_1$ -structures), have the general formula X_2YZ , where X and Y are transition metals and Z is an sp -valent elements. The half-Heusler phases ($C1_b$ -structures) have the same structure, except that one of the sites occupied by the X atom in the parent compound is empty, giving a general formula XYZ [1]. These phases have [2–5] a complex of magnetic, kinetic, optical, magnetooptical, superconducting, thermoelectric, and other important properties. In the system of compounds under discussion, it is possible to implement topological insulators and the so called half-metallic state of a solid with a completely uncompensated spin density of band electrons at the Fermi level—an important property necessary in technologies for creating materials for spintronics devices.

In 1983, de Groot and co-workers [6] discovered by ab-initio calculations that one of the half-Heusler alloys, NiMnSb, is half-metallic, *i.e.*, the minority band have a band gap at the Fermi level. This conclusion is confirmed in a series of other works (see, for example, reviews [7, 8]). $C1_b$ -type Heusler compounds have attracted much attention since the discovery of the very large Kerr effect in PtMnSb [9]. This large effect, a maximum of 1.3° at 1.7 eV in the room-temperature Kerr-rotation spectrum, has been attributed to the unusual electronic structure of this material. Long-standing calculations [6] of the zone structure showed that PtMnSb belongs to the class of so-called half-metallic materials, but there is no convincing experimental evidence for this fact in the literature. Moreover, in the calculations [7, 8], the value of 66.5% was obtained for the polarization of valence electrons at the Fermi level in the PtMnSb compound.

Me MnSb alloys ($Me = \text{Ni, Pt}$) are ferromagnets with Curie temperatures, resistive and magnetic characteristics depending on the type of Me atom [10]. The addition of copper atoms to the MnSb-‘matrix’ preserves the $C1_b$ structural type of the CuMnSb alloy with its phase transition from the antiferromagnetic to the paramagnetic state at $T_N \cong 50$ K [10–13]. A fully potential non-orthogonal local-orbital

scheme (FPLO) was used for scalar-relativistic calculations of the paramagnetic phase of CuMnSb in the local density approximation (LDA) [13]. The scalar-relativistic scheme did not allow the authors of the cited work to obtain the most important characteristics of the paramagnetic state of CuMnSb associated with the local magnetic moments of its atoms. The ferromagnetic and antiferromagnetic ordered phases of CuMnSb are calculated here [13] and in [14, 15] using the spin-polarized approach. A common disadvantage of these works is the impossibility of modelling a completely disordered magnetic state of a CuMnSb paramagnet.

An effective way to influence the properties of Geisler phases is the synthesis of solid solutions based on them. Good model systems of this plan are a series of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0-1.0$) [16, 17]. Here, using x-ray diffraction, the parameters of their cubic lattices were determined, as well as magnetic, magneto-optical characteristics, temperatures Curie and temperature dependence of saturation magnetization were measured.

Outside of the cited works, a number of comparative characteristics of the electronic structure of these alloys have not been studied. There was no complete information about their energy characteristics, the spin and charge states of atoms, the nature of interatomic chemical bonds, the structure of valence bands and conduction bands. In addition, the comparative possibilities of spin-independent and spin-polarized band calculations in the correctness of the description of the paramagnetic state of the CuMnSb alloy remain unanalysed.

This paper is devoted to finding answers to these problems.

2. THE METHODOLOGY OF THE CALCULATIONS

The ‘parent’ half-Heusler MeMnSb ($\text{Me} = \text{Ni, Cu, Pt}$) alloys crystallize in cubic syngony with the space group $F-43m$ (No. 216) [10, 12]. Experimental studies of alloys of mixed atomic composition $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0-1.0$) [16, 17] did not reveal a significant rearrangement of the symmetry of their cubic crystal lattices. To simplify the calculation procedure in this paper, the positions of the component-atoms of the $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0-1.0$) are set using the symmetry operations of a simple cubic lattice P . The correctness of this approach on the example of the study of half-Heusler phases is proved by us in [18, 19].

Band calculations were performed by the LAPW method [20] with a gradient approximation of the electron density (GGA—generalized gradient approximation) in the form [21]. A spin-polarized version of this method was used to calculate the characteristics of the electronic structure [22]. The non-magnetic (NM) phase of CuMnSb is calculated in the approximation of a non-spin-polarized version of the Wien2k

software package [22].

The parameters a of the cubic lattices of the $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$; $x = 0.0-1.0$) required for the calculations are borrowed from the experimental data, obtained in [16, 17]. The radii (R_{mt}) of the MT (muffin-tin)-atomic spheres were chosen from the consideration of minimizing the size of the intersphere region in the NiMnSb alloy, which has the smallest unit cell volume. For all alloys and all the atoms in them, these radii were 2.18 Bohr radius (1 Bohr radius = $5.2918 \cdot 10^{-11}$ m). When calculating the characteristics of the electronic structure of all alloys, 172 points in the irreducible parts of their Brillouin zones were used. APW+lo bases are used to approximate the wave functions of the 3d electrons of all atoms, and LAPW bases are used for the wave functions of the remaining valence electrons. The size of the basis set was determined by setting the product $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7.0$ (K_{max} is the maximum value of the inverse lattice vector). When selecting the maximum orbital quantum number for partial waves inside the MT spheres, the value $l = 10$ is used. The non-muffin-tin matrix elements were calculated using $l = 4$.

The binding energies (E_{coh} —cohesion energies) were calculated as the differences between the total energies of the atoms forming the unit cells of the alloys themselves, and the sum of the total energies of their constituent atoms, separated from each other by ‘infinity’. They were determined in accordance with the recommendations [23].

The degree of polarization (P) of Fermi electrons was determined by the formula [24]:

$$P = \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)},$$

where $D_{\uparrow}(E_F)$ and $D_{\downarrow}(E_F)$ are the total electron state densities at the Fermi level (E_F) with the spin directions up and down, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The concentration dependences of the parameters $a(x)$ of the crystal lattices of alloys correlate with their binding energies and electron densities in the interatomic region (Fig. 1). The declining trend of curve $a(x)$ with an increase in nickel concentrations in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) is due to a reduced atomic radius of nickel 1.24 Å compared to the same for platinum atoms, equal to 1.39 Å [27]. As a consequence of this and the already mentioned ‘striving’ of alloys for dense atomic packages (F -structures) this inevitably leads to a decrease in the values of parameter a with an increase in the nickel concentration in the alloys. If the atomic radii of the substituting components exceed the size of the platinum atoms, then, according to the above

considerations, in a series of solid solutions, the parameter a should increase with increasing concentrations of the embedded atoms. Indeed, such a pattern can be seen [17] for a series of $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys, for which the atomic radius of gold is $1.44 \text{ \AA}$ [27]. Another confirmation of the above assumptions is the course of the dependence $a(x)$ in $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) series alloys: here (Fig. 1), at an atomic radius of $1.28 \text{ \AA}$ copper [27], a decreasing course of the curve $a(x)$ at $x \rightarrow 1.0$ is observed, as in nickel alloys. It should be noted that the current values of $a(x)$ in copper alloys exceed those for nickel alloys. The latter circumstance is explained by the somewhat larger radius of the copper atoms.

In the works [18, 19, 25], it was found that the chemical composition and atomic disordering affect the interatomic bond energies, the degree of their covalence, and the parameters of the unit cells in half-Heusler alloys. Similar dependences, as indicated in Fig. 1, are also characteristic of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0-1.0$) alloys. The drop in the charge density in the interatomic region is accompanied by a decrease in the binding energies of the atoms in the alloys under study. Based on this and the valence theory [26], the following conclusion can be formulated: a decrease in the spatial density of electrons in interatomic regions with an increase in the concentration of nickel or

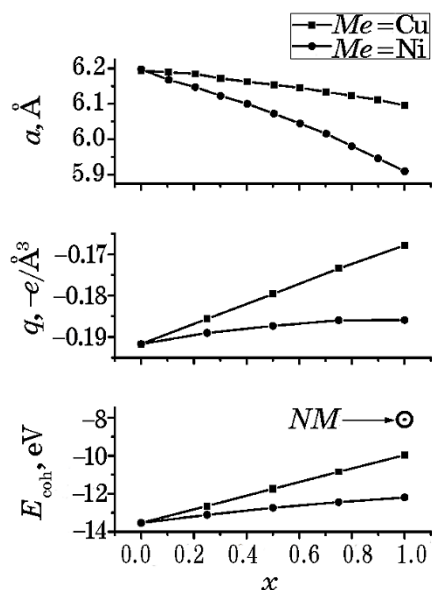


Fig. 1. Concentration dependences of parameters (a) [17] of conventional cells, electron densities (q , e -electron charge) in the interatomic regions and atomic binding energies (E_{coh}) of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys. NM — E_{coh} of non-magnetic phase CuMnSb .

copper atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$; $x = 0.0-1.0$) alloys leads to a weakening of covalent chemical interatomic bonds. This fact may indicate a possible loss of thermodynamic stability of alloys with an increase in the concentrations of substitution atoms in them. This instability is most characteristic of alloys with copper, since their binding energies are lower in comparison with those for phases with nickel.

As can be seen from the figure discussed, the binding energy of atoms in the CuMnSb alloy obtained in the spin-polarized version of the calculation exceeds such for the non-magnetic state. The difference between the corresponding E_{coh} values reaches 1.867 eV. This may indicate that the spin-polarized version of the calculations more correctly describes the electronic structure of the CuMnSb alloy.

In Figure 2, it can be seen that with increasing nickel concentration in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys, the number of electrons in atomic spheres increases monotonically. Note that the transition to alloys with a maximum nickel concentration is accompanied by an increase in the number of electrons on the Pt, Sb, Ni and Mn atoms by 0.09, 0.06, 0.41 and 0.12 percent, respectively. In alloys with copper, the transition to alloys with its maximum concentration is accompanied by an increase in the number of electrons in the spheres of Pt, Sb and Cu atoms by 0.04,

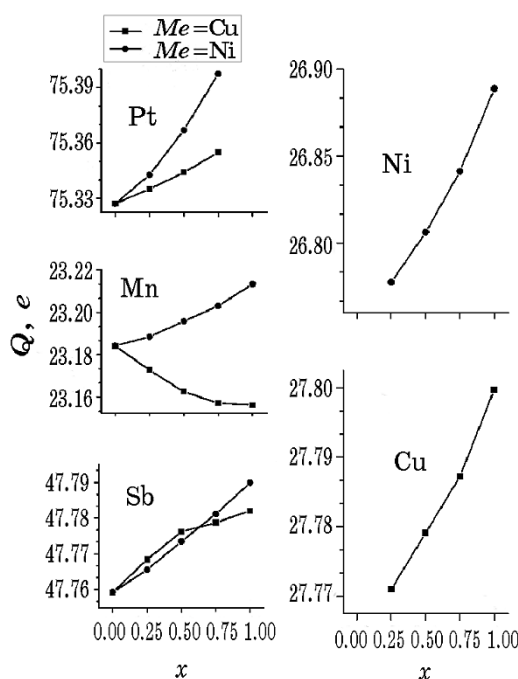


Fig. 2. Concentration dependences of atomic charges (Q , e —electron charge) of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys.

0.05 and 0.1 percent, respectively. The charges of manganese atoms decrease by 0.13% when the concentrations of copper atoms change to their maximum values.

As can be seen, the changes in Q values for Sb and Pt atoms are insignificant, whereas for 3*d*-metal atoms the Q changes turn out to be much higher. A possible reason for such variations in Q is an increase in the degree of delocalization of valence electrons in a number of Pt, Sb, Ni, Mn atoms—a reaction to a sequential decrease in the charges of the nuclei of these elements. In particular, the increased delocalization of valence electrons of nickel and manganese atoms provides increased dynamics of the formation of their chemical bonds with surrounding atoms and, as a consequence, leads to large changes in Q values. Note also that the values of charges on the same type of atoms in the composition of alloys with nickel exceed those in alloys with copper. Undoubtedly, this is due to the lower values of the parameters a of the crystal lattices of nickel alloys (Fig. 1).

Additional information about the nature of chemical bonds in the studied alloys can be obtained by considering the energy structure of their valence bands and zones of vacant states. The corresponding data in the form of curves representing the electron state densities are shown in Fig. 3, 4.

The total densities and total atomic densities of the electronic states of the studied phases for both spin orientations are complex structures that vary depending on the atomic composition of the alloys. It can be seen from the discussed figures that the influence of the atomic composition of alloys manifests itself in a change in the shape and energy localization of the densities of electronic states.

The maximum contributions to the densities of states from antimony atoms in all alloys are concentrated in the region of deep lying ($\cong -10$ eV) quasi-core states genetically associated with Sb5*s*-electrons. In general, these contributions are insignificant. The states of antimony atoms in the region of valence electron localization (0–5 eV) have even smaller contributions. This indicates that the antimony atoms in the crystal lattices of the alloys are mainly held by ionic bonds.

The localization of the electronic states of metal atoms in this energy region and their hybridization indicate that the metal atoms in the alloys are bound together mainly by covalent interaction. Their further analysis is based on the basic principles of quantum chemistry [26]: in the absence of spatial symmetry constraints, the degree of interactions of the electrons entering into chemical bonds depends on the proximity of their energies and manifests itself in the energy splitting of the final states and the degree of their hybridization.

As can be seen from Fig. 3, these characteristics of the electronic states of metal atoms depend on the atomic composition of the alloys. In the PtMnSb alloy, the states of metal atoms occupy close energy po-

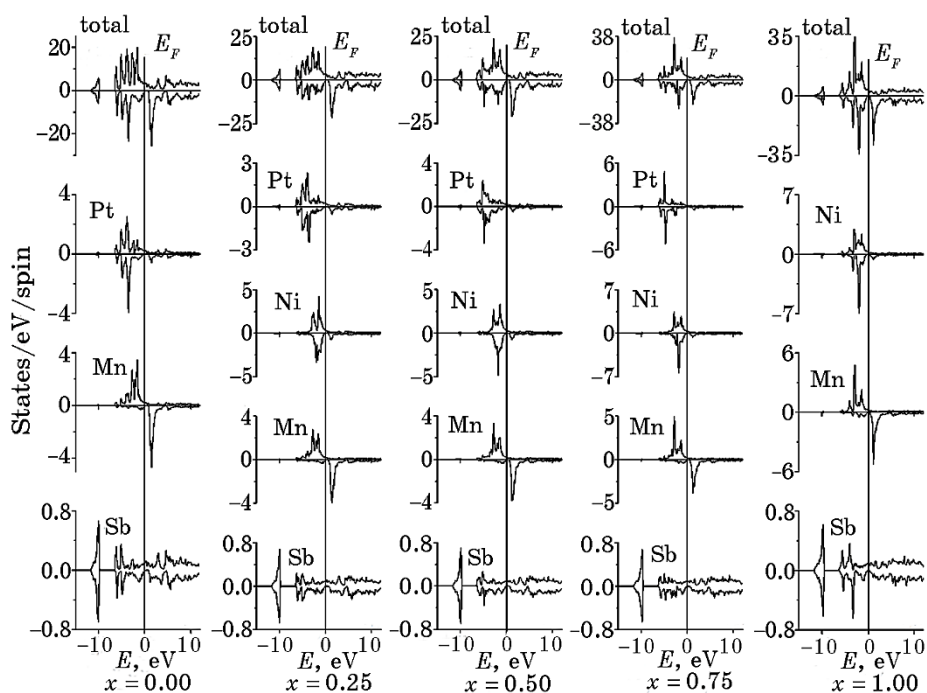


Fig. 3. Total electron densities (top panel) and total atomic electron densities of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$). Densities with positive and negative values correspond to the spin-up and spin-down orientations of the electrons respectively. E_F is the position of the Fermi level.

sitions, hybridize well, and split energetically. These facts indicate a high degree of covalence of Pt–Mn chemical bonds, which provides high values of the binding energy of the PtMnSb alloy (Fig. 1).

A consistent increase in the nickel concentration in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$) is accompanied by a decrease in the degree of hybridization of the electronic states of platinum atoms. In the limiting case ($x = 0.75$), the electronic states of platinum turn out to be localized in a narrow energy region remote from those similar for nickel and manganese atoms. The latter remain split and hybridized when the nickel concentration changes, thereby providing covalent Mn–Ni interactions. Based on these arguments, we can understand the fact that the decrease in the binding energy (Fig. 1) of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$) alloys is probably due to a decrease in covalent interactions of platinum atoms with surrounding atoms.

It also follows from Fig. 3 that the states of the conductivity bands of the alloys are mainly formed by the electrons of the manganese atoms with a spin-down orientation. Attention is drawn to the discrepancy between the shapes and values of the electron densities correspond-

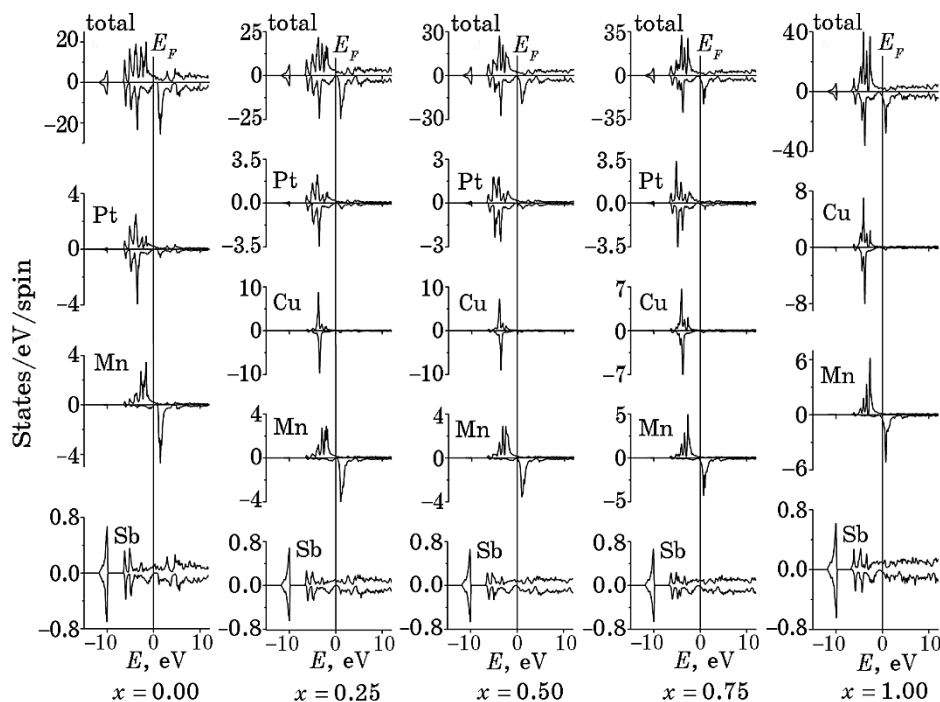


Fig. 4. Total electron densities (top panel) and total atomic electron densities of $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). Densities with positive and negative values correspond to the spin-up and spin-down orientations of the electrons respectively. E_F is the position of the Fermi level.

ing to different spin directions, which indicates the polarization of the electronic states. This effect is most pronounced in manganese.

A similar pattern is observed (Fig. 4) for hybridized states of atoms in alloys with copper. Here, an increase in copper concentrations in alloys has a noticeable effect on the hybridization of the states of platinum and manganese atoms, while the states of copper atoms turn out to be energetically more localized and less split. All these ones lead to such changes in interatomic chemical bonds that with increasing concentrations of copper, the cohesion energies of alloys fall (Fig. 1). The qualitative conclusions obtained for the structure of the conduction band are fully characteristic of alloys with copper. This follows from a comparison of the distributions of electronic states shown in Fig. 3 and Fig. 4.

There was also a discrepancy between the shapes and values of electron densities corresponding to different spin directions, which indicates the polarization of electronic states. As in nickel alloys, this effect was most pronounced for the electronic states of manganese at-

oms.

Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments on atoms. It is useful to consider the question to what extent certain electronic states are involved in the formation of magnetic moments on the atoms of the alloys under discussion? The corresponding data are shown in Fig. 5. The determining contribution to the formation of magnetic moments in alloys is associated with the 3d electrons of manganese atoms. The contribution of Mn *s*, *p*-electrons is insignificant. This can be completely attributed to the electrons of all symmetries of atoms of other metals and antimony in all types of alloys.

Figure 6 shows the concentration dependences of magnetic moments and electron polarizabilities in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0-1.0$). In the experimental work [16] it was noted that the values of these magnetic moments essentially remain constant over the entire range of nickel concentrations in alloys. In Figure 6, this is indicated by a horizontal line, which, according to the authors, is the result of averaging experimental data. These data at the qualitative level coincide with those obtained in this work. Indeed, the calculated values of the magnetic moments practically do not depend on the concentration

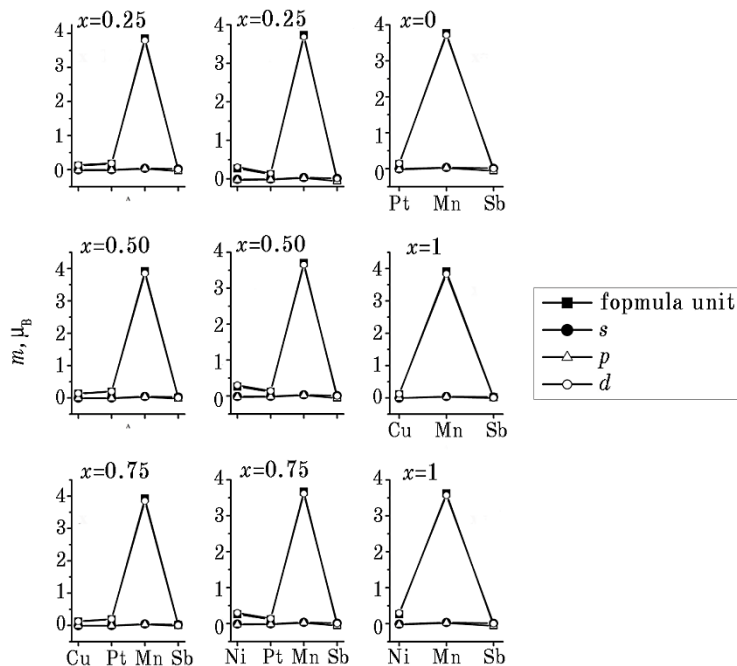


Fig. 5. Partial contribution of electronic states to the formation of magnetic moments (m , μ_B —Boron magneton) on atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni, Cu}$; $x = 0.0-1.0$).

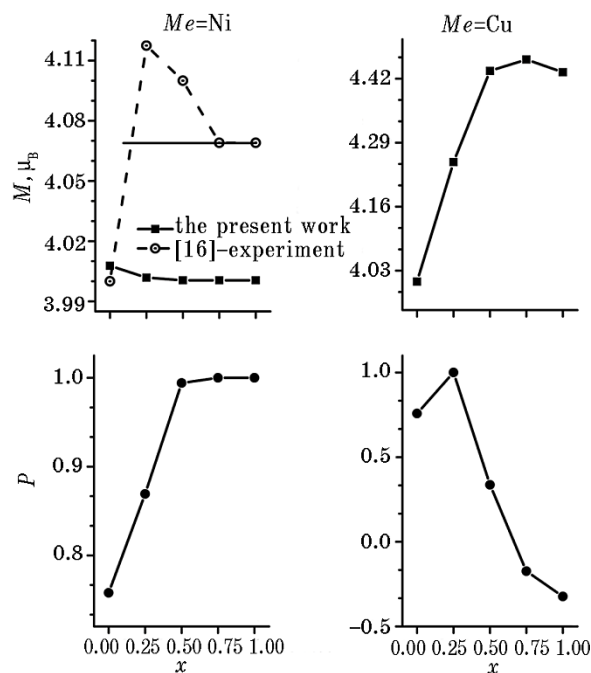


Fig. 6. Magnetic moments (M) per formula unit of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). The horizontal solid line in the experimental part of the figure is the result of averaging the measurements [16]. P -electron polarization at the Fermi level in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys.

of nickel atoms in the studied alloys. Recall that the ‘outliers’ of the values of experimentally measured magnetic moments at the content of nickel atoms $x = 0.25$ in alloys are associated [16] with the presence of other phases with concentrations reaching 15%. In general, the samples studied here also contained other phases in concentrations up to 5%. Perhaps these reasons led to systematic differences between the experimental and calculated values of magnetic moments. Note that these differences for most alloys ($x \geq 0.25$) were of $\approx 1.5\%$. As for the initial composition of PtMnSb , the experimental and calculated values of the magnetic moments actually coincided.

Substituting nickel atoms change the polarization P of electrons at the Fermi level (Fig. 6). The transition from the PtMnSb metal alloy with a relatively high ($P = 0.76$) electron polarization to alloys with $x \geq 0.5$ is accompanied by full polarization of Fermi electrons ($P = 1.0$) and converts these alloys to half-metallic state.

Figure 6 also shows that an increase in the concentrations of copper atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnSb}$ alloys increases their magnetic moments up to concentrations $x = 0.75$. Then there is a decrease in the values of mag-

netic moments. Note that similar changes in the values of magnetic moments were recorded [28] for similar alloys with $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ gold. In Ref. [17], for a copper alloy with a concentration of $x = 0.3$, the maximum value of $4.4 \mu_B$ of the magnetic moment on Mn atoms was determined by extrapolating experimental data to zero Kelvin temperatures.

In this work, the maximum magnetic moment on manganese atoms was fixed for the $\text{Pt}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{MnSb}$ alloy and amounted to $3.93 \mu_B$. The difference of $\approx 10\%$ of this value from the experimentally determined one may be due to the procedure of inaccurate experimental determination ($T = 0 \text{ K}$) of the values of the magnetic moments under discussion. In addition, we draw attention to the fact that, within the framework of the accepted model (see calculation methodology), the alloy $\text{Pt}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{MnSb}$ is not possible to calculate.

The existence of a ferromagnetically ordered phase in the CuMnSb alloy is possible [12] at temperatures below $\approx 107 \text{ K}$. For this reason, and in the presence of structural data obtained at temperatures below the specified temperature, calculations of the electronic structure of the CuMnSb alloy in the band spin-polarized approach receive their justification.

Substituting copper atoms change the polarization of P -electrons at the Fermi level (Fig. 6). The transition from a PtMnSb metal alloy with a relatively high degree of electron polarization ($P = 0.76$) to an alloy with $x = 0.25$ is accompanied by complete polarization of Fermi electrons ($P = 1.0$) and converts this alloy to a half-metallic state. A further increase in the content of copper atoms in alloys with $x \geq 0.5$ translates them into a state of metallic conductivity.

4. CONCLUSIONS

1. The course of the concentration dependences of the parameters $a(x)$ of cubic crystal lattices of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ solid solutions ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}; x = 0.0-1.0$) is determined by the ratio of the radii of the substitution atoms and platinum. If this ratio is less than one ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$), then the dependence $a(x)$ ($x \rightarrow 1.0$) has a descending and in the opposite case ($\text{Me} = \text{Au}$) an increasing character.
2. With an increase in the concentration of nickel or copper atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}; x = 0.0-1.0$), the interatomic spatial density of electrons decreases, which leads to a weakening of interatomic covalent bonds and, consequently, to a decrease in the binding energies of the alloys. These energies for copper alloys are lower compared to those for nickel phases.
3. The densities of the electronic states of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}; x = 0.0-1.0$) alloys are complex structures that vary in shape, energy position and localization. The zones of valence electrons ($0-5 \text{ eV}$) of

alloys are dominated by hybridized states of metals, while the vacant states are formed mainly by Mn-electrons with spins oriented downwards.

4. Antimony atoms in the crystal lattices of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}; x = 0.0-1.0$) alloys are mainly held by ionic bonds, whereas metal atoms are mainly covalently bound to each other. Covalent interactions are maximal in PtMnSb and with an increase in the concentration of nickel or copper in alloys they weaken due to a decrease in the role of platinum valence electrons in the formation of chemical bonds.

5. The densities of electronic states with different spin orientations do not correspond to each other that indicates the polarization of electrons in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys. Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments on the atoms. The determining contributions to the formation of magnetic moments in alloys are associated with the $3d$ -electrons of manganese atoms. The values of the magnetic moments practically do not depend on the concentration of nickel atoms in the studied alloys. An increase in the concentration of copper atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys leads to an increase in their magnetic moments up to concentrations with $x = 0.75$, and then, there is a decrease in the values of magnetic moments.

6. Substituting nickel or copper atoms change the polarization of electrons at the Fermi level of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}; x = 0.0-1.0$) alloys. The transition from the PtMnSb metal alloy with relatively high ($P = 0.76$) electron polarization to alloys with a nickel concentration of $x \geq 0.5$ is accompanied by complete polarization ($P = 1.0$) of Fermi electrons and converts these alloys to a half-metallic state. The $\text{Pt}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{MnSb}$ alloy is also a half-metal, and beyond this concentration, alloys with copper are metals.

REFERENCES

1. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**: 524 (1971).
2. T. Graf, C. Felser, and Stuart S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, **39**: 1 (2011).
3. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *arXiv: cond-mat/0203534v3*, 19 Jul 2002, p. 1.
4. C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**: 668 (2007).
5. I. Galanakis and P. H. Dederichs, *Lect. Notes Phys.*, **676**: 1 (2005).
6. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, No. 25: 2024 (1983).
7. I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, *arXiv: cond-mat/0510276v1*, 11 Oct 2005, p. 1.
8. I. Galanakis and Ph. Mavropoulos, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 1 (2007).
9. P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.*, **42**: 202 (1983).
10. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, and J. Wijngaard,

- J. Phys.: Condens. Matter*, **1**: 2341 (1989).
11. K. Endo, *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, No. 3, 643 (1970).
 12. Madhumita Halder, S. M. Yusuf, Amit Kumar, A. K. Nigam, and L. Keller, *Phys. Rev. B*, **74**, 024428 (2006).
 13. T. Jeong, Ruben Weht, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B*, **71**, 184103 (2005).
 14. J. Kudrnovský, V. Drchal, I. Turek, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B*, **78**: 054441 (2008).
 15. I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, and K. Özdoğan, *Phys. Rev. B*, **77**: 214417 (2008).
 16. P. P. J. van Engelen, D. B. de Mooij, J. H. Wijngaard, and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**: 247 (1994).
 17. H. Masumoto and K. Watanabe, *Trans. JIM*, **17**: 588 (1976).
 18. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and S. A. Bepalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 305 (2016).
 19. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, S. A. Bepalov, and M. V. Nemoshkalenko, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 2: 106 (2017).
 20. D. Singh, *Plane Waves, Psedopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
 21. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
 22. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and Laurence D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien, Austria: Techn. Universität: 2001).
 23. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/
 24. B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**: 7307(2003).
 25. V. N. Uvarov and N. V. Uvarov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 3: 309 (2017).
 26. J. Murrel, S. Kettle, and J. Tedder, *Teoriya Valentnosti* (Moskva: Mir: 1968) (Russian translation).
 27. B. L. Aleksandrov and M. B. Rodchenko, *Patent RF RU2273058C1*, 27.03.2006, Bull.9.
 28. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and S. A. Bepalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 6: 831 (2021).

PACS numbers: 46.40.Ff, 61.05.C-, 81.15.-z, 81.15.Rs, 81.40.-z, 81.40.Gh

Increasing the Damping Capability of Titanium Alloys by Deposition of Plasma Coatings Made from Titanium Nickelide

Yu. O. Kazymyrenko*, N. Yu. Lebedeva*, and T. O. Makrukha**

* *Admiral Makarov National University of Shipbuilding,
Heroes of Ukraine Ave., 9,
UA-54025 Mykolaiv, Ukraine*

** *Robert Elvorti Economics and Technology Institute,
Yevhen Chykalenko Str., 3,
UA-25000 Kropyvnytskyi, Ukraine*

The article is devoted to solving the scientific and technical problems of increasing the damping capacity of structural materials, in particular, titanium alloys, which is realized by applying plasma coatings of powder of ПН55Т45 brand on a substrate made of titanium BT14 (4Al–3Mo–1V) alloy. The research results are presented as the relationship between the structure of hardened plasma coatings and their damping properties. The research stand developed by the authors is based on the method of damped oscillations and used to determine the damping properties of studied coatings. Optical and computer metallography methods are used to study the particle-size distribution, shape, surface condition of source powders, and microstructure of sprayed coatings, using the ММІІ-2Р metallographic microscope equipped with Delta Optical HDCT-20C digital camera and Scope Image 9.0 image processing software. The phase composition is investigated using x-ray diffraction analysis (XRD) on the ДРОН-3.0. Diffractograms are taken from samples of 0.5 mm thick coatings separated from the substrate. Experimental studies of damping capacity have shown significant benefits of using samples made of BT14 with sprayed coating in conditions of vibrations. For example, the layer with a thickness of 0.5 mm, applying the technology of ‘plasma spraying–hardening’, increases the energy dissipation coefficient by more than 4 times; for the plate

Corresponding author: Tetyana Oleksandrivna Makrukha
E-mail: tmakruha@gmail.com

Citation: Yu. O. Kazymyrenko, N. Yu. Lebedeva, and T. O. Makrukha, Increasing the Damping Capability of Titanium Alloys by Deposition of Plasma Coatings Made from Titanium Nickelide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 457–466 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.04.0457](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0457)

made of BT14, the value of the energy dissipation coefficient is $\psi = 1.82\%$, and for the same plate with coating, $\psi = 5.6\%$. This effect is explained by the fact that the main phase in the structure of the sprayed coating is titanium nickelide NiTi. Diffraction patterns of studied coatings show the predominant content of titanium mononickelide in the structure of sprayed coatings, the peaks of which for the starting powder are the majority ($\cong 95\%$). In addition to NiTi and Ti_2Ni phases, which are characteristic to the powder, a small number of other phases are formed on the BT14 substrate, namely, Ni_3Ti , Ti_3Ni_4 , Ti, but pure Ni lines, which are characteristic to ПН55Т45 powder, are absent on diffractograms taken from samples detached from the substrate. As shown, applying a layer ($\delta = 0.5$ mm) of plasma coating of ПН55Т45 powder on a plate made of BT14 increases the energy dissipation factor by 4 times and more due to the martensitic structure of the hardened coating as well as to the presence of NiTi. The obtained results can be used to study the stress-strain state of aircraft and ship engine parts.

Key words: damping ability, plasma coatings, titanium alloys, titanium nickelide, structural materials, vibrations.

Статтю присвячено вирішенню науково-технічної проблеми підвищення демпфувальної здатності конструкційних матеріалів, зокрема титанових стопів, що реалізовано шляхом нанесення плазмових покриттів із порошку марки ПН55Т45 на підкладку з BT14. Результати досліджень представлено як взаємозв'язок особливостей структури загартованих плазмових покриттів із демпфувальними властивостями; для визначення їх застосовано авторський зразок установки, принцип роботи якої ґрунтується на методі згасних коливань. Для досліджень гранулометричного складу, форми, стану поверхні вихідних порошків, а також мікроструктури напорошених покриттів застосовано методи оптичної та комп'ютерної металографії з використанням металографічного мікроскопа ММР-2Р, укомплектованого цифровою камерою Delta Optical HDCT-20C і програмним забезпеченням для обробки зображень Score Image 9.0. Фазовий склад досліджено за допомогою рентгеноструктурної аналізи (РСА) на установці ДРОН-3 у випромінненні молібдену. Зйомку дифрактограм здійснено зі зразків покриттів товщиною у 0,5 мм, відокремлених від підкладки. Наведена дифракційна картина показує в структурі напорошених покриттів переважний вміст монокеліду титану, піки якого для вихідного порошку складатимуть більшість ($\cong 95\%$). Крім характерних для порошку фаз NiTi і Ti_2Ni під час формування на підкладці з BT14 щільного шару утворюється невелика кількість інших фаз: Ni_3Ti , Ti_3Ni_4 , Ti. Теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено можливість підвищення демпфувальної здатності титанових стопів типу BT шляхом нанесення плазмового покриття з нікеліду титану: нанесення шару ($\delta = 0,5$ мм) плазмового покриття з порошку ПН55Т45 на пластину з BT14 підвищує коефіцієнт розсіяння енергії у понад 4 рази, що пояснюється мартенситною структурою загартованого покриття та наявністю NiTi. Одержані результати можуть бути використані для досліджень напружено-деформованого стану деталей авіаційних і корабельних двигунів.

Ключові слова: демпфувальна здатність, плазмові покриття, титанові стопи, нікелід титану, конструкційні матеріали, вібрації.

(Received 23 January, 2023; in final version, 28 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Increasing the damping capacity of structural materials is an urgent problem of materials science, the solution of which significantly expands the possibilities of operation of machine-building structures in conditions of vibrations. Modern technical solutions for the manufacture of supports, frames, shock absorbers include the use of high damping alloys (manganese–copper, nickel–titanium, magnesium, *etc.*) [1], the use of bimetallic compounds [2], methods of heat treatment of structural parts [3], application of functional damping and vibration-absorbing coatings on the surface of structures [4]. The formation of the coating layer on the products will contribute to the additional dissipation of vibration energy and, in addition, can perform the functions of protection against elevated temperatures, corrosion processes and other negative operational factors. The prospects of application of coatings with the effect of shape memory are determined in [4–7]. Nanostructured coatings of Cu and Cu–Fe condensates deposited on BT-1 (Grade 2) titanium alloy [7] are among the prospective ones. Their application is efficient due to the formation of a nanotube substructure and a significant weakening of the role of intragranular dislocations in mechanical energy dissipation.

Alloys and coatings based on titanium nickelide, in which intermetallic compounds such as NiTi, NiTi₂ and Ni₃Ti have a strengthening effect, have high heat resistance and corrosion resistance [5, 8]. Unlike other intermetallic, titanium mononickelide (NiTi) has a high ductility and damping ability with the effect of shape memory, which is also characteristic to nitinol—double alloys based on it. An increase in their damping capacity (by about 9%) is achieved after quenching, which results in the formation of thermoelastic martensite. This effect can be explained by the mechanisms of energy scattering, which occurs due to the shift of the interfacial boundaries between martensite and the initial phase and between individual martensite crystals and the boundaries of the twins.

Nitinols are solid solutions based on the titanium mononickelide intermetallic compound in a percentage of from 48% Ti to 54% Ni. The initial structure of titanium nickelide is a stable face-centred lattice of the CsCl type, which undergoes thermoelastic martensitic transformation during deformation with the formation of a low symmetry phase. The set of valuable properties, such as low density

($\rho = 6450 \text{ kg/m}^3$), high melting point ($t = 1240\text{--}1310^\circ\text{C}$) in combination with the unique effect of shape memory, determine the need for its use in medical, military, missile technics. However, the high cost of nitinol significantly limits its widespread use, which makes coating deposition technologies development relevant.

Results of studies of the formation of gradient layers with nanoscale structure by plasma sputtering of mechanically activated ПН55Т45 powder, combining plasma sputtering technologies with thermal deformation methods that provide high tribological characteristics of structural steels (1044 (45), 5135 (40X), 30ХГСА steel, AISI 321 (12Х18Н5Т), are shown in Refs. [9, 10]. However, in modern engine building there is a need for wear-resistant and damping coatings of titanium nickelide on titanium alloys of BT type (GOST 19807–91). Specific operating conditions, adaptation to the production base, reducing the cost of parts for their widespread implementation require additional studies to identify features of the structure and properties.

Therefore, the goal of study is identifying the possibility of increasing the damping capacity of titanium alloys of the BT type by applying a plasma coating of titanium nickelide as well as finding the relationships between structure and properties of such coatings.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The coatings were formed by plasma technology on the ‘Kyiv-7’ installation using deposition modes, substantiated by the authors of [11]. Table 1 shows the characteristics of materials, used for studies.

Optical and computer metallography methods were used to study the particle size distribution, shape, surface condition of source powders, and microstructure of sprayed coatings, using a MMII-2P metallographic microscope equipped with a Delta Optical HDCT-20C digital camera and Scope Image 9.0 image processing software. Sample preparation involved making cross sections and their etching with Kroll’s reagent (1–3 ml HCl, 4–5 ml HNO₃, 95 ml H₂O). The phase composition was investigated using x-ray diffraction analysis (XRD) on the ДРОН-3.0 device in MoK $_{\alpha}$ = 0.7126 Å radiation with phase identification using ASTM tables [12]. Diffractograms were taken from samples of 0.5 mm thick coatings separated from the substrate.

In order to form a martensitic structure of the coatings, the samples were quenched at the temperature of 820°C for 1 h with subsequent cooling in water, for which ЧОЖ–1.6.2.08/9-M1 laboratory furnace was used.

The results of microstructural and x-ray diffraction studies were

TABLE 1. Characteristics of used materials.

Characteristic	Substrate	Powder
Brand	BT14 (4Al-3Mo-1V, GOST 26492-85)	IIH55T45 (GOST 28844-90)
Usage	Parts for the chemical industry, aircraft, and rocketry, which operate for a long time at temperatures up to 400°C	Wear-resistant coatings that can work in sea water, alkalis, in the air at temperatures up to 600°C
Supplied as	High-quality and flat rolled metal	A fraction of 40–100 μm is used for plasma spraying
Chemical composition, mass %	Ti—86.82–92.8% Fe—up to 0.25% C—up to 0.01%	Nickel-based powder with a content of 45% Ti, 0.07% C
Structure	Belongs to (α + β) alloys of martensitic class	Consists of an austenitic phase ($\cong 95\%$) with a small amount ($\cong 5\%$) of the martensitic phase
Preliminary preparation before spraying	Degreasing and shot blasting	Drying of the powder at a temperature of 60–80°C

compared with the state diagram of Ti–Ni [13] and supported by measuring the microhardness of the phases (GOST 9450-76) using ПМТ-3 microhardness tester.

The basis of the experimental research is the physical and mechanical essence of the phenomenon of vibration energy absorption: structural elements absorb the mechanical energy of vibrations, converting it into heat, which is then dissipated. This effect determines the damping properties of materials, and the method of free transverse damping oscillations of console-mounted specimens is the most effective for studies of these properties [4, 6].

The research stand, developed by authors (see Fig. 1) was applied for experimental researches in laboratory conditions.

The experimental stand consists of the base 1, the table 7, props 2, 6, and 8, the rigid bar 3 and the indicator 5. A sample 10 with a hole for fixing the ferromagnetic rod 11 and an additional weight is attached to the prop 2 by using special clamps 4. The end of the rod is lowered into the inductor 9, which is fixed by props 8 to the table.

If necessary, the stand can be connected to a personal computer with automatic recording of vibrograms of damped oscillations (see Fig. 2), which can be used to calculate the logarithmic decrement δ (dimensionless physical quantity, inverse of the number of oscilla-

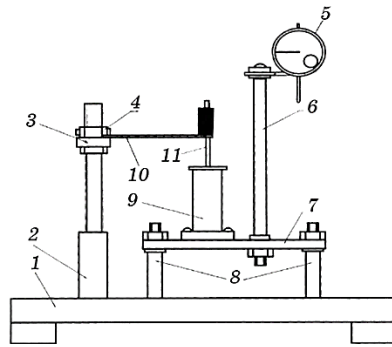


Fig. 1. Experimental stand for studies of dampening properties: 1—base; 2, 6, 8—props; 3—rigid bar; 4—clamp; 5—indicator; 7—table; 9—inductance coil; 10—studied sample; 11—ferromagnetic rod with weight.

tions, after which the amplitude decreases exponentially) and scattering coefficient energy $\psi = 2\delta$ (ratio of scattered energy per cycle of established oscillations to the amplitude value of the potential energy of the elastic medium).

The developed stand allows conducting experiments in the frequency range of 10–40 Hz, which, although related to low frequencies of dynamic oscillations, is typical for the operation of certain

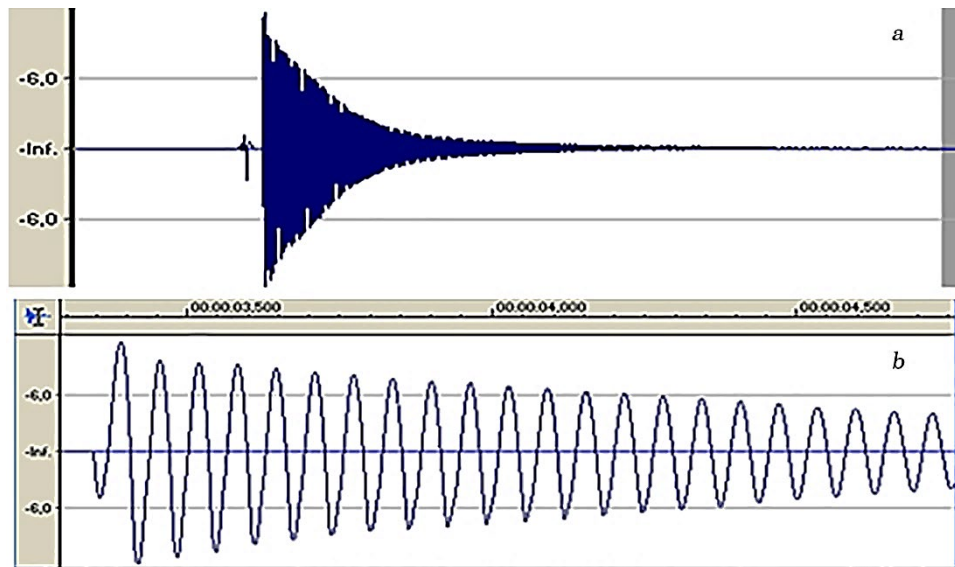


Fig. 2. Vibrogram of damped oscillations of the sample of BT14 (4Al–3Mo–1V) alloy with plasma coating: *a*—general view (data from research stand); *b*—estimated form.

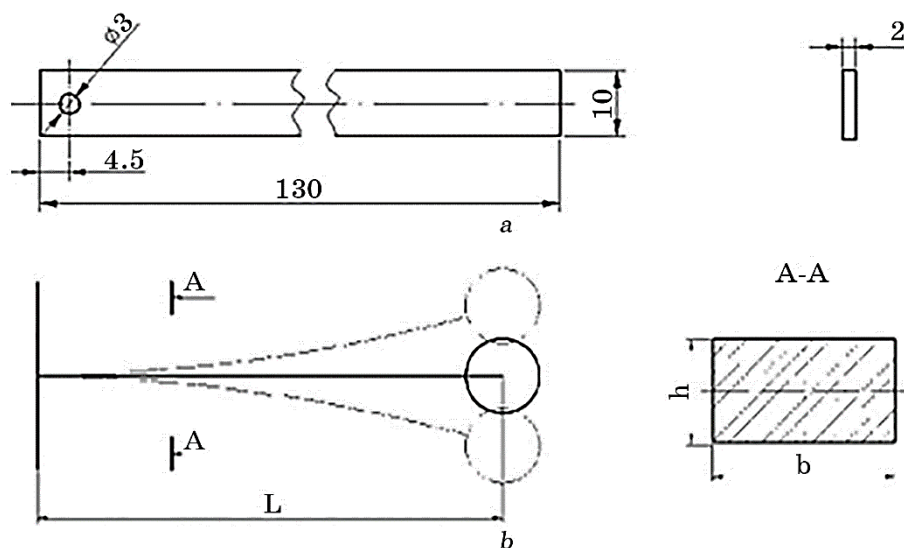


Fig. 3. Samples for damping ability tests: *a*—the sketch of a sample; *b*—testing scheme.

technical equipment and facilities.

Samples in the form of plates measuring $140 \times 10 \times 1.5$ mm (see Fig. 3), on which plasma coatings 0.5 mm thick were applied on one side, were used for research. Experiments were performed at oscillation frequency of 40 Hz.

The formulation of the experiments also included comparative studies of the damping ability of plates of BT14 (4Al-3Mo-1V) alloy without coatings, which reveal the effect of plasma coating deposition.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of microstructure studies are presented in the form of optical micrographs of powder (see Fig. 4, *a*) and sprayed coating before (see Fig. 4, *b*) and after heat treatment (see Fig. 4, *c*), which together with the results of x-ray diffraction (see Fig. 5) give an idea of structural features and are theoretical substantiation of the increase of the damping capacity of plates made from BT14 (4Al-3Mo-1V) alloy by applying a layer of plasma coating of titanium nickelide.

The above diffraction pattern shows the predominant content of titanium mononickelide in the structure of sprayed coatings, the peaks of which for the starting powder (see Fig. 5, *a*) are the majority ($\cong 95\%$). In addition to NiTi and Ti_2Ni phases, which are characteristic to the powder, a small number of other phases are formed

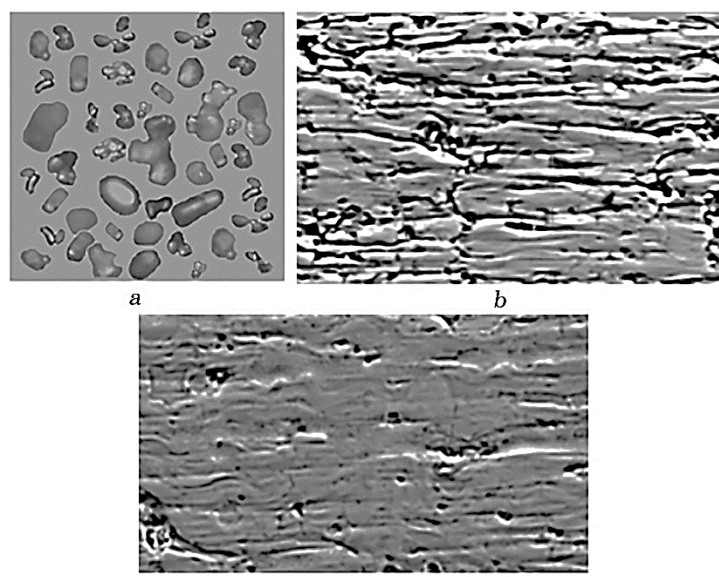


Fig. 4. Optical microphotographs: *a*—PHS55T45 powder (У 650); *b*—microstructure of sprayed coating ($\times 400$); *c*—microstructure of sprayed coating ($\times 400$) after quenching ($t = 820^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ hour).

on the BT14 substrate, namely Ni_3Ti , Ti_3Ni_4 , Ti , but pure Ni lines, which are characteristic to PHS55T45 powder, are absent on diffractograms taken from samples detached from the substrate. The sprayed layer is homogeneous on the surface and has no notable chips or cracks. This layer has a lamellar structure (see Fig. 4, *b*) with a lamella thickness of 20–30 μm . After hardening to martensite, this structure turns into a dense fine-grained (see Fig. 4, *c*) with high hardness ($H_{\mu 200} = 8334 \text{ MPa}$). After heat treatment, the phase composition of the coatings does not change.

Experimental studies of damping capacity have shown significant benefits of using samples, made from BT14 with sprayed coating in conditions of vibrations. For example, a layer with a thickness of 0.5 mm, applied by the technology of ‘plasma spraying–hardening’ increases the energy dissipation coefficient by more than 4 times: for the plate made from BT14 the value of the energy dissipation coefficient is $\psi = 1.82\%$, and for the same plate with coating $\psi = 5.6\%$. This effect is explained by the fact that the main phase in the structure of the sprayed coating is titanium nickelide NiTi . High mechanical properties of this compound [14] in combination with its functional properties allow to use these materials for parts that undergo long operation under cyclic and shock loads, heavy wear, corrosive environments.

The results, obtained in this work, expand the scientific ideas

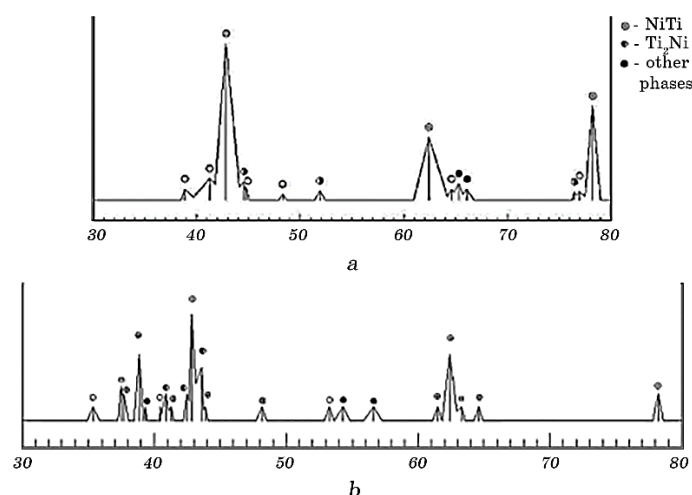


Fig. 5. X-ray diffractograms: *a*—IIH55T45 powder (initial state); *b*—plasma sprayed coating.

about increasing the damping capacity of titanium alloys by applying a plasma coating of IIH55T45 powder with a predominant effect of martensitic structure in the phase composition.

4. CONCLUSIONS

The possibility of increasing the damping capacity of titanium alloys of the BT type by applying a plasma coating of titanium nickelide is theoretically substantiated and experimentally confirmed. Applying a layer ($\delta = 0.5$ mm) of plasma coating of IIH55T45 powder on a plate made from BT14 increases the energy dissipation factor by 4 times and more due to the martensitic structure of the hardened coating as well as to the presence of NiTi.

The obtained results can be used to study the stress-strain state of aircraft and ship engine parts.

Prospects for further research are related to the approbation of the results obtained on a large scale as well as to the development of practical recommendations for the operation of plasma coatings of titanium nickelide with the definition of boundary conditions.

REFERENCES

1. Yu. K. Favstov, Yu. N. Shul'ga, and A. G. Rahshtadt, *Metallovedenie Vysokodempfiruyushchikh Splavov* [Metal Science of High-Damping Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1980) (in Russian).

2. V. V. Rubanika, *Aktual'nyye Problemy Prochnosti* [Actual Problems of Strength] (Ed. V. V. Rubanika) (Vitebsk: UO «VGTU»: 2018) (in Russian).
3. E. F. Volkova, M. V. Akinina, and I. V. Mostyaev, *Trudy VIAM*, **10**, No. 58: 15 (2017) (in Russian).
4. Zh. M. Blednova, P. O. Rusinov, and Ye. Yu. Balaev, *Sovremennyye Naukoemkie Tekhnologii*, **9**, No. 3: 378 (2016) (in Russian).
5. Zh. M. Blednova and P. O. Rusinov, *Fiziko-Khimicheskie Aspekty Izucheniya Klasterov, Nanostruktur i Nanomaterialov*, **6**: 322 (2014) (in Russian).
6. S. A. Mubajadzhan, D. S. Gorlov, A. V. Schepilov, and V. I. Konnova, *Aviatsionnyye Materialy i Tekhnologii*, **5**: 67 (2014) (in Russian).
7. Zh. M. Blednova, N. A. Makhutov, P. O. Rusinov, and M. A. Stepanenko, *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, **81**, No. 3: 41 (2015) (in Russian).
8. O. M. Dubovyy, Yu. Ye. Nedel'ko, M. M. Bobrov, and O. V. Chechel', *Zbirnyk Prats NUK*, **4**: 35 (2016) (in Ukrainian).
9. A. Kh. Anysovykh and N. Y. Rumyantseva, *Praktika Metallograficheskogo Issledovaniya Materialov* [Practice of Metallographic Examination of Materials] (Minsk: Navuka: 2013) (in Russian).
10. E. Rodriguez, F. Poineau, and A. Llobet, *Inorganic Chemistry*, **47**, No. 14: 6281.
11. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskih Sistem* [State Diagrams of Binary Metallic Systems] (Ed. N. P. Lyakishev) (Moskva: Mechanical Engineering: 2006) (in Russian).
12. G. S. Pisarenko, A. P. Yakovlev, and V. V. Matveev, *Vibropogloshchayushchie Svoystva Konstruktsionnykh Materialov* [Vibration-Absorbing Properties of Structural Materials] (Kiev: Naukova Dumka: 1971) (in Russian).
13. I. I. Kornilov, O. K. Belousov, and E. V. Kachur, *Nikelid Titana i Drugie Splavy s Ehffektom Pamyati Formy* [Titanium Nickelide and Other Alloys with Shape Memory Effect] (Moskva: Nauka: 1977) (in Russian).

PACS numbers: 46.70.-p, 62.20.-x, 62.40.+i, 81.20.Wk, 83.50.-v

Experimental Study of Energy-Power Parameters of Billet Rolling of Compressor Blades of Aircraft Engines

V. V. Chigirinsky, Y. S. Kresanov*, and I. E. Volokitina

*Rudny Industrial Institute,
38, 50 Let Oktyabrya Str.
111500 Rudny, Kazakhstan
*‘Motor Sich’ JSC,
15, Motorostroiteley Ave.,
UA-69068 Zaporizhzhya, Ukraine*

The article presents experimental studies to determine the force and torque during die rolling of blades’ billets of steel 14X17H2-III in the industrial mill of ‘Motor Sich’ JSC with different lubricants and conditions of metal sticking on the rolls. Experimental results confirm the effect of lubrication on the energy-power parameters of the process. However, the reduction in rolling force is not always accompanied by the reduction in metal sticking to the rolls. A more effective lubricant with good shielding properties is the barium chloride melt with relatively low roll pressures (of 520–570 kN) and a clean, defect-free metal surface. Analysis of the effect of the force and torque rolling shows that, during the rolling process of one period with the increase and decrease of reduction for different blade billet designs, the distribution of contact normal pressures along the length of the strain zone at each point of time changes that affects the force and torque. Experimental data show that the distribution of contact pressures during die rolling is determined by reduction, contact friction, through forward motion, as well as factors related to the non-uniformity of plastic strain along the length and height of the strip. The effect of shear strain can be used during designing the technology and shape of workpieces for compressor blades.

Key words: blade, aircraft engine, energy-power parameters, rolling, billets.

Corresponding author: Irina Evgen’evna Volokitina
E-mail: i.volokitina@alservice.kz

Citation: V. V. Chigirinsky, Y. S. Kresanov, and I. E. Volokitina, Experimental Study of Energy-Power Parameters of Billet Rolling of Compressor Blades of Aircraft Engines, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 467–479 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.04.0467](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0467)

У статті наведено експериментальні дослідження з визначення сили та моменту під час періодичного вальцювання заготовок лопаток із криці 14X17H2-III на промисловому стані АТ «Мотор Січ» з різними змащеннями й умовами налипання металу на валки. Результати експерименту підтвердили вплив мастила на енергосилові параметри процесу. Однак пониження сили вальцювання не завжди супроводжувалося зменшенням налипання металу на валки. Більш ефективним мастилом, що має хороші екранувальні властивості, є розтоп хлористого Барію, за якого є порівняно невисокі тиски на валки (520–570 кН) і чиста, без дефектів поверхня металу. Аналіза впливу сили та моменту вальцювання показує, що в процесі вальцювання одного періоду з наростанням і зменшенням обтиску для різних конструкцій заготовок лопаток відбувається зміна розподілу контактних нормальних тисків по довжині осередку деформації в кожен момент часу, що впливає на силу та момент. З експериментальних даних маємо, що розподіл контактних тисків під час періодичного плющення визначається обтисненням, контактним тертям, через випередження, а також чинниками, пов'язаними з нерівномірністю пластичної деформації за довжиною та висотою смуги. Ефект впливу зсувних деформацій слід використовувати під час проектування технології та форми заготовок для компресорних лопаток.

Ключові слова: лопатка, авіаційний двигун, енергосилові параметри, вальцювання, заготовка.

(Received 29 December, 2022; in final version, 12 January, 2023)

1. INTRODUCTION

High precision and strict requirements to the surface quality and physical and mechanical properties of the material in the surface layer, extensive use of heat-resistant and light alloys, and the use of the latest methods of workpieces and parts production are modern features of aircraft engine construction.

The quality of products and the cost of their production are key factors determining the competitiveness of enterprises. The geometric accuracy achieved largely determines the quality of products. Increased requirements for the performance characteristics of gas turbine engine lead to increased requirements for the accuracy of its parts by 20–40%. At the same time, economic feasibility limits the allowable increase in the cost of manufacturing an engine. Cost reduction for series production is possible by increasing labour productivity, which can be achieved by improving technological processes and the use of modern high-performance equipment [1–5].

Modern aircraft engines are highly stressed thermal machines in which complex aerodynamic processes take place. To implement these processes, it is necessary to have parts with complex surfaces. Such parts include compressor and turbine blades, impellers, monocoils, etc.

In gas turbine engines, much attention is paid to the production of compressor blades. This part is the most massive part of a gas turbine engine, and its geometry determines the performance of the gas turbine engine as a whole. The perfection of compressor blades aerodynamic process is determined by the level of profiling during design and the accuracy of their manufacturing achieved in production [6–9]. The resulting geometry of compressor blades is determined by the following factors: accuracy of transfer of theoretical surface model to the forming equipment, its technological capabilities, accuracy and rigidity of used tooling, perfection of the technological process of manufacturing and measuring the part.

Requirements for the accuracy of compressor blade airfoils are constantly increasing. The specified accuracy of gas turbine engine compressor blades production is achieved by a step-by-step machining of workpieces. Each subsequent machining step is characterized by a gradual increase in accuracy, with a decrease in the allowed tolerance and a decrease in the material removal rate. Machining errors in the initial stages lead to an increase in the volume of unevenly removed material in the final stages, which entails a decrease in the overall performance of gas turbine engine blades manufacturing.

Increase in overall productivity can be achieved by integrated control of dimensional processing parameters of forming operations in the manufacturing process of gas turbine engine compressor blades. Adjustment of dimensional parameters of forming operations will allow compensating machining errors and redistributing the volume of removed material from the final stages to the initial ones. The amount of time-consuming manual finishing of gas turbine engine compressor blades can be eliminated by using robotic complexes.

Alloy steels and titanium alloys are mainly used to manufacture compressor blades [10, 11]. The use of aluminium alloys is limited, mainly due to their low heat resistance.

The operating conditions of compressor blades determine the requirements for the materials from which they are made. The blades shall remain functional at temperatures up to 800°C, as well as have increased corrosion resistance. A characteristic property of heat-resistant corrosion-resistant steels and alloys is resistance to corrosion, which is mainly due to chromium in their composition. The property of chromium to increase corrosion resistance is associated with its ability to form a protective impermeable oxide layer on the metal surface, insoluble in aggressive corrosive media.

Compressor blade airfoil is relatively thin with a significant difference in thickness from the end section to the root section, as well as small curvature (large radius of the circle inscribed in the cross-sectional profile).

Considering methods and technological processes of compressor

blades production, it should be noted that similar blades, as a rule, at different factories are produced by different methods with different means, significantly differ in technical and economic indicators (in labour input, technological cost, reduced costs) and production technology [12–15]. This is a significant disadvantage that shall be eliminated based on process typification, in which blades similar in their design and technological characteristics should be processed using a single process that provides the best technical and economic performance.

Even with small part manufacturing programs, nowadays to obtain such workpieces following methods of metal forming are used: hot and cold forging, pressing, drawing, longitudinal die rolling and others. They ensure a certain arrangement of fibres and the necessary degrees of strain during further processing, as well as the required physical and mechanical properties.

When developing the technology for manufacturing new products and improving the technology already in use, it is advisable to use only progressive high-performance and efficient processes that ensure, to a large extent, the further development of engine construction.

In this case, the choice of technological scheme and the development of processes to produce critical parts should be linked to the serial nature of the products, since depending on this may be recommended different methods of production. In any case, they shall be simple and cost-effective in the manufacture of equipment and preparation for production.

At present, there is still the matter of optimal technological scheme to produce complex products, as evidenced by the variety of applied schemes, including various methods of production (machining on metal-cutting machines, stamping, extrusion, rolling, and longitudinal die rolling) [16–19].

Longitudinal die rolling is currently a fairly well mastered process of pre-forming workpieces of gas turbine engine blades, first developed at 'Motor Sich' JSC (Zaporizhzhya) [20].

In this regard, the purpose of the work is to improve the accuracy of aircraft engine blades by studying the energy-power parameters of blades billet rolling.

2. EXPERIMENTAL

Experimental studies were conducted at the industrial mill 330 of 'Motor Sich' JSC (Fig. 1). Mill roll housing is rigid, closed type, cast. The rolls are pivotally connected to the shafts of pinion stand, made in one housing with a cylindrical four-stage gearbox with a gear ratio of 0.042.

Working tool for plastic strain was prefabricated rolls of

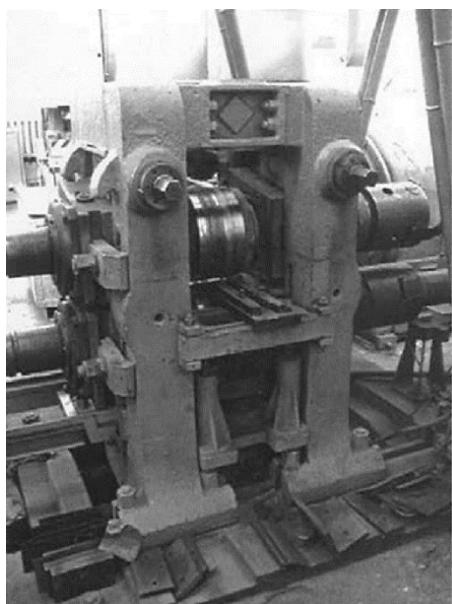


Fig. 1. Industrial mill 330.

4X4M2BΦC steel with hardness after heat treatment *HRC* 50–54. Hydraulic support is used to calibrate the rolls axes of mill 330. The total pressure on the rolls was measured by rod-type load cells, which were installed under the lower chokes of the mill stands. Sensors with resistance of $200\ \Omega$ in full bridge circuit were used to measure the torque. Current collection during spindle rotation was performed by means of a sliding current collector, which was installed on the neck of the universal spindle fastened with two clamps.

The need for experimental determination of the force and rolling torque arose in determining the output thickness of the blade airfoil during die rolling of blades billets of steel 14X17H2-III with different lubricants and conditions of metal sticking on the rolls.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows typical oscillograms of force and torque.

Table 1 shows experimental data of process parameters of die rolling of blades from steel 14X17H2-III with different lubricants. Based on these data, the graphs of energy-power parameters distribution over the length of one period are plotted.

The following symbols are used in this table: *B*—heating in a barium bath, *P*—sample without lubrication, rolls lubrication—polymerized cotton oil (PCM) and water, *S*—sample glass 4-P, enamel EV-55, glass

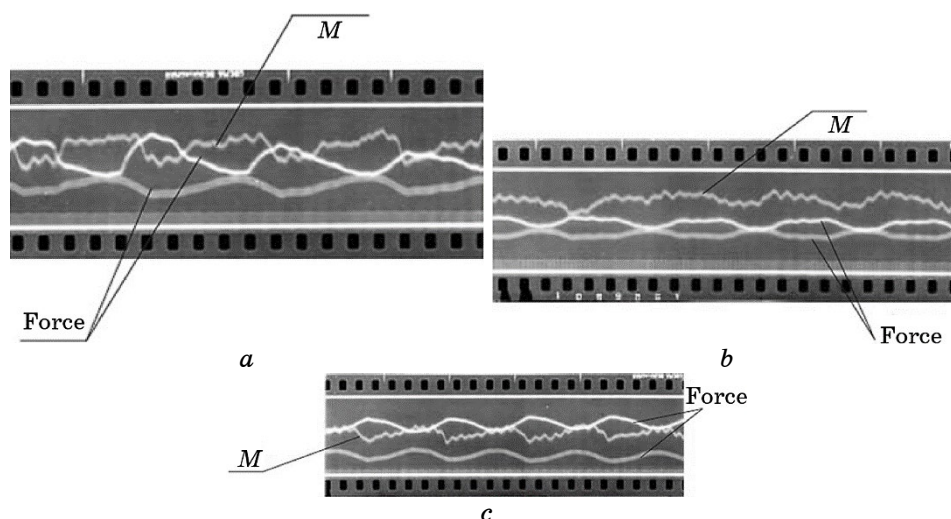


Fig. 2. Typical oscillograms of rolling force and torque during rolling of blades billets of IV stage of AI-20 engine blades from steel 14X17H2-III with different lubricants: heating in BaCl_2 salt (a), mixture: glass 4-P, 600 and enamel EV-55 (b), enamel EVT-24 (c).

600, rolls—without lubrication, *E*—sample protective-lubricating coating (enamel EVT-24), rolls—without lubrication.

The experimental results (Table 1) show that the energy-power parameters of the rolling process respond to lubrication. However, the reduction in rolling force was not always accompanied by a reduction in metal sticking to the rolls. A more effective lubricant with good shielding properties is the barium chloride melt with relatively low roll pressures (of 520–570 kN) and a clean, defect-free metal surface.

Figure 3 shows distributions of force and strain moment along the strip length during die rolling of blade blanks for different lubricant grades.

Figure 4 shows diagrams of forces and moments of strain distribution during die rolling of blades blanks of stage I of AI-25 compressor made of BT-8 alloy, which show that the distribution of energy-power parameters along the length of one strip period is uneven and varies over a wide range. The minimum value is in the area of small strains (blade shank), and the maximum is in the area of large strains (end of blade airfoil), where the shift of rolling force and moment distribution relative to each other in the direction of the minimum compressions of the latter parameter is observed. There shall be a correspondence between the force and the torque, because

$$Mkp = Pa = Pl_d\Psi, \quad (1)$$

TABLE 1. Parameters of blade billets rolling from steel 14X17H2-III with different lubricants.

No. of lubricant type	Lubricant	Period measurement location on the strip	Relative reduction	Average forward flow S , %	Reduction ratio	Maximum energy and power rolling parameters		
						Force P_1/P_2 , kN	Total force, kN	Rolling torque, kN·m
1	B	Beginning	84.9	7.5	2.2	223–302	525	18.0
		Middle	82.4	5.9		251–322	573	18.0
		End	84.3	6.6		248–298	546	18.0
12	P	Beginning	81.0	4.8	1.9	169–384	553	22.0
		Middle	81.6	5.3		175–434	609	24.0
		End	83.6	5.5		134–335	469	19.0
15	S	Beginning	84.8	8.1	2.1	221–306	527	12.0
		Middle	84.3	9.7		239–342	581	12.0
		End	83.6	7.5		232–320	552	12.0
16	E	Beginning	87.8	5.1	2.3	173–242	415	16.0
		Middle	87.8	5.5		181–250	431	15.0
		End	84.3	6.2		228–329	557	20.0

where a —the rolling moment arm, Ψ —the rolling moment arm ratio.

To a certain extent, the torque shall repeat the distribution of the rolling force over the length of one period. Although this correspondence mainly takes place, it is clear from the experimental data that in the place of the minimum values of forces, distribution moments in this area increases sharply and such correspondence is not observed. Let us first consider the measurable process parameters. Force charac-

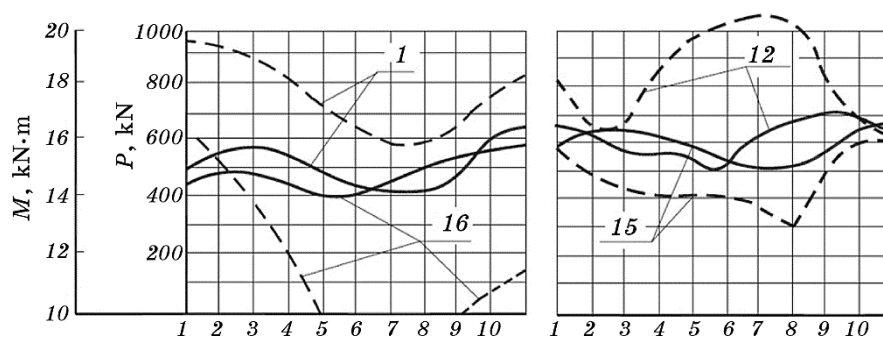


Fig. 3. Distribution of energy-power parameters during rolling of blades blanks from steel 14X17H2-III with different lubricants over the length of one period (the number of curves corresponds to the number in Table 1); solid line—rolling force, dashed line—rolling moment.

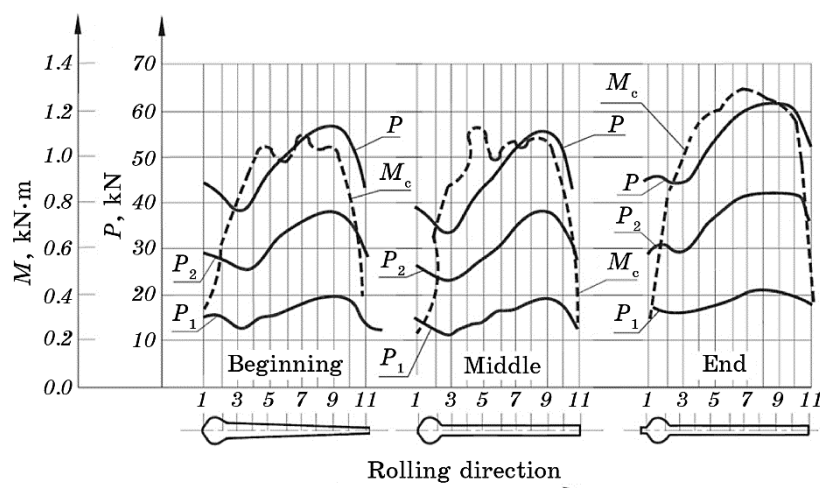


Fig. 4. Force and strain moment distributions during rolling of blades blanks of I stage of AI-25 compressor made of BT-8 alloy.

terizes the impact of the tool on the strained metal. The rolling torque is an energy characteristic of the process (the dimensionality of work and torque are the same). To a greater extent, torque responds to a change in work than to a change in force. When rolling without local anomalies, the force distribution diagram, as well as the moment diagram, shall not have a dip in sections 2 and 3 (Fig. 4), but increase towards the increase in the crimping along the airfoil length. If such anomalies exist, it is necessary to determine the physics of this phenomenon. Let us subject this inconsistency in the experimental data in the sections of transition from the tail part to the thin-walled, airfoil part of the profile to a more detailed analysis.

For the blade blank structures, when studying the metal flow in the transition zones from the tail section to the thin-walled airfoil section (sections 2, 3; see Fig. 4), intense shear strains are observed. Surface strains in this zone are maximal. In the same sections, we experimentally recorded a decrease in the rolling force; there was a dip in the force diagram (Fig. 4). Consequently, in the zone of intense shear strain, the rolling force decreases its value. Earlier, when considering the effect of plastic strain, the effect of longitudinal and transverse shear on the force and torque of rolling was noted. The peculiarity of the local plastic strain presented above is the appearance of symmetric intense shear along the section height, without overlapping zones. This fits into the general scheme of plastic strain effects due to strain shifts in the centre of profile formation.

Another feature of the strain and force state of the thin (airfoil) part of the blade profile is the coincidence of two more remarkable points.

In sections 8, 9, 10, the section of maximum rolling forces (Fig. 4) surface strains are minimal or absent at all. If we accept the thesis that under conditions of non-uniform reduction the metal moves from areas of higher pressure to areas of lower pressure and higher reduction to areas of lower pressure, it becomes obvious that the area of maximum pressures is the interface zone of metal flow. This is confirmed by experimental data on the study of surface strain. In the metal flow interface, the sign of longitudinal strain changes. Therefore, there is no displacement and strain in this area. Such metal flow, as shown above, forms the contours of lagging in the zone of decreasing reduction and forward in the zone of increasing reduction, which was recorded by theoretical and experimental studies of the die rolling process.

As a result, we managed to link into a single scheme the process of forming a 'thin-walled' profile of variable thickness, where the strained and stressed states of the strip during die rolling are connected in a certain way. In the transition from a section with a greater thickness to a smaller one, in the lagging contour zone there appear intensive shear strains along the height of the thin-walled part of the profile, reducing the rolling force. At the same time, vertical reduction in this part of the transition increases sharply, similar to the rolling torque growth diagram. The observed dip in rolling force diagram is explained by the effect associated with an increase in plastic shear. On the opposite side, in the zone of maximum forces, the interface line of metal flow is outlined, in relation to that the contours of lag and forward are formed.

Figure 5 shows distribution of rolling force and torque over the period length for blades of IV stage of AI-20 compressor from steel 14X17H2-III. The displacement of force and moment distribution diagrams with respect to each other is even more evident. The maximum torque shifts to the transition area from minimum reductions to maximum and minimum rolling force values. To some extent, the torque repeats the distribution of relative vertical reduction along the length of the profile. In the middle and at the end of the strip period there is a dip in the torque diagram in the area of high force values, where the interface zone of the metal flow is probably located.

Longitudinal plastic strains in this zone are minimal and, obviously, contact specific frictional forces, determined by longitudinal relative slip, are insignificant. This leads to a decrease in the friction ratio and, consequently, in the rolling torque, although the value of forces at the end of the rolling increases. The length of lag zone also affects the rolling torque: the larger it is, the higher the rolling torque is. In the reduction zone, which takes place when rolling a thin part of the profile, the lag zone is determinative. Consequently, the rolling torque in this part will be maximum, and the rolling force has not yet reached its maximum value. In the zone of increasing reduction, the defining zone

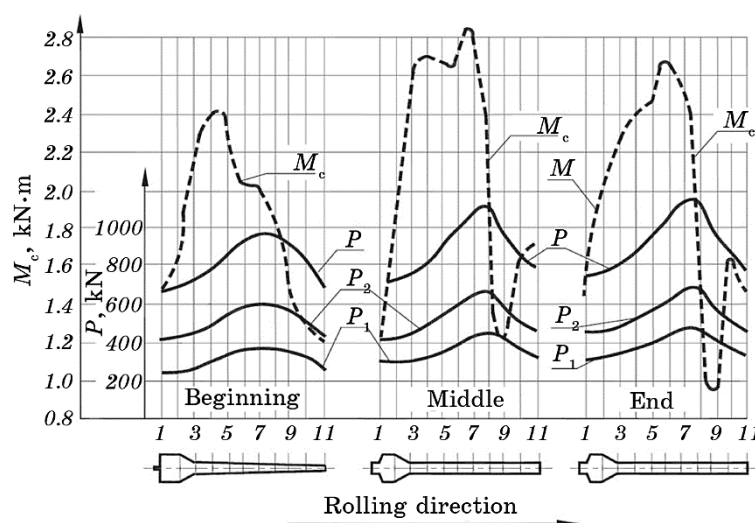


Fig. 5. Distribution of rolling force (P) and strain moment (M) along the length of one period of blades blanks of IV stage of AI-20 made of steel 14X17H2-III beginning, middle, end—distribution of periods along the length of the strip.

is the forward slip zone. Occurrence of forward zone, according to Bayukov's formula, leads to a decrease in torque, which is reflected in the torque diagram in Fig. 5. The rolling torque decreased significantly in magnitude, which led to a dip in the torque diagram.

Figure 6 shows the distribution of force and rolling torque along the length of one period of blades of X stage of compressor blades of AI-20 product from steel 14X17H2-III.

Workpiece shape is sharply different from the shape of previous products. There are two thickenings at its ends. In addition, the thickness of workpiece in the area of sections 8–10 is much greater than the thickness in the area of sections 1–3.

Thickening in section 1–3 is formed in conditions of increasing reduction. This forms in this zone a forward zone. The forces and torques are at the level of the values of previous data presented in Fig. 5. The force and strain patterns are somewhat repetitive, although there are differences. Thin-walled part of the profile, as before, is rolled in conditions of decreasing reduction of tail part of the blade (the second thickening) and is formed in conditions of decreasing reduction. The maximum value of force in the area of sections 3, 4 represents the interface of metal flow in the longitudinal direction, defining the contours of lag and forward. As at rolling of sections presented in Figs. 4 and 5, there is a dip in the rolling force diagram in the transition zone from the tail part to the thin part of the airfoil (sections 6, 7, 8). This

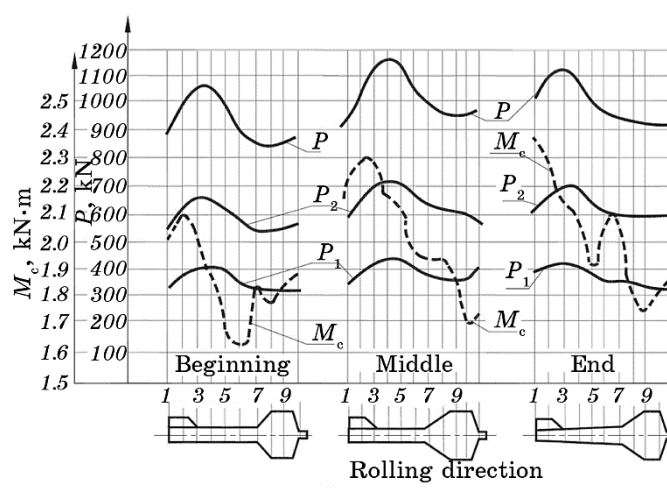


Fig. 6. Distribution of rolling force (P) and strain moment (M) along the length of one period of blades blanks of X stage of AI-20 compressor from steel 14X17H2-III.

phenomenon was explained by shear strains in this part of the profile, due to the multidirectional flow of metal in the longitudinal direction. This zone is characterized by a backward contour, *i.e.*, the flow of metal is opposite to the rolling direction. Therefore, in the contact layers, due to shear, additional tensile stresses may occur, reducing the rolling forces. The rolling moment in forward zone decreases its value, except for the end part of the strip.

Forces and torque reach their maximum values at the end of the strip, where the determining parameter is the temperature of the rolling end.

Presented analysis shows that during the rolling process of one period with the increase and decrease of reduction for different blade billet designs the distribution of contact normal pressures along the length of the strain zone at each point of time changes, which affects the force and torque. Experimental data show that the distribution of contact pressures during die rolling is determined by reduction, contact friction, through forward motion, as well as factors related to the non-uniformity of plastic strain along the length and height of the strip. The effect of shear strain shall be used when designing the technology and shape of workpieces for compressor blades.

4. CONCLUSION

In conclusion, it should be noted that the production of 'thin-walled'

rolled products is always accompanied by a deterioration of the thermo-mechanical parameters of the process, which reduces the efficiency and the possibility of their production. The use of effects associated with non-uniformity of plastic strain makes it possible to compensate for the loss of manufacturability of ‘thin-walled’ profiles, to ensure reliable production with the fulfilment of specified profile dimensions, especially in the thickness of the rolled section. When rolling thin-walled die-rolled sections, it is a factor of influence on the shape change by intensive shear strain, by rolling a thin part of the profile under conditions of decreasing reduction.

REFERENCES

1. A. A. Nester, O. S. Drobot, and O. O. Nikitin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 471 (2022) (in Ukrainian).
2. I. Volokitina, A. Kolesnikov, R. Fediuk, S. Klyuev, L. Sabitov, A. Volokitin, T. Zhuniskaliyev, B. Kelamanov, D. Yessengaliev, A. Yerzhanov, and O. Kolesnikova, *Materials*, **15**: 2584 (2022).
3. A. I. Denissova, A. V. Volokitin, and I. E. Volokitina, *Progress in Physics of Metals*, **23**, Iss. 2: 268 (2022).
4. R. Priestner, *Rev. Met. Paris*, **72**, No. 4: 285 (1975).
5. O. I. Gorbato, Yu. N. Gornostyrev, P. A. Korzhavyi, and A. V. Ruban, *Fiz. Met. Metalloved.*, **117**: 1293 (2016).
6. C. Tung and P.-L. Tso, *Rotor World Academy of Science, Engineering and Technology*, **76**: 172 (2011).
7. N. V. Ruzanov, M. A. Bolotov, V. A. Pechenin, N. D. Pronichev, and E. R. Stepanova, *Proc. Eng.*, **176**: 529 (2017).
8. N. V. Ruzanov, M. A. Bolotov, V. A. Pechenin, and E. R. Matek, *Key Eng. Mater.*, **769**: 242 (2018).
9. V. V. Chigirinsky, Y. S. Kresanov, A. Y. Kachan, A. V. Boguslaev, G. I. Legotkin, A. G. Slepynin, T. G. Shevchenko, and N. H. Koretsky, *Proizvodstvo Tonkostennogo Prokata Spetsial'nogo Naznacheniya* [Production of Thin-Walled Rolled Products for Special Purposes] (Zaporizhzhya: Accent IT-VALPIS: 2014) (in Russian).
10. P. S. Prev  y, D. J. Hornbach, and J. T. Cammett, *6th Joint FAA/DoD/NASA Aging Aircraft Conference (Sept. 16–19, 2002)*, p. 9.
11. Yu. Ya. Meshkov and G. P. Zimina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6: 807 (2022) (in Ukrainian).
12. F. Maturana and D. H. Norrie, *J. Intelligent Manufacturing*, **7**: 257 (1996).
13. G. Pijier, *J. Appl. Phys.*, **7**: 3706 (1980).
14. T. L. Subramanian, T. Altan, and F. W. Bougler, *CIRP Annals*, **1**: 123 (1978).
15. K. Chan, G. Mullineux, and W. Knight, *Metallurgy*, **1**: 24, (1980).
16. H. Kudo and S. Matsubara, *CIRP Annals*, **23**: 219 (1974).
17. M. O. Kurin, O. O. Horbachov, A. V. Onopchenko, and T. V. Loza, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6: 785 (2022).
18. V. Chigirinsky, A. Naizabekov, and S. Lezhnev, *J. Chemical Technology and Metallurgy*, **56**, 4: 867 (2021).
19. V. Chigirinsky and O. Naumenko, *Eastern-European J. Enterprise Technolo-*

- gies*, **5**: 56 (2020).
20. V. A. Boguslaev, A. Y. Kachan, V. F. Mozgovoy, and E. Y. Korenevsky, *Proizvodstvo Tonkostennogo Prokata Spetsial'nogo Naznacheniya* [Production of Thin-Walled Rolled Products for Special Purposes] (Zaporizhzhya: Publishing House of JSC 'Motor Sich': 2000) (in Russian).

PACS numbers: 28.41.Qb, 28.52.Fa, 68.35.bd, 82.45.Bb, 88.30.Nn

Corrosion Properties Characterization of 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti Steels and 42CrNiMo Alloy under Conditions Simulating Primary Coolant of Pressurized Water Reactor

V. A. Zuyok, R. A. Rud, M. V. Tretyakov, N. V. Rud, Ya. O. Kushtym, and V. V. Shtefan

*National Science Centre “Kharkiv Institute of Physics and Technology”,
N.A.S. of Ukraine,
1, Akademichna Str.,
61108 Kharkiv, Ukraine*

The article presents an analysis of the corrosion properties of structural materials for primary circuit of light-water reactors. Results of autoclave testing of austenitic stainless steels 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti and chromium–nickel alloy 42CrNiMo in a model environment of primary coolant at a temperature of 350°C and a pressure of 16.5 MPa are presented. Corrosion resistance is estimated by the rate of mass change and the appearance of the samples, the microstructure of the oxide films, and the amount of metal that entered into reaction with the corrosion environment. As established, the samples of the 42CrNiMo alloy, in contrast to the Cr18Ni10Ti steel samples, are oxidized with a mass gain of 9 mg/dm² for 10 000 hours of testing. The mass index of stainless-steels' corrosion during the same exposure time almost did not change and is of 0–2 mg/dm². The reflectivity of the surface of the samples is decreased slightly, the oxide film is firmly attached to the metal substrate; there is no local corrosion or deposits that indicates the high corrosion resistance of the studied materials. The study of the morphology of the oxide-films' surface reveals that compact pyramidal-shaped microcrystalline precipitates grow during autoclaving. The corrosion products are chemically removed from the surface of the samples to evaluate the corrosion damage of the studied materials. As shown, after 10 000 hours, the corrosion loss of Cr18Ni10Ti grade steels is of 55 mg/dm², and for 42CrNiMo alloy, it is 5 mg/dm². As established, the dissolution coefficient of oxide films, that is

Corresponding author: Valeriy Anatoliyovich Zuyok
E-mail: valeriyz@kipt.kharkov.ua

Citation: V. A. Zuyok, R. A. Rud, M. V. Tretyakov, N. V. Rud, Ya. O. Kushtym, and V. V. Shtefan, Corrosion Properties Characterization of 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti Steels and 42CrNiMo Alloy under Conditions Simulating Primary Coolant of Pressurized Water Reactor, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 481–501 (2023). DOI:[10.15407/mfint.45.04.0481](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0481)

the ratio of the mass of the oxide film transferred to the corrosion environment to the total mass of oxide formed during oxidation of the material, is almost zero for the 42CrNiMo alloy, while it is of 30% for stainless steels. This indicates that the application of the 42CrNiMo alloy as a reactor-core structural material will allow eliminating significantly such an undesirable phenomenon as the transfer of corrosion products into the circuit and their further activation. The dependence approximating the corrosion kinetics of stainless steels and Cr–Ni alloy is established. At the initial stages of autoclave exposure (up to 1000 hours), mass loss is described by a power law with an index of power of 0.817 and 0.720 for steels 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti, respectively. Moreover, the indices of power are of 0.347 and 0.352 for longer tests. The experimental results of the mass change of the 42CrNiMo-alloy samples obtained over the entire period of testing are described by one law with an index of power of 0.510. Based on the results of the work, the main conclusion is made that the chrome–nickel alloy 42CrNiMo, in contrast to the stainless steels Cr18Ni10Ti, possess a higher corrosion resistance under model conditions of the light-water reactors' primary coolant. Oxide films growing on 42CrNiMo surface have almost no tendency to dissolve, in contrast to Cr18Ni10Ti steels with the dissolution coefficient of 30%.

Key words: corrosion, water reactor, oxide, autoclave testing, kinetics of corrosion, 42CrNiMo, Cr18Ni10Ti.

У статті проведено аналізу корозійних властивостей конструкційних матеріалів першого контуру легководних реакторів. Наведено результати автоклавних випробувань аустенітних неіржавіючих криць 06Х18Н10Т, 08Х18Н10Т та хромонікелевого ступу 42ХНМ в модельному середовищі теплоносія першого контуру за температури у 350°C і тиску у 16,5 МПа. Корозійна стійкість оцінювалася за швидкістю зміни маси та зовнішнім виглядом зразків, мікроструктурою окисних плівок і кількістю металу, який вступив у взаємодію з корозійним середовищем. Встановлено, що зразки зі ступу 42ХНМ, на відміну від криць Х18Н10Т, окиснювалися з приростом маси у 9 мг/дм² за 10 000 годин випробувань. Масовий показник корозії криць за цей самий час майже не змінювався та становив 0–2 мг/дм². Відбивна здатність поверхні металів знизилася незначно, окисна плівка була міцно зчеплена з основою, будь-які прояви локальної корозії та відкладень були відсутні, що свідчить про високу корозійну стійкість досліджуваних матеріалів. Дослідження морфології поверхні окисних плівок показало, що під час автоклавування на їхній поверхні формуються компактні мікрокристалічні виділення пірамідальної форми. Для визначення корозійного ураження досліджуваних матеріалів проведено видалення продуктів корозії хемічним способом з поверхні зразків. Показано, що за 10 000 годин корозійні втрати криць Х18Н10Т становлять 55 мг/дм², ступу 42ХНМ — 5 мг/дм². Встановлено, що коефіцієнт розчинення окисних плівок, який показує відношення маси окисної плівки, що перейшла до корозійного середовища, до загальної маси окису, що утворився при окисненні матеріалу, для ступу 42ХНМ дорівнює нулю, в той час як для криць він становить 30%. Це свідчить про те, що застосування ступу 42ХНМ у якості конструкційного матеріалу активної зони

уможливить в значній мірі нівелювати таке небажане явище, як винесення продуктів корозії в контур і подальша активація їх. Визначено залежність, що апроксимує кінетику корозії криці та стопу. На початкових стадіях корозії (до 1000 годин) втрата маси описується степеневу залежністю з показником степеня 0,817 і 0,720 для криць марок 06X18H10T та 08X18H10T відповідно. За більш тривалих випробувань показники степеня становили 0,347 і 0,352. Експериментальні результати щодо зміни маси зразків стопу 42ХНМ, одержані за весь період дослідження, описуються однією залежністю з показником степеня 0,510. За результатами роботи зроблено основний висновок, що хромоніклевий стоп 42ХНМ на відміну від неіржавіючих криць Х18Н10Т в модельних умовах теплоносія першого контуру легководного реактора має більш високу корозійну стійкість. Окисні плівки, які утворюються на його поверхні, майже не мають схильності до розчинення на відміну від криць Х18Н10Т, для яких коефіцієнт розчинення становить 30%.

Ключові слова: корозія, водяний реактор, окис, автоклавне випробування, кінетика корозії, 42ХНМ, Х18Н10Т.

(Received 2 January, 2023; in final version, 15 February, 2023)

1. INTRODUCTION

There are numerous physical and chemical issues related to ensuring equipment reliability and safety under the operation conditions of nuclear power plants (NPPs) with a water coolant: corrosion of structural materials in the coolant flow; mass transfer and deposition of corrosion products; concentration of impurities; accumulation of radioactive corrosion products and their removal from circuits.

Corrosion resistance of structural materials for the nuclear power installations equipment largely depends on the water chemistry regulation. Therefore, even after the commissioning of the first NPP, the problem of establishment and maintaining such physicochemical parameters of the coolant that would prevent damage to circuit equipment remains relevant [1]. Depending on the material, there is always a certain loss of structural material due to general corrosion (from $\cong 0.2$ mm/year to 2 mm/year) [2, 3]. The accumulated experience makes it possible to ascertain that there is no comprehensive description of the mechanism of corrosion products formation, mass transfer and deposition in the nuclear installation circuits.

Austenitic stainless steels are widely applied in nuclear reactor engineering due to satisfactory mechanical characteristics. In the first reactors of the Soviet design at the beginning of nuclear power industry time, the fuel rod claddings were made of Cr18Ni10Ti steel. Austenitic steels and high-nickel alloys were also applied in western-design reactors [4]. However, a significant genetic disadvantage of these ma-

materials is susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) due to radiation-induced depletion of grain boundaries by chromium [5, 6].

Chromium-nickel alloy 42CrNiMo, developed at JSC 'VNIIM', contains 42% by mass of chromium, 1.5% by mass of molybdenum, and the rest is nickel. It is widely applied as a material for fuel rod claddings in the nuclear marine propulsion reactors [7–10]. Experience has demonstrated that the application of the 42CrNiMo alloy as a material for fuel rod claddings has never been accompanied by the depressurization, including tests of fuel assemblies with claddings 0.15 mm thick [11]. Recently, the increased interest in this alloy is due to its application as a cladding material for the absorbing rods of the rod cluster control assembly (RCCA) of VVER reactors [7, 10, 12, 13]. This alloy is promising for application as fuel rod cladding material for low-power nuclear reactors and VVERs [14, 15].

The 42CrNiMo alloy possesses exceptionally high corrosion resistance in water and water steam with impurities of chlorine ions and other aggressive environments. Unlike steels, it is not susceptible to SCC, and unlike zirconium alloys, in accidents it is almost not susceptible to reaction with water steam accompanied by increased hydrogen release. The alloy is structurally stable at temperatures of 300–350°C and testing exposure time of 60 000 hours, it possesses high strength and plasticity, and high manufacturability. A positive property of the alloy is high plasticity at operating temperatures in the irradiated state [16]. According to the set of characteristics, the alloy even has the prospect of being applied for a fairly large resource as a material for reactor pressure vessel, steam generator vessel and piping systems, as well as systems of the first wall of the water-cooled blanket of the International Experimental Thermonuclear Reactor [7].

After the Fukushima accident, a requirement arose to develop accident tolerant fuel rods. It was necessary to make a choice among the materials that guarantee high performance characteristics, as well as the integrity of fuel rod claddings and fuel assemblies under conditions of maximum design accidents and in some cases of beyond-design-basis accidents [17]. Not a single case of depressurization of the 42CrNiMo alloy as a material for fuel rod claddings of nuclear marine propulsion reactors was detected during the operation, including tests of fuel assemblies with a 0.15 mm fuel rod cladding wall thickness [11, 18].

A feature of the VVER-1000 reactor core is the significant surface area of the fuel rod claddings, which are in contact with the coolant ($\cong 12500 \text{ m}^2$). In addition, the surface area of steam generator tubes made of stainless steel Cr18Ni10Ti is more than 600 m^2 . The corrosion process of stainless steel in the VVER primary circuit is accompanied by the transfer of corrosion products into the coolant [1].

The potential replacement of zirconium alloys for fuel rod claddings

with 42CrNiMo alloy in the case of even a slight release of corrosion products may result in their activation with a further increase in the radioactivity of the equipment and radiation burden to personnel. However, due to the specifics of the 42CrNiMo alloy application, there is no publicly available information on its oxidation kinetics. At the same time, the kinetics can be approximated by several laws: linear, parabolic, cubic, and logarithmic [19].

The corrosion resistance of a metal is specified by the corrosion rate under certain conditions. Corrosion resistance can be estimated by the mass change of the metal because of corrosion process, related to a unit of surface area and a unit of time. The mass of some metals and alloys can increase or decrease because of corrosion process. It is known that under the conditions of the VVER-1000 primary circuit, the corrosion of austenitic stainless steels of the Cr18Ni10Ti grade is accompanied by a mass loss and, according to [20, 21], after 120000 hours of testing it is $1 \cdot 10^{-4}$ g/m²·h. The amount of corrosion products (CP) transferred to the coolant due to corrosion process of the VVER-440 equipment is more than 12 kg/year [22].

The mass loss of Cr18Ni10Ti steel equipment components under the conditions of the VVER-1000 primary circuit is caused by the partial dissolution of the outer surface layer of the multilayered oxide film under certain conditions. In some cases (significant fluctuations in *pH*, high flow rate of the coolant), the mass loss can result in a negative value of the mass index of corrosion. That is, the mass index of corrosion, which is based on the mass change of samples during the testing, is not informative for such materials, since conditions may arise in the environment when the mass index would be constant (the rate of oxide formation will coincide with the rate of dissolution). Nevertheless, this does not mean that corrosion does not occur.

The research of the above-mentioned structural materials and the assessment of their corrosion resistance are of great importance both for the building of state-of-the-industry nuclear installations and for life extension of existing ones. This issue is relevant against the background of global trends in the designing of SMR reactors with reduced maintenance. It will be possible to design installations and the coolant purification system at a state-of-the-industry level if foreknow such parameters as the rate of metal loss or the rate of wall thinning of the workpiece due to corrosion, as well as the kinetics of the corrosion products transfer to the corrosion environment.

The purpose of the research was to evaluate the corrosion resistance of austenitic stainless steels of the Cr18Ni10Ti grade and the 42CrNiMo chromium-nickel alloy under the conditions of the VVER-1000 primary water chemistry and the corrosion resistance of the 42CrNiMo alloy compared to the results for 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steels.

TABLE 1. Materials' composition.

Material	Technical Specifications	Mass fraction of elements, %							
		C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	Fe	S
Cr18Ni10Ti	14-3-219-89	0.03–0.06	<0.8	1.0–2.0	–	17.0–19.0	10.0–11.0	Base	<0.015
42CrNiMo	14-1-5436-2001	<0.03	<0.25	<0.2	1.0–1.5	41.0–43.0	Base	<0.6	<0.01

2. PROBLEM STATEMENT AND OBJECTIVE OF THE STUDY

Thin-walled weldless tubes made of stainless steels 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti and chromium-nickel alloy 42CrNiMo with an outer diameter of 8.2 mm and a wall thickness of 0.6 mm, manufactured according to the technical specifications given in Table 1, were selected for the research. The production of these tubes is currently mastered by some Ukrainian enterprises. The selected materials are of high quality, as these enterprises have been supplying products of the 1st and 2nd safety classes for SE 'NNEGC 'Energoatom' for many years. These products are used in the equipment of all 15 nuclear power units of Ukrainian NPPs both directly in the core and in the 2nd and 3rd circuits.

The production and preparation of samples for corrosion tests was carried out in accordance with the requirements of GOST 9.908-85 [23]. The tests were carried out in static autoclaves at a temperature of 350°C under a pressure of 16.5 MPa in accordance with the requirements of the ASTM-G2M standard. The total testing exposure time was 10000 hours. The composition of the corrosion environment was as follows: chemically demineralized water, H₃BO₃—3 g/dm³, NH₃—3 mg/dm³, KOH—12.3 mg/dm³, $pH_{25}=7.2$. The test was divided into stages. The duration of the stages was 75, 150, 300, 500, 1000, 1800, 2500, 6000, 6500, 7000, 8000, 9000 and 10000 hours. At the end of each stage, 3 samples were removed from the autoclave testing for weighing and examination of the appearance.

Corrosion resistance was estimated according to [23]—the ratio of mass change rate of the samples to the surface area (when testing for resistance to general corrosion) and to the exposure time.

3. RESEARCH RESULTS

3.1. Autoclave testing

The generalized results of mass change of 42CrNiMo alloy as well as 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steels samples after autoclave test-

ing are given in Fig. 1. The obtained results revealed that corrosion of 06Cr18Ni10Ti steel samples is accompanied by a mass loss (Fig. 1. *a*). Based on information in literature sources [24], the main mechanism of mass loss is the dissolution of the oxide film surface layers. The most intensive mass change was observed at the first stages of testing (up to ≈ 1.800 hours). Further testing resulted in mass loss at almost the same rate. The mass loss of 06Cr18Ni10Ti steel samples was 3 mg/dm^2 after 10 000 hours of testing.

At the initial stages of testing (up to 500 hours), a small mass gain ($\approx 1\text{--}2 \text{ mg/dm}^2$) was detected for 08Cr18Ni10Ti steel samples (Fig. 1. *b*). Further testing resulted in a mass loss. The rate of mass loss of the 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steel samples was almost the same after exposure for more than 2000 hours, as evidenced by the slope of the curves in Fig. 1. *a* and Fig. 1. *b*. It can be assumed that the most likely reason for the temporary mass gain of the 08Cr18Ni10Ti steel samples at the initial stages of testing (up to 500 hours) is the difference in the surface treatment from the 06Cr18Ni10Ti samples.

Corrosion of 42CrNiMo alloy samples is characterized by a constant mass gain, in contrast to 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti samples.

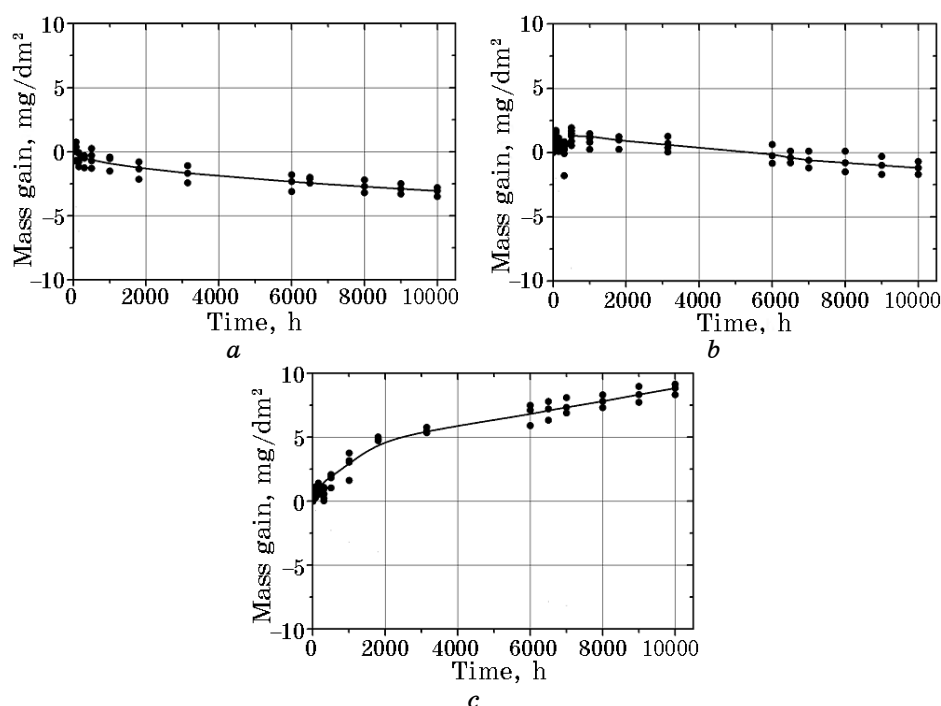


Fig. 1. Mass change of samples during autoclave tests at 350°C and 16.5 MPa: *a*—06Cr18Ni10Ti, *b*—08Cr18Ni10Ti, *c*—42CrNiMo.

The rate of mass gain of 42CrNiMo samples was not constant, and at the initial stages of testing (up to 1.800–2.500 hours) it was higher than at the final stages (from 2 500 to 10 000 hours). The dependence that describes the mass change of the samples on the test time (Fig. 1. *c*) is damping, which indicates the protective properties of the oxide films. The mass gain of 42CrNiMo samples was almost 9 mg/dm² after 10 000 hours of testing.

3.2. Appearance of samples

The surface of the 42CrNiMo samples became a solid dark yellow (straw) colour without cracks and defects, with high reflectivity after autoclave tests. The surface of 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti samples had the same dark grey colour. Based on the general concept of corrosion, the high reflectivity of the samples surface and the absence of loose deposits on the surface indicate the high corrosion resistance of the researched materials.

The surface morphology of the oxide films was studied at a magnification of up to 25 000 times by means of SEM. On the SEM micrograph of surfaces of the oxide films both 42CrNiMo alloy and Cr18Ni10Ti steels samples, it is noticeable that, compact pyramidal-shaped microcrystalline precipitates formed during autoclaving (Fig. 2). The most likely mechanism of their formation is the dissolution of the surface layers of the oxide film and the subsequent formation of pyramidal precipitates. It can be noted that on the 42CrNiMo samples, most of the pyramidal precipitates have a quadrangular base (Fig. 2, *a*), and on the Cr18Ni10Ti samples they have a pentagonal base (Fig. 2, *b*). The surface morphology of the samples was studied at all stages of testing and

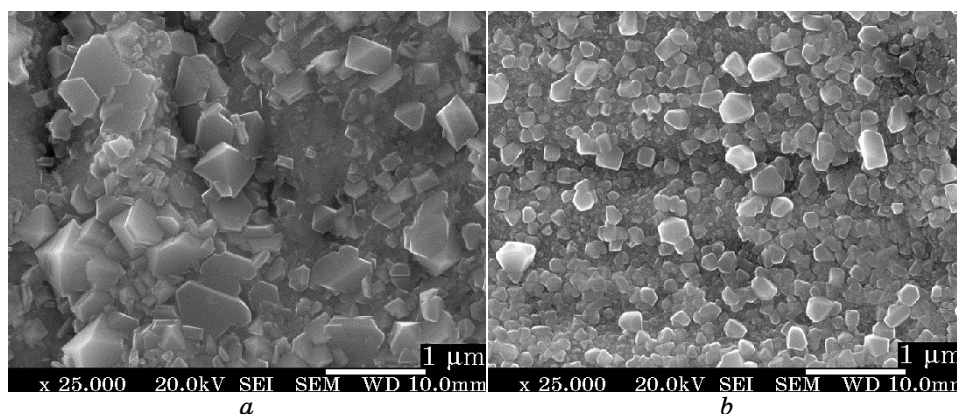


Fig. 2. SEM micrographs of surface morphology of oxide films on 42CrNiMo samples (*a*) and Cr18Ni10Ti samples (*b*) after 500 hours of autoclave testing.

it almost does not differ from the micrographs given in Fig. 2.

3.3. Estimation of the amount of metal transformed into oxide after long-term autoclave tests by chemical removing corrosion products from the surface of the samples

The results of autoclave tests revealed that mass gain of 42CrNiMo samples was 9 mg/dm^2 after 10 000 hours of testing, and Cr18Ni10Ti samples— $2\text{--}3 \text{ mg/dm}^2$. A greater mass gain of 42CrNiMo samples does not mean lower corrosion resistance. Two mutually competing processes occur during oxidizing of similar materials: the formation of oxide film results in a mass gain; dissolution/spalling of the outer layers of the oxide film—a mass loss. To establish the valid corrosion rate is possible only after establishing the actual amount of metal lost during corrosion process. It becomes possible only after removing the oxide film, which has a strong adhesion to the metal surface.

According to GOST 9.908-85 [23], it is advisable to implement the mass index of corrosion for materials that oxidize with formation of loose or soluble corrosion products on the surface. The mass index of corrosion reflects the mass loss per unit of surface area. It is necessary to remove the oxide film from the surface of the sample to determine the mass of the material that transformed into oxide during testing. The removal of the oxide film is regulated by ISO 8407:1991 [25]. The methods specified in this standard are designed to remove corrosion products without significant dissolution of the base metal. This allows estimating accurately the corrosion losses of samples after exposure in a corrosion environment.

Based on the experience of performing similar works on the removal of corrosion products formed on samples during autoclave tests at 350°C and 16.5 MPa [26], a method was chosen that consists in the oxidation of the constituent oxide films in a KMnO_4 solution and subsequent two-stage etching in the solution of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) and H_3Cit (citric acid) at temperatures in the range of $90\text{--}160^\circ\text{C}$. The micrograph of the 08Cr18Ni10Ti stainless-steel sample surface after autoclave testing for 3500 hours and after different stages of the oxide film removal process is given in Fig. 3. The appearance of the oxide films indicates that one cycle of surface etching after KMnO_4 treatment is sufficient.

Evaluation of the effect of the studied solutions for removing the oxide film revealed that the etching stages do not result in significant dissolution of the base metal by the method described above. The mass change of the samples after one stage (cycle) of removal did not exceed 0.25 mg/dm^2 . Mainly the components of the oxide film undergo oxidation in the KMnO_4 solution. Therefore, it can be assumed with some certainty that, because of sequential treatment of the samples with the

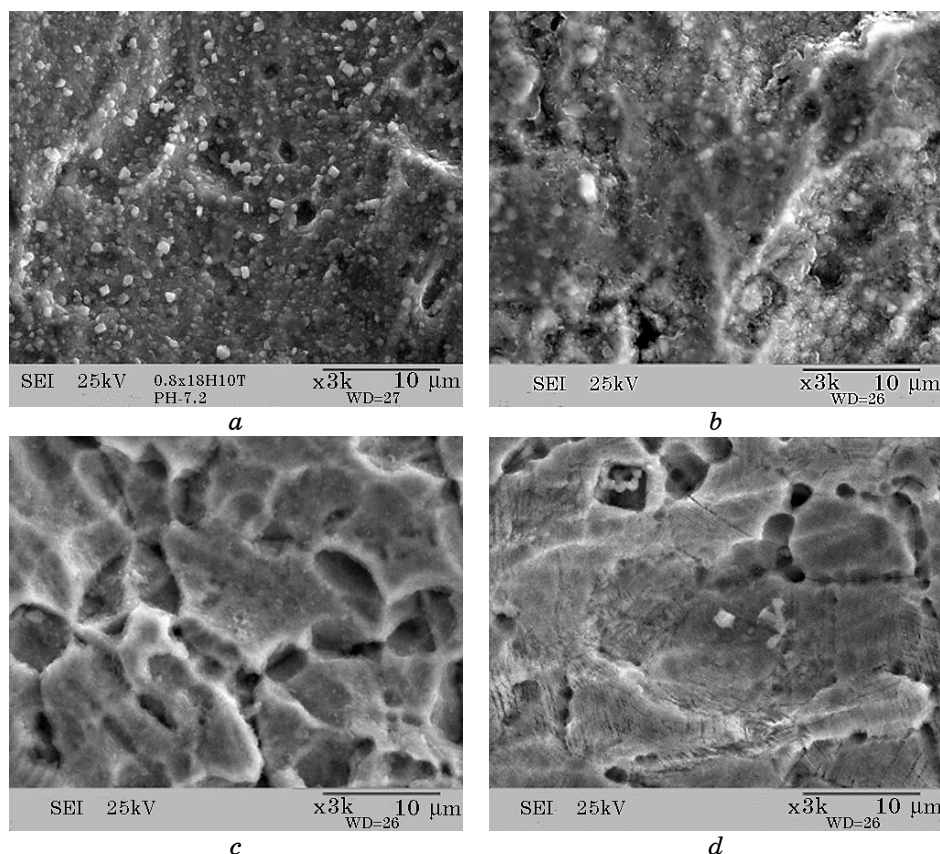


Fig. 3. SEM micrographs of surface morphology of 08Cr18Ni10Ti samples after autoclave testing and after different stages of oxide film removal: *a*—after autoclave testing, 3500 hours; *b*—oxidation in KMnO_4 solution; *c*—etching for 4 hours in EDTA and H_3Cit ; *d*—etching for 4 hours in EDTA and H_3Cit .

specified solutions, only the oxide layer is removed, without significant dissolution of the base metal.

When removing the oxide film from the surface of the samples of each batch, control samples of the same alloys, but with an unoxidized surface, were used to confirm significant etching of the base by solutions. After three surface treatments of 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti samples, it was established that the mass change before and after testing did not exceed 1 mg/dm^2 for the first treatment cycle, and 0.25 mg/dm^2 for subsequent treatment cycles, which, according to [25], makes this recipe acceptable for chemical removal of the oxide film without significant effect on the base metal.

It should be noted that the specified recipe had a significant effect on the metallic base of the 42CrNiMo alloy samples. The weight loss of the samples during processing reached 3 mg/dm^2 in one cycle. It was decided to reduce the processing temperature from 160°C to 95°C to reduce the effect on the base metal. This resulted in lower losses of the base metal (2 mg/dm^2), but the surface of the samples after processing remained dark and without a characteristic metallic lustre. Since this method of removing oxide films formed during autoclave tests proved to be the most optimal, its composition and processing parameters were optimized for the 42CrNiMo alloy.

The dependence of the mass change of austenitic stainless steels samples and chromium-nickel alloy, pre-oxidized in an aqueous environment at a temperature of 350°C and a pressure of 16.5 MPa after removal of oxide films, on the testing exposure time is shown in Fig. 4. According to the obtained results, not all the oxide film transfers into the aqueous environment during autoclave tests. The amount of metal that has turned into oxides increases with the exposure time of the autoclave testing.

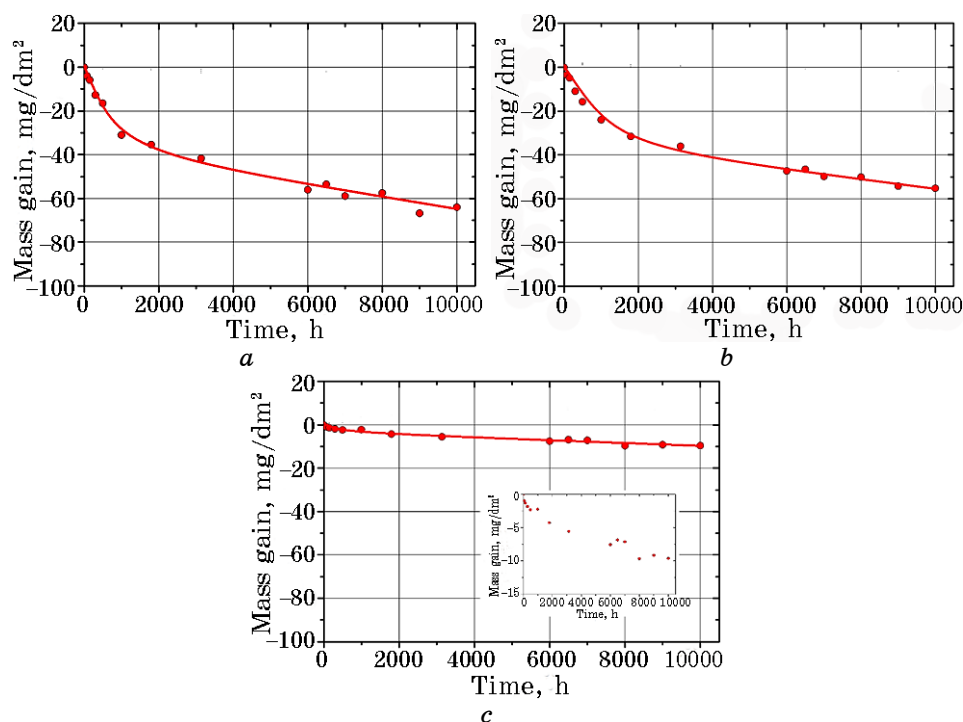


Fig. 4. Mass change of samples after autoclave tests at 350°C and 16.5 MPa and chemical removal of oxide films: *a*—06Cr18Ni10Ti; *b*—08Cr18Ni10Ti; *c*—42CrNiMo.

At the initial stages of testing (up to 1000–1800 hours), all steel samples were characterized by a high rate of oxidation, that was evidenced by a more intense mass change after removing the remains of the oxide film. The rate of mass loss decreases with increasing testing exposure time. The first 1000 hours of testing resulted in a metal mass loss of $\approx 30 \text{ mg/dm}^2$ for 06Cr18Ni10Ti samples (Fig. 4, *a*) and $\approx 25 \text{ mg/dm}^2$ for 08Cr18Ni10Ti (Fig. 4, *b*), which corresponds to an average mass loss rate of $0.030 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ and $0.025 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$, respectively. The average rate of mass loss over 10 000 hours was $\approx 0.0064 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ for the 06Cr18Ni10Ti steel samples and $\approx 0.0055 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ for the 08Cr18Ni10Ti. In accordance with the existing ideas about corrosion, such damping curve of the dependence of the mass change on the testing exposure time confirms the protective properties of the oxide films formed on the samples.

Based on the results of measuring the mass change of the 42CrNiMo alloy samples after removing the oxide films (Fig. 4, *c*), the rate of transformation of the metal into the oxide for this alloy is much lower and is $0.0022 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ in the first 1 000 hours, in contrast to the average rate for Cr18Ni10Ti steels, which is about $0.0255 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ for the same period. During longer tests (more than 1 000 hours), the rate of mass loss of 42CrNiMo alloy samples decreases by almost 2 times and is $0.0010 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$, while for Cr18Ni10Ti steels, a decrease of almost 4.5 times was registered. The change in corrosion rate over time can be estimated by the slope of the mass loss curve shown in Fig. 4, *c*.

Summarizing the given results, it can be concluded that the 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steels are oxidized at almost the same rates, which was shown by the results of the mass change after autoclave tests and after removing the oxide films. The results of estimation the mass of lost metal during oxidation revealed that the corrosion resistance of the 42CrNiMo alloy is almost 5–6 times higher than that of austenitic stainless steels of the Cr18Ni10Ti grade. The obtained experimental results, with appropriate reduction, allow estimating the following:

- dissolution coefficient of outer surface layers of oxide films during corrosion of steels 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti and 42CrNiMo alloy;
- the kinetics of the corrosion products transfer to the corrosion environment at the initial stage (up to 1000 hours) and during long-term (more than 2000 hours) testing/operation.

4. TEST RESULTS REDUCTION

4.1 Dissolution coefficient of outer surface layers of oxide film

Based on gravimetric data of the mass change (Fig. 1), one can draw a

false conclusion that the 42CrNiMo alloys possess the lowest corrosion resistance due to the fact that it has the greatest mass gain. Removing the remains of oxide films made it possible to estimate the amount of metal that reacted with the corrosion environment and transformed into oxide (Fig. 4), which, in turn, allows calculating the amount of oxygen necessary for the formation of oxides Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO . The amount of oxygen spent on the formation of oxides corresponds to the mass change in the case if the surface layers of the oxide film do not dissolve.

The method of chemical removal of oxide films was implemented because the etching stage would not result in a significant dissolution of the alloy material that was not preliminary oxidized. Only the oxide film formed during the autoclave tests undergoes oxidation in the KMnO_4 solution. At the additional treatment of samples from which the oxide film was completely removed in the above-mentioned solutions, the mass loss after chemical removal did not exceed 0.25 mg/dm^2 . Therefore, with a certain probability, it can be assumed that, because of sequential treatment of samples with the proposed solutions, only the oxide layer is removed, without significant dissolution of the metal base.

Figure 5 shows the summarized results of measuring the mass change of 06Cr18Ni10Ti (Fig. 5, *a*) and 08Cr18Ni10Ti (Fig. 5, *b*) steel samples at different stages of autoclave testing, mass changes after removing oxide films, and a calculated curve showing the amount of oxygen required for corrosion process. The generalized results reveal that if the dissolution of the surface layers of the oxide film did not occur, then during 10000 hours of testing in the aqueous environment of the composition of the VVER-1000 primary coolant at a temperature of

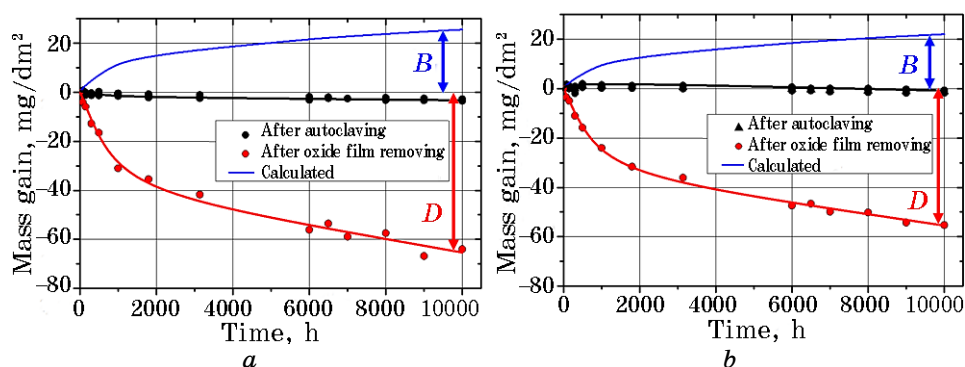


Fig. 5. Mass change of 06Cr18Ni10Ti (*a*) and 08Cr18Ni10Ti (*b*) samples at different stages of testing: —calculated mass change in the of the sample taken into account absorbed oxygen, ■—mass change of studied sample, ●—mass change of sample without taking into account the oxide film (after oxide removal).

TABLE 2. Total calculated mass gain (B), amount of lost metal (D) and dissolution coefficient (a) of oxide films of the studied alloys samples after 10 000 hours of autoclave tests.

Material	Mass gain (B), mg/dm ²	Metal loss (D), mg/dm ²	Dissolution coefficient (a), %
42CrNiMo	9.15	-9.6	$\cong 0$
06Cr18Ni10Ti	25	-64	31
08Cr18Ni10Ti	22	-55	30

350°C and a pressure of 16.5 MPa, the mass gain of the samples would be almost the same $\cong 25.6$ mg/dm² and 22.0 mg/dm² for 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steels, respectively (Table 2).

The obtained results made it possible to calculate the dissolution coefficient (a) of oxide films formed during autoclave tests. This coefficient is the ratio of the mass of the oxide film that has transferred to the corrosion environment to the total mass of the oxide film that was formed during oxidation of the sample. For the above-specified parameters of the autoclave tests, the dissolution coefficient was almost the same and was 31% and 30% for steels 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti, respectively (Table 2).

When removing oxide films from 42CrNiMo samples, it was established that the amount of lost material (-9.6 mg/dm²) almost coincides with the mass gain of the samples during the test (9.15 mg/dm²). However, this is not valid, because the amount of lost metal should be $\cong 22$ mg/dm² (additional curve in Fig. 6). Therefore, it can be assumed that the recipes developed and tested for austenitic stainless steels do not allow removing completely the oxide film from the surface of the

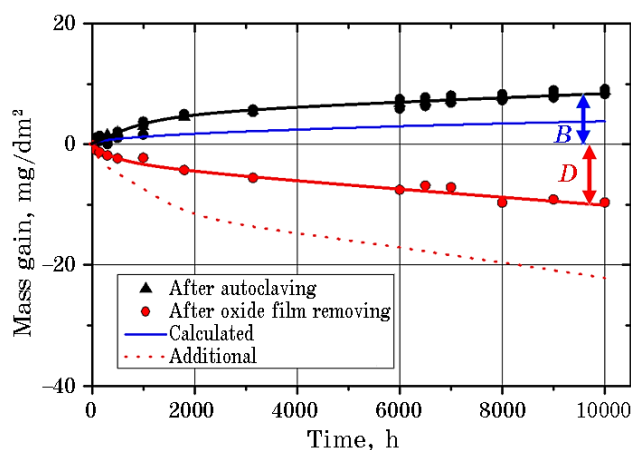


Fig. 6. Mass change of 42CrNiMo samples at different stages of testing.

42CrNiMo sample. That is, it is likely that the recipes need to be adapted for processing 42CrNiMo alloy. Nevertheless, the obtained results allowed concluding confidently that the dissolution coefficient of oxide films on 42CrNiMo samples is insignificant or even equal to zero.

4.2. Kinetics of corrosion and transfer of corrosion products to the corrosion environment

Formulas that describe the corrosion process are of great practical importance. They are part of majority of computer codes for the thermo-mechanical analysis of both core structural materials and nuclear fuel assemblies. Since the corrosion process affects, at least, the thermal conductivity of the workpiece surface (the thermal conductivity of the oxide is lower than the thermal conductivity of the base metal) and the mechanical characteristics (due to a decrease in the thickness of the workpiece or cladding). Calculations of corrosion processes are important in predicting the amount of corrosion products that can transfer to the corrosion environment (the primary coolant), which purity requires severe limitations.

The corrosion kinetics of metals and alloys can be approximated by several laws: linear, parabolic, cubic, and logarithmic [19]. The choice of one or another approximation law should be established by experimental results, which may have statistical scatter. For most metals, the corrosion kinetics is described by a formula of the following type:

$$\frac{\Delta m}{S} = A \cdot t^n, \quad (1)$$

where: Δm —mass change of sample, mg; S —surface area of sample, dm^2 ; t —exposure time, hours; A —proportionality factor; n —the degree of reaction, which depends on the type of material and oxidation conditions, for reactor conditions it is in the range from 0.33 to 1.0. The degree of reaction (n) defines the approximation law.

The experimental results of measuring the mass change of samples during autoclave tests at 350°C and 16.5 MPa and after chemical removal of oxide films are presented in logarithmic coordinates in Fig. 7. The obtained results for steels of the Cr18Ni10Ti grade are superimposed on two segments. On the first segment, the results of tests with exposure time up to 1000 hours are given and are characterized by an index of power (n) equal to 0.817 and 0.720 for steels 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti, respectively (Table 3). On the second segment, the test results of testing for more than 1000 hours are given, and the n value is 0.347 and 0.352 for steels 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti, respectively.

The experimental results of measuring the mass change of

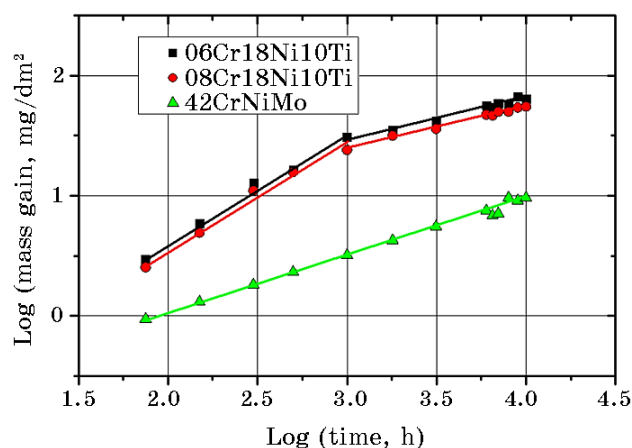


Fig. 7. Mass change of samples after autoclave testing at 350°C and 16.5 MPa and chemical removal of oxide films in logarithmic coordinates.

42CrNiMo samples in logarithmic coordinates are superimposed on one segment. The index n of formula 1 for the 42CrNiMo alloy is 0.510. If n is calculated for short-term (up to 1000 hours) and long-term (more than 1000 hours) test periods, it will be 0.509 and 0.546, respectively.

5. DISCUSSION OF RESEARCH RESULTS

The results of corrosion resistance tests of steels 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti and 42CrNiMo alloy in the model solution of the VVER-1000 primary coolant at a temperature of 350°C and a pressure of 16.5 MPa were obtained. At the first stage of the research, the corrosion resistance of the alloys was estimated basing on the mass change, the appearance of the samples, and the morphology of the oxide films.

The results of the autoclave tests revealed that the 42CrNiMo alloy samples oxidize with mass gain unlike the Cr18Ni10Ti steel samples. After 10000 hours of testing, the mass gain of the 42CrNiMo alloy samples was 9 mg/dm², and that of Cr18Ni10Ti steels was 2–3 mg/dm².

TABLE 3. Constants for calculating the amount of oxidized metal for steels 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti and 42CrNiMo alloy.

Material	0–1000 hours		1 000–10 000 hours	
	n	A	n	A
42CrNiMo	0.509 ± 0.04	0.0878 ± 0.03	0.546 ± 0.07	0.0630 ± 0.03
06Cr18Ni10Ti	0.817 ± 0.04	0.1084 ± 0.03	0.347 ± 0.02	2.6526 ± 0.66
08Cr18Ni10Ti	0.720 ± 0.05	0.1692 ± 0.06	0.352 ± 0.01	2.1686 ± 0.27

A greater mass gain of the 42CrNiMo samples does not mean that this alloy possesses lower corrosion resistance. During the corrosion process of stainless steels, two mutually competing processes occur: the formation of an oxide film, which results in a mass gain; and the dissolution/spalling of the surface layers of the oxide film—mass loss. The mass loss of Cr18Ni10Ti samples under the conditions of the primary coolant is caused by the formation of an oxide film with several layers of different composition. The outer layer of the oxide film partially dissolves in the corrosion environment under certain conditions, which results in a mass loss. In some cases (significant fluctuations in the pH of the corrosion environment, a high flow rate of the coolant), the mass loss can result in a negative value of the mass index of corrosion. It is possible to establish the valid corrosion rate only after establishing the actual amount of metal lost during corrosion, which is possible only after removing the remains of the oxide film from the surface.

The results of the removal of oxide films revealed that not all corrosion products are transferred to the aqueous environment during autoclave tests. The amount of metal that transforms into oxides increases with increasing exposure time of autoclave tests.

Figure 8 shows the mass change of stainless-steel samples after autoclave tests and chemical removal of oxide films in comparison with data from literature sources obtained during inspection of pipes at ZNPP-3, NVNPP-2, KolNPP-2, Paks NPP-3 [22, 27, 28]. The results obtained during the performance of this research are in the range of experimental results obtained at NPPs. This indicates that the test parameters and the composition of the corrosion environment were selected correctly, and the influence of irradiation on corrosion process-

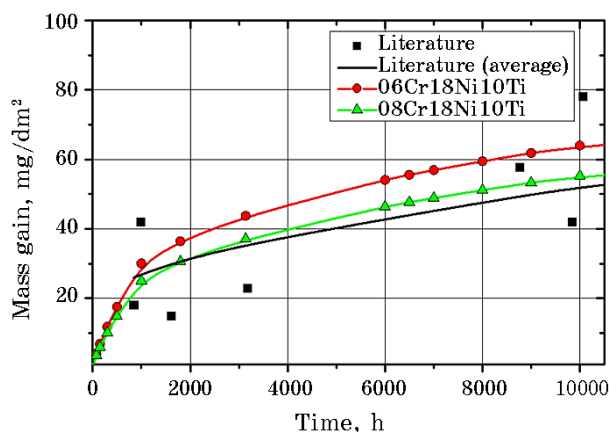


Fig. 8. Mass change of stainless steels according to the results obtained during the performance of this research and according to the results in literature sources [27].

es is not significant.

Based on the results of measuring the mass change of the samples, it can be concluded that the corrosion rates of 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steels are almost the same. The rate of transformation of metal to oxide for the 42CrNiMo alloy is much lower and is $0.0022 \text{ g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ in the first 1000 hours, in contrast to the average rate for Cr18Ni10Ti steels, which is about $0.0550 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ during the same time interval. In longer tests (more than 1000 hours), the corrosion rate decreases by almost 2 times and for the 42CrNiMo alloy is $0.0010 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$, while for Cr18Ni10Ti steels the corrosion rate decreases by almost 4–5 times.

To estimate the mass loss, it is necessary to use formula 1 with the coefficients given for each studied material (Table 3). Calculations revealed that during one reactor cycle (7500 hours) of Cr18Ni10Ti steels operation in the core, a mass loss of metal is almost $54 \text{ mg}/\text{dm}^2$ (average value for 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti), that is equal to $0.68 \mu\text{m}$. The next reactor cycle will result in the loss of only $0.19 \mu\text{m}$ of metal. For the 42CrNiMo alloy, losses for the first and second reactor cycles will be $0.1 \mu\text{m}$ and $0.04 \mu\text{m}$, respectively. Calculations revealed that the 42CrNiMo alloy is more resistant to corrosion damage under the conditions of the primary coolant.

An equally important parameter that characterizes the corrosion resistance of the 42CrNiMo alloy is the dissolution index of the oxide film, which has a low value. While for Cr18Ni10Ti steels, it is $\approx 30\%$. The surface area of Cr18Ni10Ti stainless steel components in the primary circuit of VVER-1000 is 12.500 m^2 , and in the first reactor cycle, the transfer of corrosion products in the reactor core will amount to 20.25 kg. While the transfer of corrosion products into the circuit will be minimal or absent for 42CrNiMo alloy components.

CONCLUSIONS

1. The paper presents the results of corrosion tests of 06Cr18Ni10Ti, 08Cr18Ni10Ti steels and 42CrNiMo alloy tubular samples in a model environment of the primary coolant of a light water reactor at a temperature of 350°C and a pressure of 16.5 MPa for 10 000 hours. The corrosion resistance of the samples was estimated by the mass change of the samples after testing, the appearance of the samples, the microstructure of the oxide films and the amount of oxidized metal.
2. The results of autoclave tests in an aqueous environment at a temperature of 350°C and a pressure of 16.5 MPa revealed that, unlike the Cr18Ni10Ti steel samples, the 42CrNiMo samples oxidized with mass gain. After 10 000 hours of testing, the mass gain for the chrome-nickel alloy was only $\approx 9 \text{ mg}/\text{dm}^2$, and for steels— $0\text{--}2 \text{ mg}/\text{dm}^2$.
3. After autoclave tests, the surface of 42CrNiMo alloy samples and

06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steel samples had different colours but high reflectivity. Based on the general idea of corrosion, the high reflectivity of the surface and the absence of loose deposits on the surface indicate the high corrosion resistance of the studied materials. The study of the morphology of the oxide films surface revealed that during autoclaving, compact pyramidal-shaped microcrystalline precipitates form on their surface.

4. The kinetics of mass change in of 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steel samples after testing and after chemical removal of oxide films had a similar character. The mass of the samples during the entire time of the autoclave tests did not change significantly (0–2 mg/dm²). Chemical removal of the oxide film from the surface revealed that for 10 000 hours of testing, corrosion losses were up to 55 mg/dm².

5. It was established that the dissolution coefficient of oxide films, which is the ratio of the mass of the oxide film components that has transferred into the corrosion environment, to the total mass of oxide that was formed during oxidation, is equal to zero for the 42CrNiMo alloy. Moreover, this coefficient was 30% on average for steels 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti. This indicates that the transfer of corrosion products into the coolant will actually be absent for the 42CrNiMo alloy.

6. The dependences that approximate the corrosion kinetics of Cr18Ni10Ti steels and 42CrNiMo alloy were obtained. At the initial stages of corrosion (up to 1000 hours), the mass loss was described by a power law with indices of power of 0.817 and 0.720 for 06Cr18Ni10Ti and 08Cr18Ni10Ti steels, respectively. In longer tests, the power indices were 0.347 and 0.352, respectively. The results of measuring the mass change for the 42CrNiMo alloy samples, obtained over the entire period of the research, were described by one law with an index of power of 0.510.

7. Basing on the research results, it was concluded that the 42CrNiMo alloy possess higher corrosion resistance, and the oxide films that grow on its surface do not dissolve significantly in the corrosion environment, in contrast to the Cr18Ni10Ti steels with the dissolution coefficient of oxide films of 30%.

REFERENCES

1. V. G. Krickij, Yu. A. Rodionov, I. G. Berezina, E. V. Zelenina, A. V. Gavrilov, A. P. Shukin, A. I. Fedorov, M. G. Shedrin, and A. V. Galanin, *Formirovanie i Udalenie Otlozheniy v 1-om Konture AES s VVER* [Formation and Removal of Deposits in the 1st Circuit of the VVER Nuclear Power Plant] (Sankt-Peterburg: Beresta: 2011) (in Russian).
2. P. Cohen, *Water Coolant Technology of Power Reactors* (Am. Nucl. Soc.: 1980).
3. Y. Solomon, *An Overview of Water Chemistry for Pressurized Water Reactors*,

- Proceedings of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems* (Br. Nucl. Energy Soc.: 1978) p. 101.
4. B. A. Kalin, *Atomnyy Ehkspert*, Nos. 2–3 (2019) (in Russian).
 5. K. Fukuya, K. Fujii, H. Nishioka, and Y. Kitsunai, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **43**, No. 2: 159 (2006).
 6. F. L. LaQue and M. A. Cordovi, *The Corrosion of Pressure Circuit Materials in Boiling and Pressurized-Water Reactors* (Special Report 69) (London: Iron Steel Inst.: 1961), p. 157.
 7. M. I. Solonin, V. P. Kondratev, S. N. Votinov, V. N. Rechyt'skiy, Yu. Y. Kazennov, A. B. Alekseev, and V. P. Kolotushkyn, *Voprosy Atomnoi Nauki i Tekhniki*, **1**(52): 13 (1995) (in Russian).
 8. M. I. Solonin, A. B. Alekseev, Y. I. Kazennov, V. F. Khramtsov, V. P. Kondrat'ev, T. A. Krasina, V. N. Rechitsky, V. N. Stepankov, and S. N. Votinov, *Nucl. Mater.*, **233–237**: 586 (1996).
 9. M. I. Solonin, A. B. Alekseev, S. A. Averin, Yu. A. Burenkov, V. M. Chernov, B. K. Kardashev, V. P. Kondrat'ev, A. V. Kozlov, V. N. Rechitsky, and S. N. Votinov, *J. Nucl. Mater.*, **258–263**, Part 2: 1762 (1998).
 10. A. V. Vatulin, V. P. Kondratev, V. N. Rechitskiy, and M. I. Solonin, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, **11** (593): 19 (2004) (in Russian).
 11. B. A. Gurovich, A. S. Frolov, D. A. Maltsev, E. A. Kuleshova, S. V. Fedotova, and I. V. Fedotov, *Materialy XI Konferentsii po Reaktornomu Materialovedeniyu (NIIAR, Dimitrovgrad, May 27–31, 2019)* (in Russian).
 12. S. A. Kushmanov, I. N. Vasilchenko, V. V. Vyalitsyn, K. V. Zinin, I. I. Ionova, K. Yu. Kurakin, V. M. Makhin, A. N. Churkin, Yu. I. Mironov, S. E. Sirotkin, and V. D. Risovanyy, *Vopr. At. Nauki Tekh., Ser.: Obespechenie Bezop. AES*, **30**: 15 (2011) (in Russian).
 13. V. I. Prokhorov, V. D. Risovanyy, and S. A. Kushmanov, *Vopr. At. Nauki Tekh., Ser.: Obespechenie Bezop. AES*, **30**: 5 (2011) (in Russian).
 14. G. V. Kulakov, S. A. Ershov, Yu. V. Kononov, M. V. Leonteva-Smirnova, V. N. Rechitskiy, M. V. Skupov, and V. V. Fedotov, *Yadernoe Topливо Novogo Pokoleniya dlya AES: Tezisy Nauchno-Tekhnicheskoy Konferentsii AO 'TVEL' (Oct., 2018, Sochi)*, p. 37 (in Russian).
 15. G. V. Kulakov, S. A. Ershov, Yu. V. Kononov, M. V. Leonteva-Smirnova, V. N. Rechitskiy, M. V. Skupov, V. V. Fedotov, V. Yu. Shishin, and A. A. Sheldyakov, *Tezisy Dokladov na XI Konferentsii po Reaktornomu Materialovedeniyu (May 27–31, 2019, Dimitrovgrad)*, p. 37 (in Russian).
 16. G. V. Kulakov, Yu. V. Kononov, A. V. Vatulin, A. A. Kosaurov, V. Yu. Shishin, A. A. Sheldyakov, A. I. Romanov, O. A. Morozov, and O. B. Samoylov, *At. Energ.*, **130**, No. 4: 208 (2021) (in Russian).
 17. V. Zuyok, R. Rud, M. Tretyakov, N. Rud, Ya. Kushtym, I. Dykyy, I. Shevchenko, H. Rostova, and V. Shtefan, *Probl. At. Sci. Technol.*, No. 4 (140): 89 (2022).
 18. B. A. Gurovich, A. S. Frolov, D. A. Maltsev, E. A. Kuleshova, and S. V. Fedotova, *Sb. Tezisev Dokladov 15-y Mezhdunarodnoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii po Atomnoy Ehnergetike, 2019*, p. 10 (in Russian).
 19. A. A. Slobodov, V. I. Zarembo, V. G. Krickij, L. V. Puchkov, and V. M. Sedov, *Zh. Prikl. Khim.*, **59**, No. 5: 1030 (1986) (in Russian).
 20. I. Yu. Dobrovolskaya, *Nauchno-Tekhnicheskoye Soveshchanie 'Vodno-*

- Khimicheskiy Rezhim Deystvuyushchikh AS (Sep. 19–21, 2000, Moskva)* (in Russian).
21. V. G. Kritski, 3rd Res. Coord. Meet. ‘Modelling of Transport of Radioactive Substances in Primary Circuit of Water Cooled Reactors (Nov. 6–10, 2000, Buenos Aires, Argentina).
 22. N. Gabor, P. Tilky, T. Pintér, A. Horvath, and R. Schiller, *Nucl. Technology*, **136**: 331 (2001).
 23. State Standard 1987-01-01. Edinaya Sistema Zashity ot Korrozii i Stareniya. Metally i Splavy. Metody Opredeleniya Pokazateley Korrozii i Korroziionnoy Stoykosti. GOST 9.908-85. [Unified System of Corrosion and Ageing Protection. Metals and Alloys. Methods for Determination of Corrosion and Corrosion Resistance Indices. GOST 9.908-85] (Moskva: Izdatelstvo Standartov: 1990), p. 17 (in Russian).
 24. V. Krasnorutskyy, I. Petelguzov, V. Grytsyna, V. Zuyok, M. Tretyakov, R. Rud, O. Slabospyska, N. Ishchenko, and N. Svichkar, *Journal of Materials Sciences and Applications*, **2**, No. 2: 10 (2016).
 25. *ISO 8407:2021. Corrosion of Metals and Alloys – Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens.*
 26. V. A. Zuyok, R. A. Rud, I. A. Petelguzov, and M. V. Tretyakov, *Vopr. At. Nauki Tekh., Ser.: Fiz. Radiats. Povrezhdenii Radiats. Materialoved.*, No. 1 (65): 141 (2010) (in Russian).
 27. V. G. Kritskiy, Yu. A. Rodionov, P. S. Styazhkin, and E. V. Zelenina, *Meropriyatiya po Snizheniyu Moshnosti Dozy v Pomeshcheniyakh 1-go Kontura AES* [Measures to Reduce the Dose Rate in the Premises of the 1st Circuit of the NPP] (Sankt-Peterburg: 2010) (Prepr./VNIPIET.2010) (in Russian).
 28. V. G. Kritskiy, Yu. A. Rodionov, P. S. Styazhkin, and I. G. Beresina, *Masopereenos i Formirovanie Otlozheniy v 1 Konture AS s Reaktorami VVER i RBMK* [Mass Transfer and Deposit Formation in the 1st Circuit of NPP with VVER and RBMK Reactors] (Sankt-Peterburg: 2003) (Prepr./VNIPIET. No. 002-003, 2003) (in Russian).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 75.30.Cr, 81.30.Kf, 81.40.Pq, 81.65.Lp

Вплив технологічних параметрів на фізико-механічні й експлуатаційні властивості зносостійкої аустенітної високоманганової криці

В. М. Сажнів, Г. В. Сніжною

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

Проведеними дослідженнями проаналізовано вплив основних компонентів хемічного складу, методів модифікування, умов експлуатації та випробувань на фізико-механічні й експлуатаційні характеристики високоманганової криці. Уточнено концентрації Карбону та Мангану для забезпечення оптимального комплексу властивостей криці в залежності від умов експлуатації. Підтверджено, що для деталей, які працюють в умовах абразивного зношування за високих динамічних і статичних навантажень, найкращі показники властивостей криці 110Г13Л забезпечуються за середніх значень концентрацій Карбону та Мангану в межах стандарту. Для деталей, які працюють за низьких ударних навантажень, доцільним є застосування аустенітних зносостійких криць із концентраціями Мангану на нижньому, а Карбону на верхньому рівнях у межах стандартного хемічного складу. Це уможливить підвищити ресурс роботи деталей зі зниженням витрат манганових феростопів. Запропоновано методу комплексного модифікування високоманганових криць, що полягає у введенні Алюмінію, Титану та Ванадію і яке забезпечує переведення плівкових нітридів Алюмінію в тяжкотопкі комплексні нітриди Алюмінію, Титану та Ванадію компактної форми. Ці включення діють як модифікатори-інокулятори, створюючи центри кристалізації, що сприяє подрібнен-

Corresponding author: Hennadiy Valentynovych Snizhnoy
E-mail: snow@zp.edu.ua

*Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: V. M. Sazhnyev and H. V. Snizhnoy, Influence of Technological Parameters on the Physical, Mechanical and Operational Properties of Wear-Resistant Austenitic High-Manganese Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 503–522 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.04.0503](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0503)

ню структури, підвищенню надійності та довговічності виливків. Досліджено вплив температури випробувань на ударну в'язкість високоманганової криці через зміни концентрацій Карбону та Мангану як основного показника надійності роботи деталей машин за низьких температур. Запропоновано використання питомої парамагнетної сприйнятливості аустенітної матриці в якості параметра прогнозування властивостей криці за низьких температур.

Ключові слова: високоманганова криця, аустеніт, мартенсит, карбід, межа міцності, ударна в'язкість, зносостійкість.

The influence of the main components of the chemical composition, modification methods, operating conditions and tests on the physical, mechanical and operational characteristics of high-manganese steel is analysed. The concentrations of carbon and manganese are refined to ensure the optimal set of steel properties depending on the operating conditions. As confirmed, for parts operating under abrasive wear conditions under high dynamic and static loads, the best properties of the 110Г13Л steel are provided at average values of carbon and manganese concentrations within the standard. For parts operating at low impact loads, it is advisable to use austenitic wear-resistant steels with manganese concentrations at the lower levels and carbon at the upper levels within the standard chemical composition. This is increasing the service life of parts, while reducing the cost of manganese ferroalloys. A method is proposed for the complex modification of high-manganese steels, which consists in the introduction of aluminium, titanium and vanadium and ensures the conversion of aluminium film nitrides into refractory complex aluminium, titanium and vanadium nitrides of a compact form. These inclusions act as inoculant modifiers, which form crystallization centres, contribute to the refinement of the structure, increase the reliability and durability of castings. The effect of test temperature on the impact strength of high-manganese steel with a change in the concentration of carbon and manganese, as the main indicator of the reliability of machine parts at low temperatures, is studied. It is proposed to use the specific paramagnetic susceptibility of the austenitic matrix as a parameter for predicting the properties of steel at low temperatures.

Key words: high-manganese steel, austenite, martensite, carbide, tensile strength, impact strength, wear resistance.

(Отримано 8 лютого 2023 р.; остаточн. варіант — 28 лютого 2023 р.)

1. ВСТУП

Зносостійкі криці, самою розповсюдженою з яких є високоманганова криця типу 110Г13Л, використовуються для виготовлення деталей у гірничорудному, збагачувальному устаткуванні, сільськогосподарському, транспортному машинобудуванні. З цієї криці виготовляють зуби та коромисла ковшів екскаваторів, щокі, валки, біла, молотки, броні дробарок, футерувальні плити кульових,

стрижневих, вихрових млинів, хрестовини та стрілки для залізничного транспорту та трамвайних колій, ланки гусениць екскаваторів, тракторів і багато інших відповідальних деталей — усього більше 400 найменувань [1]. Усі ці деталі піддаються зношуванню; кожна деталь працює у специфічних умовах. Одна зношується за великих динамічних або статичних навантажень, друга — за навантажень, що вигинають, а третя піддається тільки абразивному стиранню. Можливе поєднання двох і більше типів руйнівної дії на один і той же деталь. Всім цим діям протистоїть унікальна здібність високоманганової криці зміцнюватися під час зовнішніх навантажень [2].

Стійкість деталей у тій чи іншій машині залежить від природи матеріалу, з яким вони контактують, а також від властивостей криці, таких як міцність, пластичність, ударна в'язкість, твердість, зносостійкість, холодостійкість; та обов'язковою умовою надійної роботи машини є забезпечення відсутності аварійних поломок її деталей, які або самі є робочими органами, або виконують бронефутерувальні функції деталей, які в роботі піддаються значному абразивному зношуванню під час статичних або динамічних навантажень.

Нині виробництво зносостійких деталей має забезпечувати максимальну економічну ефективність, враховуючи високу вартість манганових феростопів. Цю проблему вирішують двома шляхами: використанням економно легованих криць перлітного класу або варіюванням хемічним складом і технологічними засобами під час виробництва виливків із високоманганової криці аустенітного класу. З огляду на це, дослідження та розробка рекомендацій стосовно раціонального хемічного складу криці, її комплексного модифікування для різних умов експлуатації забезпечать надійність роботи деталей з пониженням витрат манганових феростопів і є актуальними.

2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

Аустенітна високоманганова криця, яку було запропоновано Гадфільдом, містить 1,2% Карбону, 12% Мангану [3], що після гартування у воді від 950–1000°C забезпечує стабільність аустеніту та достатньо високі значення фізико-механічних властивостей. Такий вміст основних компонентів високоманганової криці відповідає криці 110Г13Л. Але діючими стандартами та технічними умовами на крицю 110Г13Л, незважаючи на те, що рівень її міцнісних і пластичних властивостей, а також зносостійкість в значній мірі визначаються хемічним складом, допускаються достатньо широкі коливання меж вмісту основних елементів [1]. Пониження в криці концентрацій як Карбону, так і Мангану приводить до пониження ста-

більшості аустеніту, і за певних хемічних складів у криці можуть одночасно бути присутніми структури, відмінні від аустеніту [4], що стає причиною значних змін властивостей криці. А враховуючи, що статичні та динамічні навантаження на швидкозношувані змінні деталі різних машин значно відрізняються, то разом із пониженням стабільності аустеніту це впливає на зміцнення поверхневого шару деталей, що є найважливішим чинником їхньої зносостійкості. Відомо [4], що загальний ефект зміцнення складається із зміцнення від пластичної деформації твердого розчину, від фазових перетворень під час розпаду твердого розчину, від зміцнення нових фаз. Ступінь впливу кожного чинника визначається умовами експлуатації та хемічним складом криці [5, 6]. В [7, 8] наведено результати досліджень, які вказують на залежність магнетного стану криці, її фізико-механічних властивостей, формування мартенситу деформації від хемічного складу та ступеня деформації.

Криці із пониженим вмістом Мангану мають меншу стабільність аустеніту та здатні більшою мірою змінювати свої властивості під навантаженням внаслідок перетворень, що перебігають під час пластичної деформації. За мікроударного навантаження (багаторазових ударів) розпад аустеніту відбувається ще більш інтенсивно [4]. Відповідно, диференційований підхід до вмісту в криці основних елементів хемічного складу в залежності від умов експлуатації дасть змогу підвищити ефективність її використання.

Як відомо, одним із способів підвищення якісних властивостей високоманганових криць є модифікування. Аналіз літературних даних показує, що найбільш ефективними модифікаторами високоманганової криці є елементи, які утворюють фази втілення типу MeC та MeN з високою температурою дисоціації та переходу в твердий розчин. Нітридо- та карбідоутворювальні елементи подрібнюють зерно аустеніту, підвищують однорідність структури, вихідну твердість, зносостійкість, міцнісні властивості.

Найбільш широке застосування для модифікування криці 110Г13Л одержали Титан, Ванадій, Кальцій, РЗМ [1], але концентрації їх у криці за даними різних авторів значно відрізняються. Представляли інтерес дослідження впливу модифікаторів на структуру, неметалеві включення та властивості високоманганової криці за різних концентрацій Мангану.

Достатньо висока холодостійкість високоманганової криці уможливорює нормально працювати деталям за низьких температур. В таких умовах найбільш важливим показником роботоздатності стає відсутність аварійних поломок деталей, яка забезпечується, в першу чергу, рівнем ударної в'язкості криці. Тому було б бажано контролювати метал кожного топлення на ударну в'язкість під час виготовлення деталей, що працюють за низьких температур. Але контроль фізико-механічних властивостей високоманганової

криці дуже утруднюється трудомістким процесом виготовлення зразків для випробувань. Для вирішення цієї проблеми автором [1] на основі вивчення літературних даних і власних досліджень було запропоновано емпіричну формулу для приблизного визначення ударної в'язкості в залежності від ряду чинників: концентрацій у металі Карбону, Фосфору, Титану; балу зерна аустеніту; сумарного вмісту в шлаку перед випуском топленьня закису заліза та закису мангану; температури випробування зразків. За допомогою цієї формули можна з достатнім рівнем достовірності розраховувати ударну в'язкість криці без проведення випробувань на копрі. Але в цій формулі не було враховано такі важливі чинники, як режим термічного оброблення, наявність пор, рихлості, тріщин у зразках, заміщення криці неметалевими включеннями, стан поверхні зразків та ін. А інколи вони можуть стати вирішальним чинником.

3. МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета роботи — встановити залежності фізико-механічних властивостей і зносостійкості від вмісту основних хімічних елементів, концентрацій модифікаторів, температури випробувань, парамагнетного стану аустенітної матриці високоманганової криці.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі: дослідити вплив Карбону та Мангану на структуру, властивості та фазовий склад високоманганової криці; дослідити залежність зношування високоманганової криці від хімічного складу й умов експлуатації; встановити вплив модифікування на структуру, неметалеві включення та властивості високоманганової криці; встановити наявність кореляційного зв'язку між парамагнетною структурою аустенітної матриці й ударною в'язкістю криці за негативних температур.

4. МАТЕРІЯЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Випробування проводили на литих зразках (без механічного оброблення), загартованих у воді від температури у 1050°C. Хімічний склад досліджуваних високоманганових криць наведено у табл. 1. Криці витоплювали в індукційній тигльовій печі з основною футеровкою. Концентрація Мангану в крицях варіювалася в межах 7,5–14,5%, Карбону — 0,8–2,2%. Вміст інших елементів основного хімічного складу підтримувався на середньому рівні в межах стандарту для криці 110Г13Л. Розкиснення криць проводили Алюмінієм із розрахунку його залишкового вмісту в металі у 0,015–0,020%. Концентрації модифікаторів складали: Титану — 0,05–0,15%, Ванадію — 0,10–0,15%, Кальцію — 0,05–0,1% (в перерахунку на ме-

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад і вміст газів високоманганових криць 110Г13Л, 110Г10Л, 110Г8Л (% мас.).**TABLE 1.** Chemical composition and gas content of high-manganese steels 110Г13Л, 110Г10Л, 110Г8Л (% mas.).

Марка криці	№	Вміст елементів, % мас.										Присадка Ca, %	Вміст газів, %	
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Al	Ti	РЗМ	V		O ₂	N ₂
Г13Л	1	1,36	13,100	0,660	0,0900	0,0270	29	0,013	—	—	—	—	0,00800	0,0096
	2	1,36	13,150	0,680	0,0900	0,0220	300	0,180	150	—	—	—	0,0075	0,013
	3	1,38	13,150	0,700	0,0900	0,0230	300	0,18	—	—	—	0,10	0,0076	0,013
	4	1,30	13,050	0,680	0,0900	0,0130	300	0,16	—	0,03	—	—	0,0050	0,013
	5	1,38	13,1	0,700	0,0900	0,0180	280	0,18	—	—	0,15	—	0,0090	0,010
	6	1,38	13,630	0,680	0,0900	0,0210	300	0,150	0,075	—	0,15	—	0,0064	0,011
	7	1,38	10,501	0,00	0,11	0,0180	300	0,15	—	—	—	—	0,0080	0,014
Г10Л	8	1,40	10,551	0,00	0,12	0,0180	300	0,160	150	—	—	—	0,0063	0,014
	9	1,39	10,550	0,90	0,11	0,0200	310	0,16	—	—	—	0,10	0,0060	0,010
	10	1,39	10,660	0,94	0,11	0,0240	300	0,15	—	0,03	—	—	0,0057	0,010
	11	1,42	10,601	0,08	0,11	0,0260	300	0,18	—	—	0,15	—	0,0087	0,011
	12	1,34	10,551	0,06	0,11	0,0260	290	0,150	0,075	—	0,15	—	0,0067	0,013
	13	1,26	7,95	0,610	0,0920	0,160	300	0,15	—	—	—	—	0,0060	0,011
	14	1,26	7,95	0,580	0,0920	0,140	300	0,150	150	—	—	—	0,0076	0,015
Г8Л	15	1,26	7,84	0,620	0,0920	0,160	300	0,17	—	—	—	0,10	0,0050	0,012
	16	1,26	7,84	0,670	0,0920	0,180	290	0,16	—	0,03	—	—	0,0045	0,011
	17	1,28	7,84	0,620	0,0920	0,180	300	0,16	—	—	0,15	—	0,0050	0,011
	18	1,26	7,84	0,610	0,0920	0,140	300	0,150	0,075	—	0,15	—	0,0055	0,014

талевий із силікокальцію), РЗМ — 0,02–0,04%.

Випробування на розрив проводили на машині марки УРМ-50. Для визначення ударної в'язкості зразки з U-подібним надрізом випробували на маятниковому копрі МК-30А. Міряння твердості проводили на Бринеллевому приладі, мікротвердості — на приладі ПМТ-3. Визначення ударно-абразивної зносостійкості проводили в лабораторному кульовому млині за відношенням втрат маси еталонних і дослідних зразків. Для визначення густини було застосовано методу гідростатичного зважування. Корозійну стійкість визначали в модельному середовищі з рН = 9, що відповідало виробничим умовам збагачувальних процесів чорної та кольорової металургії. Мікроструктурну аналізу та дослідження неметалевих включень проводили на металографічному мікроскопі МИМ-8 та

електронному мікроскопі УЭМВ-100К. Питому парамагнетну сприйнятливості аустеніту досліджуваних криць, низькій вміст феромагнетних фаз визначали чутливою магнетометричною методою [9, 10].

5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОМАНГАНОВОЇ КРИЦІ

5.1. Вплив Карбону та Мангану на властивості високоманганової криці

Межі вмісту основних хемічних елементів, які встановлено стандартом для зносостійкої аустенітної криці 110Г13Л, вміщують у себе оптимальні концентрації Мангану та Карбону у криці Гадфільда й охоплюють ще достатньо широкі інтервали, що приводить до значних змін у стабільності аустеніту та, відповідно, у властивостях криці. Крім того, в сучасних умовах під час виготовлення виливків із криці 110Г13Л найчастіше топлення проводять методом перетоплення відходів з використанням відпрацьованих деталей як основного компонента шихти. Після розтоплення шихти в дуговій печі вміст Мангану в металі знижується нижче нижнього рівня хемічного складу криці 110Г13Л, а Карбону, навпаки, піднімається на верхній рівень, а інколи і вище нього. Тому компенсувати недолік Мангану треба металевим манганом або низьковуглецевим фероманганом, що значно підвищує собівартість криці. В результаті, щоб понизити вартість, виливки виготовляють із криць з Манганом на нижньому рівні або нижче, а Карбону — на верхньому або вище, тобто далеко від класичного складу криці Гадфільда.

Результати досліджень впливу Карбону та Мангану на фізико-механічні властивості високоманганової криці наведено на рис. 1, а на ударно-абразивну зносостійкість — на рис. 2. Дослідження показали, що всі фізико-механічні властивості знижувалися з зниженням концентрації Мангану. Межа міцності високоманганових криць з підвищенням вмісту Карбону монотонно зростала (рис. 1, а), що пояснюється підвищенням їхньої здібності до зміцнення при зростанні концентрації Карбону.

Криві, що описують зміни показників пластичності, ударної в'язкості та твердості мали екстремальний характер. Спочатку за рахунок підвищення стабільності аустеніту та зменшення кількості мартенситних фаз із зростанням вмісту Карбону [4] пластичні характеристики (рис. 1, б, в) й ударна в'язкість (рис. 1, г) зростали, а твердість зменшувалася (рис. 1, д).

Після перевищення концентрації Карбону з інтервалу 1,2–1,3%, який є дуже близьким до межі розчинності Карбону в аустеніті, криві змінювали нахил у протилежному напрямку за рахунок збі-

льшення кількості залишкових карбідів, які не піддаються розчиненню під час гартування [1] і які, по-перше, самі негативно впливають на фізико-механічні властивості криці, а по-друге, впливають на рух дислокацій і, відповідно, на перебудову ґратниці [4].

В той же час, показник зносостійкості змінювався в залежності від концентрації Карбону та Мангану не так однозначно, як фізико-механічні властивості. Більш висока зносостійкість криць із пониженням вмісту Мангану (рис. 2) пов'язана з їхньою більшою здібністю до зміцнення за механічного впливу на поверхневий шар.

Вірогідно, що наявність мартенситу деформації в поверхневих шарах криць Г10Л і Г8Л приводить до більш високого їхнього зміцнення і, відповідно, зростання опору абразивному зношуванню. Криця Г8Л, що має найменшу стійкість аустеніту, мала б показувати найбільш високі значення зносостійкості. Але показник зносостійкості цієї криці за ударно-абразивного зношування в кульовому млині був нижче, ніж у криці Г10Л за будь-яких концентрацій Карбону. Крім того, з пониженням вмісту Карбону нижче межі утворення первинного мартенситу [4] зносостійкість криці Г8Л була навіть нижче, ніж у криці Г13Л. Наявність двох типів мартенситів деформації (ϵ і α') у високоманганових крицях підтверджується в роботах [11, 12].

У високомангановій криці зі стабільним аустенітом процес дефо-

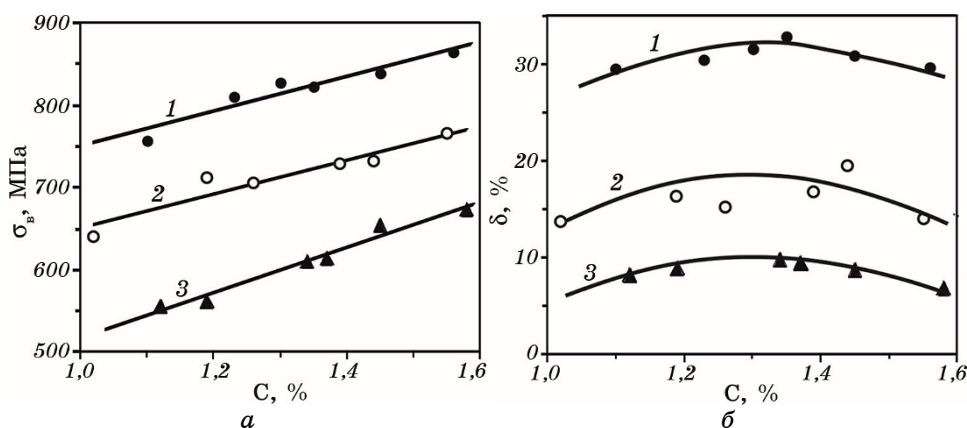
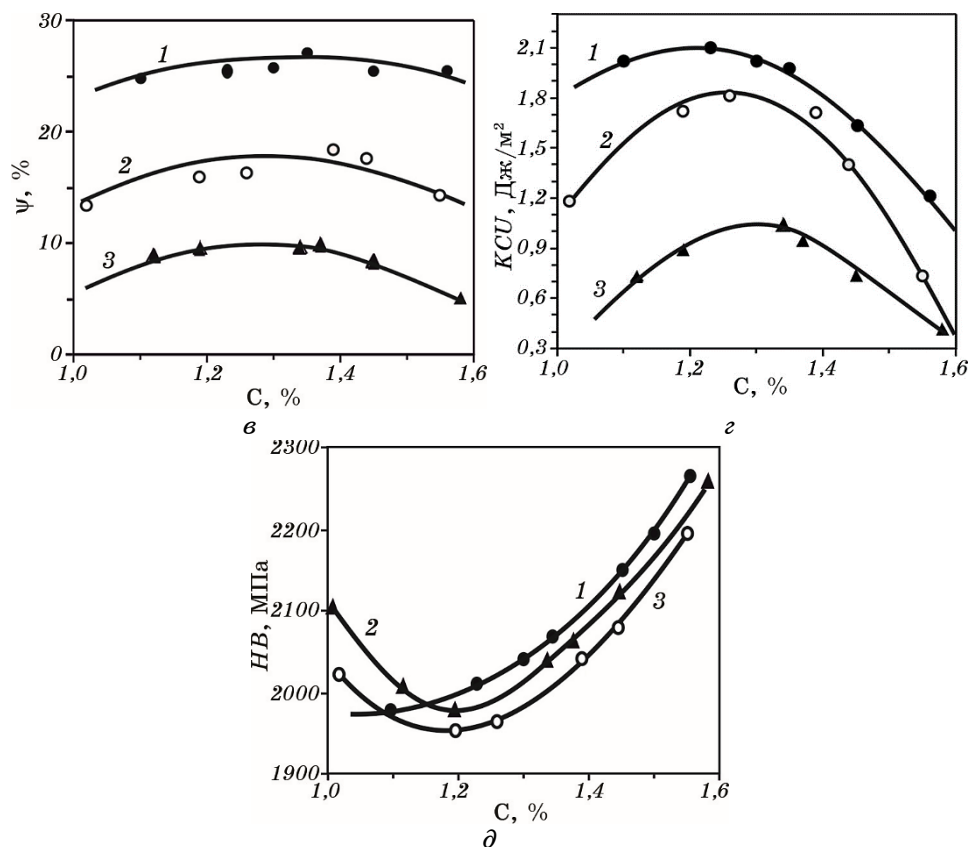


Рис. 1. Залежність фізико-механічних властивостей високоманганових криць (крива 1 — Г13Л, крива 2 — Г10Л, крива 3 — Г8Л) від вмісту Карбону: межа міцності σ_b (а), відносне видовження δ (б), відносне звуження Ψ (в), ударна в'язкість KCU (г), твердість HB (д).

Fig. 1. Dependence of the physical and mechanical properties of high-manganese steels (curve 1—Г13Л, curve 2—Г10Л, curve 3—Г8Л) on the carbon content: strength limit σ_b (a), relative elongation δ (b), relative narrowing Ψ (c), impact viscosity KCU (d), HB hardness (e).



Продовження рис. 1.

Continuation of Fig. 1.

рмацийного двійникування є домінуючим механізмом зміцнення [13]. Але з підвищенням у криці вмісту Мангану за низького рівня пластичної деформації, якому відповідає ударно-абразивне зношування в кульовому млині, характеристики міцності понижуються, тому що Манган пригнічує утворення двійників [13]. Відповідно, зносостійкість криці Г13Л має нижчі показники зносостійкості, ніж нестабільні криці Г8Л і Г10Л, в яких проходить інший механізм зміцнення.

Аналогічні результати досліджень ударно-абразивної зносостійкості криці з 10% Мангану порівняно із крицею 110Г13Л було одержано в роботі [14], авторами якої було показано, що підвищення зносостійкості криці з метастабільним аустенітом досягається також додатковим економним легуванням.

Дослідження змін мікротвердості вказаних криць до та після

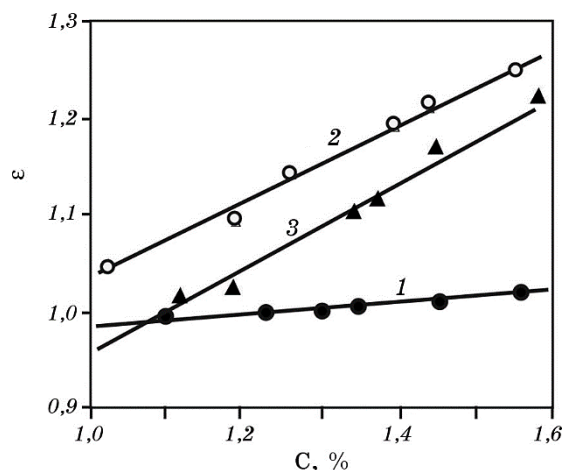


Рис. 2. Залежність зносостійкості високоманганевих криць від вмісту Карбону за випробувань у кульовому млині: 1 — Г13Л, 2 — Г10Л, 3 — Г8Л.

Fig. 2. Dependence of wear resistance of high-manganese steels on the carbon content during tests in a ball mill: 1—Г13Л, 2—Г10Л, 3—Г8Л.

зношування підтвердили можливість пониження стабільності аустеніту й утворення ε - і α' -мартенситних фаз з пониженням вмісту Мангану та Карбону (рис. 3).

До зношування мікротвердість поверхневого шару зразків із криці Г13Л зі збільшенням концентрації Карбону знаходилася приблизно на одному рівні. Наявність мартенситних фаз у крицях Г10Л і Г8Л за низьких концентрацій Карбону забезпечувала більш високі значення мікротвердості. З підвищенням стабільності аустеніту мікротвердість криць Г10Л і Г8Л монотонно знижувалася та досягала рівня криці Г13Л за високих концентрацій Карбону.

Після зношування найбільш високі значення мікротвердості мали зразки із криці Г8Л. З підвищенням концентрації Мангану за постійної концентрації Карбону значення мікротвердості знижувалися. Збільшення концентрації Карбону приводили до підвищення мікротвердості поверхневого шару у всіх досліджуваних крицях, але у крицях Г10Л і Г8Л зростання було більш інтенсивним, ніж у криці Г13Л. Це можна пояснити наступними причинами. В криці Г13Л збільшення вмісту Карбону викликає підвищення здатності до зміцнення, що пов'язано з посиленням ефекту блокування дефектів кристалічної будови атомами Карбону. В крицях Г10Л і Г8Л до цього додається утворення мартенситу деформації, твердість якого теж зростає з підвищенням концентрації Карбону.

Металографічні дослідження (рис. 4) показали, що структура досліджуваних криць у литому стані представляла собою аустеніт із

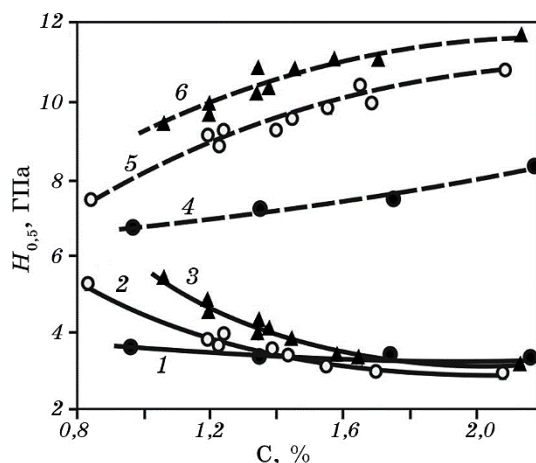


Рис. 3. Мікротвердість поверхневих шарів зразків високоманганевих криць до (криві 1, 2, 3) та після (криві 4, 5, 6) зношування у кульовому млині: 1, 4 — Г13Л, 2, 5 — Г10Л, 3, 6 — Г8Л.

Fig. 3. Microhardness of surface layers of high-manganese steel samples before (curves 1, 2, 3) and after (curves 4, 5, 6) wear in a ball mill: 1, 4—Г13Л, 2, 5—Г10Л, 3, 6—Г8Л.

включенням великих карбідів. Збільшення вмісту Карбону в крицях більше 1,5% приводило до утворення суцільної сітки карбідів, розташованих переважно по межах зерен. Термічне оброблення, гартування у воді з 1050°C, незалежно від концентрації Мангану, забезпечувало одержання у зразках аустенітної структури з остаточними карбідами за високого вмісту Карбону.

5.2. Вплив модифікаторів на властивості високоманганевих криць

Вплив різних модифікаторів досліджували в умовах порційної розливки рідкого металу. Для кожного варіанту оброблення визначали механічні властивості: ударно-абразивну зносостійкість, глибинний показник корозії, вміст Оксигену та Нітрогену у криці, проводили металографічну та мікрофрактографічну аналізи. Результати випробувань високоманганевих криць (табл. 2) показали, що найбільш ефективно підвищення механічних властивостей та ударно-абразивної зносостійкості високоманганевих криць забезпечували: Титан за його вмісту в металі 0,05–0,15%, Ванадій — 0,10–0,15% та спільні присадки Алюмінію, Титану та Ванадію з остаточною вмістом у вказаних межах. Істотне підвищення механічних властивостей було одержано також під час модифікування Кальцієм у кількості 0,05–0,1% (в перерахунку на металевий).

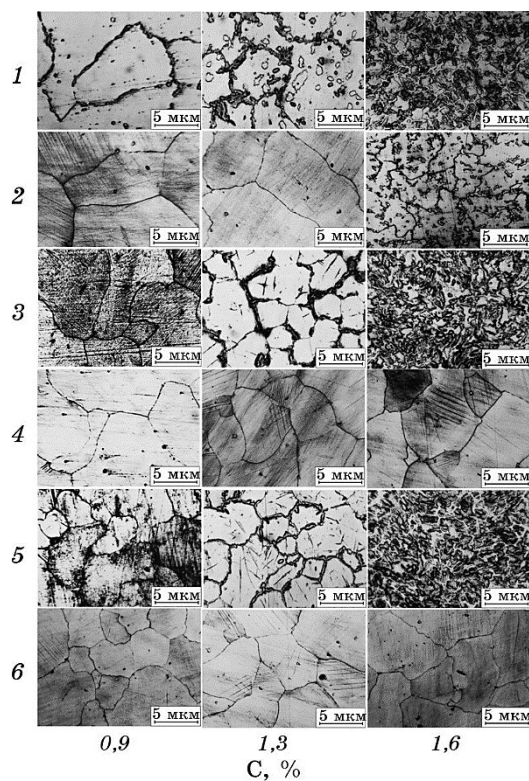


Рис. 4. Мікроструктура досліджуваних криць (1, 2 — Г13Л, 3, 4 — Г10Л, 5, 6 — Г8Л) у литому (1, 3, 5) і загартованому (2, 4, 6) станах за зростаючих концентрацій Карбону (0,9%, 1,3%, 1,6%).

Fig. 4. Microstructure of the studied steels (1, 2—Г13Л, 3, 4—Г10Л, 5, 6—Г8Л) in the cast (1, 3, 5) and hardened (2, 4, 6) states with increasing carbon concentrations (0.9%, 1.3%, 1.6%).

Глибинний показник корозії мав незначні зміни в залежності від вмісту модифікаторів, і, що особливо слід відмітити, пониження концентрації Мангану в криці не приводило до підвищення корозійної стійкості, на відміну від результатів досліджень корозійного поведіння аустенітної TWIP-криці Fe–Mn–Al–Si в розчині хлориду [15]. А саме, зі збільшенням вмісту Мангану в безвуглецевій аустенітній криці TWIP збільшується швидкість корозії.

Металографічні дослідження криць 110Г13Л, 110Г10Л, 110Г8Л з добавками Алюмінію, Титану, Кальцію, РЗМ і Ванадію показали, що природа та форма неметалевих включень у всіх крицях однакова та безпосередньо зв'язана із вмістом елемента-модифікатора. В крицях, розкиснених Алюмінієм, було виявлено глобулярні включення алюмоманганових силікатів (рис. 5, а). Мікрофрактографічні

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив модифікування на властивості криць Г13Л, Г10Л, Г8Л.**TABLE 2.** The effect of modification on the properties of Г13Л, Г10Л, Г8Л steels.

Марка криці	Модифікатор	Механічні властивості						Ударно-абразивна зносостійкість ε	Густина d , г/см ³	Швидкість корозії P , мм/рік
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU , МДж/м ²	HV , МПа			
Г13Л	Al	406	810	32,7	29,4	2,12	1870	1,01	7,8050	0,0002
	Al + Ti	411	834	33,4	29,7	2,33	2020	1,06	7,8116	0,0003
	Al + Ca	407	842	34,9	30,9	2,24	1920	1,03	7,8110	0,0002
	Al + PЗМ	398	826	31,4	29,6	2,04	1960	1,07	7,8188	0,0003
	Al + V	417	831	33,7	30,1	2,31	2070	1,08	7,8160	0,0003
	Al + Ti + V	426	851	34,1	31,3	2,35	2120	1,10	7,8139	0,0002
Г10Л	Al	419	742	19,2	18,5	1,72	1830	1,16	7,7852	0,0002
	Al + Ti	431	787	20,8	19,9	1,94	2070	1,27	7,7887	0,0002
	Al + Ca	422	779	20,7	19,6	1,86	1870	1,17	7,7881	0,0003
	Al + PЗМ	416	772	18,4	18,5	1,65	1960	1,26	7,7943	0,0002
	Al + V	438	783	21,1	19,7	1,89	2120	1,28	7,7899	0,0003
	Al + Ti + V	445	794	21,3	20,9	1,96	2170	1,31	7,7889	0,0003
Г8Л	Al	438	612	8,5	8,1	0,98	1830	1,09	7,8717	0,0002
	Al + Ti	447	651	9,4	9,3	1,13	2120	1,22	7,8728	0,0002
	Al + Ca	440	639	9,3	8,7	1,08	1870	1,11	7,8724	0,0002
	Al + PЗМ	429	636	8,2	8,0	0,95	2020	1,22	7,8782	0,0002
	Al + V	451	648	8,9	9,2	1,09	2170	1,24	7,8773	0,0003
	Al + Ti + V	466	673	9,8	9,6	1,14	2230	1,29	7,8769	0,0002

дослідження уможливили встановити, що на властивості високоманганових криць найбільший вплив роблять дрібнодисперсні нітридні вклучення. В зламах криць, розкиснених Алюмінієм, було виявлено плівкові нітриди Алюмінію (рис. 5, б), навкруги яких одержала розвиток зона крихкого руйнування.

Добавки Кальцію та РЗМ приводили до подрібнення та зменшення загальної кількості глобулярних вклучень. Позитивний вплив цих елементів проявився також у пониженні Оксигену в металі (див. табл. 1). Величини зерен з добавками Кальцію та РЗМ не змінювалися. Модифікування Титаном і Ванадієм привело до утворення нітридів (рис. 5, в) і карбонітридів (рис. 5, д). У крицях, модифікованих

Алюмінієм і Титаном, основну масу нітридних включень складали нітриди Титану правильної кубічної форми розмірами у 5–20 мкм (рис. 5, з).

За спільного модифікування Алюмінієм, Титаном і Ванадієм було одержано комплексні включення розмірами у 0,5–5,0 мкм (рис. 5, є), які вміщували Алюміній, Титан, Ванадій і Нітроген. Такі включення ідентифікувалися як нітриди Алюмінію, Титану, Ванадію, а також як карбонітриди Ванадію. Присадки Титану та Ванадію в 1,3–1,5 разів подрібнювали зерна аустеніту та чинили пози-

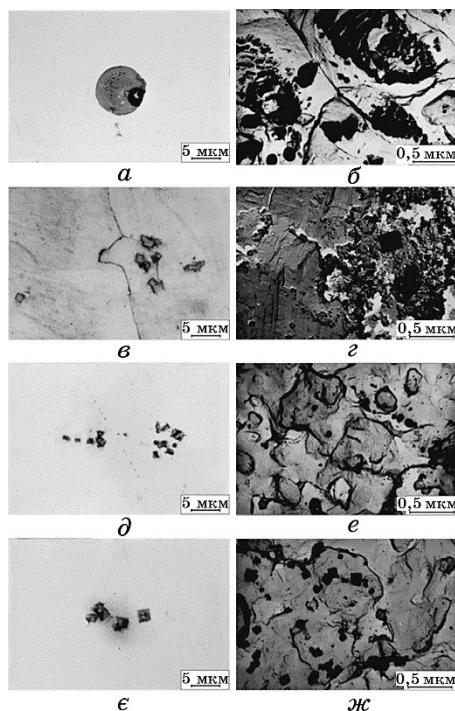


Рис. 5. Неметалеві включення в модифікованих високоманганевих крицях: алюмоманганевий силікат у криці, модифікованій Алюмінієм (0,015% Al) (а), плівковий нітрид Алюмінію (0,015% Al) (б), нітрид Титану (0,015% Al + 0,08% Ti) (в), (з), карбонітрид Ванадію (0,015% Al + 0,15% V) (д), нітрид Ванадію (0,015% Al + 0,15% V) (е), нітриди Алюмінію, Титану та Ванадію (0,015% Al + 0,08% Ti + 0,15% V) (є), (ж).

Fig. 5. Non-metallic inclusions in modified high-manganese steels: manganese–alumina silicate in steel modified with aluminium (0.015% Al) (a), aluminium-nitride film (0.015% Al) (б), titanium nitride (0.015% Al + 0.08% Ti) (в), (з), vanadium carbonitride (0.015% Al + 0.15% V) (д), vanadium nitride (0.015% Al + 0.15% V) (е), aluminium, titanium, and vanadium nitrides (0.015% Al + 0.08% Ti + 0.15% V) (є), (ж).

тивний вплив на рівномірність розподілу карбідів $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$.

За модифікування Алюмінієм і Ванадієм у крицях було виявлено дрібнодисперсні включення розмірами у $0,5\text{--}2,0$ мкм (рис. 5, е). Мікрорентгеноспектральною аналізою цих включень встановлено наявність в них Ванадію. За модифікування Алюмінієм і Титаном або Алюмінієм і Ванадієм в зламах криць практично були відсутні плівкові нітриди Алюмінію.

За спільного модифікування Алюмінієм, Титаном і Ванадієм було одержано комплексні включення розмірами у $0,5\text{--}5,0$ мкм, що містили Алюміній, Титан, Ванадій і Нітроген (рис. 5, ж).

Комплексне модифікування високоманганових криць Алюмінієм, Титаном і Ванадієм сприяло переведенню плівкових включень в об'ємні, що виділялися в рідкій криці. Ці включення діяли як модифікатори, утворюючи центри кристалізації. Структура криці помітно подрібнювалася та послаблювалася дія фосфідної евтектики [1]. Дослідження показали, що раціональними методами модифікування можна досягти підвищення експлуатаційних характеристик нестабільних криць.

5.3. Вплив температури випробувань на ударну в'язкість високоманганових криць

Випробування проводили на литих зразках криць 110Г13Л, 110Г10Л, 110Г8Л, загартованих у воді від температури у 1050°C . Ударну в'язкість (KCU) визначали на копрі МК-30А за температур у $+20^\circ\text{C}$, -20°C , -40°C , -60°C . Охолоджувальне середовище — суміш спирту з рідким азотом. Результати досліджень впливу температури випробувань і концентрацій у криці Мангану та Карбону наведено на рис. 6, 7.

Дослідження впливу модифікування криць 110Г13Л, 110Г10Л, 110Г8Л на ударну в'язкість за низьких температур показало, що модифікатори істотно не впливають на холодостійкість високоманганових криць (табл. 3).

5.4. Кореляційний зв'язок парамагнетної сприйнятливості аустеніту і ударної в'язкості за негативних температур випробувань

Як вже було зазначено раніше, особливістю високоманганової криці є те, що після гартування в ній має бути чисто аустенітна структура, яка забезпечує високі значення фізико-механічних і службових властивостей. Але на практиці, в залежності від концентрацій Карбону та Мангану, технологічних особливостей під час проведення топлення, заливання, охолодження виливків у формі, термічного оброблення та ін. в металі можуть бути одночасно присутні аусте-

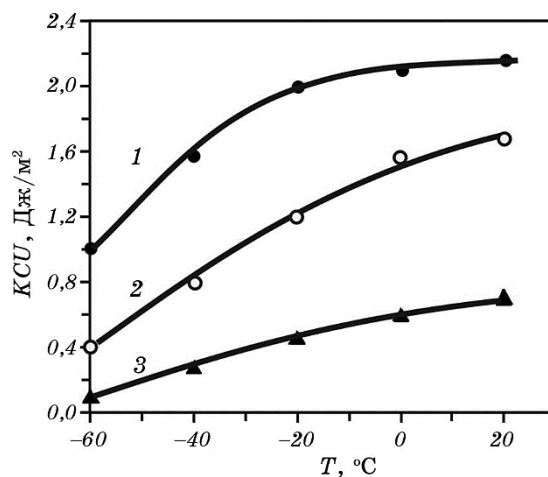


Рис. 6. Залежність ударної в'язкості високоманганевих криць від температури випробувань: 1 — 110Г13Л, 2 — 110Г10Л, 3 — 110Г8Л.

Fig. 6. Dependence of the impact toughness of high-manganese steels on the test temperature: 1—110Г13Л, 2—110Г10Л, 3—110Г8Л.

ніт, перліт, структури проміжної області, мартенсит, карбіди, неметалеві включення. Наявність цих фаз приводить до спотворень і змін у кристалічній структурі аустенітної матриці та, відповідно, до змін у фізико-механічних і службових властивостях криці.

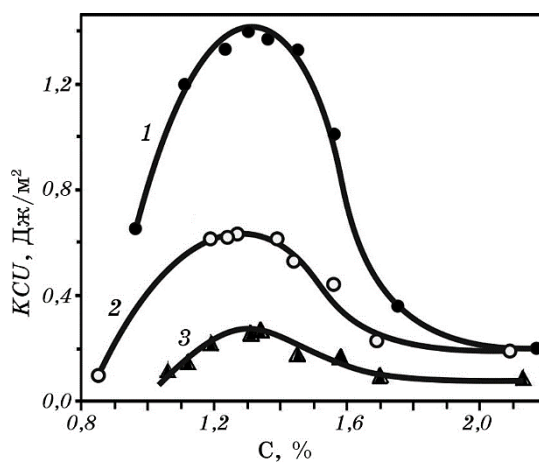


Рис. 7. Вплив Карбону на ударну в'язкість високоманганевих криць при -40°C : 1 — Г13Л, 2 — Г10Л, 3 — Г8Л.

Fig. 7. The influence of carbon on the impact toughness of high-manganese steels at -40°C : 1—Г13Л, 2—Г10Л, 3—Г8Л.

ТАБЛИЦЯ 3. Ударна в'язкість KCU модифікованих високоманганових криць за різних температур випробувань.**TABLE 3.** Impact toughness KCU of modified high-manganese steels at different test temperatures.

Криця	Розкиснювач, модифікатор	KCU , МДж/м ²			
		+20°C	-20°C	-40°C	-60°C
110Г13Л	Al	2,12	1,97	1,55	0,99
	Al, Ti	2,33	2,04	1,58	1,00
	Al, Ca	2,24	2,08	1,59	1,05
	Al, РЗМ	2,04	2,19	1,80	1,21
	Al, V	2,31	1,98	1,53	1,00
	Al, Ti, V	2,35	1,63	1,32	0,99
110Г10Л	Al	1,72	1,08	0,67	0,41
	Al, Ti	1,94	1,05	0,66	0,41
	Al, Ca	1,86	1,19	0,69	0,43
	Al, РЗМ	1,65	1,00	0,71	0,45
	Al, V	1,89	1,08	0,68	0,42
	Al, Ti, V	1,96	0,92	0,60	0,38
110Г8Л	Al	0,98	0,24	0,19	0,09
	Al, Ti	1,13	0,23	0,17	0,08
	Al, Ca	1,08	0,25	0,20	0,10
	Al, РЗМ	0,95	0,27	0,23	0,11
	Al, V	1,09	0,24	0,21	0,10
	Al, Ti, V	1,14	0,23	0,15	0,07

Магнетний стан аустеніту характеризується питомою парамагнетною сприйнятливістю χ_0 , яка визначається сумарним магнетним моментом одиниці маси аустеніту за умови одиничного значення магнетного поля. Параметер χ_0 є комплексною характеристикою аустеніту, стан якого сформувався внаслідок наявних хемічних елементів, механічних і температурних дій, тобто χ_0 є чутливим до зовнішніх чинників [16].

Проведеними випробуваннями доведено також і зв'язок між ударною в'язкістю за низьких температур і магнетним станом аустеніту, сформованим до випробувань (рис. 8).

Результати корелюють з дослідженнями KCU за кімнатної температури [16], що підтверджує можливість використання питомої парамагнетної сприйнятливості аустенітної матриці в якості пара-

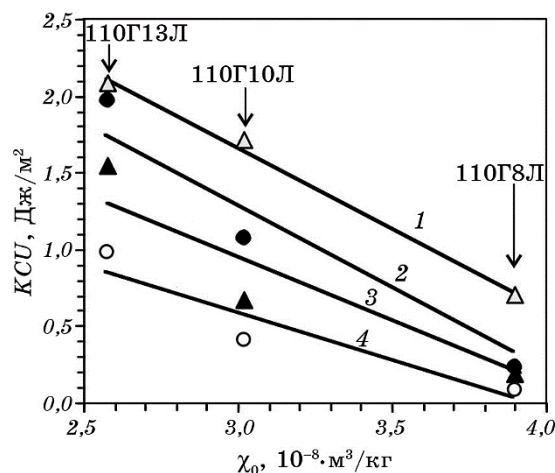


Рис. 8. Кореляційний зв'язок ударної в'язкості KCU за низьких температур випробувань (1 — $+20^{\circ}\text{C}$, 2 — -20°C , 3 — -40°C , 4 — -60°C) і парамагнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (до механічних випробувань) криць 110Г8Л, 110Г10Л, 110Г13Л.

Fig. 8. Correlation of impact viscosity KCU at low test temperatures (1 — $+20^{\circ}\text{C}$, 2 — -20°C , 3 — -40°C , 4 — -60°C) and paramagnetic susceptibility χ_0 of austenite (formed for mechanical tests) steels 110Г8Л, 110Г10Л, 110Г13Л.

метра прогнозування властивостей криці за низьких температур.

4. ВИСНОВКИ

1. Уточнено й одержано нові залежності впливу Карбону і Мангану на фізико-механічні та службові властивості високоманганової криці з хемічним складом на межі стабільного аустеніту.
2. Рекомендовано для деталей, які працюють за значних ударних навантажень і для яких найважливішим показником надійності роботи є ударна в'язкість, підтримувати вміст основних елементів на рівні середніх значень стандарту для криці 110Г13Л.
3. Для деталей, що працюють за низьких ударних навантажень, припустимою є концентрація Мангану на нижньому рівні стандарту, а Карбону — на верхньому, що є актуальним для проведення топлення криці методом перетоплення відпрацьованих деталей.
4. Рекомендовано методу комплексного модифікування високоманганової криці Алюмінієм, Титаном і Ванадієм, який забезпечує переведення плівкових нітридів Алюмінію в тяжкотопкі комплексні нітриди Алюмінію, Титану та Ванадію компактної форми. Ці вclusions діють як модифікатори-коагулятори, утворюючи цент-

ри кристалізації, що сприяє подрібненню структури та підвищенню властивостей криці.

5. Підтверджено можливість використання магнетного стану загартованої високоманганової криці для прогнозування її фізико-механічних властивостей за низьких температур.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Г. Давыдов, *Высокомарганцевая сталь* (Москва: Металлургия: 1979).
2. M. Sabzi and M. Farzam, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 10: 1065c2 (2019).
3. Э. Гудремон, *Специальные стали* (Москва: Металлургия: 1966) (пер. з нім.).
4. И. Н. Богачев, В. Ф. Еголаев, *Структура и свойства железомарганцевых сплавов* (Москва: Металлургия: 1973).
5. W. Bleck, *Int. J. Miner., Metall. and Mater.*, **28**, No. 5: 782 (2021).
6. H. R. Jafarian, M. Sabzi, S. H. Mousavi Anijdan, A. R. Eivani, and N. Park, *J. Mater. Res. and Tech.*, **10**: 819 (2021).
7. V. E. Ol'shanetskii, G. V. Snezhnoi, and V. N. Sazhnev, *Metal Sci. Heat Treatment*, **58**, No. 5: 311 (2016).
8. Г. В. Снежной, С. В. Бобырь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 10: 1355 (2012).
9. Г. В. Снежной, В. Л. Снежной, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 4: 565 (2009).
10. V. E. Ol'shanetskii, G. V. Snezhnoy, and V. L. Snezhnoy, *Metal Sci. Heat Treatment*, **60**, Nos. 3–4: 165 (2018).
11. O. Armağan, U. Sari, Ç. Yücel, and T. Kırındı, *Micron*, **103**: 34 (2017).
12. J. B. Seol, J. E. Jung, Y. W. Jang, and C. G. Park, *Acta Mater.*, **61**, No. 2: 558 (2013).
13. D. Li, L. Qian, C. Wei, S. Liu, F. Zhang, and J. Meng, *Mater. Sci. Eng. A*, **789**: 139586 (2020).
14. В. Л. Плюта, А. М. Нестеренко, С. В. Бобырь, *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*, № 17: 231 (2008).
15. S. Fajardo, I. Llorente, J. A. Jiménez, J. M. Bastidas, and D. M. Bastidas, *Corrosion Sci.*, **154**: 246 (2019).
16. Г. В. Сніжної, В. М. Сажнев, В. Ю. Ольшанецький, *Авіаційно-космічна техніка і технологія*, № 8 (125): 22 (2015).

REFERENCES

1. N. G. Davydov, *Vysokomargantsevaya Stal'* [Highmanganese Steel] (Moskva: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
2. M. Sabzi and M. Farzam, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 10: 1065c2 (2019).
3. E. Gudremon, *Spetsial'nye Stali* [Special Steels] (Moskva: Metallurgiya: 1966) (Russian translation).
4. I. N. Bogachev and V. F. Egolaev, *Struktura i Svoystva Zhelezomargantsevykh Splavov* [Structure and Properties of Ferromanganese Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1973) (in Russian).
5. W. Bleck, *Int. J. Miner., Metall. and Mater.*, **28**, No. 5: 782 (2021).

6. H. R. Jafarian, M. Sabzi, S. H. Mousavi Anijdan, A. R. Eivani, and N. Park, *J. Mater. Res. and Tech.*, **10**: 819 (2021).
7. V. E. Ol'shanetskii, G. V. Snezhnoi, and V. N. Sazhnev, *Metal Sci. Heat Treatment*, **58**, No. 5: 311 (2016).
8. G. V. Snezhnoy and S. V. Bobyr', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 10: 1355 (2012) (in Russian).
9. G. V. Snezhnoy and V. L. Snezhnoy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 4: 565 (2009) (in Russian).
10. V. E. Ol'shanetskii, G. V. Snezhnoy, and V. L. Snezhnoy, *Metal Sci. Heat Treatment*, **60**, Nos. 3–4: 165 (2018).
11. O. Armağan, U. Sarı, Ç. Yücel, and T. Kırındı, *Micron*, **103**: 34 (2017).
12. J. B. Seol, J. E. Jung, Y. W. Jang, and C. G. Park, *Acta Mater.*, **61**, No. 2: 558 (2013).
13. D. Li, L. Qian, C. Wei, S. Liu, F. Zhang, and J. Meng, *Mater. Sci. Eng. A*, **789**: 139586 (2020).
14. V. L. Plyuta, A. M. Nesterenko, and S. V. Bobyr', *Fundamental'ni ta Prykladni Problemy Chornoyi Metalurgiyi*, No. 17: 231 (2008) (in Russian).
15. S. Fajardo, I. Llorente, J. A. Jiménez, J. M. Bastidas, and D. M. Bastidas, *Corrosion Sci.*, **154**: 246 (2019).
16. H. V. Snizhnoy, V. M. Sazhnyev, and V. Yu. Ol'shanets'kyy, *Aviatsiyno-Kosmichna Tekhnika i Tekhnolohiya*, No. 8 (125): 22 (2015) (in Ukrainian).

PACS numbers: 43.20.Hq, 43.35.Cg, 61.72.Ff, 62.20.de, 62.20.dj, 62.65.+k, 62.80.+f

Ultrasonic Investigation of High-Entropy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ Alloy at Low Temperature

V. S. Klochko, A. V. Korniyets, I. V. Kolodiy, O. O. Kondratov,
V. I. Sokolenko, V. I. Spitsyna, T. M. Tykhonovska, and N. A. Yayes

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

The temperature dependence of the velocity propagation and the change in the attenuation of plane-polarized ultrasonic waves at a frequency of 50 MHz in the high-entropy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ alloy is investigated, using the ultrasonic spectroscopy in the temperature range 77–300 K. As found, the acoustic-characteristics’ anisotropy of the alloy is due to the growth texture. Significant attenuation of ultrasonic waves is revealed. Its temperature dependence is analysed. The effect of annealing on the studied acoustic characteristics is investigated. The estimate of values of the dynamic Young’s modulus, shear modulus, bulk modulus, and Poisson’s ratio is made.

Key words: high-entropy alloy, ultrasonic studies, anisotropy, elastic modulus.

В інтервалі температур 78–300 К методом ультразвукової спектроскопії проведено дослідження температурної залежності швидкості поширення та зміни затухання плоскополяризованих ультразвукових хвиль частотою у 50 МГц у високоентропійному стопі $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$. Виявлено анізотропію акустичних характеристик стопу, зумовлену текстурою росту. Виявлено значне згасання ультразвукових хвиль, проаналізовано вплив температури на його зміну. Вивчено вплив відпалу на досліджувані акустичні характеристики. Виконано оцінку динамічних модулів Юнга, зсуву, об’ємного модуля всебічного стиску та Пуассонового коефіцієнта.

Ключові слова: високоентропійний стоп, ультразвукові дослідження,

Corresponding author: Korniyets Anatolii Vasylyovych
E-mail: korniets@kipt.kharkov.ua

Citation: V. S. Klochko, A. V. Korniyets, I. V. Kolodiy, O. O. Kondratov,
V. I. Sokolenko, V. I. Spitsyna, T. M. Tykhonovska, and N. A. Yayes, Ultrasonic
Investigation of High-Entropy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ Alloy at Low Temperature, *Metallofiz.
Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 4:523–535 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.04.0523](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0523)

анізотропія, модулі пружности.

(Received 9 February, 2023; in final version, 28 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Multicomponent high-entropy alloys (HEAs) attract special attention, since the concept of high mixing entropy opens new doors to the development of modern materials with unusual combinations of mechanical and functional characteristics that cannot be achieved by traditional microalloying based on one dominant element. The decrease in free energy contributes to the stabilization of solid solution, dispersion-strengthened structural states. Lattice distortion, due to the difference in the atomic radii of the substitution elements, leads to the emergence of a favourable set of properties, which include hardness, strength, heat resistance, corrosion resistance, wear resistance. This allows not only create unique structural materials, but also does not exclude the possibility to discover new phenomena in their properties that makes their further research topical.

As cast alloys of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ system ($x = 0.25\text{--}6$ mole) with a phase composition based on simple f.c.c. and b.c.c. structures are the most studied among the high-entropy materials [1–13], they demonstrated unique properties of HEAs. However, at cryogenic temperatures data are insufficient. At the same time, information about the acoustic and elastic properties, which reflect the nature of the internal bonding forces in a crystal, is any single. Previously [9–11], low-temperature (4.2–320 K) studies of this alloy at a bending vibration frequency of 513 Hz revealed thermally activated relaxation processes caused by dislocations. The obtained values of the Young's modulus (194–182 GPa) agreed with the literature data for similar type alloys [2]. At the same time, the authors did not take into account the crystallographic texture, which is inevitably formed at creating alloy blanks using the argon-arc method with directed heat removal. Texture leads to property anisotropy. In this regard, it became necessary to develop studies of the low-temperature (77–300 K) properties of the $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ alloy, using the resource of pulsed ultrasonic technology, which includes high frequencies (50 MHz), orientation and polarization of ultrasonic waves.

2. RESEARCH METHODS AND SAMPLES

Ultrasonic studies were carried out by the pulse bridge method,

which makes it possible to obtain the values of the propagation velocity ($V_{L,S}$) and the change in attenuation ($\Delta\beta_L$) of ultrasonic waves in a single experiment. The excitation of longitudinal (L) and shear (S) plane-polarized waves was created by broadband resonant lithium niobate piezoelectric transducers with 50 ± 2 MHz an intrinsic resonant frequency. The acoustic contact ‘piezoelectric transducer–sample’ was achieved with silicone oil and honey. Excitation by a high-frequency pulse generator with constant amplitude ($\cong 1.5$ V) realized the mode of amplitude-independent ultrasonic attenuation. The measurements were carried out with $\Delta T = 1\text{--}2$ K temperature interval in the samples warming up mode at a rate of 0.5 K/min. The temperature stabilization of the sample was kept at a level of ± 0.05 K. The relative measurement error of V_L and β_L is of 10^{-6} and 10^{-3} , respectively. The measurement error caused by the binder liquids was of 0.5–1%. When $\Delta\beta_L$ was measuring, the insignificant contribution of the silicone binder softening to the change in the attenuation of longitudinal ultrasonic waves was not taken into account at $T > 120$ K.

Elastic characteristics were determined from experimental data of the velocity of longitudinal V_L and shear V_S ultrasonic waves propagation and density ρ according to the known relations:

$$E = \rho V_S^2 \frac{3V_L^2 - 4V_S^2}{V_L^2 - V_S^2}, \quad (1)$$

$$B = \rho(V_L^2 - \frac{4}{3}V_S^2), \quad (2)$$

$$G = \rho V_S^2, \quad (3)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{2(V_L^2 - V_S^2)}, \quad (4)$$

where E is Young’s modulus, B is the bulk modulus, G is the shear modulus, ν is the Poisson’s ratio.

X-ray studies were carried out on a ДРОН-2 serial diffractometer in FeK_α radiation using a selectively absorbing manganese filter.

The original ingot of a multicomponent alloy, which consist of Al(4.46), C(19.48), Cu(21.01), C(17.18), Ni(19.4), Fe(18.46) wt.%, was obtained by remelting components (purity $\cong 99.9\%$) on a copper water-cooled hearth in an arc furnace using a non-consumable tungsten electrode. Remelting was carried out in the atmosphere of purified argon. To ensure uniform distribution of components, the alloy five times was remelted, with turnover on the hearth. The density of the alloy was of 7.979 g/cm³.

Research samples ($5.7\times 4\times 4$ mm³ (HEA1) and $5.5\times 4\times 4$ mm³

(HEA2) were cut from adjacent sections of the original billet ($7 \times 7 \times 30 \text{ mm}^3$) using electric spark cutting. To obtain plane-parallel surfaces along (HEA2) and perpendicular (HEA1) to the heat removal direction, they were rubbed using abrasive materials.

The metallographic studies, which are shown in Fig. 1, indicate that the alloy microstructure has a typical dendritic character that consists of a body of dendrites (it is main part) and interdendritic spaces. It can be seen that, in the HEA1 sample (Fig. 1, *a*), the primary axis of the dendrites are oriented parallel to the heat removal direction, whereas, in HEA2 (Fig. 1, *b*), sections of the alloy surface are observed with the orientation of the dendrite axes both parallel and perpendicular to the direction of heat removal.

The alloy microhardness perpendicular to the dendrites primary axis was of 2500 MPa, in parallel, it is of 2300 MPa.

According to x-ray diffraction data, the branches of dendrites and interdendritic regions had f.c.c.₁ and f.c.c.₂ crystal structures with very close lattice parameters, while the ratio of the intensities of diffraction reflections indicates the presence of a predominant crystallite orientation in the samples. The results of x-ray studies are shown in Tables 1 and 2.

Previously obtained data of scanning electron microscopy using an x-ray microanalyser for the present alloy [9] show that the elemental composition of dendrites and interdendritic spaces is significantly different. According to the authors, the dendrites composition is enriched in iron, chromium, and cobalt by more than

TABLE 1. X-ray diffraction data of the HEA1 sample.

Phase	<i>hkl</i>	2 θ angle, deg	Intensity, imp/sec	Lattice parameter <i>a</i> , Å
f.c.c. ₁	111	55.46	391.7	3.599
	200	65.01	889.6	
	220	99.03	393.0	
	311	26.29	216.3	
f.c.c. ₂	200	64.43	241.9	3.624
	220	97.88	63.3	
	311	124.76	72.9	

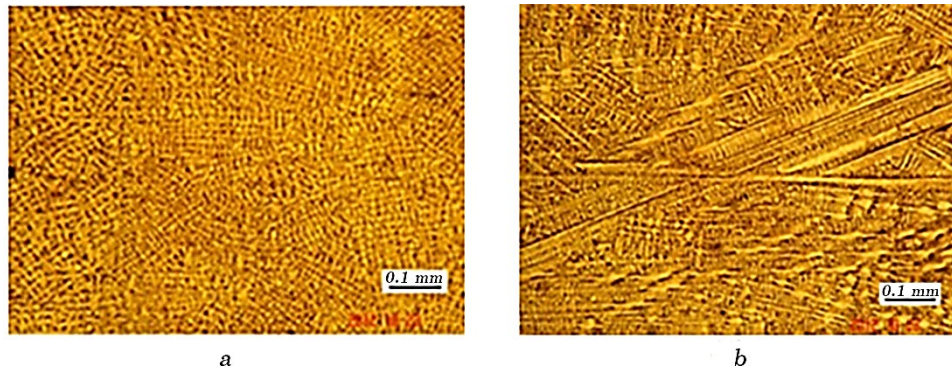


Fig. 1. Microstructure of high-entropy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ alloy: (a) HEA1 sample, (b) HEA2 sample.

20 at.% of each element and depleted in copper and aluminium less than 10 at.%. The interdendritic spaces are enriched in copper up to $\cong 65$ at.% and contain a small amount (less than 4 at.%) of iron, chromium, and cobalt. The aluminium content in the interdendritic spaces is greater ($\cong 15$ at.%), which, according to Ref. [1], leads to an increase in the f.c.c. lattice parameter. In addition, at the boundary between dendrites and interdendritic region, separate spaces are observed to be close in composition to the interdendritic region, but containing less copper and a higher amount of nickel, iron, chromium, and cobalt.

Thus, taking into account the ratio of the intensities of diffraction reflections in x-ray diffraction patterns and the estimation of the volume fraction of phases according to metallography data, dendrites correspond to a phase with a lower lattice parameter (f.c.c.₁) and interdendritic region corresponds to a phase, which has a larger lattice parameter (f.c.c.₂).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 presents data a longitudinal ultrasonic wave velocity $V_L(T)$ at 50 MHz frequency in the HEA1 sample (Fig. 2, a) and in the HEA2 sample (Fig. 2, b) in the temperature range from 78 to 300 K. In both cases, almost monotonically increasing dependence of $V_L(T)$ is observed with decreasing temperature. The difference in the absolute value of the ultrasound velocity is $\cong 4\%$, wherein, there is a slight difference in the slope of the $V_L(T)$ in the temperature range between 125 K and 300 K.

Cubic crystals are known [14] to constitute the $m3m$ elastic symmetry class; therefore, symmetry axes of $n > 2$ order are the

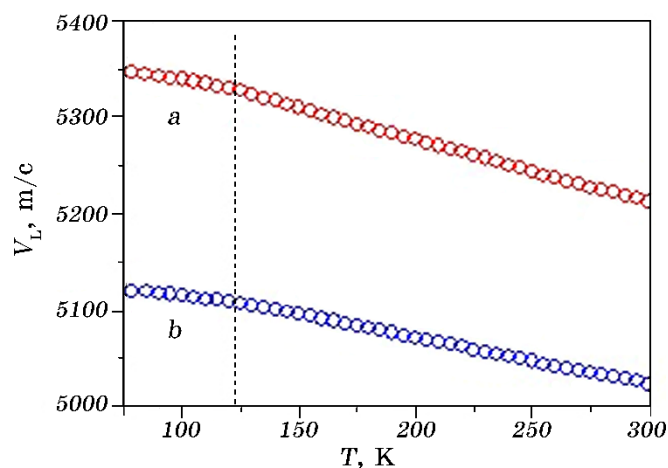


Fig. 2. Temperature dependences of the longitudinal ultrasonic wave velocity at 50 MHz frequency: (a) HEA1 sample, (b) HEA2 sample.

crystal acoustic axes. Since the HEA1 sample has a crystallites' predominant orientation in [100] direction (4-order symmetry axis), it is quite probably to assume that the temperature dependence of the longitudinal ultrasound velocity propagating in [100] direction is determined by dependence on temperature of the elasticity-tensor constant c_{11} of f.c.c. lattice as a result thermal expansion of the alloy.

Based on the ratios of the diffraction reflections intensities, the HEA2 sample for the f.c.c.₁ phase has an insignificant predominant

TABLE 2. Characteristics of used materials.

Phase	hkl	2θ angle, deg	Intensity, imp/sec	Lattice parameter a , Å
f.c.c. ₁	111	55.593	624.7	3.594
	200	65.110	164.5	
	311	126.561	120.8	
f.c.c. ₂	111	55.097	30.0	3.624
	200	64.511	45.9	
	311	124.757	38.4	

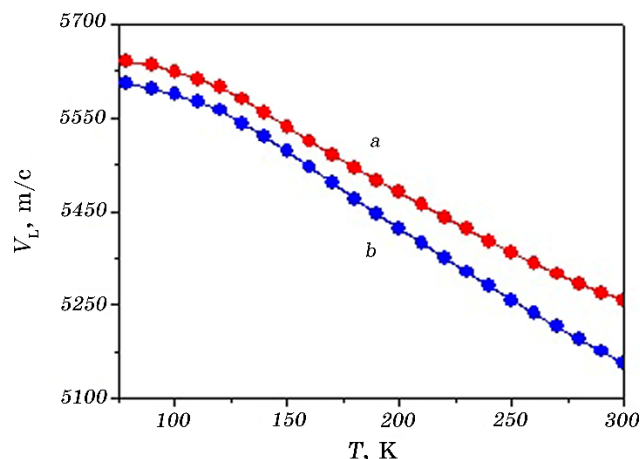


Fig. 3. Temperature dependences of the velocity of longitudinal ultrasonic wave at 50 MHz frequency in the samples of HEA1 (*a*) and HEA2 (*b*) after annealing at 1248 K for 12 h.

orientation of crystallites in $[111]$ direction, while for the f.c.c.₂ phase, it is in $[100]$ direction. Thus, Figure 2, *b* demonstrates the temperature dependence of the quasi-longitudinal ultrasonic wave velocity, which is determined by the contribution of all independent constants of the f.c.c. lattice elastic tensor during thermal expansion. In the vicinity of $\cong 120$ K, both $V_L(T)$ dependences exhibit a characteristic flexure due to the phonon spectrum softening, through developing relaxation processes of phonon scattering [15].

The elastic characteristics are known mainly to reflect the short-range order of interatomic interaction. Therefore, an important peculiarity affecting their magnitude and, hence, the magnitude of the ultrasound velocity is the atoms' compositional surrounding of the first co-ordination sphere. In this case, of course, one must also take into account the electronic structure of the alloy, namely, the presence of a covalent-like chemical bond arising in the alloy as a result of the electronic-orbitals' hybridization of the atoms of its components.

After annealing at 1248 K for 12 hours, followed by slow cooling, the dependences $V_L(T)$ (Fig. 3) undergo significant changes. First, for both samples, an increase in the velocity value is observed ($\cong 5\%$ at a temperature of 78 K and $\cong 1\%$ at $T = 300$ K), wherein the $V_L(T)$ for HEA1 (Fig. 3, *a*) demonstrates a characteristic flexure that suggests the development of thermally activated structural processes. Secondly, the anisotropy of this parameter is practically absent. In contrast to the $V_L(T)$ dependences for the original

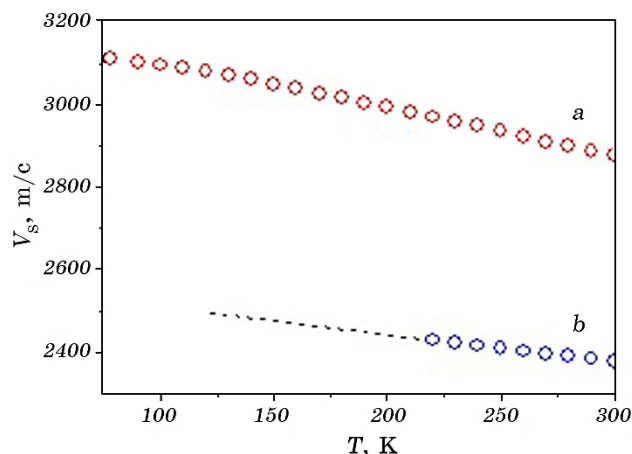


Fig. 4. Temperature dependences of the velocity of shear ultrasonic wave at 50 MHz frequency: (a) HEA1 sample, (b) HEA2 sample.

samples, where the anisotropy degree somewhat is increased as temperature is decreased, the alloy becomes practically isotropic with decreasing of temperature for annealed samples. It is obvious that this is caused by a change in the state of the alloy structural-phase composition.

Scanning electron microscopy data using an x-ray microanalyser [9] show that the dendritic-regions' composition remains practically unchanged, while, in the interdendritic regions, the copper and aluminium contents are decreased, and other elements' content is increased. Mostly at the boundaries between dendritic and interdendritic regions, the formation of sites enriched with nickel ($\cong 30\%$), aluminium ($> 20\%$) and copper ($> 20\%$) occurs. In addition, because of structural-phase transformations, the b.c.c. phase is also released in the f.c.c. matrix.

Figure 4 shows the temperature dependence of the velocity of shear ultrasonic waves $V_s(T)$ at 50 MHz frequency in a HEA1 sample (Fig. 4, a) and HEA2 (Fig. 4, b). Since in HEA1 sample (Fig. 4, a) the direction of sound propagation coincides (or is rather close) with the acoustic axis, the change in the sound velocity is determined by a temperature dependence of the elastic-tensor constant c_{44} . When the direction of the polarization vector of the shear ultrasonic wave was changed, the velocity value changed insignificantly ($\cong 1.5\text{--}2\%$), taking into account the error $\cong 1\%$, which was introduced by the acoustic contact (gluing). This fact indicates the presence of $\langle 100 \rangle$ axial texture in the HEA1 sample, which was formed in the alloy during crystallization. When the velocity of shear ultrasonic waves was measuring in HEA2 sample (Fig. 4, b), a critical decrease of the

TABLE 3. Elastic characteristics of high-entropy Al_{0.5}CoCrCuFeNi alloy at 300 K. E is Young's modulus, G is shear modulus, B is bulk modulus, ν is Poisson's ratio.

Simple	Elastic characteristics			
	E , GPa	G , GPa	B , GPa	ν
HEA1	175.6	69.4	124.1	0.26
HEA2	122.3	45.1	141.2	0.36

ultrasonic wave amplitude was observed in the temperature range 78–215 K. Simultaneously, a noticeable difference in the magnitude of the ultrasound velocity was noted to be depending on the orientation of the polarization vector relative to the direction of the primary axes of the dendrites. In this case, the maximum difference in the V_s value at room temperature was $\cong 10\%$. The difference in the values of shear wave velocity for the samples is $\cong 20\%$.

When $V_s(T)$ of annealed samples was measuring, extremely low amplitude of the ultrasonic wave was noted due to the scattering of sound on structural inhomogeneities comparable with the wavelength, the density of which increased because of a change in the alloy morphology. This prevented further research.

Based on experimental data on the velocity of longitudinal and shear ultrasonic waves and the density of the origin samples, effective dynamic elastic moduli and Poisson's ratios were determined using Eqs. (1)–(4). The results obtained at 300 K are shown in Table 3. As can be seen, the values of the elastic characteristics for the HEA1 and HEA2 samples are noticeably differ due to the certain elastic anisotropy, which is also supplemented by the spatial heterogeneity of this material [12].

Since the alloy has a texture, it is useful to have information about its elastic characteristics parallel the texture axis.

Table 4 shows the HEA1 sample data (at 300 K) obtained using known relations for cubic crystals:

$$\rho V_{L[100]}^2 = c_{11}, \quad \rho V_{S[100]}^2 = c_{44}, \quad G_{[100]} = c_{44}, \\ E_{[100]} = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12}) / (c_{11} + c_{12}).$$

The elasticity constant c_{12} is determined by the mixture rule [16]:

$$M = \frac{\sum c_i V_i M_i}{\sum c_i V_i}, \quad (5)$$

where c_i is the atomic part, V_i is molar volume, M_i is elasticity-tensor constant c_{12} of the alloy according to known data of alloy

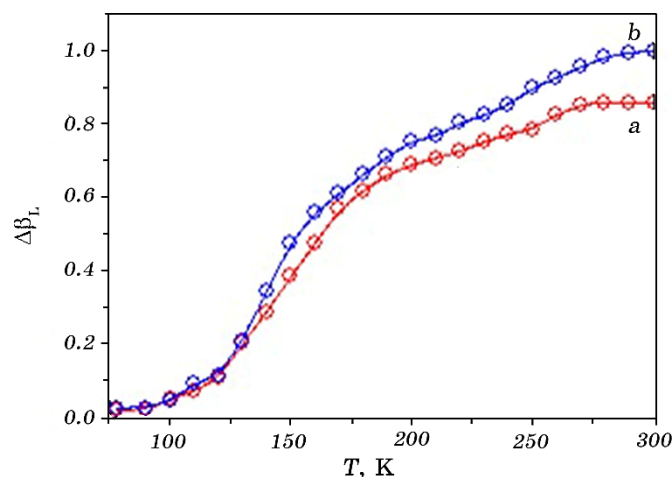


Fig. 5. Temperature dependence of the change in the attenuation of longitudinal ultrasonic waves at 50 MHz frequency normalized to $\Delta\beta_{\max}$ of HEA1 (*a*) and HEA2 (*b*) samples.

components equal to 60.9(Al), 138.1(Fe), 165(Co), 160(Ni), 124(Cu), 59(Cr) GPa.

Figure 5 shows the temperature dependence of the change in the attenuation of longitudinal ultrasonic waves $\Delta\beta_L(T)$ in the HEA1 (Fig. 5, *a*) and HEA2 (Fig. 5, *b*) samples. As can be seen, both curves have a typical S-shape due to the intensification of the relaxation processes of phonon scattering known as Akhiezer's losses [15].

Noteworthy, it is the significant background attenuation of ultrasonic waves caused by both absorption (internal friction) and scattering of the ultrasonic wave on the inhomogeneities of the dendritic structure, which differ by compressibility, since the densities of the alloy components (the exception is Al) differ insignificantly remaining within 7.19(Cr)–7.87(Fe)–8.9(Co, Cu, Ni) g/cm³. Consequently, when an ultrasonic wave propagates in an alloy, elastic pulsations are also possible.

After annealing at 1248 K for 12 hours, $\Delta\beta_L(T)$ for the HEA1 sample (Fig. 6, *a*) demonstrates an extreme dependence in the vicinity of a temperature of ≈ 170 K, while $\Delta\beta_L(T)$ for the HEA2 sample (Fig. 6, *b*) remains virtually unchanged except for a slight increase in the slope. The change in the dislocation structure of the alloy because of annealing caused the appearance of an acoustic attenuation peak in $\Delta\beta_L(T)$ in the vicinity of $T \approx 170$ K.

The estimation of the activation energy based on the width of the peak at half its height is determined according to the relationship

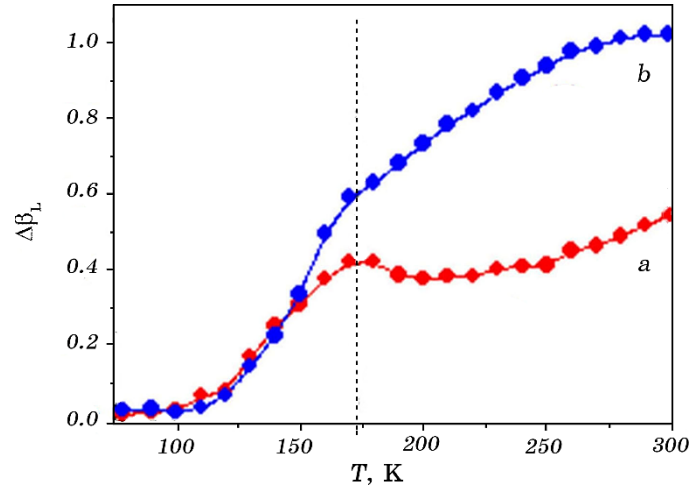


Fig. 6. Temperature dependence of the change in the attenuation of longitudinal ultrasonic waves at 50 MHz frequency normalized to $\Delta\beta_{\max}$ of HEA1 (*a*) and HEA2 (*b*) samples after annealing at 1248 K for 12 h.

[17]:

$$E_a = 2.63R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (6)$$

where R is the molar gas constant, T_1 and T_2 are the temperatures of the peak at half height, and is $\cong 0.1$ eV, which is characteristic of a relaxation resonance of the Bordoni type observed in monoatomic materials.

Relaxation resonance due to the viscous motion of dislocations (of the Hasiguti type) was observed in an annealed alloy of a similar composition at a bending vibration frequency of 513 Hz [9]. Its detailed statistical and thermal activation analysis [10, 11] was considered based on the nonconservative viscous dislocation motion observed in f.c.c. metals.

The absence of relaxation resonance in the annealed HEA2 sample is apparently associated with the absence of certain (in magnitude and direction in the alloy) shear stresses in the easy-slip plane of dislocations due to the difference in the orientation of the ultrasound polarization vector relative to easy-slip directions in the samples.

However, another explanation for the extreme dependence $\Delta\beta_L(T)$ is also possible due to martensitic transformation, the temperature of which is sensitive to the elemental composition of the alloy [18]. Confirmation or refutation of this requires further precision

studies.

4. CONCLUSIONS

As a result of studies at low and moderately low temperatures (77–300 K) of the propagation velocity and changes in the attenuation of ultrasonic waves at 50 MHz in high-entropy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ alloy, the following was established.

1. Anisotropy of the propagation velocity of longitudinal (4%) and shear (20%) ultrasonic (50 MHz) waves and the corresponding elastic characteristics is observed, which is due to the growth texture. Its decrease (up to $\cong 1.5\%$ for V_L) is associated with a change in the state of the alloy structural-phase composition because of annealing at $T = 1248$ K.

2. Significant attenuation of ultrasonic waves is due to both internal friction and scattering on structural inhomogeneities comparable with the ultrasonic wavelength.

The peak of acoustic attenuation at $\cong 170$ K in the alloy annealed at $T = 1248$ K is caused by the development of relaxation processes of the Bodoni type ($E_a \cong 0.1$ eV).

REFERENCES

1. C. J. Tong, Y. L. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Metall. Mater. Trans. A*, **36**: 881 (2005).
2. L. H. Wen, H. C. Kou, J. S. Li, H. Chang, X. Y. Xue, and L. Zhou, *Intermetallics*, **17**, Iss. 4: 266 (2009).
3. Che-Wei Tsai, Ming-Hung Tsai, Jien-Wei Yeh, and Chih-Chao Yang, *J. Alloys Compd.*, **490**, Iss. 1–4: 160 (2010).
4. S. Sing, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**, Iss. 1: 182 (2011).
5. Chun Ng, Sheng Guo, Junhua Luan, Sanqiang Shi, and C. T. Liu, *Intermetallics*, **31**: 165 (2012).
6. X.-W. Qiu, *J. Alloys Compd.*, **555**: 246 (2013).
7. M. Tsai and J. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**, No 3: 107 (2014).
8. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, and N. Wanderka, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **84**, No. 2: 57 (2014) (in Russian).
9. Yu. A. Semerenko, E. D. Tabachnikova, T. M. Tikhonovskaya, I. V. Kolodiy, A. S. Tortika, S. G. Shumilin, and M. A. Laktionova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 11: 1527 (2015) (in Ukrainian).
10. E. D. Tabachnikova, M. A. Laktionova, Yu. A. Semerenko, S. G. Shumilin, and A. V. Podolsky, M. A. Tikhonovsky, J. Miskuf, and K. Csach, *Low Temp. Phys.*, **43**, No. 9: 1108 (2017).
11. Yu. A. Semerenko and V. D. Natsik, *Low Temp. Phys.*, **46**, No. 1: 92 (2020).
12. V. M. Nadutov, O. I. Zaporozhets, N. A. Dordienko, V. A. Mikhaylovsky, S. Yu. Makarenko, and A. V. Proshak, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*,

- 26, Nos. 3–4: 31 (2016) (in Ukrainian).
13. V. N. Voevodin, V. A. Frolov, E. V. Karaseva, A. V. Mats, V. I. Sokolenko, T. M. Tikhonovskaya, and A. S. Tortika, *Functional Materials*, **46**, No. 4: 683 (2021) (in Ukrainian).
 14. Yu. I. Sirotin and M. P. Shaskolskaya, *Osnovy Kristallografii* [Fundamentals of Crystallography] (Moskva: Nauka: 1975) (in Russian).
 15. *Ultrazvukovyye Metody Issledovaniya Dislokatsiy: Sb. Statei* [Ultrasonic Methods for Studying Dislocations] (Ed. L. G. Merkulov) (Moskva: Izd. Inostr. Lit.: 1963), p. 321 (Russian translation).
 16. W. J. Wang, *Progress in Materials Science*, **57**, No. 3: 487 (2012).
 17. V. S. Postnikov, *Vnutrenneye Trenie v Metallakh* [Internal Friction in Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1974), p. 301 (Russian).
 18. H. Y. Kim, I. Ikehara, L. I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, *Acta Mater.*, **54**, No. 9: 2419 (2006).

PACS numbers: 62.20.fg, 81.05.Bx, 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Ef, 81.40.Lm

Порівняльна аналіза структури, фазового складу та властивостей високоентропійних керметів системи Ti–Cr–Fe–Ni–C, одержаних методами порошкової металургії та дугового перетоплення

Г. А. Баглюк, М. В. Марич, С. Ф. Кирилюк, О. М. Мисливченко,
О. А. Голубенко, О. С. Макаренко

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

В статті наведено результати дослідження структури та властивостей високоентропійних керметів системи Ti–Cr–Fe–Ni–C, одержаних із вихідної суміші з порошків феротитану, високовуглецевого ферохрому та нікелю з використанням методів порошкової металургії (гарячого штампування порошкових пресовок) і дугового перетоплення. Зразки, одержані за обома технологіями, піддавалися наступному відпалу за температур у 1000, 1100 та 1200°C. За результатами рентгенофазової аналізи встановлено, що фазовий склад стопу включає два неупорядковані тверді розчини з ГЦК- (переважно) й ОЦК-структурами та карбідні фази: кубічну MeC (для гарячештапованих зразків) і Me₇C₃ (для зразків, одержаних дуговим перетопленням). Показано істотну відмінність характеру мікроструктури стопів, одержаних за різними технологіями. Оцінка механічних характеристик одержаних матеріалів показала, що їхня твердість у вихідному стані складає $\cong 62$ HRC, а розрахункові значення границі пластичності σ_s , одержані за результатами ідентифікації, для матеріалів обох технологій виготовлення складає близько 3,0 ГПа. Відпал і підвищення його

Corresponding author: Hennadiy Anatoliyovych Bagliuk
E-mail: gbag@ukr.net

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

Citation: H. A. Bagliuk, M. V. Marich, S. F. Kirilyuk, O. M. Myslivchenko, O. A. Golubenko, and O. S. Makarenko, Comparative Analysis of the Structure, Phase Composition and Properties of High-Entropy Cermets of Ti–Cr–Fe–Ni–C System Obtained by Powder Metallurgy and Arc Remelting Methods, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 4: 537–553 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.04.0537](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0537)

температури призводить до деякого зменшення значень твердості та границі плинності стопу.

Ключові слова: високоентропійний стоп, ферростоп, порошкова металургія, гаряче штампування, дугове перетоплення, структура, фазовий склад, твердість.

The results of research of the structure and properties of high-entropy cermetts of Ti–Cr–Fe–Ni–C system prepared from the original mixture of ferrotitanium, high-carbon ferrochrome, and nickel powders, using methods of powder metallurgy (hot forging of powder preforms) and arc remelting, are presented in this article. The samples obtained by means of both technologies are subjected to subsequent annealing at temperatures of 1000, 1100 and 1200°C. As established based on the results of x-ray diffraction analysis, the phase composition of the alloy includes two disordered solid solutions with f.c.c. (predominantly) and b.c.c. structures, and carbide phases: cubic MeC (for hot-forged samples) and Me_7C_3 (for samples obtained by arc remelting). A significant difference in the nature of the microstructure of alloys obtained by different technologies is shown. The evaluation of the mechanical characteristics of the obtained materials shows that their hardness in the initial state is of 62 HRC, and the estimated values of the yield strength σ_s obtained from the results of indentation for the materials of both manufacturing technologies is of about 3.0 GPa. Annealing and increasing its temperature leads to a certain decrease in the values of hardness and yield strength of the alloy.

Key words: high-entropy alloy, ferroalloy, powder metallurgy, hot forging, arc remelting, structure, phase composition, hardness.

(Отримано 30 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 28 лютого 2023 р.)

1. ВСТУП

В останнє десятиріччя одним з напрямів сучасного матеріалознавства, який відзначається бурхливим розвитком, є напрям, пов'язаний із розробками в області нового класу матеріалів — багатокомпонентних високоентропійних стопів (ВЕСів) [1–6]. Такі стопи зазвичай складаються з 5–10 елементів, які в шихтовому складі знаходяться, як правило, в близькому до еквіатомного співвідношенні.

Особливістю цього класу матеріалів є те, що висока кількість елементів, які входять до компонентного складу ВЕСів, не приводить до формування багатьох складних і крихких фаз, як очікується з потрійних фазових діаграм. Натомість утворюються переважно прості тверді розчини з ГЦК- й ОЦК-структурами, що пояснюється ефектом високої ентропії змішання елементів у стопах [7]. ВЕСи відзначаються унікальним комплексом основних фізико-механічних характеристик, таких як висока міцність, твердість, стійкість до термічного впливу, зносостійкість і корозійна стійкість

як за кімнатної, так і за підвищеної температури.

Вважається, що високі механічні властивості ВЕСів забезпечуються головним чином за рахунок того, що наявність у кристалічній ґратниці твердого розчину заміщення різнорідних атомів елементів з різною електронною будовою, розміром і термодинамічними властивостями приводить до її значного спотворення та сповільнення дифузії атомів у багатокомпонентній елементарній матриці. Це сприяє значному твердорозчинному зміцненню стопу, а висока ентропія змішання елементів у стопі приводить до мінімізації Гіббсової вільної енергії, забезпечує підвищену термічну стабільність фазового складу та структурного стану, а отже, і високого рівня властивостей стопу — механічних, фізичних, хемічних [7–9].

Переважає більшість відомих на сьогодні з наукових публікацій ВЕСів є металевими стопами. Однак в останній час з'являється цілий ряд робіт, присвячених розробці та дослідженню високоентропійної оксидної та неоксидної кераміки — стопів, які мають у своєму складі значний вміст карбідів, боридів, нітридів, силіцидів або оксидів [10–15]. Такі керамічні матеріали також складаються з багатьох елементів, що поєднані в одній–двох фазах внаслідок прояву високої конфігураційної ентропії. Високоентропійна кераміка відзначається достатньо високими значеннями жароміцності, твердості та високою зносостійкістю, але, як і будь-яка кераміка, вона достатньо крихка.

Проміжне положення між металевими та керамічними високоентропійними стопами займають високоентропійні кермети — гетерогенні композити, що складаються з однієї або кількох керамічних (високомодульних) фаз з металами або металевими стопами та характеризуються комплексом властивостей, що не притаманні вихідним компонентам [16–19]. Як правило, кермети успадковують високі значення твердості та зносостійкості, характерні для кераміки, і в той же час достатню в'язкість за рахунок наявності металевої складової.

Технологічно найбільш розповсюджені методи виготовлення ВЕСів ґрунтуються переважно на використанні ливарних технологій, зокрема вакуумно-дугового топлення. Проте стопи, одержані металургійними методами, мають і традиційні недоліки, властиві ливарним стопам. До них, зокрема, відноситься наявність у структурі металу усадних пор, раковин і дендритної ліквіації, які утворюються під час кристалізації розтопів. Недоліки, притаманні ливарним стопам, сприяли більш широкому розвитку методів порошкової металургії для одержання ВЕСів [20–22].

Відносно компонентного складу необхідно відзначити, що переважна більшість створених на сьогоднішній день ВЕСів виготовляються з чистих металів як компонентів вихідної сировини та містять у значних кількостях такі високовартісні та дефіцитні елемен-

ти, як Co, V, Nb, Mo, Ta, W, Hf, Zr тощо, що значно звужує економічну доцільність широкого практичного застосування ВЕСів. Це зумовлює доцільність розробки нових складів таких стопів на основі менш витратних ресурсозбережних підходів з використанням відносно дешевих і доступних складових за умови забезпечення високих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей останніх.

В той же час у традиційній металургійній практиці широко застосовують феростопи — стопи Феруму з Силіцієм, Манганом, Хромом та іншими елементами, які є напівпродуктами металургійного виробництва. Феростопи використовуються під час топлення криці та чавунів, для розкиснення та легування рідкого металу, зв'язування шкідливих домішок, надання металу необхідної структури та властивостей тощо [23]. Використання феростопів як компонентів для легування розтопів має цілий ряд економічних і технічних переваг у порівнянні з металами у чистому вигляді. Зокрема, вартість легування розтопу металом у вигляді феростопу істотно нижча, ніж в разі використання чистих металів. Феростопи характеризуються, як правило, нижчими температурами топлення у порівнянні з чистими металами, що полегшує розчинення їх у розтопі, підвищує ступінь засвоєння легувальних елементів розтопом і знижує вигар.

Ефективність використання феростопів для виготовлення високоентропійних стопів відзначено, зокрема, в [24].

Враховуючи вищенаведене, метою даної роботи були оцінювання можливостей одержання з використанням методів порошкової металургії та дугового перетоплення полікомпонентного високоентропійного стопу системи Ti–Cr–Fe–Ni–C з використанням в якості вихідної шихти суміші порошків феростопів і ніклю, встановлення загальних закономірностей і порівняльна аналіза особливостей фазо- та структуроутворення і властивостей керметів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як вихідні компоненти для виготовлення високоентропійного стопу використовували порошки феростопів: феротитану ФТи70 з 70% Ti та високовуглецевого ферохрому ФХ800, що містить $\cong 65\%$ Cr та 8,3% Карбону, одержані подрібненням кускових фрагментів, і порошок ніклю ПНЭ-1 чистотою у 99,5%. Вихідну суміш для синтези стопів готували змішуванням по 33,3% мас. кожного із цих компонентів.

Стопи виготовлялися за двома різними технологічними схемами: з використанням технології порошкової металургії та дуговим перетопленням.

Перша технологічна схема включала пресування вихідних по-

рошкових сумішей під тиском у 700 МПа з одержанням заготовок $\varnothing 40$ мм і висотою у 12 мм, наступне гаряче штампування їх і відпал гарячештампованих зразків за температур у 1000, 1100 та 1200°C. Гаряче штампування спресованих заготовок проводили на механічному дугостаторному пресі ФБ1732 у відкритому штампі, схему якого наведено на рис. 1. Нагрів заготовок під штампування проводився в електропечі опору в середовищі аргону. Температура нагріву заготовок складала 1150°C.

Дугове топлення пресовок аналогічного складу здійснювали в електропечі МІФІ-9-3 в середовищі очищеного аргону за допомогою вольфрамової невитратної електроди з наступним відпалом одержаних стопів за тих же температур.

Відпал зразків проводили в печі резистивного нагріву Termolab СНОЛ 15/1300. Тривалість відпалу всіх зразків — 2 години.

Рентгеноструктурну аналізу зразків проводили на дифрактометрі ДРОН УМ-1 у кобальтовому випроміненні. Дифрактограми від поверхні зразків знімали за напруги на рентгенівській трубці у 30 кВ і сили струму у 25 мА, використовуючи методу покрокового сканування із кроком сканування у 0,05° і часом експозиції в точці від 2 с. Обробку дифрактограм виконували за допомогою програми для повнопрофільної аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових PowderCell 2.4.

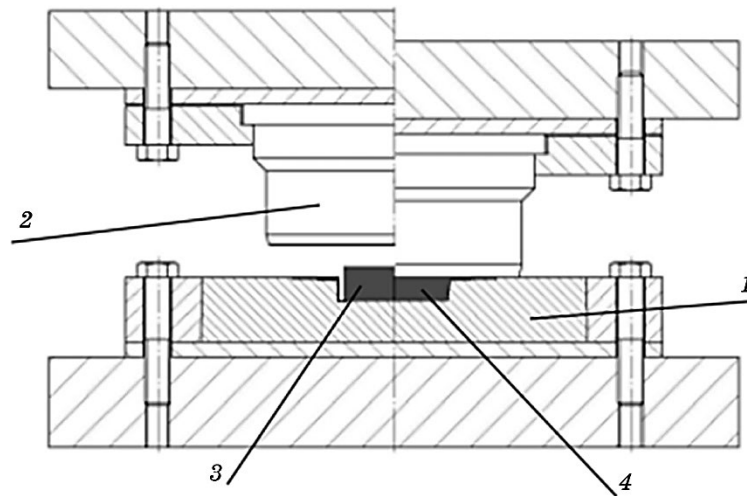


Рис. 1. Конструкційна схема штампі для гарячого штампування порошкових заготовок: 1 — матриця, 2 — пуансон, 3 — вихідна заготовка, 4 — поковка.

Fig. 1. Structural diagram of a die block for hot forging of powder preforms: 1—matrix, 2—punch, 3—initial preform, 4—forged workpiece.

Дослідження мікроструктури проводили з використанням оптичного мікроскопа XJL-17 і сканувального електронного мікроскопа JEOL Superprob-733. Шліфи щавили з використанням водного розчину 10% HF + 15% HNO₃.

Комплекс механічних характеристик визначали методом інденування на приладі «Мікрон-гама» відповідно до стандарту ISO 14577-1:2002. Інденування проводилося тригранною алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки біля вершини у 65° під навантаженням на індентор $P = 150$ г і витримкою під навантаженням у 15 с із записом діаграми навантаження–розвантаження в координатах «навантаження P –заглиблення h ».

За результатами інденування із залежності

$$HM = F_{\max}/A_p, \quad (1)$$

де $F_{\max}$ — максимальне навантаження на індентор, A_p — площа проєкції відбитка в матеріалі, яка для індентора Берковича становить $A_p = 24,5h_c^2$, визначали твердість за Мейєром HM .

Границю плинності вихідних стопів і стопів після відповідних режимів відпалу розраховували із Тейборової залежності:

$$\sigma_s = HM/3 \quad (2)$$

на основі даних щодо середніх значень мікротвердості HM за Мейєром, одержаних під час інденування кожного зразка.

Пластичність стопу оцінювали за характеристикою пластичності δ_A , яка визначалася за співвідношенням площ під кривими навантаження та розвантаження зразків під час інденування [25]:

$$\delta_A = A_p/A_t = A_p/(A_p + A_v), \quad (3)$$

де A_t — загальна робота деформації, A_v й A_p — пружня та пластична компоненти роботи деформації за інденування.

Характеристики макротвердості одержаних стопів оцінювали також мірянням на твердомірі ТК-14-250 за Роквелловою методою по шкалі С згідно з ISO 6508-1:2013.

Густина зразків, одержаних гарячим штампуванням і дуговим перетопленням, визначали методом гідростатичного зважування.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як показали результати оцінювання середньої густини зразків, одержаних з використанням обох технологічних схем, густина гарячештампованих зразків складала 6,71 г/см³, а зразків, одержаних дуговим перетопленням, — 6,73 г/см³ за теоретичної (розраху-

нкової) густині ступу у $6,90 \text{ г/см}^3$. Таким чином, поруватість вихідних зразків складала близько 2,5–2,7%.

Результати рентгеноструктурної аналізи одержаних зразків (рис. 2, *a–z*) показали, що після гарячого штампування порошкових заготовок фазовий склад ступу включає два неупорядковані тверді розчини з ОЦК- та ГЦК-структурами, кубічний карбід MeC (типу TiC), що утворився в результаті взаємодії карбону з наявною у складі ферохрому карбідної фази $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ з іншими елементами ступу, та незначну кількість інтерметаліду типу Ni_3Ti .

Відпал гарячештампованих зразків приводить до помітної зміни фазового складу ступу. Так, інтерметалева фаза, що не є термодинамічно стабільною, зникає вже після відпалу за 1000°C та супроводжується збільшенням вмісту карбідної фази. Підвищення температури відпалу до 1100°C приводить до помітного зменшення кількості ОЦК- та ГЦК-фазових складових і зростання вмісту кубічного карбіду у порівнянні з вихідним гарячештампованим стопом (табл. 1).

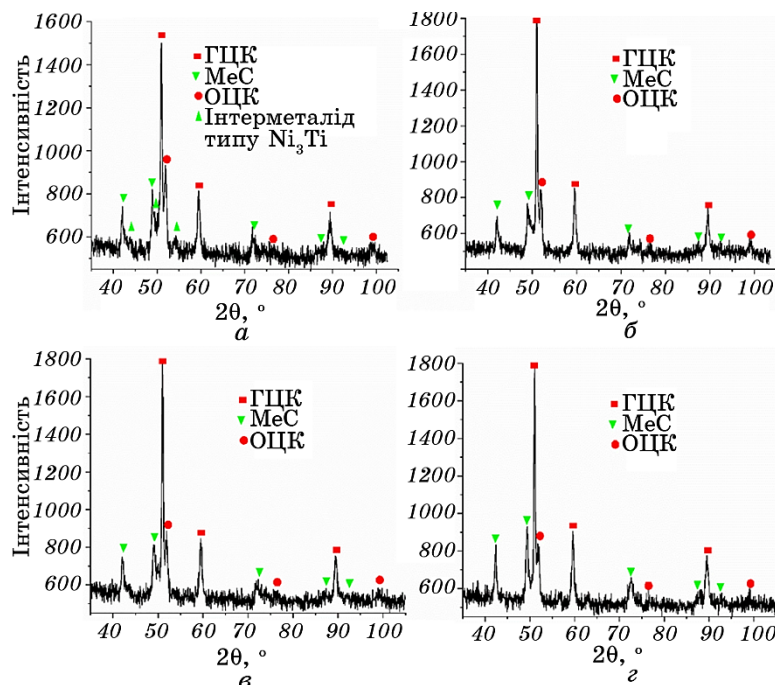
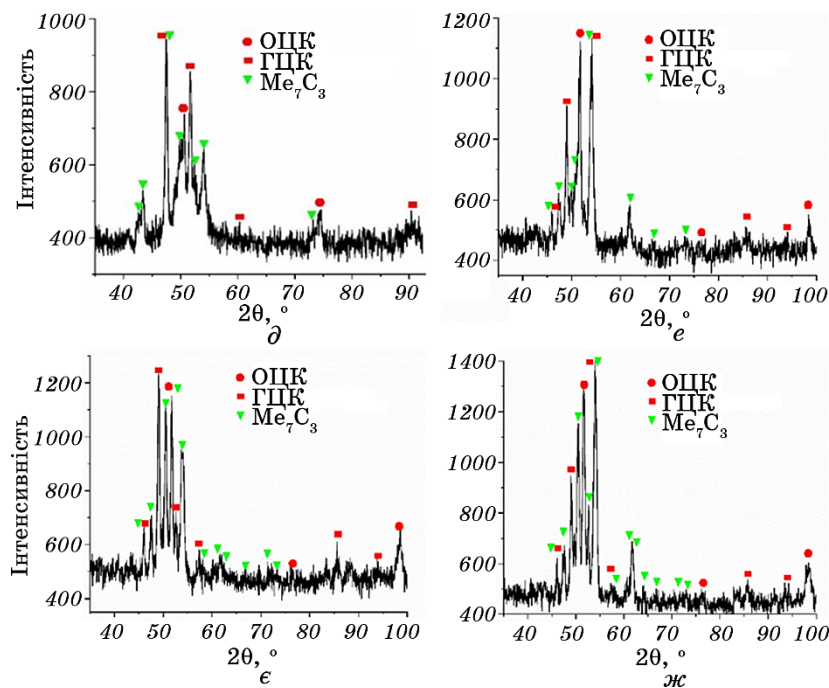


Рис. 2. Рентгенограми зразків ступу, одержаних гарячим штампуванням (*a–z*) і дуговим перетопленням (*б–ж*): без відпалу (*a, д*) та після відпалу за 1000°C (*б, e*), 1100°C (*в, e*) та 1200°C (*з, ж*).

Fig. 2. The x-ray patterns of alloy samples produced by hot forging (*a–z*) and arc remelting (*б–ж*): without annealing (*a, д*) and after annealing at 1000°C (*б, e*), 1100°C (*в, e*) and 1200°C (*з, ж*).



Продовження рис. 2.

Continuation of Fig. 2.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати кількісної фазової аналізи ВЕСів в залежності від температури відпалу.

TABLE 1. Results of quantitative phase analysis of high-entropy alloys depending on annealing temperature.

Фази	Вміст фаз (% об.) за температури відпалу, °C			
	Без відпалу	1000	1100	1200
Гаряче штампування				
ОЦК	12	10	8	7
ГЦК	50	50	43	48
MeC	33	40	49	45
Ni ₃ Ti	5	—	—	—
Дугове перетоплення				
ОЦК	5	10	10	18
ГЦК	60	60	53	64
Me ₇ C ₃	35	30	37	18

Результати розрахунку параметрів тонкої структури ГЦК-фази гарячештампованих зразків, виконаного з використанням програмного комплексу PowderCell 2.4, показали, що в результаті відпалу та з підвищенням температури останнього величина області когерентного розсіювання (ОКР) помітно збільшується, тоді як значення дисторсій $(\Delta d/d)_{hkl}$ зменшується (табл. 2).

Фазовий склад аналогічного стопу, одержаного дуговим перетопленням, помітно відрізняється від гарячештампованого матеріалу. Безпосередньо після перетоплення дифракційні лінії рентгенограми мають низьку інтенсивність відносно фону; також вони сильно розширені (рис. 2, *д*), що є наслідком сильного спотворення кристалічної ґратниці, викликаного високою швидкістю кристалізації стопу на мідній водоохолоджуваній подині (швидкість охолодження виливків становила близько 80–100°C/с).

На цій дифрактограмі нам вдалося надійно встановити наявність трьох фаз — ОЦК-фази, карбіду типу Me_7C_3 та ГЦК-інтерметалідної фази зі структурою типу Ti_2Ni .

Відпал усуває значні термічні напруження та приводить практично до ліквідації субблочної структури зерен (рис. 2, *е–ж*). В той же час, на відміну від гарячештампованих зразків, після відпалу в складі стопу істотно збільшується вміст ОЦК-фази, а з підвищенням температури відпалу до 1200°C помітно зменшується вміст карбідної фази за рахунок підвищення концентрації ОЦК- та ГЦК-фазових складових (табл. 1). Розрахувати характеристики тонкої структури основної фази (ГЦК) стопу, одержаного дуговим перетопленням, не представляється можливим, оскільки основний її дифракційний максимум перекривається дифракційним максимумом від Me_7C_3 .

Оцінка механічних характеристик стопів, проведена з використанням методи індентування, показала, що середні значення твердості за Мейєром HM вихідних стопів, одержаних за обома технологічними схемами, незначно відрізняються та знаходяться на рів-

ТАБЛИЦЯ 2. Залежність параметрів тонкої структури ГЦК-фази гарячештампованих зразків від температури відпалу.

TABLE 2. Dependence of the parameters of the f.c.c. structure of hot-forged samples on the annealing temperature.

Температура відпалу, °C	ОКР, нм	$e \approx (\Delta d/d)_{hkl}$
без відпалу	19	0,0022
1000	21	0,0013
1100	26	0,0011
1200	32	0,0006

ні 8,95–9,0 ГПа (рис. 3). Відпал і підвищення його температури приводять до закономірного зменшення твердості стопів. Звертає, однак, на себе увагу той факт, що, тоді як значення твердості *НМ* гарячештампованих зразків для кожного з режимів оброблення (вихідні та відпалені зразки) варіюються у діпазоні відхилів від середнього значення від $\pm 0,32$ до $\pm 0,56$ ГПа (рис. 3, *а*), для зразків, одержаних дуговим перетопленням, ширина діпазону варіювання значень мікротвердості для температур відпалу 1100°C та 1200°C істотно збільшується до $\pm 0,74$ –1,0 ГПа (рис. 3, *б*).

Зазначена закономірність пояснюється істотною відмінністю характеру мікроструктури стопів, одержаних за різними технологічними режимами (рис. 4). Так, мікроструктура зразків після гарячого штампування є однорідною та відносно дисперсною із середнім розміром зерен у 5–15 мкм. Звертає на себе увагу наявність помітної анізотропії матеріалу в гарячештампованих зразках, що проявляється у характерній для порошкових гарячештампованих матеріалів і відзначеній, зокрема, в роботах [26, 27] витягнутості зеренної структури стопу в напрямку, перпендикулярному до напрямку прикладання зусилля штампування (рис. 4, *а*). В процесі відпалу принципових змін у мікроструктурі гарячештампованих зразків (у порівнянні із вихідним станом) не відбувається (рис. 3), що узгоджується з даними рентгенофазової аналізи; однак після відпалу вже за 1000°C морфологія структури стопу змінюється і стає значною мірою рівновісною (рис. 4, *б*). З підвищенням температури відпалу до 1100°C дещо збільшується вміст і розмір включень білої фази (рис. 4, *в*). З даних рентгенофазової аналізи можна припустити, що відбувся перерозподіл фаз, і ці білі включення — карбід *MeC*. За 1200°C продовжує відбуватися перерозподіл фаз: як роз-

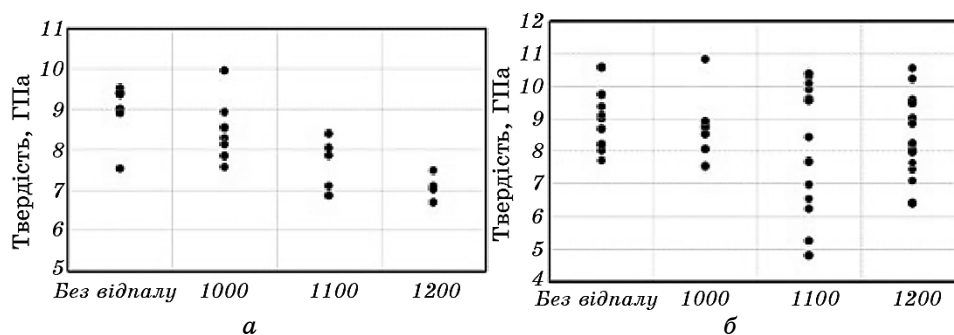


Рис. 3. Залежність твердості *НМ* за Мейером стопів, одержаних гарячим штампуванням (*а*) і дуговим перетопленням (*б*), від температури відпалу.

Fig. 3. Dependence of Meyer hardness *НМ* of alloys produced by hot forging (*a*) and arc remelting (*b*) on annealing temperature.

мір, так і кількість включень карбіду MeC дещо зменшуються (рис. 4, *з*), в той час як кількість фази із ГЦК-структурою (ясно-сірої фази) — збільшується.

На відміну від порошкових гарячештапованих стопів, мікроструктура топлених зразків відзначається наявністю помітної кількості зерен світлої фази з характерною дендритною морфологією, а також значно темніших ділянок, характерних для твердого розчину (рис. 4, *д*). Відпал за 1000°C приводить до зменшення вмісту дендритної складової структури та підвищення кількості зерен рівновісної конфігурації (рис. 4, *е*), а зі збільшенням температури відпалу до 1100 та 1200°C в структурі стопу з'являється значна кі-

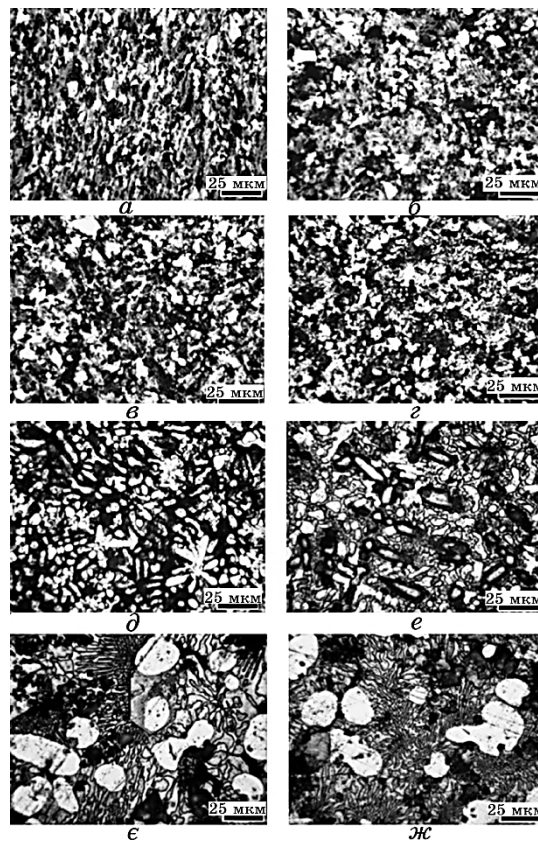


Рис. 4. Мікροструктура зразків стопів, одержаних гарячим штампуванням (*а–г*) та дуговим перетопленням (*д–ж*): без відпалу (*а, д*) та після відпалу за 1000°C (*б, е*), 1100°C (*в, є*) та 1200°C (*з, ж*).

Fig. 4. The microstructure of alloy samples obtained by hot forging (*a–g*) and arc remelting (*d–j*): without annealing (*a, d*) and after annealing at 1000°C (*b, e*), 1100°C (*v, e*) and 1200°C (*z, j*).

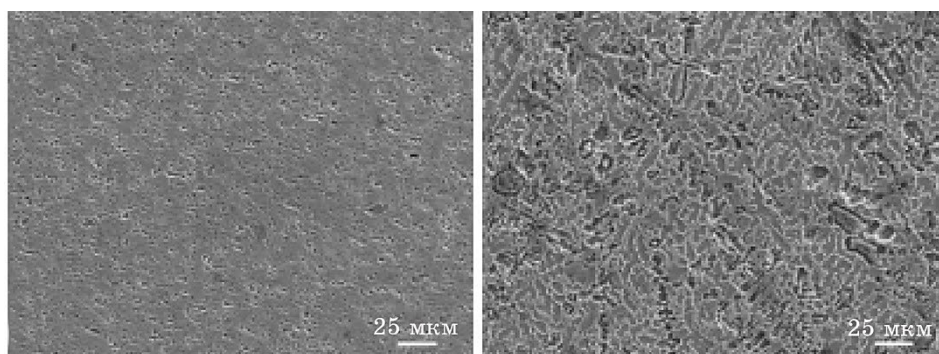


Рис. 5. СЕМ-зображення мікроструктури порошкових гарячештампованого (а) та одержаного дуговим перетопленням (б) стопів після відпалу за 1000°C.

Fig. 5. SEM image of the microstructure of hot-forged powder alloy (a) and alloy obtained by arc remelting (b) after annealing at 1000°C.

лькість достатньо крупних зерен у вигляді глобул розміром у 15–25 мкм (рис. 4, є, ж).

Істотна відмінність характеру мікроструктури гарячештампованих й одержаних дуговим перетопленням стопів наочно ілюструється також даними електронної мікроскопії (рис. 5), на яких наведено СЕМ-зображення структури зразків, одержаних за різними технологічними методами та відпалених за 1000°C. Наведені зображення уможливають зробити висновок, що структура гарячештампованих стопів помітно більш дисперсна й однорідна у порівнянні зі стопом, одержаним дуговим перетопленням.

Розрахункові значення границі плинності обох вихідних стопів (без термічного оброблення), одержаних за різними технологічними схемами, відповідають (згідно із Тейборовою залежністю (2)) значенням σ_s близько 3,0 ГПа. Відпал закономірно приводить до зменшення границі плинності стопів, причому, якщо для вихідних зразків (без відпалу) та зразків, відпалених за 1000°C, середні значення σ_s для стопів за обома технологіями виготовлення відрізняються вкрай незначно, то після відпалу за 1100 та 1200°C їхні значення для гарячештампованих зразків зменшуються більшою мірою у порівнянні зі стопами, одержаними дуговим перетопленням (рис. 6, а).

Величина макротвердості за Роквеллом для вихідних стопів обох технологій виготовлення складає близько 62 HRC та, аналогічно до границі плинності, зменшується із підвищенням температури відпалу. Однак, на відміну від σ_s , твердість відпалених гарячештампованих зразків дещо перевищує твердість перетоплених зразків для всіх температур відпалу (рис. 6, б). Необхідно також відзначити до-

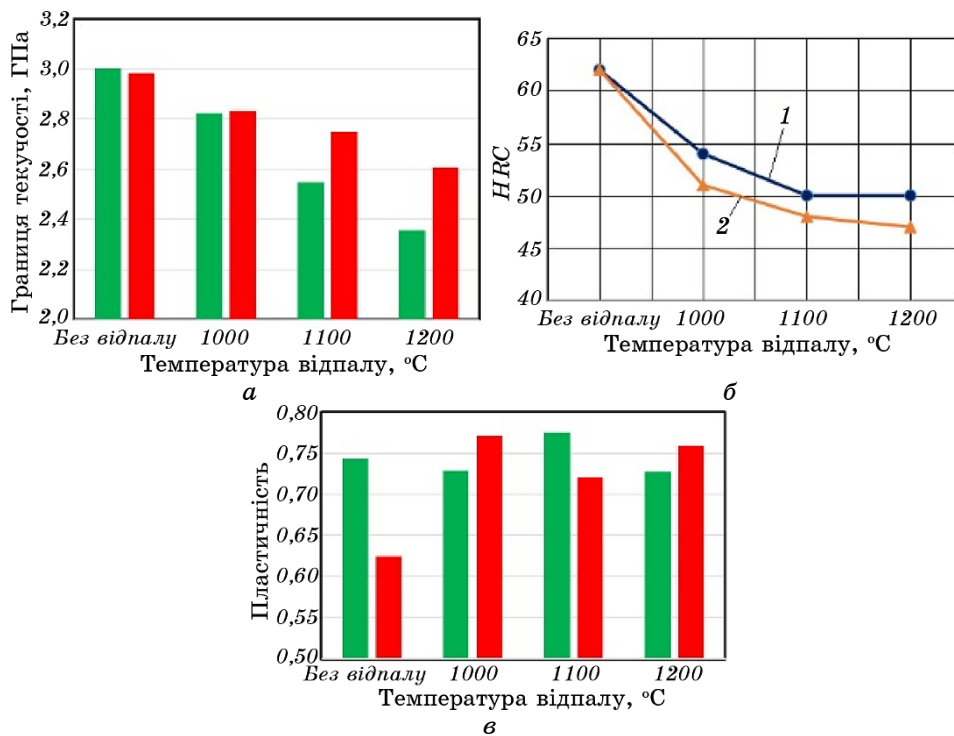


Рис. 6. Залежність границі плинності (а), твердості (б) та пластичності (в) ступів, одержаних гарячим штампуванням (1, ■) і дуговим перетопленням (2, ■), від температури відпалу.

Fig. 6. Dependence of yield strength (а), hardness (б) and plasticity (в) of alloys obtained by hot forging (1, ■) and arc remelting (2, ■) on annealing temperature.

статньо хорошу теплостійкість одержаного ступу: внаслідок наявності в структурі ступу карбідів Титану та Хрому, твердість останнього залишається на достатньо високому рівні у 47–50 HRC навіть після відпалу за 1200°C.

На відміну від характеристик твердості та границі плинності, пластичність ступів, одержаних за різними технологічними режимами, відзначається вкрай незначною залежністю від температури відпалу (рис. 6, в). Так, значення пластичності δ_A , розраховані за залежністю (3) з використанням даних кривих індування (рис. 7), для вихідних гарячештамованих і відпалених ступів та відпалених ступів, одержаних дуговим перетопленням, знаходяться в діапазоні 0,72–0,78. В той же час пластичність вихідного топленого ступу істотно нижча: $\delta_A = 0,625$, що ілюстративно відображається кривою 5 на рис. 7, б та узгоджується із даними рентгенограми пе-

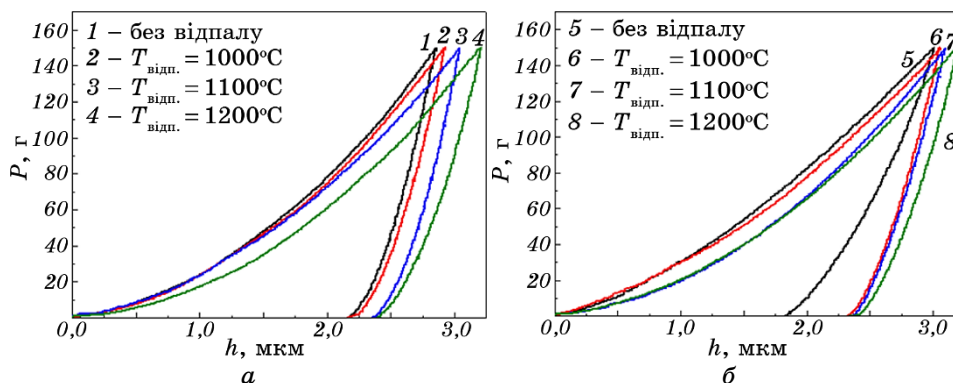


Рис. 7. Типові діаграми інденування для зразків, одержаних гарячим штампуванням порошкових заготовок (а) і дуговим перетопленням (б).

Fig. 7. The typical indentation diagrams for samples obtained by hot forging of powder preforms (a) and arc remelting (b).

ретопленого стопу, які вказують на сильне спотворення кристалічної ґратниці останнього (рис. 2, д).

4. ВИСНОВКИ

1. З використанням двох технологічних методів, — порошкової металургії, що включали операції пресування заготовок, гарячого штампування їх і наступного відпалювання, та дугового перетоплення з наступним відпалюванням, — з вихідної суміші з порошків феротитану, високовуглецевого ферохрому та ніклю одержано високоентропійний кермет на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni-C .

2. За результатами рентгеноструктурної аналізи встановлено, що фазовий склад стопу включає два неупорядковані тверді розчини з ГЦК- (переважно) й ОЦК-структурами та карбідні фази: кубічну MeC (для гарячештампованих зразків) і Me_7C_3 (для зразків, одержаних дуговим перетопленням).

3. Показано істотну відмінність характеру мікроструктури стопів, одержаних за різними технологічними схемами. Структура гарячештампованих стопів помітно більш дисперсна й однорідна у порівнянні зі стопом, одержаним дуговим перетопленням.

4. Оцінка механічних характеристик стопів, проведена з використанням методи інденування, показала, що середні значення твердості за Мейером вихідних стопів, одержаних за обома технологічними схемами, незначно відрізняються та знаходяться на рівні 8,95–9,0 ГПа, що відповідає значенням границі плинності σ_s (згідно із Тейборовою залежністю) близько 3,0 ГПа. Відпал і підвищен-

ня його температури призводить до закономірного зменшення значень твердості та σ_s стопів.

5. Величина твердості за Роквеллом для вихідних стопів обох технологій виготовлення складає близько 62 HRC та, аналогічно до границі плинності, зменшується із підвищенням температури відпалу. Твердість відпалених гарячештампованих зразків дещо перевищує твердість перетоплених зразків для всіх температур відпалу. Відзначено високу теплостійкість одержаного стопу: твердість останнього залишається на достатньо високому рівні (47–50 HRC) навіть після відпалу за 1200°C.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **31**: 633 (2006).
2. J. W. Yeh, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
3. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014).
4. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61**, No. 8: 1 (2014).
5. E. J. Pickering and N. G. Jones, *Int. Mater. Rev.*, **61**, No. 3: 183 (2016).
6. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. Bhattacharjee, *High-Entropy Alloys* (Elsevier: 2019).
7. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский, *Вестник ТГУ*, **18**, вып. 4: 1938 (2013).
8. S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. Liu, *J. Appl. Phys.*, **109**: 103505 (2011).
9. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, M. V. Karpets, and É. P. Pechkovskii, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **54**: 607 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9754-7>
10. S. Akramia, P. Edalatia, M. Fujia, and K. Edalati, *Mater. Sci. Eng. R*, **146**: 100644 (2021).
11. R.-Z. Zhan and M. J. Reece, *J. Mater. Chem. A*, **7**: 22148 (2019).
12. C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, *Nat. Rev. Mater.*, **5**: 295 (2020).
13. A. Sarkar, B. Breitung, and H. Hahn, *Scripta Mater.*, **187**: 43 (2020).
14. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, and J. Luo, *Sci. Rep.*, **6**: 37946 (2016).
15. H. Xiang, Y. Xing, F.-Z. Dai, H. Wang, L. Su, L. Miao, G. Zhang, Y. Wang, X. Qi, L. Yao, H. Wang, B. Zhao, J. Li, and Y. Zhou, *J. Adv. Ceramics*, **10**, No. 3: 385 (2021).
16. S. Zhang, Y. Sun, B. Ke, Y. Li, W. Ji, W. Wang, and Zh. Fu, *Metals*, **8**: 58 (2018).
17. G. Zhu, Y. Liu, and J. Ye, *Mater. Lett.*, **113**: 80 (2013).
18. Z. Fu and R. Koc, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**: 2803 (2017).
19. Z. Li, X. Liu, K. Guo, H. Wang, B. Cai, F. Chang, C. Hong, and P. Dai, *Mater. Sci. Eng. A*, **767**: 138427 (2019).
20. X. W. Qiu, *J. Alloys Compounds*, **555**: 246 (2013).
21. J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda, *Powder Metallurgy*, **62**, No. 2: 84 (2019).
22. M. Marych, G. Bagliuk, A. Mamonova, and A. Gripachevskii, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **57**, Nos. 9–10: 533 (2019).

23. М. И. Гасик, Н. П. Лякишев, *Теория и технология электрометаллургии ферросплавов* (Москва: СП Интернет-Инжиниринг: 1999).
24. G. A. Bagliuk, M. V. Marych, Yu. O. Shishkina, A. A. Mamonova, O. M. Gripachevsky, and S. F. Kyryliuk, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 3: 620 (2022).
25. Yu. V. Milman, *J. Physics D: Applied Physics*, **41**: 074013 (2008).
26. G. A. Bagliuk, Y. G. Bezimyanniy, and O. O. Stasiuk, *Mater. Sci.*, **57**: 35 (2021).
27. G. A. Bagliuk, Yu. G. Bezimyanniy, O. V. Talko, L. O. Teslenko, and Yu. A. Shishkina, *Machines. Technologies. Materials*, **10**, No. 11: 44 (2016).

REFERENCES

1. J. W. Yeh, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **31**: 633 (2006).
2. J. W. Yeh, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
3. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014).
4. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61**, No. 8: 1 (2014).
5. E. J. Pickering and N. G. Jones, *Int. Mater. Rev.*, **61**, No. 3: 183 (2016).
6. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. Bhattacharjee, *High-Entropy Alloys* (Elsevier: 2019).
7. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, and E. P. Pechkovskiy, *Vestnik TGU*, **18**, Iss. 4: 1938 (2013) (in Russian).
8. S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. Liu, *J. Appl. Phys.*, **109**: 103505 (2011).
9. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, M. V. Karpets, and É. P. Pechkovskii, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **54**: 607 (2016).
10. S. Akramia, P. Edalatia, M. Fujia, and K. Edalati, *Mater. Sci. Eng. R*, **146**: 100644 (2021).
11. R.-Z. Zhan and M. J. Reece, *J. Mater. Chem. A*, **7**: 22148 (2019).
12. C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, *Nat. Rev. Mater.*, **5**: 295 (2020).
13. A. Sarkar, B. Breitung, and H. Hahn, *Scripta Mater.*, **187**: 43 (2020).
14. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, and J. Luo, *Sci. Rep.*, **6**: 37946 (2016).
15. H. Xiang, Y. Xing, F.-Z. Dai, H. Wang, L. Su, L. Miao, G. Zhang, Y. Wang, X. Qi, L. Yao, H. Wang, B. Zhao, J. Li, and Y. Zhou, *J. Adv. Ceramics*, **10**, No. 3: 385 (2021).
16. S. Zhang, Y. Sun, B. Ke, Y. Li, W. Ji, W. Wang, and Zh. Fu, *Metals*, **8**: 58 (2018).
17. G. Zhu, Y. Liu, and J. Ye, *Mater. Lett.*, **113**: 80 (2013).
18. Z. Fu and R. Koc, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**: 2803 (2017).
19. Z. Li, X. Liu, K. Guo, H. Wang, B. Cai, F. Chang, C. Hong, and P. Dai, *Mater. Sci. Eng. A*, **767**: 138427 (2019).
20. X. W. Qiu, *J. Alloys Compounds*, **555**: 246 (2013).
21. J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda, *Powder Metallurgy*, **62**, No. 2: 84 (2019).
22. M. Marych, G. Bagliuk, A. Mamonova, and A. Gripachevskii, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **57**, Nos. 9–10: 533 (2019).
23. M. I. Gasik and N. P. Lyakishev, *Teoriya i Tekhnologiya Ehlektrometallurgii Ferrosplavov* [Theory and Technology of Electrometallurgy of Ferroalloys] (Moskva: SP Internet-Inzhiniring: 1999) (in Russian).

24. G. A. Bagliuk, M. V. Marych, Yu. O. Shishkina, A. A. Mamonova, O. M. Gripachevsky, and S. F. Kyryliuk, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 3: 620 (2022).
25. Yu. V. Milman, *J. Physics D: Applied Physics*, **41**: 074013 (2008).
26. G. A. Bagliuk, Y. G. Bezimyanniy, and O. O. Stasiuk, *Mater Sci.*, **57**: 35 (2021).
27. G. A. Bagliuk, Yu. G. Bezimyanniy, O. V. Talko, L. O. Teslenko, and Yu. A. Shishkina, *Machines. Technologies. Materials*, **10**, No. 11: 44 (2016).

PACS numbers: 07.35.+k, 46.55.+d, 61.43.Bn, 62.20.Qp, 81.70.Bt

Film Hardness Evaluation in Hard Film/Substrate Composites by Conical Indentation

A. Boudilmi^{*,**} and K. Loucif^{**}

^{*}*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology,
University Mohamed Boudiaf,
BP 166 Chebilia,
28000 M'Sila, Algeria*

^{**}*Non-Metallic Materials Laboratory,
Institute of Optics and Precision Mechanics, Ferhat Abbas Setif University,
Cite Mebouda,
19000 Setif, Algeria*

The hardness of the bulky or covered materials is typically obtained through indentation techniques. Due to the complexity of the influence of the micro- or nanohardness of the coating and the substrate on the measuring of the composite hardness, various mathematical and geometrical models based on the area law-of-mixtures' advance are founded. The present study offers mathematical and geometrical modelling of the coefficient of the area law-of-mixtures' for conical indentation. The project imprints are considered as disks and the coefficients α , β of the area law of mixtures become ratios of circle surfaces. The hardness of the composite and the substrate is expressed as a function of the imprint projected dimensions and the applied load. Finally, the film contribution is determined from the proposed modelling of the area law-of-mixtures' model.

Key words: hardness, non-destructive testing, hardness test, microindentation, modelling.

Твердість об'ємних матеріалів або їхніх покриттів зазвичай визначається за допомогою техніки індентування. Через складний вплив мікро- або нанотвердості покриття та підкладки на мірвання твердості композиту використовуються різні математичні та геометричні моделі, засновані на

Corresponding author: Aissa Boudilmi
E-mail: aissa.boudilmi@univ-msila.dz

Citation: A. Boudilmi and K. Loucif, Film Hardness Evaluation in Hard Film/Substrate Composites by Conical Indentation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 555–567 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.04.0555](https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0555)

удосконаленому правилі сумішей. У даній роботі запропоновано математичне та геометричне моделювання коефіцієнта правила сумішей для конічного індентування. Проекції відбитків вважаються дисками, а коефіцієнти α , β правила сумішей дорівнюють відношенню площ кіл. Твердість композиту та підкладинки виражається як функція розмірів проекцій відбитків і прикладеного навантаження. Внесок від плівки визначається моделюванням в рамках правила сумішей.

Ключові слова: твердість, неруйнівний контроль, випробування на твердість, мікроіндентування, моделювання.

(Received 3 January, 2023; in final version, 15 February, 2023)

1. INTRODUCTION

The indentation test is a great way to characterize a number of mechanical properties of materials at the micro/nanoscale. It has been identified as one of the key features of the estimation of mechanical properties, and it has been used successfully to determine the thin film hardness coated material.

In materials science, hardness is a measure of the resistance to localized plastic deformation induced by the mechanical indentation; there are three categories of mechanical hardness measurements: scratch, indentation, and rebound. The indentation hardness value was determined by dividing the value of the applied force of indentation with the contact imprint surface [1–19]. In general, the microhardness or nanohardness and elastic modulus of an elastic–plastic material can be evaluated from the force–displacement curve [1–3].

Owing to equipment limitations such as the tip of the penetrator shape, it is difficult to achieve significant experimental results in the depth value [4]. Thus, to get the real film hardness by the technique of micro- or nanoindentation, it is necessary to establishing geometrical and mathematical modelling.

Since the efficient data of the geometric form of indenter is the key of indentation, we have chosen to use an indenter of a conical geometric form to penetrate coated materials, where we used the area law-of-mixtures models to determine the coating hardness as function of the imprint depth, the composite hardness H_c and of the substrate hardness H_s .

We have considered the projected imprints of the substrate and the composite as disks of the radius r^* , r respectively, and the coefficient α of the area law-of-mixtures as ratio of circle surface.

Finally, geometrical and mathematical modellings have been used to establish the expression of the coating micro- or nanohardness of the coated material, wherever discussions and comparisons of figures and formulas were presented.

2. COMPOSITE HARDNESS OF MONOLAYER COATED MATERIAL

To avoid the complexity of the influence of the micro- or nanohardness of the coating and substrate on the measured composite hardness, numerous mathematical models based on the area law-of-mixtures advance [14–24] have been developed and established to separate the microhardness or nanohardness of film from the substrate [5, 6, 23, 24].

The area law-of-mixtures models presuppose the validity of a linear law of mixtures to express the measured composite hardness H_c , as a function of the film hardness H_f , and of the substrate hardness H_s .

In one form, all models express the composite hardness of monolayer-coated material according to the following area law-of-mixtures:

$$H_c = \alpha H_f + \beta H_s, \alpha + \beta = 1. \quad (1)$$

Jönsson and Hogmark models (Fig. 1) is one of the most model; it gives the composite microhardness H_c , in function of the substrate microhardness H_s , the coating microhardness H_f , the surface of the thin film S_f , the substrate surface S_s and the total the imprint surface S_c as follows [4–6, 7–19]:

$$H_c = \frac{S_f}{S_c} H_f + \frac{S_s}{S_c} H_s. \quad (2)$$

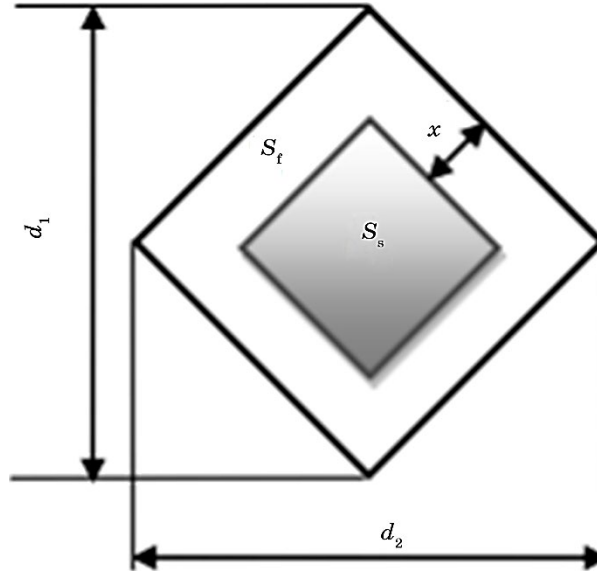


Fig. 1. Semi-load-supporting areas of monolayer composite in Jönsson and Hogmark model [7].

From Figure 1, the composite surface gets the following expression:

$$S_c = d^2 / 2, d = (d_1 + d_2) / 2. \quad (3)$$

Then, the substrate surface becomes as

$$S_s = (d / \sqrt{2} - 2X)^2. \quad (4)$$

Subsequently, the surface of the coating becomes

$$S_f = S_c - S_s = d^2 / 2 - (d / \sqrt{2} - 2X)^2. \quad (5)$$

3. MATHEMATICAL CONCEPTS OF THE RIGHT CIRCULAR CONE

The right circular cone is a three-dimensional geometric form; it has a flat round face on one side and a pointy end on the other side. It has a line that touches its apex point in a perpendicular of the centre of its round base. Moreover, its apex lies just over its base centre. Its conical surface is a ruled surface formed by fixing one end of a line segment at the cone vertex and sweeping the other around its circular base perimeter.

In a Cartesian co-ordinate system, the right cone of a round base of the height H and the radius R , oriented along the Z -axis, with a vertex pointing down and a base positioned at $Z = H$ (Fig. 2), can be described as by the following equation:

$$x^2 + y^2 - (R / H)^2 Z^2 = 0, \quad (6)$$

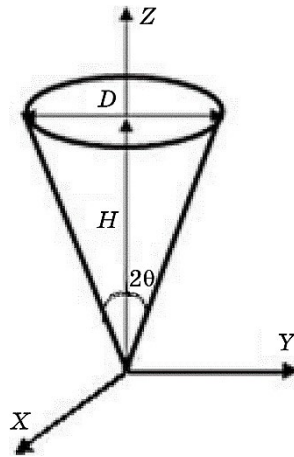


Fig. 2. Right cone in Cartesian co-ordinates.

where $x^2 + y^2 = r^2$; then, the characteristic equation of the right cone becomes

$$r^2 - (R/H)^2 Z^2 = 0. \quad (7)$$

4. HARDNESS OF CONICAL INDENTATION

4.1. Massive Material Hardness

The hardness values were defined as the ratio of the applied force to the resulting indentation area. According to the conical form of the indenter, the hardness can be given by the following expression [1–19]:

$$H_c = F / S. \quad (8)$$

The indentation of a right cone of a circular base of diameter D and height H into the tested surface makes an imprint of conical forms. Its projection is a disk area (Fig. 3) of a radius r and a surface S [20]:

$$S = \pi r^2. \quad (9)$$

The hardness H_{Con} as function of the applied force F and the surface

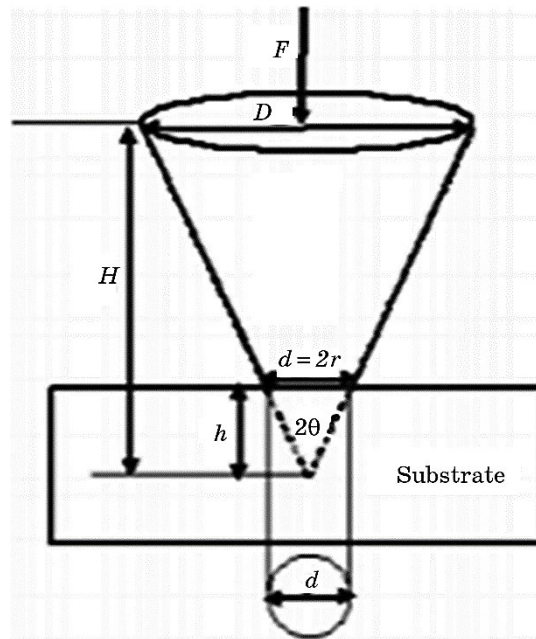


Fig. 3. Principle of penetration of the right cone.

of the resulting imprint gets the following equation:

$$H_{\text{Con}} = F / \pi r^2. \quad (10)$$

Since $\tan \theta = r/h = R/H \rightarrow r = R/H$, the hardness becomes, according of the load F , the cone dimension (H, R) , and the imprint depth h :

$$H_{\text{Con}} = \frac{H^2 F}{\pi(hR)^2}. \quad (11)$$

4.2. Composite Hardness Modelling

Whereas, there are always complexities of the measurement of the coating micro- or nanohardness of covered surfaces, and it is indispensable to generate a model for the coupled thin coating–substrate behaviour under penetration.

According to the area law-of-mixtures approach, the composite hardness of a monolayer coating (substrate + film) takes the following additive law [17, 29, 30]:

$$H_c = \alpha H_f + (1 - \alpha) H_s. \quad (12)$$

The coefficient α can be written as ratio of the projected surfaces of the resulting imprints as the following [21]:

$$\alpha = S_f / S_c. \quad (13)$$

The indentation of a sufficiently hard indenter of a right cone shape into a composite material of a coating thickness e results a cone imprint shape of a circular base of radius r and height h . Its projection presents the composite imprint (Fig. 4). Then, the projection of the composite imprint gets a disk form of a surface:

$$S_c = \pi r^2. \quad (14)$$

So, the composite hardness can be expressed by the following equation:

$$H_c = F / \pi r^2. \quad (15)$$

From Figures 4 and 5, the projected surface of the substrate imprint gets the following expression:

$$S_s = \pi(r^*)^2 = \pi(r - \Delta r)^2. \quad (16)$$

The projected surface of the film imprint takes the following formula:

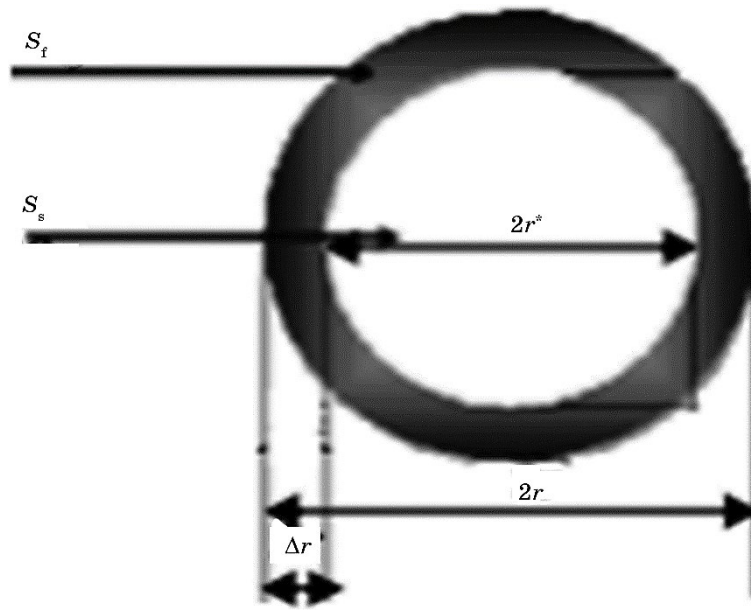


Fig. 4. Cross-section of load-supporting areas of film and substrate.

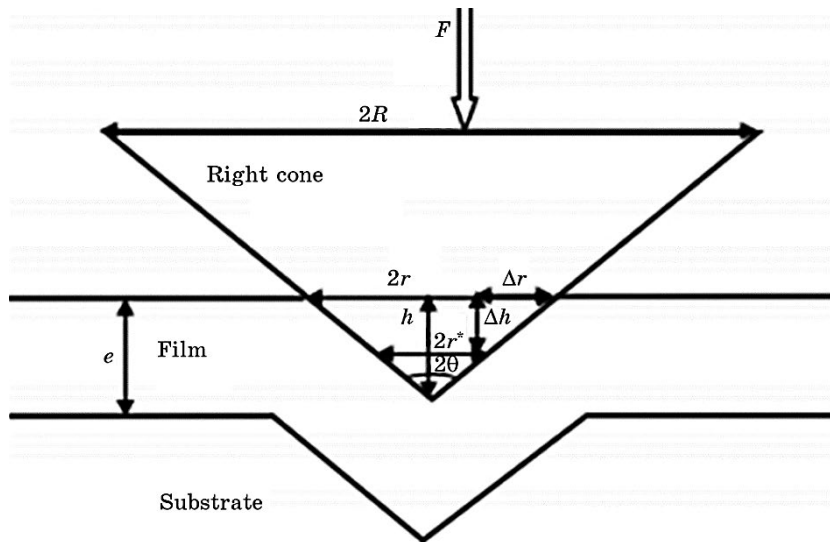


Fig. 5. Section scheme of the cone indentation on a coated solid.

$$S_f = S_c - S_s = \pi(r^2 - (r - \Delta r)^2). \quad (17)$$

So, substituting Eqs. (14) and (17) into Eq. (13), one can obtain the

coefficient α of the law of the surfaces' mixture:

$$\alpha = \frac{S_f}{S_c} = \frac{2\Delta r}{r} - \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \quad (18)$$

From Figure 5, we can write:

$$\frac{\Delta r}{\Delta h} = \frac{R}{H} = \frac{r}{h} \rightarrow \Delta r = \frac{R}{H} \Delta h = \frac{r}{h} \Delta h. \quad (19)$$

By replacing Eq. (18) into Eq. (19), the area coefficient α becomes

$$\alpha = \frac{2\Delta h}{h} - \left(\frac{\Delta h}{h}\right)^2, \quad (20)$$

where the film deformation is considered as $\Delta h = Ce$, and the area fraction α gets

$$\alpha = 2\frac{Ce}{h} - \left(\frac{Ce}{h}\right)^2. \quad (21)$$

The constant C can be expressed in relation to the apical semi-angle θ of the indenter. It is equivalent to $\cos^2\theta$ for a plastic film and to $(1 - \sin\theta)$ for cracked film [28].

In case of a coated material of a plastic film, the coefficient α gets the following formula:

$$\alpha = \frac{2e}{h} \cos^2 \theta - \left(\frac{e}{h} \cos^2 \theta\right)^2 = \cos^2 \theta \left(\frac{2e}{h} - \frac{e}{h} \cos^2 \theta\right). \quad (22)$$

But, if cracks develop in the film, the coefficient α is defined as follows:

$$\alpha = \frac{2e(1 - \sin \theta)}{h} - \left(\frac{e(1 - \sin \theta)}{h}\right)^2. \quad (23)$$

From Eq. (12), the film hardness H_f becomes the function of the composite hardness H_c , the substrate hardness H_s , and the coefficient α as follows:

$$H_f = \{H_c - (1 - \alpha)H_s\} / \alpha. \quad (24)$$

5. DISCUSSION AND COMPARISON TO KNOWN FIGURES AND FORMULAS

In accordance with the above geometrical and mathematical modelling of the coefficient α , the following cases can be noted.

1. In the first case, the indenter does not penetrate the film of the coat-

ed material; in this course, the area fraction α was discussed in the states of plastically deformed film, when cracks develop into the film. *Plastically deformed film.* In this situation, we consider two types of indenters' tip. The first is very sharp cone, where the apical semi-angle θ is small ($\cos^2\theta \approx 1$), and consequently, the area fraction α becomes as

$$\alpha = \frac{2e}{h} - \left(\frac{e}{h}\right)^2. \quad (25)$$

Then, the replacing of Eq. (25) into Eq. (24) gives the film hardness H_f as the function of the composite hardness H_c , the substrate hardness H_s , the film thickness e , and the depth h as the following:

$$H_f = \frac{H_c - \left(1 - \frac{2e}{h} + \left(\frac{e}{h}\right)^2\right) H_s}{\frac{2e}{h} - \left(\frac{e}{h}\right)^2}. \quad (26)$$

The second is cone of blunt tip; the apical semi-angle θ is approximately right ($\cos^2\theta \approx 0$), and the area fraction α becomes as

$$\alpha = 2e \cos^2 \theta / h. \quad (27)$$

Then, the film hardness H_f becomes the function of the composite hardness H_c , the substrate hardness H_s , the film thickness e , the apical semi-angle of the indenter θ , and the depth h :

$$H_f = \frac{H_c - \left(1 - \frac{2e \cos^2 \theta}{h}\right) H_s}{2e \cos^2 \theta / h}. \quad (28)$$

Cracks develop in the film. For a very sharp cone, the apical semi-angle θ of the indenter is approximately null ($\sin\theta \approx 0$), and

$$\alpha = \frac{2e}{h} - \left(\frac{e}{h}\right)^2. \quad (29)$$

Then, the film hardness H_f gets the following formula:

$$H_f = \frac{H_c - \left(1 - \frac{2e}{h} + \left(\frac{e}{h}\right)^2\right) H_s}{\frac{2e}{h} - \left(\frac{e}{h}\right)^2}. \quad (30)$$

But, for the case of a blunt cone $(1 - \sin\theta)^2 \approx 0$, the coefficient α becomes

$$\alpha = 2e(1 - \sin\theta) / h. \quad (31)$$

Then, the film hardness can be written as follows:

$$H_f = \frac{H_c - \left(1 - \frac{2e(1 - \sin\theta)}{h}\right) H_s}{2e(1 - \sin\theta) / h}. \quad (32)$$

2. In the second case, the film of the coated material penetrated by the indenter (Fig. 6), the film deformation is known; it gets $\Delta h = e$. In the course of this assumption, the area fraction becomes as the following:

$$\alpha = 2 \frac{e}{h} - \left(\frac{e}{h}\right)^2. \quad (33)$$

Then, the film hardness H_f becomes the function of the composite hardness H_c , the substrate hardness H_s , the film thickness e , and the depth h as the following:

$$H_f = \frac{H_c - \left(1 - \frac{2e}{h} + \left(\frac{e}{h}\right)^2\right) H_s}{\frac{2e}{h} - \left(\frac{e}{h}\right)^2}. \quad (34)$$

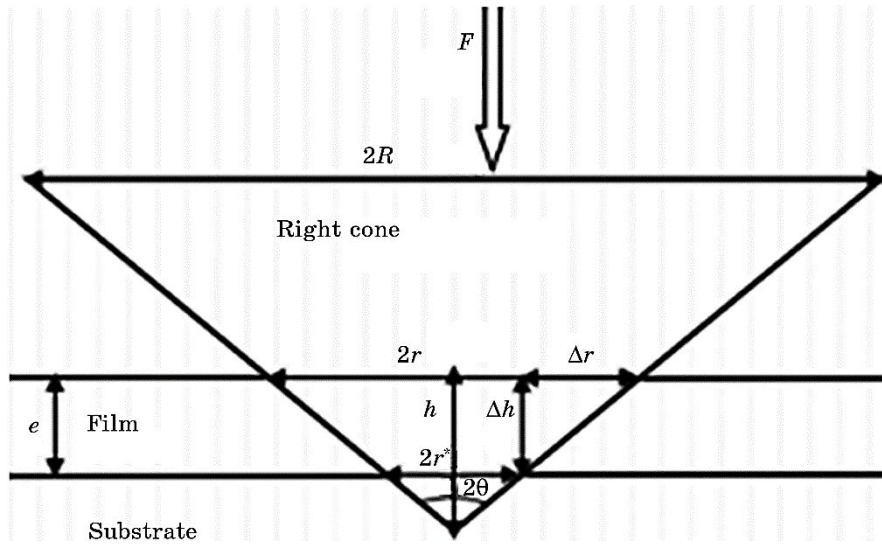


Fig. 6. The scheme of the right cone penetration.

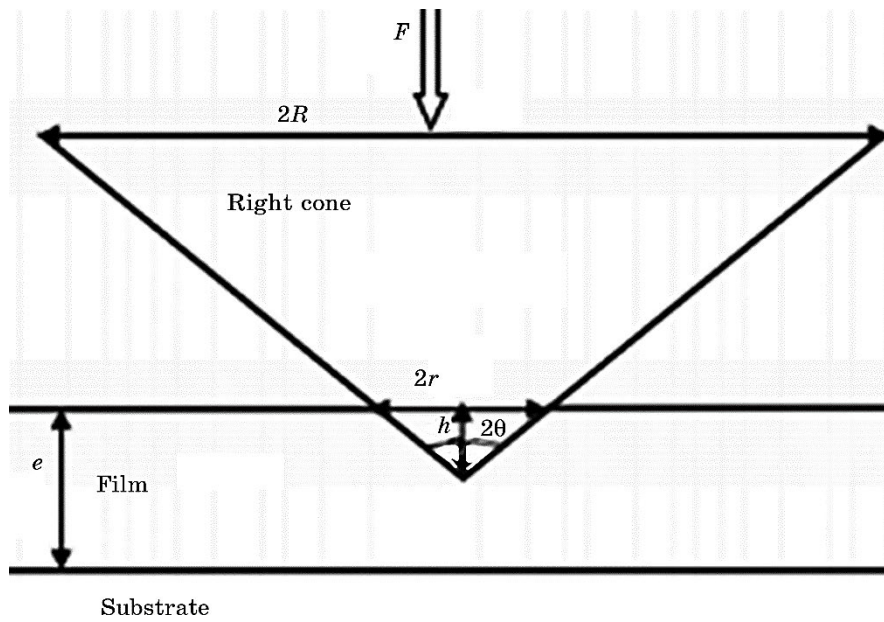


Fig. 7. The scheme of the film indentation.

3. In the third case, when there is not an effect of the substrate on the coated material and the cone penetrate only the thin film (Fig. 7), the film deformation Δh is equivalent to the depth h , then, the area fraction gets the following formula:

$$\alpha = \frac{2\Delta h}{h} - \left(\frac{\Delta h}{h}\right)^2 = 1. \quad (35)$$

Then, the area law-of-mixtures approach can be simplified as follow:

$$H_c = H_f. \quad (36)$$

6. CONCLUSION

This work presents geometrical and mathematical modelling aimed at separating the contribution of the substrate to the hardness of solid surface monolayer when the indenter is a cone; it is established the area law-of-mixtures expressions of monolayer covered materials.

The indentation of a solid monolayer coating by a non-deformable conical tip grants the simple expression of the area law-of-mixtures model and permits to find a relationship between the nano- or micro-hardness film H_f , the composite hardness H_c , the substrate hardness H_s , the film thickness e , and sizes of the resulting conical imprint r , h .

The monolayer indentation by a sharp conical penetrator ($R \ll H$) products a coefficient expression α for breaking film equal to that of the plastic film, which makes to conclude the decreasing of the area imprint and the phenomena occurring during and after the tests (cracking, deformation, *etc.*).

Similar to the Jönsson and Hogmark model, this study shows that the microhardness of the thin film of solid monolayer can be determined through the measurements of the composite hardness H_c , the substrate hardness H_s , the imprint sizes r , h , the film thickness e .

Finally, we think that the characterization of the bulky and coated material hardness by the indentation of a conical tip shape has the theoretical and experimental importance in field of the contact mechanic and the mechanical characterization of the solid materials, which will carry to extend the areas of the application of the indentation and scratch tests by an indenter of the con tip form.

The authors gratefully acknowledge the supports from the general directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT).

REFERENCES

1. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, Iss. 6: 1564 (1992).
2. Xiaodong Li and Bharat Bhushan, *Mater. Charact.*, **48**, Iss. 1: 36 (2002).
3. Y. Y. Lim and M. M. Chaudhri, *Phil. Mag.*, **84**, Iss. 27: 2877 (2004).
4. S. Chen, L. Liu, and T. Wang, *Surf. Coat. Tech.*, **191**, Iss. 1: 25 (2005).
5. B. Jönsson and S. Hogmark, *Thin Solid Films*, **114**, Iss. 3: 257 (1984).
6. E. S. Puchi-Cabrera, *Surf. Coat. Technol.*, **160**, Iss. 2–3: 177 (2002).
7. D. Lebouvier, P. Gilormini, and E. Felder, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **18**, Iss. 2: 199 (1985).
8. A. Thomas, *Surf. Eng.*, **3**, Iss. 2: 117 (1987).
9. P. J. Burnett and D. S. Rickerby, *Surf. Eng.*, **3**, Iss. 1: 69 (1987).
10. D. Lebouvier, P. Gilormini, and E. Felder, *Thin Solid Films*, **172**, Iss. 2: 227 (1989).
11. S. J. Bull and D. S. Rickerby, *Surf. Coat. Technol.*, **42**, Iss. 2: 149 (1990).
12. I. J. Ford, *Thin Solid Films*, **245**, Iss. 1–2: 122 (1994).
13. D. Chicot and J. Lesage, *Thin Solid Films*, **254**, Iss. 1–2: 123 (1995).
14. A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, and T. F. Page, *Surf. Coat. Technol.*, **99**, Iss. 1–2: 171 (1998).
15. J. V. Fernandes, L. F. Menezes, and A. C. Trindade, *Thin Solid Films*, **335**, Iss. 1–2: 153 (1998).
16. J. V. Fernandes, A. C. Trindade, L. F. Menezes, and A. Cavaleiro, *Coat. Technol.*, **131**, Iss. 1–3: 45 (2000).
17. D. Chicot, L. Gil, K. Silva, F. Roudet, E. S. Puchi-Cabrera, M. H. Staia, and D. G. Teer, *Thin Solid Films*, **518**, Iss. 19: 5565 (2010).
18. J. Qin, Y. Huang, K. C. Hwang, J. Song, and G. M. Pharr, *Acta Mater.*, **55**, Iss. 18: 6127 (2007).
19. A. Boudilmi and K. Loucif, *Strength of Materials*, **48**, Iss. 3: 419 (2016).

20. A. Boudilmi and K. Loucif, *Trans. Indian Inst. Met.*, **70**, Iss. 6: 1527 (2017).
21. A. Boudilmi and K. Loucif, *Strength of Materials*, **54**, Iss. 1: 154 (2022).
22. O. Vingsbo, S. Hogmark, B. Jonsson, and A. Ingemarsson, *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering* (Philadelphia: ASTM: 1986), p. 257.
23. W. Wen, A. A. Becker, and W. Sun, *J. Mater. Sci.*, **52**, Iss. 21: 12553 (2017).
24. M. Li, H. X. Zhang, Z. L. Zhao, and X. Q. Feng, *Acta Mech. Sinica*, **36**, Iss. 2: 422 (2020).
25. A. Needleman, V. Tvergaard, and E. Van der Giessen, *Acta Mech. Sinica*, **31**, Iss. 4: 473 (2015).
26. P. L. Larsson, *Lubricants*, **7**, Iss. 6: 50 (2019).
27. S. Sagadevan and P. Murugasen, *Proc. Mater. Sci.*, **6**: 1871 (2014).
28. S. Conti, H. Olbermann, and I. Tobasco, *Math. Models Methods Appl. Sci.*, **27**, Iss. 2: 291 (2017).
29. K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, and N. C. Sari, *Thin Solid Films*, **518**, Iss. 1: 213 (2009).
30. P. L. Larsson, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**, Iss. 4: 2566 (2021).

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ВД «Академперіодика» НАН України
Передплатний індекс/Subscription index: 74312 ISSN 1024-1809

**Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Редакція журналу МНТ повідомляє читачів про передплату (що починається з будь-якого місяця випуску). Журнал МНТ входить за індексом **74312** до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату

1) у відділеннях поштового зв'язку через централізоване агентство ДПРПВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2^а, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) або

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням від **170 грн.** за один випуск до **2040 грн.** за один том (12 випусків на рік):

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЕДРПОУ): 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%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Monthly Research Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' (transliteration: 'Metallofizika i Noveishie Tekhnologii') (CODEN: MNTEEU; ISSN: 1024-1809) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2^а 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-novejshe-tehnologii.html?__SID=U

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

The journal frequency is 12 issues per year. The annual subscription rate for 'Metallophysics and Advanced Technologies' is 156 USD (or 132 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other-currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11^а Bulvarno-Kudryavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

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

Prepayment is 100%.

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

E-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint')

Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4249042.

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.