

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

# METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 12; December 2024

## CONTENTS

<b>Editorial Announcements</b>	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
<b>Electronic Structure and Properties</b>	Dependence of Thermoelectric Characteristics on the Structural Parameters of Metals <i>S. V. LOSKUTOV, V. H. MISHCHENKO, V. L. HRESHTA, S. V. SEIDAMETOV, and A. O. KHARCHENKO</i>	1149
<b>Metallic Surfaces and Films</b>	Conditions for Gas-Discharge Synthesis of Thin Films of Tungsten Oxide from Pulsed Plasma Based on the Gas-Vapour Mixture 'Oxygen-Tungsten' <i>O. K. SHUAIBOV, R. V. HRYTSAK, O. Yo. MYNYA, R. M. HOLOMB, and Z. T. HOMOKI</i>	1163
	The Effect of Pre-Hydrogenation on Thermodiffusion Chromizing and Cavitation Resistance of Carbon Steels and Gray Cast Iron <i>M. S. STECHYSHYN, M. Ye. SKYBA, N. S. MASHOVETS', V. S. KURSKOY, and M. I. TSEPENYUK</i>	1173
<b>Phase Transformations</b>	Structure and Shape of Iron Dendrites in the Cu-Fe Alloy with the Addition of Carbon, Which Was Poured, Cooled and Solidified Under the Action of a Magnetostatic Field <i>O. V. NOGOVITSYN, V. O. SEREDENKO, Yu. M. ROMANENKO, O. V. SEREDENKO, and O. V. CHYSTYAKOV</i>	1185
<b>Physics of Strength and Plasticity</b>	Features of the Fabrication of High-Alloy Wear-Resistant Cast Irons for Operation in Conditions of Hydroabrasive Wear <i>I. V. LUKIANENKO, M. M. YAMSHINSKIJ, Ie. G. BYBA, A. I. USTYMENKO, I. V. KOVALENKO, D. S. LEONOV,</i>	

<b>Crystal-Lattice Defects</b>	<i>and M. Yu. BARABASH</i>	1205
	The Effect of Severe Deformation on the Structure and Mechanical Properties of Titanium Hydride <i>Ie. G. BYBA, A. V. MINITSKYI, D. S. LEONOV, S. V. MAIDANIUK, and M. Yu. BARABASH</i>	1225
	Regarding Improving the Quality of Forgings Made of Austenitic Stainless Steel <i>L. M. DEYNEKO, H. D. SUKHOMLYN, T. O. DERHACH, A. Yu. BORYSENKO, and A. Ye. BALYEV</i>	1237

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, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561. E-mail: [mfint@imp.kiev.ua](mailto:mfint@imp.kiev.ua)

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

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

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

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

---

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

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

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

---

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

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

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.46.12>

# МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ  
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 12; грудень, 2024

## ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників Інформація для авторів	V VII
Електронна структура та властивості	Залежність термоелектричних характеристик від параметрів структури металів <i>С. В. ЛОСКУТОВ, В. Г. МІЩЕНКО, В. Л. ГРЕШТА, С. В. СЕЙДАМЕТОВ, А. О. ХАРЧЕНКО</i>	1149
Металеві поверхні та плівки	Умови газорозрядної синтези тонких плівок оксиду Вольфраму з імпульсної плазми на основі газопарової суміші «кисень-вольфрам» <i>О. К. ШУАЙБОВ, Р. В. ГРИЦАК, О. Й. МИНЯ, Р. М. ГОЛОМБ, З. Т. ГОМОКІ</i> Вплив попереднього наводнювання на термодифузійне хромовання та кавітаційну стійкість вуглецевих криць і сірого чавуну <i>М. С. СТЕЧИШИН, М. Є. СКИБА, Н. С. МАШОВЕЦЬ, В. С. КУРСКОЙ, М. І. ЦЕПЕНЮК</i>	1163 1173
Фазові перетворення	Структура та форма дендритів заліза в стопі системи $Cu-Fe$ з додаванням Карбону, що заливався, охолоджувався та тверднув під дією постійного магнетного поля <i>О. В. НОГОВІЦИН, В. О. СЕРЕДЕНКО, Ю. М. РОМАНЕНКО, О. В. СЕРЕДЕНКО, О. В. ЧИСТЯКОВ</i>	1185
Фізика міцності та пластичності	Особливості виробництва високолегованих зносостійких чавунів для експлуатації в умовах гідроабразивного зношування <i>І. В. ЛУК'ЯНЕНКО, М. М. ЯМШИНСЬКИЙ, Є. Г. БИБА, А. І. УСТИМЕНКО, І. В. КОВАЛЕНКО, Д. С. ЛЕОНОВ, М. Ю. БАРАБАШ</i> Вплив інтенсивного деформування на структуру та механічні властивості гідриду Титану	1205

Дефекти кристалічної ґратниці	Є. Г. БИБА, А. В. МІНИЦЬКИЙ, Д. С. ЛЕОНОВ, С. В. МАЙДАНЮК, М. Ю. БАРАБАШ	1225
	Щодо підвищення якості поковок із неіржавійної аустенітної криці Л. М. ДЕЙНЕКО, Г. Д. СУХОМЛИН, Т. О. ДЕРГАЧ, А. Ю. БОРИСЕНКО, А. Є. БАЛЄВ	1237

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, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

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

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

Рішення Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 907 від 21.03.2024 р. про суб'єкт у сфері друкованих медіа (ідентифікатор медіа R30-03171)

Затверджено до друку вченою радою Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською або українською мовами

Підписано до друку 26.12.2024 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 9,02. Обл.-вид. арк. 8,30.

Тираж 66 пр. Зам. № 0000 від 26.12.2024 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.46.12>

## INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛІЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

[https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A\\_abrvjt.html](https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html);

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

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

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

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

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

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

**Submission of Electronic Text:** Authors should submit the electronic version of their paper by e-mail to the Editorial Office. The text file should be saved in the native formats of the MS Word with a name consisting the name of the first author, for example, Hotovchenko.docx. The electronic form of figures (in TIF, EPS, JPG, PNG formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Hotovchenko\_fig2a.jpg) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separated from the text file. It is desirable to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

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

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

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

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

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

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

### Copyright Transfer Agreement

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

Author(s): \_\_\_\_\_  
(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: \_\_\_\_\_  
Phone and e-mail: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
(Signature)

\_\_\_\_\_  
(Date)

**ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ**

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

**Тематика журналу:** *Електронні структура та властивості, Дефекти кристалічної ґратниці, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії 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 підтекстові збільшення під час зйомки бажано проставити масштаб (на контрастному фоні) на одній з ідентичних світлин. На графіках підписи до осей, **виконані мовою статті**, мають містити позначення (або найменування) величин, що відкладаються вздовж осей, і відділені комою їхні одиниці вимірювання.

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

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

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

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

### Угода про передачу авторського права

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

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



PACS numbers: 61.72.Hh, 62.20.Qr, 62.40.+i, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 81.40.Np

## **Залежність термоелектричних характеристик від параметрів структури металів**

С. В. Лоскутов, В. Г. Міщенко, В. Л. Грешта, С. В. Сейдаметов,  
А. О. Харченко

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

Наведено результати дослідження взаємозв'язку між йонною й електронною підсистемами металів. Використано метод міряння термо-ЕРС на зразках, виготовлених зі стопів титану та криць. Показано, що в результаті різних способів фінішних оброблень змінюються термоелектричні характеристики металів. Виявлені закономірності можуть бути використані для оптимізації процесів оброблення деталей, вибору матеріалу деталі для ефективної роботи в заданих умовах навантаження. Результати досліджень уможливають припустити, що основний вплив на величину термо-ЕРС створює напружений стан структури металевого зразка.

**Ключові слова:** рентгенівська аналіза, термо-ЕРС, залишкові напруження, втома.

The results of studies of the relationship between the ionic and electronic subsystems of metals are presented. The technique of thermo-EMF measurement on samples made of titanium alloy and steels is used. As shown, as a result of various methods of finishing treatments, the thermoelectric characteristics of metals change. The detected patterns can be used to optimize the processes of parts' treatment and to select the part material for efficient operation under given load conditions. The results of the study suggest that the

---

Corresponding author: Stepan Vasyl'ovych Loskutov  
E-mail: [svl@zr.edu.ua](mailto:svl@zr.edu.ua)

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

Citation: S. V. Loskutov, V. H. Mishchenko, V. L. Hreshta, S. V. Seidametov, and A. O. Kharchenko, Dependence of Thermoelectric Characteristics on the Structural Parameters of Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1149–1161 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1149](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1149)

main influence on the thermo-EMF is determined by the value of the stress-strain state of the structure of the metal sample.

**Key words:** x-ray analysis, thermo-EMF, residual stresses, fatigue.

*(Отримано 23 лютого 2024 р.; остаточн. варіант — 6 травня 2024 р.)*

## 1. ВСТУП

Фізичні властивості металів визначаються їхнім електронним енергетичним спектром. Зміни електронної структури металів через наявність домішок або дефектів кристалічної структури до теперішнього часу слабо вивчено [1–4]. Одним із параметрів електронної структури є термоелектрорушійна сила (термо-ЕРС). Тому дослідження взаємозв'язку термо-ЕРС з параметрами напружено-деформованого стану поверхневого шару металів є актуальними.

Зеебеків ефект у металах має дві складові: одна з них пов'язана з дифузією електронів, а інша зумовлена їхнім фононним захопленням. Дифузія електронів викликається тим, що під час нагрівання металевого провідника з одного кінця на ньому утворюється надлишок електронів з високою кінетичною енергією, а на іншому — нестача. Електрони з високою енергією дифундують у бік холодного кінця до тих пір, поки подальша дифузія не перешкоджатиме відштовхуванню з боку надлишкового негативного заряду накопичених тут електронів. Цим накопиченням заряду і визначається компонента термо-ЕРС, яка пов'язана з дифузією електронів.

Компонента, яка пов'язана з фононною складовою, виникає завдяки нагріванню одного кінця провідника та зумовлює підвищення енергії теплових коливань атомів. Коливання поширюються в бік холоднішого кінця, і в цьому русі атоми передають електронам частину своєї підвищеної енергії в напрямку поширення фононів — коливань кристалічної ґратниці. Відповідним накопиченням заряду визначається друга компонента термо-ЕРС.

Обидва процеси (дифузія електронів і фононне захоплення їх) зазвичай приводять до накопичення електронів на холодному кінці провідника. В цьому випадку питома термо-ЕРС за визначенням вважається негативною. Але в деяких випадках через складний розподіл електронів з різною енергією в даному металі та через складні закономірності розсіяння електронів у зіткненнях з іншими електронами й атомами електрони накопичуються на нагрітому кінці, і питома термо-ЕРС виявляється позитивною.

Добротність термоелектричного матеріалу визначається виразом [5]

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda}, \quad (1)$$

де  $S$  — коефіцієнт термо-ЕРС,  $\sigma$  — електропровідність,  $\lambda$  — коефіцієнт теплопровідності. Добротність  $Z$  є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу.  $Z$  безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення енергії — вищі значення  $Z$  приводять до більш ефективного перетворення енергії.

Зручною для практичного використання є безрозмірна добротність  $ZT$ , де  $T$  — середня температура ( $T = (T_1 + T_2)/2$ ). Для спрощеної теоретичного моделю  $ZT$  можна записати у вигляді [5]

$$ZT = \frac{\left( \left( s + \frac{5}{2} \right) - \xi \right)^2}{\left( s + \frac{5}{2} \right) + (\beta \exp(\xi))^{-1}}, \quad (2)$$

де  $\beta$  визначається згідно з виразом

$$\beta = 5,74 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{\mu}{\lambda_L}, \quad (3)$$

де  $\xi$  — енергія Фермі в одиницях  $k_B T$  ( $E_F/(k_B T)$ );  $s$  — параметер розсіяння;  $m^*$  — ефективна маса електрона;  $m_0$  — маса вільного електрона;  $\mu$  — рухливість носіїв заряду;  $\lambda_L$  — ґратницева складова теплопровідності;  $k_B$  — Больцманнова стала.

Таким чином, визначивши показник добротності металу, можна стверджувати: підвищеному показнику добротності відповідає структура металу зі збільшеним коефіцієнтом термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ ) та низькою теплопровідністю.

Для зменшення теплопровідності поширеним підходом є введення додаткових розупорядкувань кристалічної структури. З іншого боку, таке розупорядкування приводить до ускладнень у перенесенні заряду, що приводить до зменшення електропровідності. Щоб мінімізувати розсіяння носіїв, формують тверді розчини шляхом заміщення атомів на ізоелектронні елементи. Через різні розміри та маси атоми заміщення ефективно розсіюють короткохвильові фонони, тим самим понижуючи теплопровідність твердих тіл.

Структурні складові термо-ЕРС досліджувалися в низці робіт. Автори роботи [6] використовували гаряче прокатування як метод поліпшення термоелектричних і механічних властивостей стопу  $\text{Cu-Ni-Zn}$ . Збільшення Зеєбекового коефіцієнта пояснювали розсіянням носіїв низької енергії на межах зерен. В роботі [7] показано, що нерівномірний розподіл атомів контактної пари телурид Бісмуту-нікель змінює величину термо-ЕРС від 155 до 235 мкВ/К, а безрозмірну термоелектричну ефективність — від 0,55 до 1,7. Автори роботи [8] пропонують міряння термоелектричного струму як но-

вий метод визначення зносу під час формування листового металу. Пояснення методу обґрунтовано залежністю Зеебекового коефіцієнта від структури металів.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження виконувалися на стопах ВТЗ-1, ВТ8, ЕК79-ID, ЕП479, ЕП688 і криці СП-28.

Оброблення поверхні зразків проводили шляхом поверхневої пластичної деформації дрібними крицевими кульками, які рухалися в ультразвуковому полі. Зразок поміщали до робочого об'єму циліндричної камери та зміцнювали в стаціонарному режимі упродовж обраного часу: 5, 10 і 15 хвилин.

Нітридні покриття наносили методом конденсації з плазми в умовах йонного бомбардування поверхні на устаткуванні типу «Булат». У результаті створювалися покриття з орієнтованими в площині (111) кристалами TiN. Змінювався період осадження йонів. Для першої групи товщина покриття складала 2–3 мкм, для другої — 5–6 мкм, для третьої — 7–8 мкм.

Для перевірки на багатоциклову втому зразків використовували п'єзоелектричний вібростенд. Визначали частоту, динамічне навантаження й кількість циклів до руйнування зразків. Для структурної аналізи використовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М. Мірювання проводили за допомогою кобальтової трубки (лінія  $K_{\beta}$ ) з пришвидшувальною напругою у 30 кВ за струму у 30 мА.

Внутрішні пружні макроскопічні напруження є важливою характеристикою металевого деталю. Утворення залишкових напружень зумовлено пластичною деформацією приповерхневого шару. Для визначення залишкових макроскопічних напружень використовували рентгенівський метод « $2\theta - \sin^2\psi$ ». Для розрахунку величини макроскопічних напружень за рентгенівськими даними використовували наступну формулу:

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial(2\theta)}{\partial\psi}, \quad (4)$$

де  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — Пуассонів коефіцієнт,  $\theta$  — кут Вульфа-Брегґа,  $\psi$  — кут між нормаллю до поверхні зразка та напрямком падного рентгенівського променя.

Для обчислення значення похідної, яку включено у розрахункову формулу, було побудовано залежність положення подвійного Брегґового кута  $2\theta$ , визначеного експериментальним шляхом, від  $\sin^2\psi$ . Похідну побудовано на основі лінійної регресії експериментальної залежності. Знак похідної визначає характер напружень: якщо пряма в цих координатах утворює гострий кут з віссю абсцис,

тоді напруження є напруженнями розтягування; якщо кут тупий, тоді права частина формули — зі знаком плюс, а напруження є напруженнями стискання.

Мікротвердість зразків міряли за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3М. У якості індентора для міряння мікротвердості використовувалась алмазна пірамідка з квадратною основою й кутом при підставі у  $136^\circ$ . Величина навантаження на індентор становила 1 Н. Температура під час проведення випробувань становила 300 К. Кожну точку залежностей було одержано за результатами усереднення й статистичного оброблення щонайменше 30 мірянь мікротвердості в одній серії.

На рисунку 1 представлено схему мірянь термо-ЕРС. Віддаль між точками контакту електрод складала 8 мм. Діаметер контактної площі — 1 мм. Можна стверджувати, що застосована методика уможлиблює досліджувати структурні характеристики приповерхневого шару металевих зразків. Устаткування для міряння термо-ЕРС складається з двох мідних електрод 1. Температура гарячої електроди становила  $140^\circ\text{C}$ , а температура холодної —  $40^\circ\text{C}$ . Електроди на короткий час (2 секунди) притискали до робочої поверхні зразка й міряли різницю потенціалів між ними. На кожному зразку виконували від 5 до 10 мірянь і розраховували середнє значення ЕРС. Похибка мірянь становила 3% на вихідних зразках і 5% на зміцнених за довірчої ймовірності у 0,9.

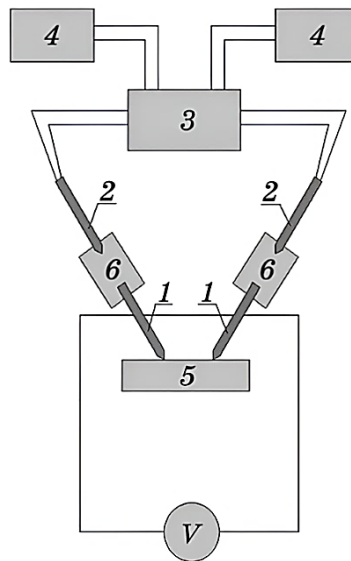


Рис. 1. Схема мірянь термо-ЕРС.

Fig. 1. Scheme of the thermo-EMF measurements.

Джерела живлення 4 використовуються для обігріву печей 6. Блок автоматики 3 вмикає та вимикає печі за сигналами електроконтактних термометрів 2. Термо-ЕРС вимірюється вольтметром  $V$  на електродах 1, що торкаються зразка 5.

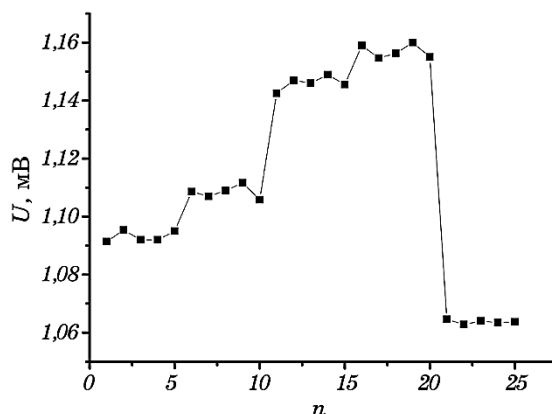
Всі зразки пройшли випробування на втому, і для кожної серії зразків було визначено втомну міцність.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Результати міряння термо-ЕРС на зразках зі стопу титану VT3-1 після поверхневих зміцнювальних оброблень крицевими кульками в ультразвуковому полі представлено на рис. 2.

В роботі застосовували ультразвукове зміцнювальне оброблення (УЗО), завдяки якому відбувалася пластична деформація поверхнього шару зразків. В результаті виникали значні залишкові напруження стискання, які з віддаленням від поверхні перетворювалися в напруження розтягування.

На цьому етапі роботи можна оцінити величину макронапружень шляхом міряння термоелектрорушійної сили. Перш за все, необхідно було встановити, чи є кореляція між двома методами: рентгенівським і термо-ЕРС. У зв'язку з цим на одних і тих самих зразках міряли величину залишкових макронапружень рентгенівським методом і значення термо-ЕРС. Показано, що чим більший модуль

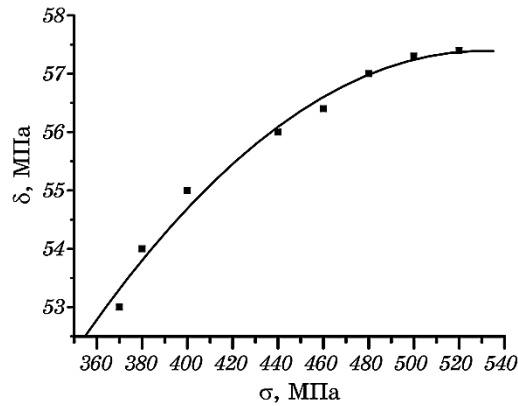


**Рис. 2.** Усереднені значення термо-ЕРС зразків зі стопу титану VT3-1:  $n = 1-5$  — початковий стан;  $n = 6-10$  — УЗО 5 хвилин;  $n = 11-15$  — УЗО 10 хвилин;  $n = 16-20$  — УЗО 15 хвилин;  $n = 21-25$  — відпал.

**Fig. 2.** Average values of thermo-EMF of VT3-1 titanium-alloy samples:  $n = 1-5$ —initial state;  $n = 6-10$ —UST, 5 minutes;  $n = 11-15$ —UST, 10 minutes;  $n = 16-20$ —UST, 15 minutes;  $n = 16-20$ —annealing.

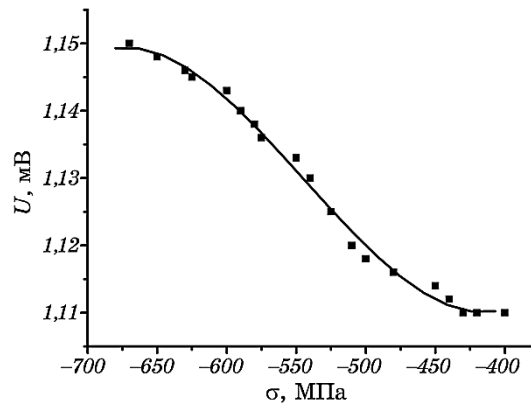
стискувальних напружень, тим вищий показник термо-ЕРС, з виходом на плато за максимальних напружень.

Відповідно до експериментальних результатів (рис. 2), спостерігали збільшення величини термо-ЕРС від  $n = 6$  до  $n = 20$ . Характерними є значення термо-ЕРС для початкового стану зразків і після відпалу, а в результаті відпалу спостерігали більш рівномірний розподіл значення термо-ЕРС по поверхні зразків.



**Рис. 3.** Залежність межі витривалості від модуля залишкових стискувальних макронапружень зразків зі ступу титану ВТЗ-1.

**Fig. 3.** Dependence of the endurance limit on the modulus of residual compressive macrostresses of BT3-1 titanium-alloy samples.



**Рис. 4.** Залежність термо-ЕРС від залишкових стискувальних макронапружень зразків зі ступу титану ВТЗ-1.

**Fig. 4.** Dependence of thermo-EMF on residual compressive macrostresses of BT3-1 titanium alloy samples.

На рисунках 3 й 4 представлено експериментальні результати. Зростання залишкових стискувальних напружень приводить до збільшення втомної міцності (рис. 3), і, відповідно, спостерігається збільшення термо-ЕРС цих зразків (рис. 4). Якісно пояснити одержаний результат залежності термо-ЕРС від макронапружень можна збільшенням роботи по перенесенню електронів між холодною та гарячою електродами через приповерхневий шар металу з різною дефектною структурою.

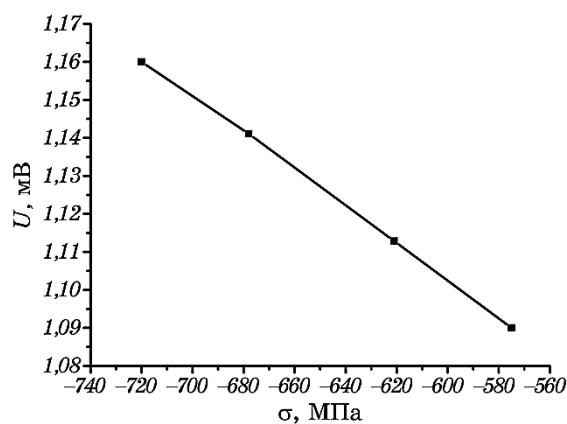
Результати рентгенодифрактометричних досліджень зразків і деталей зі стопів титану показали, що збільшенню часу УЗО відповідає збільшення величини залишкових стискувальних напружень у поверхневому шарі. Рентгенівську методику також використовували для дослідження параметрів тонкої структури (розмірів блоків мозаїки та мікродеформацій).

Монотонний характер зміни термо-ЕРС зі збільшенням часу УЗО уможлиблює припустити, що основний вплив на величину термо-ЕРС створює напружений стан структури металевого зразка. Тоді для титанового стопу ВТ3-1 можна ввести структурний коефіцієнт термо-ЕРС (рис. 5) у вигляді

$$K_{t-e} = -4,8 \cdot 10^{-4} \text{ мВ/МПа.}$$

Аналогічний результат впливу змін у структурі на розподіл термо-ЕРС по поверхні зразків було одержано для стопу ВТ8 і стопів ЕК79-ІД, ЕП479 і ЕП688.

На зразках із криці СП-28 досліджували вплив режимів терміч-



**Рис. 5.** Залежність термо-ЕРС від макронапружень у поверхневому шарі зразків зі стопу титану ВТ3-1.

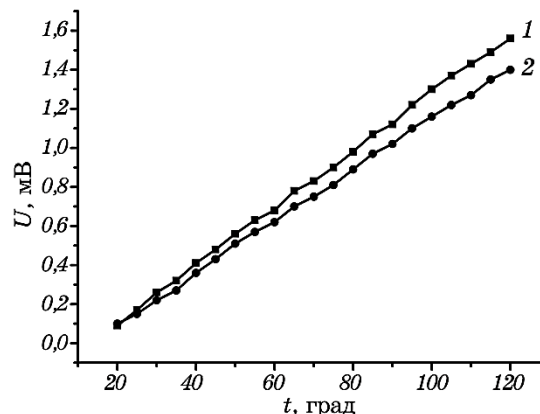
**Fig. 5.** Dependence of thermo-EMF on macrostresses in the surface layer of ВТ3-1 titanium-alloy samples.



ного оброблення на опір надшвидкісній контактній деформації та руйнуванню. Початкова швидкість руху індентора відносно зразка складала 700–800 м/с. Міряння термо-ЕРС на цих зразках показали, що зменшенню коефіцієнта термо-ЕРС від 0,0147 мВ/град до 0,0133 мВ/град (рис. 6, криві 1 і 2) відповідає збільшення ступеня контактної деформації. Залежності термо-ЕРС від режимів термічного оброблення уможливають використовувати їх як критерій оцінки опору надшвидкісній деформації та руйнуванню.

Як було досліджено на зразках зі стопів титану, більшим значенням термо-ЕРС відповідає більша енергія залишкової пружної деформації. Тому в умовах надшвидкісної деформації металів основною метою зміцнення є створення структури з залишковою деформацією стиснення, яка зменшує й вбирає кінетичну енергію індентора. Для зменшення ступеня надшвидкісної деформації необхідно за дуже малий час зменшити кінетичну енергію індентора. Такий процес є можливим, якщо проходить в умовах пружного навантаження або розвантаження. Найбільш привабливим для цього є створення у поверхневому шарі деталей стискувальних напружень першого роду.

Було виконано дослідження впливу електроімпульсного оброблення (ЕІО) на зміну напружено-деформованого стану титанових стопів, що визначається величиною й знаком залишкових макропружень. Для зразків з поверхневим зміцненням ЕІО приводило до пониження залишкових макропружень на 300–500 МПа. Можна



**Рис. 6.** Залежність термо-ЕРС криці СП-28 від температури гарячої електроди: 1 — деформування на глибину до 5–10% від довжини індентора; 2 — руйнування на глибину довжини індентора.

**Fig. 6.** Dependence of thermo-EMF of steel СП-28 on the temperature of the hot electrode: 1—deformation to a depth of up to 5–10% of the length of the indenter; 2—destruction to the depth of the length of the indenter.

вважати такий вплив як аналог перебігу надшвидкісної деформації.

Збільшення запасу пружної енергії, викликане залишковими стискувальними напруженнями (макронапруженнями першого роду), може бути використано в умовах контактного деформування для швидкого пониження кінетичної енергії індентора.

Структурні напруження у поверхневих шарах крицевих деталей виникають в результаті того, що перетворення аустеніту в мартенсит, яке пов'язане зі збільшенням об'єму, в різних місцях деталю відбувається не одночасно. Температура мартенситного перетворення спочатку досягається у поверхневих шарах, в яких з'являються тимчасові стискувальні напруження, а у внутрішніх шарах — напруження розтягування. Потім у внутрішніх шарах відбувається перебіг мартенситного перетворення та змінюється знак напружень на поверхні й у об'ємі.

Іноді під час гартування складаються термічні й структурні напруження. Керуючи процесом механіко-термічного оброблення деталей, можна одержати потрібні характеристики приповерхневого шару деталей.

Проведено дослідження впливу імпульсів електричного струму амплітудою близько  $170 \text{ MA/m}^2$  та тривалістю у  $150 \text{ мкс}$  на релаксацію залишкових напружень зразків зі стопу титану ВТЗ-1 з нітридними покриттями. На підставі рентгеноструктурних досліджень виявлено, що формування нітридного покриття приводить до збільшення макроскопічних залишкових напружень (табл. 1).

Електроімпульсне оброблення цих зразків сприяло зменшенню величини макронапружень. Подібне оброблення постійним струмом (нагрівання) не викликає помітного пониження залишкових напружень. Можна оцінити густину відповідної енергії пружної деформації в цьому процесі для зразків титанових стопів:

$$\omega = \frac{E\varepsilon^2}{2}, \quad (5)$$

де  $E$  — модуль Юнга,  $\varepsilon$  — відносна деформація кристалічної ґратниці. Якщо  $E = 11,2 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ ,  $\sigma_r = 600 \cdot 10^6 \text{ Па}$ , де

$$\sigma_r = E\varepsilon, \quad \omega_E = \frac{\sigma_r^2}{2E}. \quad (6)$$

В результаті електроімпульсного впливу в поверхневому шарі виділяється теплова енергія

$$Q = I^2 R t. \quad (7)$$

Густина теплової енергії

**ТАБЛИЦЯ 1.** Залишкові макронапруження та мікротвердість зразків зі стопу титану VT3-1 із плівкою TiN.**TABLE 1.** Residual macrostresses and microhardness of samples from titanium alloy VT3-1 with TiN film.

№ зразків	Залишкові макронапруження, МПа	Мікротвердість, МПа	Примітки
1,1–1,10	–440...–720	6425	Товщина плівки — 2–3 мкм
2,1–2,10	–920...–1540	7704	товщина плівки — 5–6 мкм
3,1–3,10	–3100...–3160	13107	товщина плівки — 7–8 мкм
—	–800...–1090	3846	після витравлювання плівки TiN
—	–100...–140	3600	вихідні зразки

$$\omega_q = \frac{I^2 \rho t}{S^2}. \quad (8)$$

Оцінимо електричний опір аналізованого елемента зразка:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (9)$$

Для титану  $\rho = 55 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $l = 5 \cdot 10^{-3}$  м,  $S = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>,  $I = 10^5$  А,  $t = 150 \cdot 10^{-6}$  с. Оцінки показують, що теплова енергія, яка виділяється, є еквівалентною енергії деформації, що відповідає залишковим макронапруженням, які формуються в результаті ЕЮ. Таким чином, механізм ЕЮ проявляється в локалізованому виділенні теплової енергії електричного струму.

Електроімпульсне оброблення (імпульсний нагрів і швидке охолодження) зміщує температуру настання структурних змін в область більш високих температур. Суть ефекту ЕЮ полягає в тому, що енергія, яка тоді виділяється, концентрується в найбільш спотворених областях кристалічної ґратниці і є додатковою енергією для активації процесів впорядкування в розташуванні атомів.

Після ЕЮ характерні структурні особливості двох процесів: високошвидкісної пластичної деформації зсуву і рекристалізації. Ці процеси перебігають паралельно, і в момент імпульсного нагріву розвивається динамічна рекристалізація. Зменшення розмірів  $\alpha$ -фазних субзерен і збільшення кута їхнього дезорієнтування приводить до збільшення опору пластичній деформації. В матеріалі зразка встигають відбутися процеси мікропластичної деформації, не-

зважаючи на коротку тривалість електроімпульсного ефекту. Можна припустити, що електроімпульсна дія викликає автоколивання атомів. Та атоми, які розташовані в одній кристалографічній площині, поведуться як єдина система. І автоколивні процеси в титановому стопі можуть визивати мікропластичну деформацію, що викликає коливання температурного поля матеріялу й зумовлює динамічну рекристалізацію. Для мікропластичної деформації під впливом ЕІО необхідно забезпечити підвищену концентрацію дефектів і залишкових макронапружень шляхом попереднього деформаційного оброблення.

#### 4. ВИСНОВКИ

Запропонована експериментальна методика неруйнівного контролю напружено-деформованого стану металевих деталей на основі мірювання термо-ЕРС.

Виявлено вплив залишкових напружень після поверхнево-пластичного деформування зразків зі стопу титану на величину термо-ЕРС. Зростання залишкових стискувальних напружень приводить до збільшення втомної міцності і, відповідно, спостерігається збільшення термо-ЕРС цих зразків.

На зразках із криці СП-28 досліджували процеси надшвидкісної контактної деформації. Мірювання термо-ЕРС на цих зразках показали, що зменшенню коефіцієнта термо-ЕРС відповідає збільшення ступеня контактного деформування.

Закономірності впливу електроімпульсного оброблення металів можна використовувати для моделювання процесів надшвидкісного деформування.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. E. Nielsen and P. L. Taylor, *Phys. Rev. B*, **10**: 4061 (1974).
2. P. Demmel, P. Tröber, T. Kopp, R. Golle, W. Volk, and H. Hoffmann, *Mater. Sci. Forum*, **755**: 1 (2013).
3. О. В. Ніцович, *Термоелектрика*, **4**: 42 (2019).
4. П. В. Горський, *Термоелектрика*, **3**: 5 (2017).
5. Д. М. Фреїк, Л. І. Никируй, М. О. Галушак, Г. Д. Матеїк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**: 574 (2012).
6. J. Chen, B. Zhu, L. Zhong, and X. Xu, *J. Electron. Mater.*, **51**: 7113 (2022).
7. P. V. Gorskyi and N. V. Mytskaniuk, *J. Thermoelectr.*, **2**: 36 (2019).
8. Y. Wu, Ch. Chen, Ch. Wang, and P. Groche, *ESAFORM 2021* (April 14, 2021).
9. Б. А. Серпецкий, С. В. Лоскутов, В. В. Левитин, В. К. Манько, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **3**: 28 (1998).

#### REFERENCES

1. P. E. Nielsen and P. L. Taylor, *Phys. Rev. B*, **10**: 4061 (1974).
2. P. Demmel, P. Tröber, T. Kopp, R. Golle, W. Volk, and H. Hoffmann, *Mater. Sci. Forum*, **755**: 1 (2013).
3. O. V. Nitsovykh, *Termoelektryka*, **4**: 42 (2019) (in Ukrainian).
4. P. V. Gors'kyi, *Termoelektryka*, **3**: 5 (2017) (in Ukrainian).
5. D. M. Freyik, L. I. Nykyruy, M. O. Halushchak, and G. D. Mateyik, *Physics and Chemistry of Solid State*, **13**: 574 (2012) (in Ukrainian).
6. J. Chen, B. Zhu, L. Zhong, and X. Xu, *J. Electron. Mater.*, **51**: 7113 (2022).
7. P. V. Gorskyi and N. V. Mytskaniuk, *J. Thermoelectr.*, **2**: 36 (2019).
8. Y. Wu, Ch. Chen, Ch. Wang, and P. Groche, *ESAFORM 2021*, April 14 2021.
9. B. A. Serpetskyy, S. V. Loskutov, V. V. Levytyn, and V. K. Man'ko, *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, **3**: 28 (1998) (in Russian).



PACS numbers: 52.80.-s, 52.80.Mg, 52.80.Tn, 78.30.Hv, 79.60.Jv, 81.15.Gh, 82.33.Ya

## **Умови газорозрядної синтези тонких плівок оксиду Вольфраму з імпульсної плазми на основі газопарової суміші «кисень–вольфрам»**

О. К. Шуаїбов, Р. В. Грицак, О. Й. Миня, Р. М. Голомб,  
З. Т. Гомокі

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
пл. Народна, 3,  
88000 Ужгород, Україна*

Наведено електричні й оптичні характеристики перенапруженого наносекундного розряду (ПНР) між електродами з вольфраму в кисні ( $p = 101, 13,3$  кПа). Утворення кластерів і наночастинок оксиду Вольфраму в плазмі ПНР відбувалося в процесі внесення парів вольфраму в розрядний проміжок під час мікрровибухів природніх неоднорідностей поверхні електрод у сильному електричному полі розряду й утворення ектонів. Це створювало передумови для синтезу тонких плівок оксиду Вольфраму ( $WO_3$ ), які можуть осаджуватися на скляній підкладинці, встановленій поблизу розрядного проміжку. Досліджувались осцилограми імпульсів напруги та струму, імпульсна потужність і енергетичні внески в плазму за розрядний імпульс, а також спектральні характеристики ПНР. Встановлено основні збуджені складові плазми парогазової суміші на основі вольфраму та кисню. Методом мікроспектроскопії синтезованих плівок показано, що вони складаються з оксиду Вольфраму ( $WO_3$ ).

**Ключові слова:** перенапружений наносекундний розряд, вольфрам, кисень, плазма, наночастинок, тонкі плівки.

---

Corresponding author: Oleksandr Kamilovych Shuaibov  
E-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

*DVNZ 'Uzhgorod National University',  
3 Narodna Sq., UA-88000, Uzhgorod, Ukraine*

Citation: O. K. Shuaibov, R. V. Hrytsak, O. Yo. Mynya, R. M. Holomb, and Z. T. Homoki, Conditions for Gas-Discharge Synthesis of Thin Films of Tungsten Oxide from Pulsed Plasma Based on the Gas-Vapour Mixture 'Oxygen-Tungsten', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1163–1172 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1163](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1163)

The electrical and optical characteristics of an overvoltage nanosecond discharge (OND) between the tungsten electrodes in oxygen ( $p = 101, 13.3$  kPa) are presented. The formation of clusters and nanoparticles of tungsten oxide within the OND plasma is occurred during the introduction of tungsten vapour into the discharge gap, resulting from microexplosions of natural inhomogeneities on the electrode surface within the strong electric-discharge field, along with the formation of ectons. This creates the conditions for synthesizing thin films of tungsten oxide ( $WO_3$ ), which could be deposited onto a glass substrate placed near the discharge gap. Oscillograms of the voltage and current pulses, pulse power and energy contributions to the plasma per discharge pulse, as well as the spectral characteristics of the OND, are studied. The primary excited components of the plasma of a tungsten–oxygen vapour–gas mixture are identified. Micro-Raman spectroscopy of the synthesized films reveals that they consist of tungsten oxide ( $WO_3$ ).

**Key words:** overvoltage nanosecond discharge, tungsten, oxygen, plasma, nanoparticles, thin films.

*(Отримано 20 березня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 травня 2024 р.)*

## 1. ВСТУП

Для високовольтних наносекундних і субнаносекундних розрядів між металевими електродами за міжелектродної віддалі  $d = 1\text{--}3$  мм, коли вони запалювалися в режимі перенапруженого наносекундного розряду (ПНР), характерним було інтенсивне розпорощення матеріалу електрод. Тому в спектрах випромінювання такої плазми спостерігались інтенсивні спектральні лінії матеріалу електрод; як правило, це — випромінювання атомів і однозарядних йонів [1, 2]. Для ПНР у повітрі атмосферного тиску із  $d = 10$  мм емісійні характеристики плазми в УФ-діяпазоні спектру визначалися випромінюванням смуг другої додатньої системи молекули Нітрогену (280–390 нм), радикалів гідроксила (ОН), оксидів Нітрогену (NO), смугами нітриду Карбону (CN), окремими спектральними лініями атомів і однозарядних йонів Нітрогену й Оксигену, а випромінювання спектральних ліній матеріалу електрод не проявлялося [3]. Зі зменшенням величини  $d$  і під час роботи в режимі перенапруги міжелектродного проміжку в спектрах випромінювання такої плазми появляються спектральні лінії матеріалу електрод, а в плазмі фіксуються «електрони-втікачі», які переходять у режим неперервного пришвидшення [4]. Під дією пучка «електронів-втікачів» і супутнього йому Рентгенового випромінювання, які виконують роль передйонізації, в розрядних проміжках навіть з неоднорідним розподілом напруженості електричного поля формується достатньо однорідний ПНР, який може бути використаний для розробок УФ-ламп з малим об'ємом плазмового середовища ( $V < 10$  мм<sup>3</sup>) і напорошення тонких плівок різного складу [5].



В статті [6] повідомлялося про застосування оксидів тяжкотопких металів ( $WO_3$ ,  $MoO_3$ ) для оборотної зміни кольору тонких плівок за рахунок окиснювально-відновних реакцій, якщо до них прикласти невелику зовнішню напругу. Синтеза подібних тонких наноструктурованих плівок проводилася переважно хемічними методами або методом вибуху тонких дротин [7]. Так, методом електровибуху провідників Ti й W у повітрі синтезовано оксиди у вигляді мікро- та нанорозмірних порошоків. Рентгенофазова аналіза показала, що єдиним продуктом руйнування провідників з титану був діоксид  $TiO_2$ , а за електровибуху вольфрамових провідників утворювалася суміш порошоків  $WO_3 + W_2O_7$ , в якій переважало утворення вольфрамового ангідриду  $WO_3$  зі слідами вольфраму.

Водночас, можливості регулювання характеристик синтезованих тонких плівок на основі Вольфраму й Оксигену, а також відповідних порошоків були обмеженими.

Систематичні дослідження синтези сполук Вольфраму з Оксигеном за ектонного механізму ерозії вольфрамових електрод у кисневмісних газах [8] у ПНР відсутні. Перші результати таких досліджень були опубліковані в тезах конференції [9].

Для оптимізації синтези тонких плівок на основі сполук Вольфраму з Оксигеном важливо провести оптимізацію роботи подібного газорозрядного реактора з використанням кисню.

В даній статті наведено результати дослідження електричних і оптичних характеристик ПНР між електродами з вольфраму в кисні, що може бути застосовано для синтези тонких плівок оксиду Вольфраму, а також результати дослідження синтезованих плівок методом мікроскопічної спектроскопії розсіяння світла.

## 2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

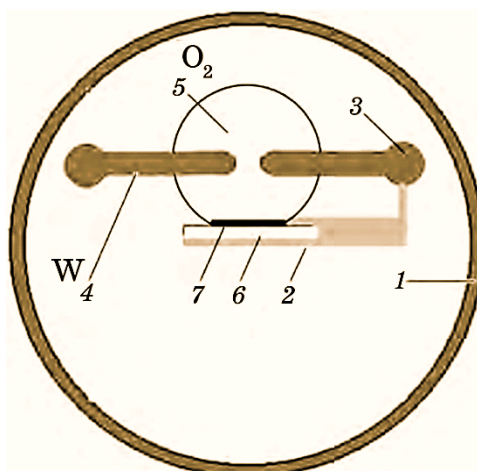
Дослідження характеристик ПНР в кисні проводилося з використанням розрядної камери, виготовленої з оргскла (рис. 1). Блок-схему експериментальної устатковини наведено в [1]. Віддаль між електродами, виготовленими з вольфраму, складала  $d = 2$  мм.

Для запалювання ПНР на вольфрамові електроди розрядної камери подавалися біполярні імпульси високої напруги тривалістю у 100–150 нс й амплітудою у  $\pm (20-40)$  кВ. Частота слідування імпульсів напруги знаходилася в діапазоні 80–1000 Гц.

Розрядний проміжок був перенапружений, що створювало сприятливі умови для формування пучка «електронів-втікачів» високої енергії та супутнього Рентгенового випромінення [3].

Систему реєстрації характеристик ПНР наведено в [1].

Розрядна камера відкачувалася форвакуумною помпою до залишкового тиску у 10 Па, а після в камеру напускали кисень до тиску у 101 кПа. Діаметер циліндричних електрод з вольфраму складав 5 мм, а



**Рис. 1.** Схема розрядної камери, системи електрод ПНР і пристрою для осадження тонких плівок оксиду Вольфраму з плазми: корпус розрядної камери (1); система фіксації підкладки для напорошення тонких плівок (2); система регулювання міжелектродної віддалі (3); електроди, виготовлені з вольфраму (4); зона осадження тонких плівок (5); підкладка зі скла (6); тонка плівка (7).

**Fig. 1.** Schematic of the discharge chamber, the OND electrode system, and the apparatus for depositing thin films of tungsten oxide from plasma: discharge chamber body (1); substrate fixation system for thin-film deposition (2); interelectrode-distance adjustment system (3); tungsten electrodes (4); thin-film deposition zone (5); glass substrate (6); thin film (7).

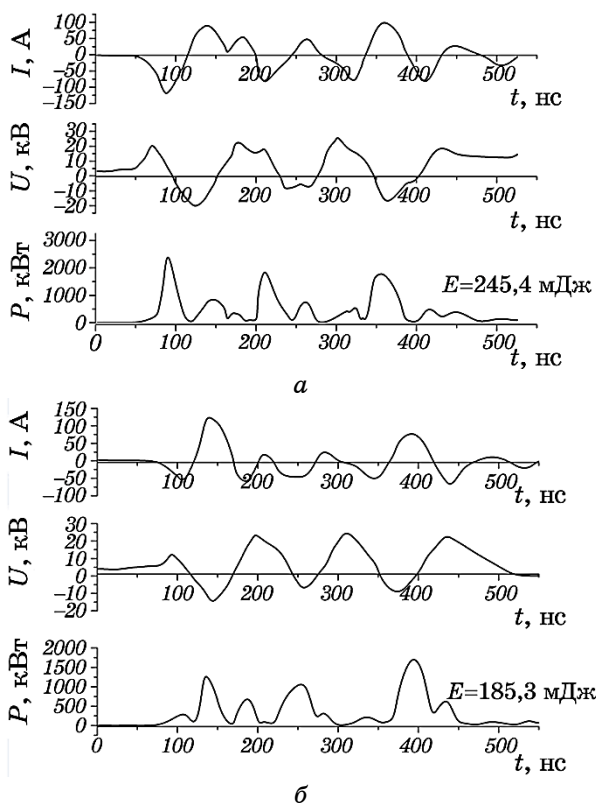
радіус заокруглення їхньої робочої торцевої поверхні був однаковим і дорівнював 3 мм.

### 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ УФ-ВИПРОМІНЮВАЧА

За атмосферного тиску повітря й кисню та віддалі між електродами  $d = 2$  мм ПНР мав вигляд яскравої центральної частини діаметром близько 2 мм і ряду більш слабких струменів плазми, що відходили від його центральної частини.

Осцилограми напруги й струму та імпульсну потужність для ПНР між електродами з вольфраму за різних тисків кисню із величиною напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора імпульсів напруги наносекундної тривалості у 13 кВ наведено на рис. 2.

Осцилограми напруги й струму були в формі згасних у часі осциляцій тривалістю близько 80–100 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження. Повна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розря-



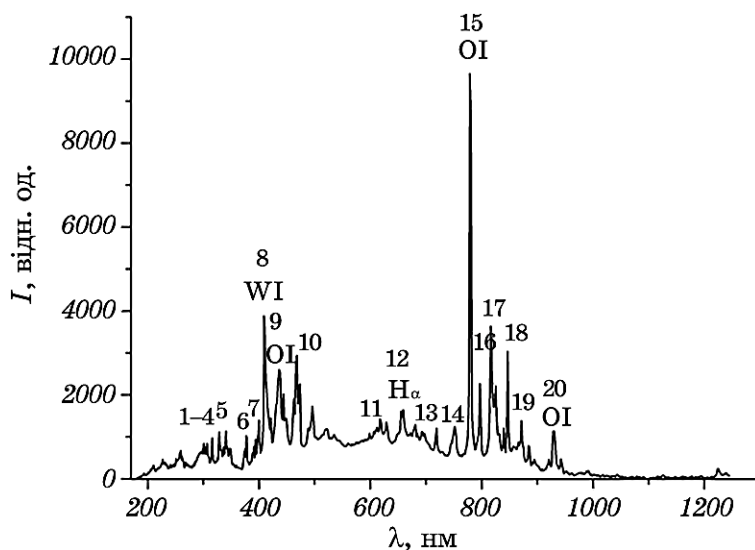
**Рис. 2.** Осцилограми струму й напруги та імпульсна потужність ПНР між електродами з вольфраму за тисків кисню у 101 кПа (а) і 13,3 кПа (б).

**Fig. 2.** Oscillograms of current, voltage and pulse power of the OND between the tungsten electrodes at oxygen pressures of 101 kPa (а) and 13.3 kPa (б).

дного струму сягала 500 нс. За такого коливного характеру осцилограм струму створюються найбільш оптимальні умови розпоршення вольфрамових електрод. Частота хвиль струму всередині цугу складала близько 5–10 МГц.

Для ПНР за тиску кисню у 101 кПа амплітуда напруги одної полярності на електродах досягалася в початковій стадії розряду та складала  $\cong 20$  кВ, а струму — близько 100 А. Максимальна імпульсна потужність ПНР, водночас, досягала 2,4 МВт в часовому інтервалі 80–90 нс від початку його запалювання, а енергія в окремому електричному імпульсі складала 245,4 мДж.

Зі зменшенням тиску кисню до 13,3 кПа максимальна амплітуда першого додатнього імпульсу напруги зменшувалася до 12 кВ, а максимальна амплітуда першого негативного імпульсу струму зменшувалася до 50 А. Максимальна імпульсна потужність ПНР за



**Рис. 3.** Спектр випромінення ПНР між електродами з вольфраму за тиску кисню у 101 кПа ( $f = 1000$  Гц,  $d = 2$  мм).

**Fig. 3.** The emission spectrum of the OND between the tungsten electrodes at an oxygen pressure of 101 kPa ( $f = 1000$  Hz,  $d = 2$  mm).

пониженого тиску кисню досягла 1,25 МВт в часовому інтервалі 130–140 нс від початку запалювання розряду, а енергія в окремому електричному імпульсі зменшувалася до 185,3 мДж.

Спектр випромінення плазми ПНР в газопаровій суміші «кисень–вольфрам» наведено на рис. 3, а результати його ідентифікації — в табл. 1. Для розшифровки спектру випромінення плазми були

**ТАБЛИЦЯ 1.** Результати ідентифікації спектру випромінення плазми ПНР між електродами з вольфраму за тиску кисню у 101 кПа і частоти слідування імпульсів напруги у 1000 Гц.

**TABLE 1.** Results of plasma emission-spectrum identification for the OND between the tungsten electrodes at an oxygen pressure of 101 kPa and a voltage-pulse repetition rate of 1000 Hz.

№	$\lambda_{\text{табл}}$ , нм	$I_{\text{експ}}$ Відн. од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн}}$ , еВ	$E_{\text{верх}}$ , еВ	Терм <sub>нижн</sub>	Терм <sub>верх</sub>
1	313,48	967	О II	25,65	29,60	$3p\ ^4D^0$	$4s\ ^4P$
2	328,75	1110	О II	25,84	29,61	$2s^22p^2(^3P)3p\ ^4P_{5/2}$	$2s^22p^2(^3P)4s\ ^4P_{5/2}$
3	339.02	1130	О II	25,28	28,94	$2s^22p^2(^3P)3p\ ^2S_{1/2}$	$2s^22p^2(^3P)3d\ ^2P_{3/2}$

Продовження ТАБЛИЦІ 1.

Continuation of TABLE 1.

№	$\lambda_{\text{табл. нм}}$	$I_{\text{експ}}$ Відн. од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$ еВ	$E_{\text{верх.}}$ еВ	Терм <sub>нижн</sub>	Терм <sub>верх</sub>
4	347,06	724	О II	26,24	29,82	$2s^2 2p^2(^3P)3p$ $^2D_{5/2}$	$2s^2 2p^2(^3P)4s$ $^2P_{3/2}$
5	374,94	713	О II	22,99	26,30	$2s^2 2p^2(^3P)3s$ $^4P_{5/2}$	$2s^2 2p^2(^3P)3p$ $^4S_{3/2}$
6	395,53	931	W I	2,43	5,57	$5d^5(^4G)6s$ $^5G_6$	$5d^4 6s(^6D)7s$ $^5D_6$
7	400,87	1385	W I	0,365	3,45	$5d^5(^6S)6s$ $^7S_3$	$5d^5(^6S)6p$ $^7P_4$
8	407,43	3871	W I	0,365	3,40	$5d^5(^6S)6s$ $^7S_3$	$5d^5(^6S)6p$ $^7P_3$
9	436,83	2596	О I	9,52	12,36	$3s$ $^3S^0$	$4p$ $^3P$
10	464,91	2934	О II	22,99	25,66	$2s^2 2p^2(^3P)3s$ $^4P_{5/2}$	$2s^2 2p^2(^3P)3p$ $^4D_{7/2}$
11	615,81	1422	О I	10,74	12,75	$2s^2 2p^3(^4S)3p$ $^5P_3$	$2s^2 2p^3(^4S)4d$ $^5D_4$
12	656,27	292	H $_{\alpha}$	10,20	12,09	$2p$ $^2P^0_{1/2}$	$3d$ $^2D_{3/2}$
13	715,67	1200	О I	12,72	14,46	$2s^2 2p^3(^2D)3s$ $^1D_2$	$2s^2 2p^3(^2D)3p$ $^1D_2$
14	748,06	1165	О I	14,12	15,78	$3s''$ $^3P$	$3p''$ $^3D$
15	777,19	9649	О I	9,14	10,74	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3s$ $^5S^{\circ}_2$	$2s^2 2p^3(^4S)3p$ $^5P_3$
16	796,33	2256	О III	45,47	47,03	$2s^2 2p(^2P^{\circ})4p$ $^3D_3$	$2s^2 2p(^2P^{\circ})4d$ $^3D^{\circ}_3$
17	817,21	2691	О III	44,46	45,98	$2s^2 2p(^2P^{\circ})4s$ $^1P^{\circ}_1$	$2s^2 2p(^2P^{\circ})4p$ $^1D_2$
18	844,63	3032	О I	9,52	10,98	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3s$ $^3S^{\circ}_1$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3p$ $^3P_2$
19	882,04	784	О I	12,72	14,13	$2s^2 2p^3(^2D^{\circ})3s$ $^1D^{\circ}_2$	$2s^2 2p^3(^2D^{\circ})3p$ $^1F_3$
20	926,60	1121	О I	10,74	12,07	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3p$ $^5P_3$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ})3d$ $^5D^{\circ}_4$

використані довідники [10, 11].

В ПНР у газопаровій суміші «кисень–вольфрам», крім трьох ліній атома Вольфраму (№ 6–8; табл. 1) спостерігалися переважно спектральні лінії О I, О II, О III, а також достатньо інтенсивна лінія атому Гідрогену (H $_{\alpha}$ ), наявність якої в спектрах випромінювання зумовлено домішками парів води у кисні технічної чистоти та робо-

тою в умовах форвакуумного відкачування розрядної камери (залишковий тиск повітря — 5–10 Па).

#### 4. СПЕКТРИ РАМАНОВОГО РОЗСІЯННЯ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЕННЯ ТОНКИМИ ПЛІВКАМИ ОКСИДУ ВОЛЬФРАМУ

Раманові спектри плівки, синтезованої з продуктів ПНР між електродами з вольфраму за атмосферного тиску кисню, наведено на рис. 4 і 5. Спектри реєструвалися з острівців розмірами у 3–10 мкм, які склалися з синтезованої у плазмі сполуки на основі Вольфраму й Оксигену. Ідентифікація Раманових спектрів розсіяння випромінення лазерів проводилася з використанням праць [12–16]. Основна частина синтезованих острівців мала характерні розміри у  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup> і на світлинах вони були темного кольору. Їхній Раманів спектр наведено на рис. 4. На рисунку 5 наведено Раманів спектр для острівцевих плівок з типовими розмірами у  $3 \times 10$  мкм<sup>2</sup>, які були світлішими.

Смуги, наведені на рис. 4, спостерігалися в працях [12, 13]. Смуга за довжини хвилі  $\lambda = 263$  см<sup>-1</sup> відповідає O–W–O-модам зв'язку W–O–W (модам вигину) зв'язування Оксигену; смуги за  $\lambda = 706$  см<sup>-1</sup> і  $\lambda = 805$  см<sup>-1</sup> належать до W–O-розтягування. Піки за довжинах хвиль  $\lambda = 706$  см<sup>-1</sup> і  $\lambda = 805$  см<sup>-1</sup> можуть бути пов'язані з симетричними та несиметричними коливаннями зв'язків W<sup>6+</sup>–O (модам розтягування) в октаедричному блоці WO<sub>6</sub> [14, 15]. Зсуви максимумів

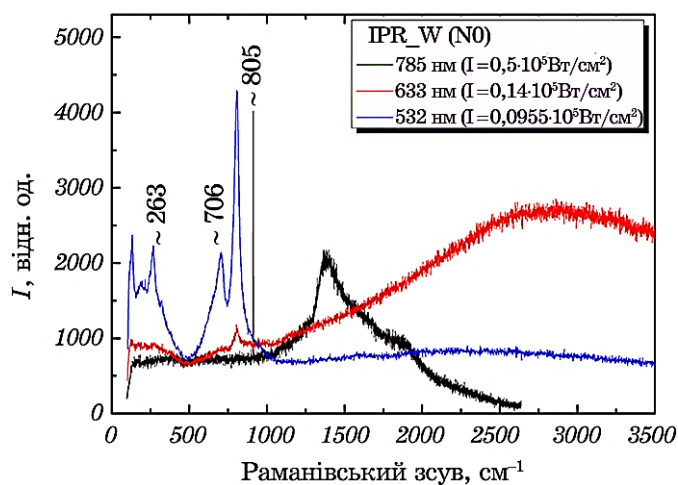


Рис. 4. Спектр Раманового розсіяння світла острівцями першого типу.

Fig. 4. Raman scattering spectrum of the first-type islands.

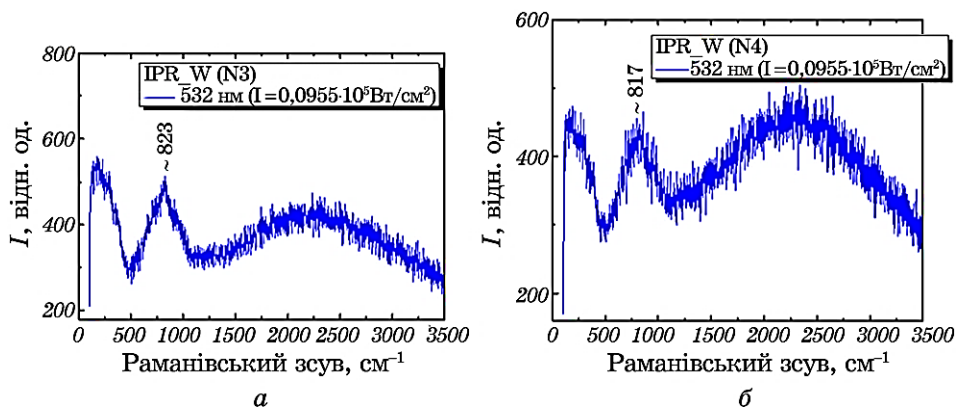


Рис. 5. Спектр Раманового розсіяння світла острівцями другого типу.

Fig. 5. Raman scattering spectrum of the second-type islands.

піків смуг від максимумів, яких наведено в працях інших авторів, можуть бути пов'язані з формуванням структури  $WO_{3-x}$  за рахунок створення Оксигенових вакансій [15].

Під час дослідження острівців другого типу (рис. 5) з використанням випромінювання лазера на  $\lambda = 532$  нм спостерігалися смуги в областях  $\lambda = 200\text{--}400$   $\text{cm}^{-1}$  і  $\lambda = 600\text{--}850$   $\text{cm}^{-1}$ . Смуги в діапазоні  $\lambda = 200\text{--}400$   $\text{cm}^{-1}$  пов'язані з режимами вигину O–W–O. Також спостерігалася високочастотна смуга між смугами з довжинами хвиль  $\lambda = 600$  і  $1000$   $\text{cm}^{-1}$ , що пов'язане з режимами розтягування W–O [16]. Даний спектр є аналогічним спектру, наведеному в праці [16].

## 5. ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що за атмосферного тиску кисню між електродами з вольфраму із міжелектродною віддаллю у 2 мм запалювався однорідний ПНР з максимальною амплітудою напруги одної полярності до 30 кВ і струму до 100 А з тривалістю цугу в межах 500 нс і частотою всередині цугу у 5–10 МГц, що є оптимальним для руйнування поверхні електрод і синтезу тонких плівок з такої плазми. Максимальна імпульсна потужність ПНР складала 1500 кВт (за  $p = 13,3$  кПа) і 2200 кВт (за  $p = 101$  кПа), а найбільші енергії в одному електричному імпульсі сягали 185,3 і 245,4 мДж відповідно, тобто зменшення тиску кисню приводило до значного зменшення енергетичних характеристик ПНР.

Дослідження спектральних характеристик плазми ПНР в газопаровій суміші «кисень–вольфрам» показало, що найбільш інтенсивними в спектрах були лінії атомів і йонів Оксигену; зменшення частоти слідування імпульсів струму з 1000 до 80 Гц приводило до

значного зменшення інтенсивності всіх спектральних ліній.

Дослідження синтезованих в експерименті плівок методом мікrorаманової спектроскопії показало, що вони складаються з оксиду Вольфраму  $WO_3$  та з окремих острівців двох типів із розмірами у  $3 \times 3$  і  $3 \times 10$  нм<sup>2</sup>.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Prog. Phys. Met.*, **22**, No. 3: 382 (2021).
2. E. Kh. Bakst, V. F. Tarasenko, Yu. V. Shut'ko, and M. V. Erofeev, *Quantum Electron.*, **42**, No. 2:153 (2012).
3. D. Z. Pai, D. L. Lacoste, and C. O. Laux, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**: 065015 (2010).
4. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
5. T. E. Itin and A. Voloshko, *Appl. Phys. B*, **113**, No. 3: 473 (2013).
6. Y. Shi and Y. Zang, *Chem. Eng. J.*, **335**: 942 (2019).
7. Yu. O. Adamchuk, L. Z. Boguslavskii, A. N. Yushchishina, and A. V. Sinchuk, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **59**: 798 (2023).
8. Г. А. Месяц, *Успехи физических наук*, **165**, № 6: 601 (1995); G. A. Mesyats, *Usp. Fiz. Nauk.*, **165**, No. 6: 601 (1995) (in Russian).
9. М. І. Ватрала, О. К. Шуаїбов, О. Й. Миня, Р. В. Грицак, З. Т. Гомокі, *Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України» (Ужгород, Україна)*, с. 128 (2022); M. I. Vatralla, O. K. Shuaibov, O. Y. Mynia, R. V. Hrytsak, and Z. T. Homoki, *Proceedings of the 30th Anniversary Conference of the Institute of Electron Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine* (Uzhgorod, Ukraine), p. 128 (2022) (in Ukrainian).
10. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer: 1968).
11. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*.
12. T. Sarmah, N. Aomoa, G. Bhattacharjee, S. Sarma, B. Bora, D. N. Srivastava, H. Bhuyan, M. Kakati, and G. De Temmerman, *J. Alloys Comp.*, **725**: 606 (2017).
13. Wei Hao Lai, Lay Gaik Teoh, Yen Hsun Su, Jiann Shieh, and Min Hsiung Hon, *J. Alloys Comp.*, **438**, Nos. 1–2: 247 (2007).
14. P. J. Boruah, R. R. Khanikar, and H. Bailung, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **40**: 1019 (2020).
15. F. Fang, J. Kennedy, J. Futter, T. Hopf, A. Markwitz, E. Manikandan, and G. Henshaw, *Nanotechnology*, **22**: 335702 (2011).
16. D. Dellasega, S. M. Pietralunga, A. Pezzoli, V. Russo, L. Nasi, C. Conti, M. J. Vahid, A. Tagliaferri, and M. Passoni, *Nanotechnology*, **26**: 365601 (2015).



PACS numbers: 61.72.Hh, 81.20.Wk, 81.40.Np, 81.65.Kn, 81.65.Ps, 82.45.Bb, 88.30.Nn

## **Вплив попереднього наводнювання на термодифузійне хромовання та кавітаційну стійкість вуглецевих криць і сірого чавуну**

М. С. Стечишин, М. Є. Скиба, Н. С. Машовець, В. С. Курскої,  
М. І. Цепенюк\*

*Хмельницький національний університет,  
вул. Інститутська, 11,  
29016 Хмельницький, Україна*

*\*Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя,  
вул. Руська, 56,  
46001 Тернопіль, Україна*

Запропоновано спосіб термодифузійного хромовання в порошках, який включає попереднє електролітичне наводнювання за катодної поляризації у 26%-розчині сірчаної кислоти. Наведені в роботі дані результатів переконливо свідчать про ефективність наводнювання для збільшення товщини карбідної зони вуглецевих криць і чавунів. Попереднє наводнювання дало змогу значно збільшити товщину карбідної зони дифузійного шару. Аналіза одержаних залежностей показала, що найбільш інтенсивне зростання карбідного шару спостерігається за густини струму анодної поляризації для вуглецевих криць  $i = 1\text{--}3 \text{ mA/mm}^2$ , а для чавуну  $i = 0,5\text{--}2,0 \text{ mA/mm}^2$ . Так, товщина карбідної зони на вуглецевих крицях 20 і 45 збільшилася приблизно в 3 рази, а на чавуні — в 1,4 рази. Було проведено оптимізацію з метою знаходження оптимальних умов наводнювання для одержання максимальної товщини карбідної зони хромованого шару, що

---

Corresponding author: Myroslav Stepanovych Stechyshyn  
E-mail: miro011951@gmail.com

*Khmelnyskyi National University,  
11 Instytuts'ka Str., UA-29016, Khmelnyskyi, Ukraine*  
*\*Ternopil Ivan Puluj National Technical University,  
56 Ruska Str., UA-46001, Ternopil, Ukraine*

Citation: M. S. Stechyshyn, M. Ye. Skyba, N. S. Mashovets', V. S. Kurskoy, and M. I. Tsepenyuk, The Effect of Pre-Hydrogenation on Thermodiffusion Chromizing and Cavitation Resistance of Carbon Steels and Gray Cast Iron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 12: 1173–1183 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1173](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1173)

визначає кавітаційно-ерозійну стійкість криць у технологічних розчинах харчових виробництв, зокрема у розчинах кухонної солі. Воднораз, кавітаційно-ерозійна стійкість (за втратами маси за 3 год випробувань на магнетострикційному вібраторі) в 3%-розчині NaCl підвищується для криці 45 в 10 разів, для криці 20 в 12 разів порівняно з нормалізованими, а для чавуну СЧ20 в 3,6 рази порівняно із звичайним хромуванням і в 25 разів порівняно із його стійкістю в стані поставки.

**Ключові слова:** карбідний шар наводнювання, катодна поляризація, термодифузійне хромування, кавітація.

A method for thermal-diffusion chromizing in powders is proposed, which includes preliminary electrolytic hydrogenation under cathodic polarization in a 26%-sulfuric-acid solution. The results presented in the work convincingly demonstrate the effectiveness of hydrogenation for increasing the thickness of the carbide zone of critical steels and cast irons. Preliminary hydrogenation increases significantly the thickness of the carbide zone of the diffusion layer. Analysis of the obtained dependences shows that the most intense growth of the carbide layer occurs at the current density of anodic polarization: for carbonaceous cores,  $i = 1-3 \text{ mA/mm}^2$ , and for cast iron,  $i = 0.5-2.0 \text{ mA/mm}^2$ . Thus, the thickness of the carbide zone on carbonaceous steel 20 and 45 are increased by approximately 3 times, and on cast iron, by 1.4 times. Furthermore, optimization is conducted to find the optimal conditions for hydrogenation to achieve the maximum thickness of the carbide zone of the chromized layer, which determines the cavitation-erosion resistance of steels in technological solutions of food productions, particularly, in solutions of table salt. In this case, the cavitation-erosion resistance (based on weight loss over 3 hours of testing on a magnetostriction vibrator) in a 3%-NaCl solution is increased for steel 45 by 10 times, for steel 20, by 12 times compared to normalized ones, for cast iron SCh20, by 3.6 times compared to standard chromizing, and by 25 times compared to its resistance in the delivered state.

**Key words:** carbide-poor layer, hydrogenation, cathodic polarization, thermal-diffusion chromizing, cavitation.

*(Отримано 8 березня 2024 р.; остаточн. варіант — 6 травня 2024 р.)*

## 1. ВСТУП

На сьогодні під час вивчення процесів дифузії велику увагу приділяють ролі дислокацій [1–4]. Виявлено, що дифузія в напрямку крайових дислокацій має найнижчу енергію активації. Вплив дислокацій на пришвидшення процесу дифузії А. Н. Мінкевич [5] пояснює тим, що з підвищенням їхньої концентрації або переміщенням, підвищується густина вакансій і, крім того, в безпосередній близькості від дислокацій можливе також неперервне генерування нових дислокацій [6, 7].

Водночас, відомо, що в процесі наводнювання в поверхневих ша-

рах металів і стопів зростає густина вакансій, дислокацій та інших дефектів кристалічної будови, що зумовлює підвищення мікротвердості та появу залишкових напружень стиску в поверхневих шарах, які сягають 80–100 МПа [8]. Гідроген сприяє (в результаті високого тиску молекулярного Гідроґену у внутрішніх колекторах) утворенню пористості, появи локальних спотворень ґратниці, виникненню та розвитку тріщин, приводить до відновлення кристалів цементиту в зерні перліту (декарбонізація) [9–13], що також підвищує коефіцієнт дифузії Хрому. Крім того, під час наводнювання межі зерен металів потовщуються внаслідок дифузії S, Ar, Sb, які виділяються по межі зерен послаблюючи зчеплення їх, і таким чином, понижується енергія активації дифузії [14]. Потовщення меж зерен також має сприяти збільшенню коефіцієнта дифузії Хрому на межах  $\gamma$ -твердого розчину [13, 14].

З викладеного очевидно, що з проведенням перед хеміко-термічним обробленням (ХТО) наводнювання металів і стопів слід очікувати на інтенсифікацію процесу ХТО.

Для здійснення процесу наводнювання перед ХТО можна застосовувати різні способи. Найбільш часто використовують: 1) електролітичний спосіб за катодної поляризації в електролітах; 2) хемічний спосіб за дії кислих середовищ, а також розчинів, що містять сірководень; 3) наводнювання в жеврійному розряді. Перші два способи не вимагають спеціального обладнання, проводяться за кімнатної температури та без будь-яких істотних енерговитрат.

## 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наводнювання вуглецевих криць 20, 45 і сірого чавуну СЧ20 проводили електролітичним способом за катодної поляризації в електроліті. В якості електроліту для зменшення часу наводнювання й енерговитрат використовували 26%-розчин сірчаної кислоти [15].

Катодне наводнювання проводили за допомогою спеціально сконструйованого джерела постійного струму з анодою з неіржавійної пластини (за наводнювання невеликих зразків застосовували допоміжну платинову аноду стандартної електрохімічної комірки).

Згідно з [16], найвища наводнюваність вуглецевих криць спостерігається після нормалізації за густини струму до 5 мА/мм<sup>2</sup>. Враховуючи, що за менших густин струму поляризації розподіл Гідроґену по глибині стає більш рівномірним, наводнювання нормалізованих зразків проводили за густини струму  $i = 0,5\text{--}3,5$  мА/мм<sup>2</sup> в 26%-розчині сірчаної кислоти, що забезпечує мінімальний, у порівнянні з іншими реагентами, час наводнювання [16].

За даними [10, 17] під час електролітичного наводнювання протягом 1 години мікротвердість криць різко зростає, потім стабілізується та надалі зменшується. Ймовірно, на початковому етапі дося-

гається максимальна густина дислокацій і вакансій (за 1 годину наводнювання), а зменшення мікротвердості зумовлено досягненням тиском моленізованого в колекторах водню величин, які перевищують межу міцності поверхневого шару, що приводить до утворення мікротріщин, пор і, як наслідок, викликає його знеміцнення. Будучи стоками дислокацій, мікротріщини й пори викликають зменшення густини дислокацій і вакансій, що приводить до зменшення коефіцієнта дифузії. Тому максимальний час наводнювання не має перевищувати часу досягнення максимальної мікротвердості, тобто 1 годину.

Для підвищення зносостійкості деталей обладнання різних галузей машинобудування, зокрема підвищення корозійно-механічної зносостійкості (КМЗ) деталей машин і апаратів харчової промисловості, широко застосовують хеміко-термічне оброблення: термодифузійне хромування в порошках у негерметичних контейнерах, азотування в жеврійному розряді, вакуумно-плазмову технологію, електролітичне хромування та цементацію тощо [13, 14].

Спосіб хромування в порошках є найпростішим, не вимагає спеціального обладнання, може бути здійсненим в умовах ремонтних майстерень підприємств харчової промисловості й тому був досліджений у цій роботі.

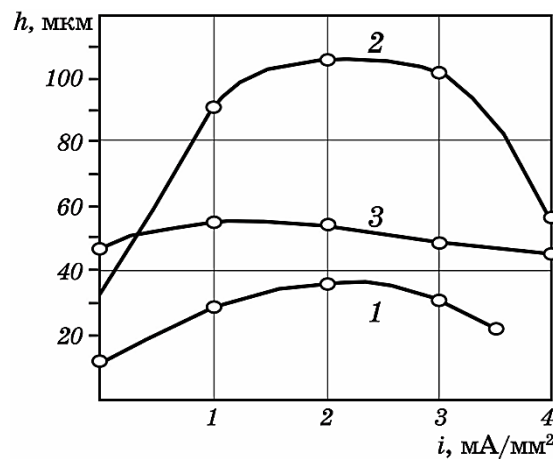
Хромувальна суміш складалася з 50% ферохрому зернистістю в 1–1,5 мкм, 43% оксиду Алюмінію та 7% хлориду амонію. Перед застосуванням хлорид амонію просушували за температури у 403–423 К протягом 2 годин і розтирали в порошок.

Порошок оксиду Алюмінію та ферохрому прожарювали за температури у 1373 К протягом 4 годин в контейнері для хромування. Термодифузійне хромування проводили за температур у 1373 К для криць і 1323 К для чавуну тривалістю 6 годин [18, 19].

Кавітаційно-ерозійна зносостійкість металів досліджувалася на установці з магнетострикційним вібратором (МСВ). Установка складається з ультразвукового генератора УЗДН-А потужністю у 150 Вт, частотою коливачь у 22 кГц і амплітудою коливачь концентратора у 5–85 мкм [18]. Розроблена методика проведення кавітаційно-ерозійних випробувань з двоконтурною системою охолодження робочих середовищ уможливорює одержувати в лабораторних умовах результати більш наближені до характеристик зносостійкості в умовах експлуатації. Встановлення двоконтурної системи охолодження дало змогу, як показали проведені випробування [20–22], уникнути впливу температурного чинника руйнування на інтенсивність зношування поверхонь зразків.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 показано вплив попереднього наводнювання криць



**Рис. 1.** Вплив густини струму катодної поляризації  $i$  на товщину  $h$  карбідної зони хромованих криць 20 (1), 45 (2) та сірого чавуну СЧ20 (3).

**Fig. 1.** The influence of the current density of the cathodic polarization  $i$  on the thickness  $h$  of the carbide zone of chrome-plated steels 20 (1), 45 (2) and grey cast iron СЧ20 (3).

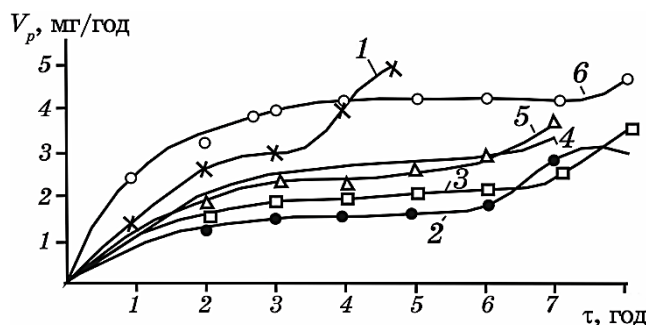
20, 45 та чавуну СЧ20 на товщину карбідної зони хромованого шару в залежності від густини струму поляризації. Наводнювання проводили катодною поляризацією з платиновою анодою протягом 20 хв для вуглецевих криць і 30 хв для чавуну. Хромування здійснювали за режимами, наведеними вище.

Попереднє наводнювання дало змогу значно (в 2 рази для криці 20, в 3 рази для криці 45 і в 1,4 рази для чавуну) збільшити товщину карбідної зони дифузійного шару. Аналіза одержаних залежностей показує (рис. 1), що найбільш інтенсивне зростання дифузійного шару спостерігається за густини струму анодної поляризації для вуглецевих криць  $i = 1-3$  мА/мм<sup>2</sup>, а для чавуну  $i = 0,5-2,0$  мА/мм<sup>2</sup>.

**Оптимізація режимів інтенсивного хромування криць.** Мета оптимізації — знаходження оптимальних умов наводнювання для одержання максимальної товщини карбідної зони хромованого шару, що визначає кавітаційно-ерозійну стійкість криць у технологічних розчинах харчових виробництв, зокрема у розчинах кухонної солі.

Оптимізація проводилася з використанням методу Бокса-Вілсон [23, 24]. Як параметер оптимізації  $y$  обрано товщину карбідної зони хромованого шару. Варіювали фактори:  $x_1$  — густину струму катодної поляризації (мА/мм<sup>2</sup>);  $x_2$  — час наводнювання (хв).

У припущенні, що у вибраній області серії дослідів лінійний модель виявиться адекватним прийнято дворівневий ортогональний і ротатабельний план, який задовольняє факторний експеримент типу  $2^2$ .



**Рис. 2.** Залежність швидкості руйнування від часу випробування покриттів з різною товщиною карбідної зони хромованого шару криці 45 [мкм]: 35 (1); 91 (2); 114 (3); 123,5 (4); 203,5 (6).

**Fig. 2.** Dependence of the rate of destruction on the test time for coatings with different thicknesses of the carbide zone of the chromium layer of the steel 45 [ $\mu\text{m}$ ]: 35 (1); 91 (2); 114 (3); 123.5 (4); 203.5 (6).

Після реалізації повного факторного експерименту одержано такі рівняння регресії:

$$y = 32,75 + 2,00x_1 + 2,75x_2 \text{ (криця 20);} \quad (1)$$

$$y = 176,5 + 5,0x_1 + 8,5x_2 \text{ (криця 45).} \quad (2)$$

Аналіза одержаних рівнянь (1), (2) показує, що глибина карбідної зони хромованого шару більшою мірою визначається часом наводнювання, ніж густиною струму катодної поляризації.

На рисунку 2 показано залежності швидкості кавітаційно-ерозійного руйнування від часу проведення випробувань покриттів у 3%-розчині хлориду Натрію із різною товщиною карбідної зони хромованого шару криці 45.

Як впливає з рис. 2, зразок 6 має найліпші показники довговічності, але зразок 3 майже не поступається йому і, разом з тим, він має значно меншу швидкість руйнування карбідного шару. Тут і далі під довговічністю зміцненого хромування шару розуміємо час від початку випробувань до моменту різкого зростання швидкості його руйнування.

**Оптимізація режимів інтенсивного хромування сірого чавуну.** Рівні факторів та інтервали варіювання їх визначено на підставі літературних даних [9, 14] та апіорних даних, одержаних у результаті попередніх досліджень.

Після реалізації повного факторного експерименту одержано наступне рівняння регресії:

$$y = 51,15 + 1,2x_1 + 2,7x_2 \text{ (СЧ20).} \quad (3)$$

Після застосування методу крутого сходження по градієнту знайдено режими наводнювання, що забезпечують максимальні значення товщини карбідної зони хромованого шару на чавуні СЧ20.

Аналіза одержаних даних показує, що з наводнюванням упродовж 60 хв шар виходить дещо більшим; проте він є й більш нерівномірним по довжині шліфу. Виходячи з цих міркувань, як оптимальний обрано наступний режим:  $i = 1,5 \text{ мА/мм}^2$ ,  $\tau = 45 \text{ хв}$ , що забезпечує збільшення карбідної зони СЧ18 в 1,4 рази порівняно з відомим способом.

Наведені в табл. 1 дані переконливо свідчать про ефективність попереднього наводнювання для збільшення товщини карбідної зони вуглецевих криць і чавунів. Так, товщина карбідної зони на вуглецевих крицях 20 і 45 збільшилася приблизно в 2,5–3 рази, а на чавуні — в 1,4 рази.

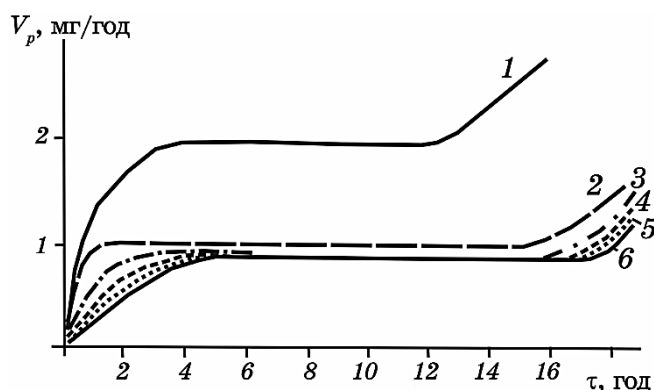
Водночас, кавітаційно-ерозійна стійкість (за втратами маси за 3 години випробувань на МСВ) у розчинах NaCl підвищується для криці 45 в 10 разів, а для криці 20 — в 12 разів у порівнянні з нормалізованими зразками [25].

Хромування сірого чавуну СЧ20 за розробленим способом у 1,4 рази збільшує його довговічність (рис. 3), а кавітаційна стійкість, визначена за втратами маси за 3 години випробувань на МСВ у 3%-розчині NaCl, підвищується у 3,6 рази порівняно зі звичайним хромуванням і в 25 разів порівняно зі зносостійкістю чавуну в стані

**ТАБЛИЦЯ 1.** Вплив електролітичного наводнювання на товщину карбідної зони під час хромування (температура хромування криць — 1373 К, чавунів — 1323 К, час хромування — 6 год).

**TABLE 1.** The effect of electrolytic hydrogenation on the thickness of the carbide zone during chrome plating (chroming temperature of steels—1373 K, cast irons—1323 K, chrome plating time—6 h).

Матеріал	Режим наводнювання		Товщина карбідної зони, мкм
	густина струму $i$ , мА/мм <sup>2</sup>	час, хв	
Криця 45	1	20	91
	3	20	114
	—	—	35
Криця 20	1	20	28,5
	3	20	31,5
	—	—	12
СЧ20	1	30	55
	2,5	30	52
	—	—	38



**Рис. 3.** Кінетика швидкості руйнування від часу випробувань покриттів на СЧ20 з різною товщиною карбідної зони [мкм]: 38 (1); 47,7 (2); 49,2 (3); 52,2 (4); 55,5 (5); 56,6 (6).

**Fig. 3.** Kinetics of the rate of destruction from the time of coating tests on SЧ20 with different thickness of the carbide zone [ $\mu\text{m}$ ]: 38 (1); 47.7 (2); 49.2 (3); 52.2 (4); 55.5 (5); 56.6 (6).

поставки [18].

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Розроблено спосіб інтенсифікації дифузійних процесів під час ХТО металів і стопів, що включає попереднє наводнювання їх перед ХТО електролітичним способом.

2. Показано, що застосування попереднього наводнювання електролітичним способом дає змогу збільшити товщину карбідної зони хромованого шару на вуглецевих крицях приблизно в 3 рази, а на сірих чавунах — в 1,4 рази, що уможлиблює підвищити кавітаційну стійкість металів у розчинах кухонної солі в 2–5 разів.

3. Застосування методів математичної статистики й активного планування експерименту уможливило знайти оптимальні режими наводнювання, що забезпечують збільшення товщини карбідної зони хромованого шару на вуглецевих крицях і сірих чавунах в 1,4–6 разів і, відповідно, підвищити їхню кавітаційно-ерозійну стійкість у розчинах хлориду Натрію від 10 до 25 разів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. Z. Bokshtein, *Diffusion Processes, Structure, and Properties of Metals*: (Springer US: 2013).
2. М. А. Криштал, *Механизм диффузии в железных сплавах* (Москва: Маши-



- ностроение: 1972).
3. P. Anderson, J. Hirth, and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Cambridge University Press: 2017).
  4. I. K. Pokhodnya, V. I. Shvachko, and S. V. Utkin, *Mater. Sci.*, **38**: 1 (2002).
  5. А. Н. Минкевич, *Химико-термическая обработка металлов и сплавов* (Москва: Машиностроение: 1965).
  6. О. М. Бялік, В. С. Черненко, В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко, *Металознавство* (Київ: Політехніка: 2002).
  7. Haessner Riederer, *Recrystallization of Metallic Materials* (Frank-Verlag: 1978).
  8. M. S. Stechyshyn, M. E. Skyba, M. M. Student, V. P. Oleksandrenko, and M. V. Luk'yanyuk, *Mater. Sci.*, **54**: 395 (2018).
  9. M. S. Stechyshyn, A. V. Martynyuk, Y. M. Bilyk, V. P. Oleksandrenko, and N. M. Stechyshyna, *Mater. Sci.*, **53**: 343 (2017).
  10. Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич, *Влияние водорода на свойства стали* (Москва: Металлургиздат: 1962).
  11. V. I. Pokhmurs'kyi and K. B. Vasyliy, *Mater. Sci.*, **48**: 125 (2012).
  12. В. І. Похмурський, В. В. Федоров, *Вплив водню на дифузійні процеси в металах* (Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України: 1998).
  13. В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, Ю. А. Куницкий, М. В. Киндрачук, *Диффузионные карбидные покрытия* (Київ: Техніка: 1991).
  14. S. Rudenki, M. Kartsev, A. Korneev, A. Kunchenko, Y. Kunchenko, V. Marinin, V. Kovalenko, M. Bortnytska, T. Ryzhova, I. Lyashenko, and L. Martynenko, *Science and Innovation*, **18**, No. 2: 66 (2022).
  15. И. М. Пастух, Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде (Харьков: Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»: 2006).
  16. U. Hadam and T. Zakroczymski, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, Iss. 5: 2449 (2009).
  17. Г. В. Карпенко, *Вплив водню на механічні властивості сталі* (Київ: Вид-во АН УРСР: 1960).
  18. А. И. Некоз, М. С. Стечишин, Н. А. Сологуб, *Способ хромирования изделий из сталей и чугуна* [положит. решение ВНИИГПЭ от 13.07.1984 по заявке № 3529615/22-02(196217). А.С. СССР № 1277633].
  19. M. S. Stechishin, A. V. Martynyuk, and Y. M. Bilik, *Journal of Friction and Wear*, **39**, Iss. 6: 439 (2018).
  20. M. S. Stechishin, A. V. Martynyuk, V. P. Oleksandrenko, and Y. M. Bilyk, *Journal of Friction and Wear*, **40**, Iss. 5: 468 (2019).
  21. М. С. Стечишин, Н. М. Стечишина, А. В. Мартинюк, *Кавітаційно-ерозійна зносостійкість деталей обладнання молокозаводів* (Хмельницький: ХНУ: 2018).
  22. Н. М. Стечишина, М. С. Стечишин, Н. С. Машовець, *Корозійно-механічна зносостійкість деталей обладнання харчових виробництв* (Хмельницький: ХНУ: 2022).
  23. О. А. Гуменна, *Основи наукових досліджень* (Суми: СумДПУ ім. А. С. Макаренка: 2007).
  24. С. Е. Важинський, Т. І. Щербак, *Методика та організація наукових досліджень* (Суми: СумДПУ імені А. С. Макаренка: 2016).
  25. M. Stechyshyn, M. Macko, O. Dykha, S. Matiukh, and J. Musial, *Tribotechnology*

*gies of Strengthening and Wear Modeling of Structural Materials* (Bydgoszcz: Foundation of Mechatronics Development: 2023).

## REFERENCES

1. S. Z. Bokshstein, *Diffusion Processes, Structure, and Properties of Metals*: (Springer US: 2013).
2. M. A. Krishtal, *Mekhanizm Diffuzii v Zheleznykh Splavakh* [Mechanism of Diffusion in Iron Alloys] (Moskva: Mashinostroenie: 1972) (in Russian).
3. P. Anderson, J. Hirth, and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Cambridge University Press: 2017).
4. I. K. Pokhodnya, V. I. Shvachko, and S. V. Utkin, *Mater. Sci.*, **38**: 1 (2002).
5. A. N. Minkevich, *Khimiko-Termicheskaya Obrabotka Metallov i Splavov* [Chemical-Thermal Treatment of Metals and Alloys] (Moskva: Mashinostroenie: 1965) (in Russian).
6. O. M. Byalik, V. S. Chernenko, V. M. Pysarenko, and Yu. N. Moskalenko, *Metalloznaustvo* [Metals Science] (Kyiv: Politekhnik: 2002) (in Ukrainian).
7. Haessner Riederer, *Recrystallization of Metallic Materials* (Frank-Verlag: 1978).
8. M. S. Stechyshyn, M. E. Skyba, M. M. Student, V. P. Oleksandrenko, and M. V. Luk'yanyuk, *Mater. Sci.*, **54**: 395 (2018).
9. M. S. Stechyshyn, A. V. Martynyuk, Y. M. Bilyk, V. P. Oleksandrenko, and N. M. Stechyshyna, *Mater. Sci.*, **53**: 343 (2017).
10. H. V. Karpenko and R. Y. Kripyakevich, *Vliyanie Vodoroda na Svoystva Stali* [The Influence of Hydrogen on the Properties of Steel] (Moskva: Metallurgizdat: 1962) (in Russian).
11. V. I. Pokhmurs'kyi and K. B. Vasylyv, *Mater. Sci.*, **48**: 125 (2012).
12. V. I. Pokhmurskyi and V. V. Fedorov, *Vplyv Vodnyu na Dyfuziyni Protsesy v Metalakh* [Influence of Hydrogen on Diffusion Processes in Metals] (Lviv: Fiz.-Mekh. In-t im. H. V. Karpenka NAN Ukrainy: 1998) (in Ukrainian).
13. V. F. Loskutov, V. G. Khizhnyak, Yu. A. Kunitskiy, and M. V. Kindrachuk, *Diffuzionnyye Karbidnyye Pokrytiya* [Diffusion Carbide Coatings] (Kyiv: Tekhnika: 1991) (in Russian).
14. S. Rudenki, M. Kartsev, A. Korneev, A. Kunchenko, Y. Kunchenko, V. Marinin, V. Kovalenko, M. Bortnytska, T. Ryzhova, I. Lyashenko, and L. Martynenko, *Science and Innovation*, **18**, No. 2: 66 (2022).
15. I. M. Pastukh, *Teoriya i Praktika Bezvodorodnogo Azotirovaniya v Tleyushchem Razryade* [Theory and Practice of Hydrogen-Free Nitriding in a Glow Discharge] (Kharkiv: Natsional'nyy Nauchnyy Tsentr «Khar'kovskiy Fiziko-Tekhnicheskiiy Institut: 2006) (in Russian).
16. U. Hadam and T. Zakroczymski, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, Iss. 5: 2449 (2009).
17. H. V. Karpenko, *Vplyv Vodnyu na Mekhanichni Vlastyvoli Stali* [The Influence of Hydrogen on the Mechanical Properties of Steel] (Kyiv: Vyd-vo AN URSSR: 1960) (in Ukrainian).
18. A. Y. Nekoz, M. S. Stechyshyn, and N. A. Solohub, *Sposob Khromirovaniya Izdeliya iz Staley i Chuguna* [Method of Chromium Plating of Steel and Cast Iron Products] [Polozhitelnoe Reshenie VNIIGPE ot 13.07.1984 po Zayavke

- No. 3529615/22-02(196217). A.S. SSSR No. 1277633] (in Russian).
19. M. S. Stechishin, A. V. Martynyuk, and Y. M. Bilik, *Journal of Friction and Wear*, **39**, Iss. 6: 439 (2018).
  20. M. S. Stechishin, A. V. Martynyuk, V. P. Oleksandrenko, and Y. M. Bilyk, *Journal of Friction and Wear*, **40**, Iss. 5: 468 (2019).
  21. M. S. Stechyshyn, N. M. Stechyshyna, and A. V. Martyniuk, *Kavitatsiyno-Ehroziyna Znosostiykist' Detaley Obladnannya Molokozavodiv* [Cavitation–Erosion Wear Resistance of Equipment Parts of Dairies] (Khmelnyskyi: KhNU: 2018) (in Ukrainian).
  22. N. M. Stechyshyna, M. S. Stechyshyn, and N. S. Mashovets, *Koroziyno-Mekhanichna Znosostiykist' Detalei Obladnannya Kharchovykh Vyrobnystv* [Corrosion–Mechanical Wear Resistance of Food Production Equipment Parts] (Khmelnyskyi: KhNU: 2022) (in Ukrainian).
  23. O. A. Humenna, *Osnovy Naukovykh Doslidzhen'* [Basics of the Scientific Research] (Sumy: SumDPU im. A. S. Makarenka: 2007) (in Ukrainian).
  24. S. E. Vazhyns'kyi and T. I. Shcherbak, *Metodyka ta Organizatsiya Naukovykh Doslidzhen'* [Methodology and Organization of Scientific Research] (Sumy: SumDPU imeni A. S. Makarenka: 2016) (in Ukrainian).
  25. M. Stechyshyn, M. Macko, O. Dykha, S. Matiukh, and J. Musial, *Tribotechnologies of Strengthening and Wear Modeling of Structural Materials* (Bydgoszcz: Foundation of Mechatronics Development: 2023).



PACSnumbers: 61.25.Mv, 61.72.Mm, 68.70.+w, 81.05.Bx, 81.30.Fb, 83.60.Np, 83.80.Gh

## Структура та форма дендритів заліза в стопі системи Cu–Fe з додаванням Карбону, що заливався, охолоджувався та тверднув під дією постійного магнетного поля

О. В. Ноговіцин, В. О. Середенко, Ю. М. Романенко\*, О. В. Середенко, О. В. Чистяков

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,  
03142 Київ, Україна*  
*\*Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
просп. Берестейський, 37,  
03056 Київ, Україна*

Стопи Cu–Fe з мідною основою і дисперсними ( $\cong 10$  мкм) глобуляризованими вкрапленнями фази заліза є перспективними як матеріали з високими спеціальними властивостями. Ливарні технології є низьковитратними та мало обмеженими товщиною виробів, але за низьких швидкостей охолодження їх (до 50 К/с) формуються розгалужені дендрити ( $\cong 100$  мкм). Тому актуальним є поліпшення дисперсності залізної фази й її будови. Встановлено, що в стопі Cu–20% Fe, витопленому в індукційній тигльовій печі (за температури у 1723 К), мікролегованому 0,05% С, розлитому у циліндричні форми ( $Re = (1,7-4,0) \cdot 10^4$ ,  $Ri = 6,0 \cdot 10^{-5}$ , питомі енергія та потужність перемішування — 4,4 Дж/кг і 1,1 Вт/кг), формуються структурні зони: периферійна охолоджена за 19,6 К/с протяжністю 17% від радіуса виливка зі структурою суспензії (вкраплення у 7,5 мкм) і

Corresponding author: Olena Volodymyrivna Seredenko  
E-mail: mhdptima@gmail.com

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, NAS of Ukraine,  
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*  
*\*National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,  
37 Beresteiskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. V. Nogovitsyn, V. O. Seredenko, Yu. M. Romanenko, O. V. Seredenko, and O. V. Chystyakov, Structure and Shape of Iron Dendrites in the Cu–Fe Alloy with the Addition of Carbon, Which Was Poured, Cooled and Solidified Under the Action of a Magnetostatic Field, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1185–1203 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1185](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1185)

центральна (1,1 К/с) з дендритами до 350 мкм, з яких 40% розділено на фрагменти. Постійне магнетне поле, накладене на розтоп, що заливався та тверднув, утворило магнетогідродинамічний примежовий (гартманівський) шар розтопу ( $Ha = 13,2$ ) товщиною у 260 мкм, який супроводжував фронт кристалізації з формуванням периферійної зони, збільшуючи тепловіддачу ( $k = 72,9$ ). Гартманівський шар і підсилені полем мікротечії біля міжфазної поверхні вкрапель, зумовлених ефектами Марангоні та Зеебека за рекалесценції дендритів, збільшили швидкість охолодження периферії (30,1 К/с), її ширину (34% від радіуса виливка), дисперсність суспензії (3,3 мкм), подрібнення дендритів центральної зони (150 мкм) і розділення їх на фрагменти до 90%. Посилення перемішування розтопу в середині підтоплених дендритів зруйнувало суцільні оболонки на міжфазній поверхні вкрапель і стовпчасту структуру та підвищило дисперсність (розмір  $\cong 1$  мкм) їхніх субзерен. Результати роботи є перспективними для одержання мідних стопів з дисперсними глобуляризованими дендритними вкрапленнями, розповсюдженими на весь об'єм залитих у форми циліндричних виливків з порожниною, плоских біметалевих і безперервно литих циліндричних і плоских тіл.

**Ключові слова:** стоп Cu–Fe, мікролегування Карбоном, охолодження розтопу, постійне магнетне поле, дендрити заліза, лита структура.

Cu–Fe alloys with both a copper base and dispersed ( $\cong 10 \mu\text{m}$ ) globular inclusions of the iron phase are promising as materials with high special properties. Foundry technologies are low-cost and low-limited by the thickness of the products; however, at their low cooling rates (up to 50 K/s), branched dendrites ( $\cong 100 \mu\text{m}$ ) are formed. Therefore, it is important to improve the dispersion of the iron phase and its structure. As established, in the Cu–20% Fe alloy smelted in an induction crucible furnace (at temperature of 1723 K), microalloyed with 0.05% C, poured into cylindrical forms ( $Re = (1.7-4.0) \cdot 10^4$ ,  $Ri = 6.0 \cdot 10^{-5}$ , specific energy and power of mixing are of 4.4 J/kg and 1.1 W/kg, respectively), structural zones are formed: peripheral zone cooled at 19.6 K/s with a length of 17% of the casting radius with suspension structure (inclusions of 7.5  $\mu\text{m}$ ) and central one (at 1.1 K/s) with dendrites up to 350  $\mu\text{m}$ , of which 40% are divided into fragments. A constant magnetic field applied to the melt poured in and solidified forms a magnetohydrodynamic boundary layer (Hartmann) of the melt ( $Ha = 13.2$ ) with a thickness of 260  $\mu\text{m}$ , which is accompanying the crystallization front during the formation of the peripheral zone, increasing the heat transfer ( $k = 72.9$ ). The Hartman layer and field-enhanced microcurrents near the interphase surface of inclusions caused by the Marangoni and Seebeck effects during recalescence of dendrites increase the cooling rate of the periphery (30.1 K/s), its width (34% of the radius of the casting), and the dispersion of the suspension (3.3  $\mu\text{m}$ ), grinding the dendrites of the central zone (150  $\mu\text{m}$ ) and dividing them into fragments up to 90%. Increased mixing of the melt in the middle of the sub-melted dendrites destroys the continuous shells on the interphase surface of inclusions and the columnar structure and increases the dispersion (size  $\cong 1 \mu\text{m}$ ) of their subgrains. The results of the perspective work on the fabrication of copper alloys with dispersed globularized dendritic inclusions spread over the entire volume of cylindrical castings with a cavity, flat bime-

tallic and continuously cast cylindrical and flat bodies.

**Key words:** Cu–Fe alloy, melt cooling, microalloying with carbon, permanent magnetic field, iron dendrites, cast structure.

*(Отримано 3 травня 2024 р.; остаточн. варіант — 9 липня 2024 р.)*

## 1. ВСТУП

На сучасному етапі розвитку техніки стопи системи Cu–Fe викликають інтерес дослідницьких центрів в Україні та світі як перспективні матеріали з високими спеціальними властивостями для багатьох галузей. Теоретичні дослідження та комп'ютерні моделювання, виконані за ініціативою Міністерства енергетики США, показали, що стопи Cu–Fe можуть мати унікальні властивості, зокрема за рахунок багаторівневої ієрархічної структури та принципів створення нових матеріалів з комплексом спеціальних властивостей, і в сучасних умовах потребують розроблення продуктивного, ресурсо- й енергоощадного процесу високотехнологічного виробництва на основі співпраці наукових центрів і стратегічних підприємств [1, 2].

Ці стопи поєднують високу тепло- й електропровідність міді з магнетом'якими властивостями, високою міцністю, жорсткістю, доступністю та дешевизною заліза. З формуванням відповідних структур вони мають унікальні властивості електромагнетного екранування, міцності, термостійкості, зносостійкості. Як магнетом'які матеріали, вони є ключовими для ефективної роботи силової електроніки й електричних машин наступного покоління, що працюватимуть в умовах високих механічних навантажень у високоенергетичних гальмівних системах для аерокосмічної промисловости, високошвидкісних потягів і важкої техніки. Вони вельми перспективні для рознімачів, кабелів зв'язку, вакуумних пристроїв, мостових з'єднань, сховищ ядерних відходів, систем імпульсного електромагнетного поля, електромагнетних випромінювачів з пришвидшенням частинок, матеріалів електромагнетного екранування [1, 3–9].

Структура стопів Cu–Fe, що забезпечує їм високі спеціальні властивості, має складатися з мідної основи, в якій розташовані дисперсні вкраплення у вигляді компактних утворень або волокон. Волокна формуються з вкраплень деформуванням із термообробленням заготовки. Чим дрібнішими є вкраплення вихідної заготовки, тим менше вона потребує подальшого оброблення [10]. Стопи системи Cu–Fe одержують методами напорошення, порошкової металургії та високотемпературної синтези. Такі методи потребують високих капіталовкладень у виробництво й обмежені товщиною заготовки [5]. Ливарні методи мають переваги простого обладнання,

можливості одержання зливка великого перерізу та меншої вартості; тому вивчення процесів одержання стопів системи Cu–Fe литтям є актуальним [7].

Застосування швидкостей охолодження у 360–560 К/с, притаманних спеціальним методам лиття, дає можливість одержання в структурі таких стопів компактних вкраплень з подрібнених дендритів, але з різноманітними формами — від округлої до розеткової в широкому діапазоні розмірів: 2–15 мкм (360 К/с) і 0,3–4,0 мкм (560 К/с) [11]. В системі Cu–Fe внаслідок наявності дисперсних вкраплень заліза, пересичених Купрумом, на формування структури істотний вплив чинить ефект Марангоні [8]. В звичайних ливарних технологіях реалізуються низькі швидкості охолодження:  $\cong 1$ –50 К/с. За такого охолодження у стопах в мідній основі формуються грубі розгалужені залізні дендрити (розміром  $\cong 100$  мкм) [12]. Крупна фаза заліза значно знижує властивості стопів, що гальмує їхнє застосування. Тому зменшення розмірів залізної фази є одною з ефективних стратегій поліпшення характеристик стопів системи Cu–Fe в умовах низьких швидкостей охолодження [13]. В цій роботі зазначено, що в стопах міді з 10–15% Fe в залежності від розміру фази заліза міцність становить відповідно: для 25 мкм — 466 МПа, 20 мкм — 608 МПа, 2 мкм — 750 МПа.

Сучасними трендами, спрямованими на подрібнення та компактування дендритної фази на основі заліза, є використання модифікаторів (переважно Mg і Si) [14, 15] та зовнішніх впливів. За їхнього застосування відбувається подрібнення та зміна форми вкраплень заліза з розгалуженої на компактну, подібну квадрату з округленими кутами; водночас, велика частина вкраплень коагулює, утворюючи подовжені ланцюжки. Дія Mg супроводжується утворенням в структурі стопу вкраплень емульсії з частини речовини залізної добавки з розмірами, до 10 разів більшими за модифіковані дендритні [14]. Для керування морфологією фази на основі заліза використовується добавка Карбону, але його виражена дія визначається певними складами стопів і швидкостями охолодження [16, 17].

На рівноважній діаграмі стану системи Cu–Fe зі сторони Феруму існує ретроградний солідус [18]. У стопах з ретроградним солідусом відповідного складу в процесі охолодження розтопу після його повного твердіння з подальшим охолодженням і переходом через температуру максимальної розчинності відбувається виділення рідкої фази, що значно відрізняється за складом від вихідного твердого розчину [19, 20]. Через структурне перетворення в разі швидкого виділення теплоти кристалізації відбувається розігрівання металевого стопу (рекалесценція) [21]. Для системи Cu–Fe встановлено, що розчинення Феруму в рідкій міді носить ендотермічний характер [22]. Під час прямого спостереження охолодження та кристалі-



зації розтопу Cu–20% Fe за допомогою найсучаснішого обладнання встановлено екзотермічні характеристики процесу підтоплення дендритів на основі заліза [4]. Згідно з даними цієї роботи, під час рекалесценції відбувалася фрагментація дендритів через втрату міцності; вказано, що таке подрібнення може бути посилено накладанням зовнішніх впливів. Завдяки явищу рекалесценції форма дендритів може змінюватися з розгалуженої на глобуляризовану [23].

Новітнім напрямом поліпшення властивостей стопів є вплив на мікроструктуру не тільки з точки зору форми та розмірів вкраплень заліза в мідній основі, але й їхньої структури. Морфологія та структура фази заліза визначає ряд спеціальних властивостей стопу [24]. На даний час такі дослідження почали проводитися в основному для вкраплень емульсії, а вивчення структури дендритних вкраплень знаходиться на початковій стадії. Вкраплення міді, що утворюються в емульсованій фазі заліза, приводять до підвищення міцності та межі плинності стопів [25]. Виділення нанорозмірної мідної фази всередині вкраплення сприяло під час деформації подрібненню залізної фази, утворенню волокнистої (наноламельярної) структури, що збільшувало міцність стопу [5]. Гетерогенна структура пластинчастої фази на основі заліза, що містить дрібні зерна  $\epsilon$ -Cu може ефективно затримувати розвиток тріщин [3]. Є дані про те, що додавання до стопу Cu–20% Fe Карбону приводить до зміни структури дендритів заліза [26].

На даний час недостатньо уваги приділено дослідженню фаз в середині дендритів і дії на них зовнішніх впливів, зокрема постійного магнетного поля. Є дані, що з виділенням Купруму з охолоджувального твердого розчину на основі заліза в постійному магнетному полі відбувається конкуренція між посиленням рушійної сили виділення Купруму та пригніченням дифузії за різних величин індукції магнетного поля, а тому є оптимальне значення індукції для ефективного контролю утворенням вкраплень міді [27]. Дослідження стопів Cu–Fe, оброблених постійним магнетним полем в 1 Тл, показало, що міцність деформованих стопів збільшується [28]. На фотографіях структур цих стопів видно, що стоп, необроблений полем, містить волокнисту фазу та компактні розеткові утворення розміром  $y \cong 5$  мкм з хвилястою поверхнею у вигляді тонких загострених зубців, а стоп, оброблений полем, — компактні утворення з формою, близькою до сферичної. Це, вірогідно, пов'язане з дією поля на формування структури дендритів на основі заліза. Проведені дослідження стосовно евтектоїдного перетворення під дією сильного магнетного поля (у 12 Тл) на криці, показали, що воно підвищує температуру цього перетворення і збільшує вміст Карбону [29].

Таким чином, оскільки Карбон застосовується для впливу на вкраплення на основі заліза в системі Cu–Fe, то є можливість вико-

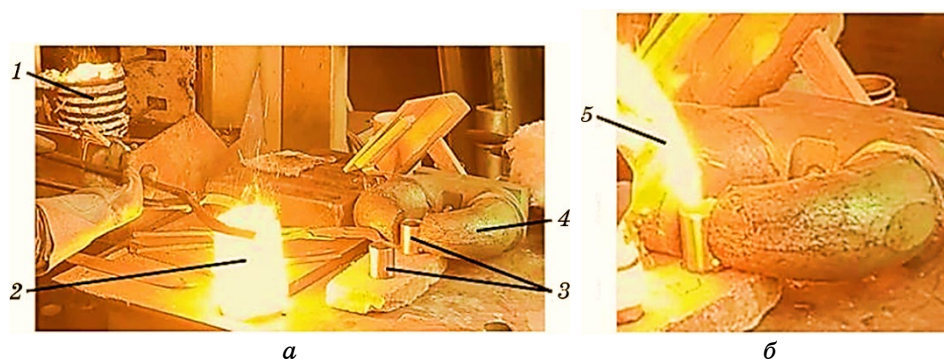
ристання в якості джерела заліза ще дешевших за нього криць, зокрема рядових марок. На даний час ведеться пошук ефективного інструменту подрібнення та зміни форми дендритів заліза за низької швидкості охолодження, притаманної звичайним способам лиття. Новітнім напрямом поліпшення властивостей стопів системи Cu–Fe є формування спеціальної структури емульсійних вкраплень на основі заліза. Стосовно дендритних вкраплень основна увага дослідників приділяється їхньому подрібненню й глобуляризації та значно менше — структурі. Є окремі дані, що за певних режимів дії постійного магнетного поля на стопи Cu–Fe воно може істотно впливати на структуру та форму дендритів заліза, і це потребує подальших досліджень.

Метою роботи було дослідження зміни форми та структури дендритів заліза в стопі Cu–20% Fe (де добавкою заліза є криця Зпс з 0,2% C), що заливався, охолоджувався та тверднув зі швидкостями, характерними для звичайних способів лиття під впливом постійного магнетного поля.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для приготування розтопу масою в 1,0 кг з 20% Fe були використані мідь високої чистоти (99,99%) і криця Зпс (Fe 98,78%, C 0,20%, решта — домішки). Витоплення стопу відбувалося в індукційній тигльовій печі високої частоти (44 кГц). Для запобігання неконтрольованому насиченню заліза Карбоном і ерозії тигля застосовано алундовий тигель, який був розташований всередині графітового. Оскільки стоп мав високий вміст Феруму і процес змішування рідкої міді з залізом характеризується ендотермічним тепловим ефектом, топлення розпочинали з розтоплення всієї кількості заліза з послідовним додаванням малих порцій твердої міді для запобігання істотному охолодженню розтопу. Температура розтопу контролювалася за допомогою термопари та мілівольтметра з цифровим табло. Після приготування розтопу алундовий тигель з розтопом виймався з печі. Рідкий стоп з температурою у 1723 К заливався у ливарні форми з криці з внутрішнім діаметром у 35 мм, зовнішнім — у 43 мм, в яких формувалися виливки висотою у 40 мм без (контрольні зразки) та за дії горизонтального постійного магнетного поля литого магнету (рис. 1).

Швидкість струменя розтопу під час заливання форми, енергію та потужність перемішування металу визначали за виразами джерела [30]. Охолодження розтопу у формі в зоні, прилеглий до її стінки (периферійній), оцінювалося за емпіричним рівнянням роботи [11], встановленим для стопу аналогічного складу, а для решти об'єму розтопу (центральної зони) — згідно з методикою роботи [31]. Умови одержання виливків характеризувалися числами поді-



**Рис. 1.** Заливання розтопу у ливарні форми: розташування обладнання (а), заливання розтопу (б): 1 — індукційна тигльова піч, 2 — тигель з розтопом, 3 — ливарні форми, 4 — постійний магнет, 5 — струмінь розтопу.

**Fig. 1.** Pouring melt into casting moulds: location of equipment (a), pouring melt (b): 1 is induction crucible furnace, 2 is crucible with melt, 3 is casting molds, 4 is permanent magnet, 5 is melt stream.

бности за Рейнольдсом ( $Re$ ), Гартманом ( $Ha$ ) [32], Річардсоном ( $Ri$ ) [33], Грасгофом ( $Gr$ ) і безрозмірним числом  $k$  [34]. Співвідношення природньої конвекції через охолодження потоку розтопу з примусовою, що була зумовлена струменем розтопу, для контрольних виливків оцінювалося числом  $Ri = Gr/Re^2$ . Додатковий вплив магнетного поля визначався числом  $k = (Ha^2Re)/Gr$ . З рухом електропровідної рідини вздовж твердої поверхні навіть у слабкому поперечному магнетному полі змінюється режим тепловіддачі. Є умови, коли тепловіддача збільшується [34].

Із заповненням форми струмінь розтопу після торкання дна розтікався у радіальному напрямку, досягав стінки форми, підіймався вздовж неї, розвертався та стікав на потік, що рухався до стінки. Таким чином виникав вихровий, подібний тору циркуляційний рух розтопу.

Накладання магнетного поля на розтоп, особливо в області великих чисел  $Ha$  і  $Re$ , приводить до складного перетворення характеру руху об'ємів електропровідної рідини. В потоці, що рухається в об'ємі, прилеглому до стінок, виникає під дією постійного магнетного поля гартманівський (магнетогідродинамічний) шар, в якому поле збільшує швидкість потоку біля стінок. Характерний розмір магнетогідродинамічного примежового шару, що виникав біля стінки форми з криці під час заливання розтопу в разі накладання горизонтального магнетного поля, оцінювали за товщиною гартманівського шару за виразом з роботи [32]. Для умови  $Ha \gg l$  товщина гартманівського шару розраховувалась як  $\delta \cong l/Ha$ , де  $l$  [м] — характерний розмір, що визначений з урахуванням структури вихра в

розтопі [35].

Для пояснення особливостей поведінки вкраплень на основі заліза під час аналізу результатів з формування литої структури стопів  $\text{Cu}$  з  $\text{Fe}$  багатьма дослідниками тривалий час застосовується ефект Маранґоні, що спричиняє мікротечії біля поверхні вкраплень через неоднорідність концентрації та температури, але без врахування дії магнетного поля [8, 36]. Величини фізичних характеристик стопу для розрахунків було взято з джерел [37, 38].

Після охолодження кожен виливок розрізався вздовж вертикальної осі. Для зразків, одержаних у магнетному полі площина розрізу проходила паралельно напрямку силових ліній магнетного поля. Металографічні дослідження проводилися методами оптичної й електронної мікроскопії, розмір і щільність розподілу вкраплень визначалися за стандартними методиками на шліфах, шавлених реактивами № 1 — 10% -розчином аміаку у дистильованій воді та № 2 — водяним розчином, що містив по 13% хлорного Феруму і соляної кислоти. Вміст Купруму та Феруму у фазах стопу визначався мікрорентгеноспектральною аналізою.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Швидкість струменя розтопу під час заливання у форму змінювалася від початку до кінця процесу в діапазоні 1,72–1,42 м/с. Заповнення форми розтопом відбувалося за 4 с у турбулентному режимі: значення числа  $Re$  від початку до кінця заливання змінювалося від  $1,7 \cdot 10^4$  (період розтікання по дну форми до виникнення циркуляційної течії) до  $4,0 \cdot 10^4$  (розвинута циркуляція). Число  $Ri$  в експериментах складало  $6,0 \cdot 10^{-5}$  і виконувалась умова  $Ri < 16$ , згідно з якою рівень природньої конвекції був вельми незначним і майже не впливав на рух розтопу [33].

Під час заповнення форми питома енергія перемішування була на рівні 4,4 Дж/кг, а питома потужність перемішування дорівнювала 1,1 Вт/кг. Дія магнетного поля на утворення магнетогідродинамічного примежового шару розтопу біля стінки форми характеризувалася числом  $Ha = 13,2$ . Величина числа  $k$  була  $72,9 \gg 3$ , що вказувало на збільшення тепловіддачі від розтопу до стінки форми [34]. Внаслідок вираженого Гартманового ефекту ( $Ha \gg 1$  [32]) утворення коринки затверділого стопу біля стінки форми та збільшення його товщини супроводжувалося наявністю гартманівського шару товщиною порядку 260 мкм на поверхні цієї коринки. Водночас, гартманівський шар супроводжував фронт кристалізації коринки під час її потовщення.

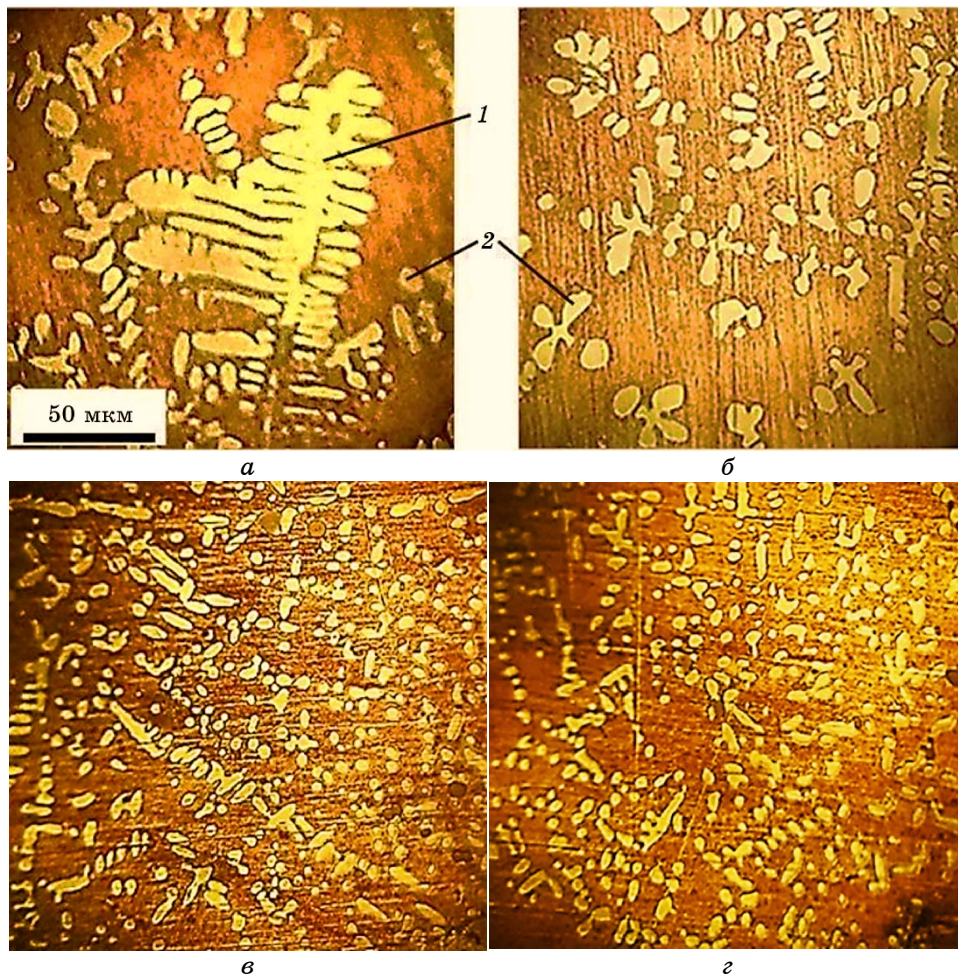
Аналіза структури виливків, одержаних без та за дії постійного магнетного поля, показала, що вони склалися з мідної основи та дендритів заліза. Виливки мали дві характерні зони — периферій-

ну, прилеглу до стінки форми, та центральну, які відрізнялися розміром і формою дендритів. Між периферійною та центральною зонами виливків знаходилася перехідна область, в межах якої відбувався перехід від структури однієї зони до іншої. Було розраховано, що в зоні, прилеглій до стінки форми, контрольний стоп охолоджувався зі швидкістю у 19,6 К/с, а в решті об'єму — значно повільніше з 1,1 К/с. Ширина периферійної зони контрольного металу становила  $3,0 \cdot 10^{-3}$  м. В металі, обробленому магнетним полем, периферійна вона розширилася до  $6,0 \cdot 10^{-3}$  м, а швидкість охолодження металу в ній збільшилася до 30,1 К/с завдяки дії магнетогідродинамічного примежового шару.

Структуру контрольного металу представлено на рис. 2. З рисунку 2, а видно, що в центральній зоні в основі стопу були присутні дендрити розгалуженої форми, що мали осі 1-го, 2-го і 3-го порядків. Частина дендритів була видима на поверхні шліфів у вигляді відокремлених фрагментів, розташованих в лінію. Розмір осей дендритів, що були видимі як цілісні утворення, сягав до 350 мкм (осі 1-го порядку), 100 мкм (осі 2-го порядку) і 15 мкм (осі 3-го порядку). Частина таких дендритів складала 60% від їхньої загальної кількості. Решта кристалів була фрагментованою. Розмір фрагментів був у діапазоні 5–60 мкм з віддаллю між ними у 0,5–4,5 мкм. З переходом від центральної до периферійної зони кількість цілісних дендритів зменшувалась і, відповідно, фрагментованих збільшувалась. Зникали осі 3-го порядку, знижувалося число осей 2-го порядку (рис. 2, б, в). В периферійній зоні цілісних дендритів було 10% ;, решта вкраплень представляла подовжені й округлі фрагменти кристалів з середнім розміром у 7,5 мкм і середньою кількістю на поверхні шліфа у  $5,9 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}$  (рис. 1, г). Як видно з рисунку 2, дендрити мають округлення. Це пояснюється їхньою рекалесценцією, що супроводжувалася підтопленням [23]. У безпосередньому спостереганні за зростанням дендритів до рекалесценції вони були загостреними [4].

На першому етапі пониження температури до перегину на лінії ретроградного солідусу переважно відбувалася дифузія Купруму у залізне вкраплення. На другому етапі з подальшим охолодженням переважною ставала дифузія Купруму із вкраплення у розтоп основи, і через явище рекалесценції поверхневий шар вкраплення ставав рідким. Біля міжфазної поверхні з обох її сторін виникали локальні концентраційні та температурні неоднорідності [4]. Це викликало ефект Маранґоні — мікротечії у шарах розтопу, прилеглих до міжфазної поверхні вкраплення, що сприяло дестабілізації підтопленого вкраплення та відокремленню від нього частин у момент втрати ним міцності.

Під час заливання розтопу він, у першу чергу, охолоджувався біля стінки форми з криці, де виникала коринка стопу з фронтом



**Рис. 2.** Структура контрольного металу (щавленого реактивом №1): центральна зона (а), перехідна область зі сторони центральної зони (б), перехідна область зі сторони периферійної зони (в), периферійна зона (г): 1 — розгалужений дендрит з осями 1-го, 2-го і 3-го порядків, 2 — фрагменти дендрита.

**Fig. 2.** Structure of the control metal (etched with reagent No. 1): central zone (a), transitional area from the side of the central zone (б), transitional area from the side of the peripheral zone (в), peripheral zone (г): 1 is branched dendrite with axes of the first, second and third orders, 2 is dendrite fragments.

кристалізації, в яку уморозувалися вкраплення на основі заліза. Між частиною вкраплення, яка виступала у шар розтопу, та коринкою виникали електроструми (Зесбеків ефект), але вони не впливали на подрібнення вкраплення.

У зв'язку з підтопленням дендритів, що знаходилися поза коринкою в об'ємі розтопу, всередині та навколо них виникали неоднорідності температури, що також були причиною для виникнення електрострумів.

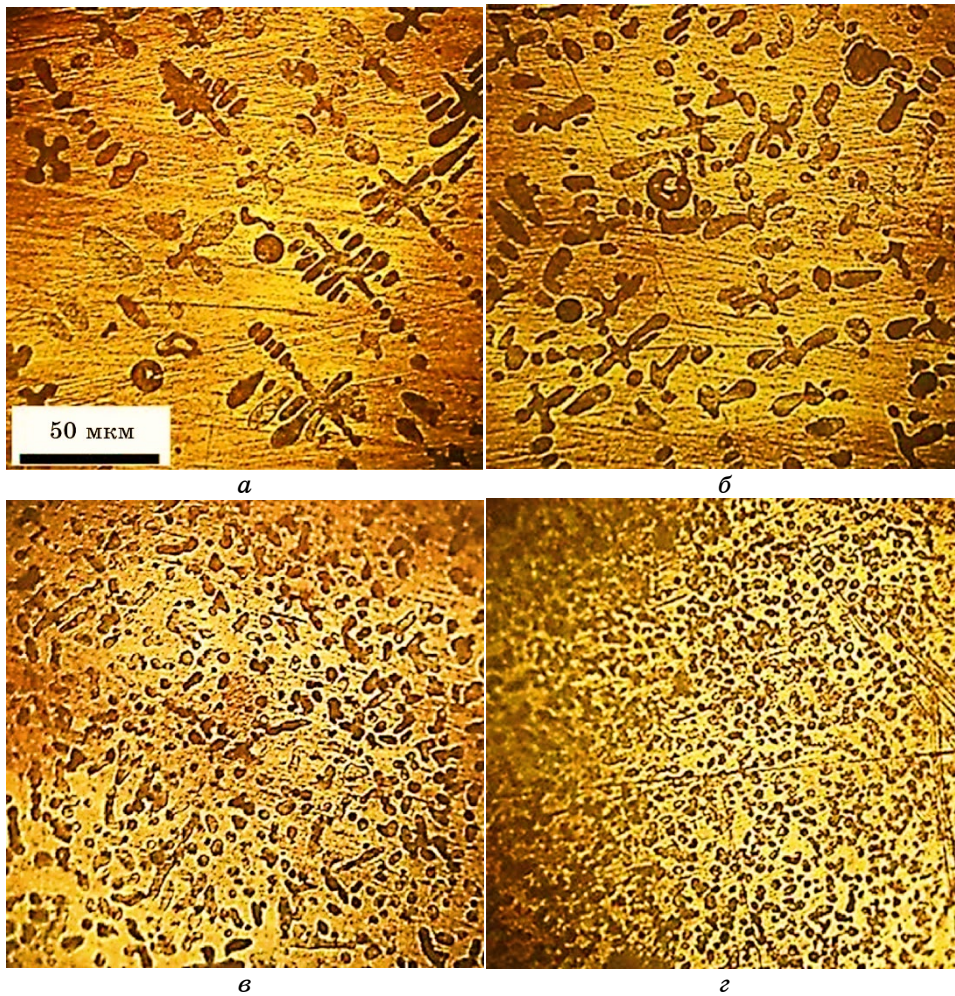
За дії постійного магнетного поля в структурі центральної зони стопу в порівнянні з контрольним металом відбулися наступні зміни: кількість дендритів, видимих як цілісні, скоротилася до 10%, довжина осей 1-го порядку зменшилася в 2,3 рази, 2-го порядку — втричі, а третього не виявлено (рис. 3, а).

Діапазон розмірів фрагментів дендритів звузився і склав 3–35 мкм, віддалі між ними зросла в 2–3 рази.

В перехідній області зі сторони центральної зони посилилася фрагментація дендритів, що проявилось у відсутності цілісних утворень, подвійному скороченні розмірів найбільших фрагментів і зменшенні кількості осей 2-го порядку на них до 4 разів (рис. 3, б). Зі сторони цієї області, прилеглої до периферійної зони, процес подрібнення та фрагментації дендритів посилювався. Розгалужені форми були відсутні, в структурі переважали дрібні фрагментовані дендрити, частини яких були переважно округлі та розташовані у довільному порядку. Спостерігалися подовжені утворення, які були представлені скороченими осями дендритів 1-го порядку та ланцюжками з коагульованих чарункових фрагментів дендритів (рис. 3, в). У периферійній зоні виливків утворилася структура типу суспензії з середнім розміром округлих крапель у 3,3 мкм (в 2,3 рази менше в порівнянні з контрольним стопом) і кількістю у  $2,4 \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$  (в 4 рази більше, ніж у контрольного металу). Подовжених крапель, що представляли осі 1-го порядку кристалів, не спостерігали, а подовжені утворення виникли внаслідок коагуляції (рис. 3, г).

Зменшення розміру крапель, зростання їхньої кількості, посилення фрагментації та збільшення віддалі між фрагментами дендритів в структурі стопу під дією магнетного поля пов'язані з його взаємодією з мікрострумами, індукованими мікротечіями розтопу, викликаними ефектом Маранґоні, та мікрострумами, зумовленими Зеебековим ефектом. Така взаємодія породжувала локальні електромагнетні сили, що підсилювали мікротечії поблизу поверхні краплення та посилювали їхній дестабілізуючий вплив на краплення.

Застосування реактиву №1 для виявлення структурних складових стопу, одержаного під впливом магнетного поля, через послаблення взаємочину з металом не забезпечило чіткого зображення. Це, вірогідно, пов'язане зі змінами структури складових стопу. Мікрорентгеноспектральною аналізою виявлено, що за швидкості охолодження у 1,1 К/с в дендритах містилося 15,8% Cu, що добре узгоджувалося з даними [4]. Під впливом магнетного поля кіль-



**Рис. 3.** Структура стопу, обробленого постійним магнетним полем (щавленого реактивом №2): центральна зона (а), перехідна область зі сторони центральної зони (б), перехідна область зі сторони периферійної зони (в), периферійна зона (г).

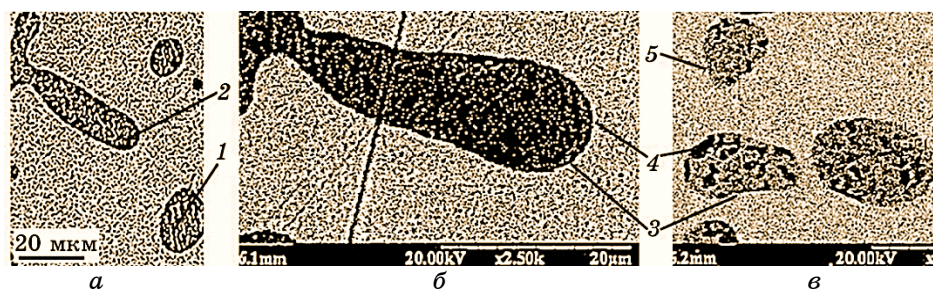
**Fig. 3.** The structure of the alloy treated with a permanent magnetic field (etched with reagent No. 2): central zone (a), transitional area from the side of the central zone (б), transitional area from the side of the peripheral zone (в), peripheral zone (г).

кість Cu зросла до 17,2%. Це, зокрема, могло вплинути на послаблення дії реактиву №1.

На рисунку 4 представлено зображення фрагментів дендритів.

З рисунку 4, а видно, що основу дендритів складають темні суб-





**Рис. 4.** Структура дендритів в стопі Cu-20% Fe: фази стопу (а), фрагмент дендрита контрольного стопу (б), фрагменти дендрита стопу, обробленого постійним магнетним полем (в): 1 — переріз фрагмента дендрита у поперечному напрямку розташування субзерен заліза, що утворюють стовпчасту структуру, 2 — поздовжній переріз фрагмента дендрита, 3 — внутрішній шар оболонки дендрита, 4 — зовнішній шар оболонки дендрита, 5 — ділянка на поверхні фрагмента дендрита, де оболонка не візуалізувалася.

**Fig. 4.** The structure of dendrites in the Cu-20% Fe alloy: alloy phases (a), a dendrite fragment of a control alloy (b), dendrite fragments of an alloy treated with a constant magnetic field (c): 1 is cross-section of a dendrite fragment in the transversal direction of the location of iron subgrains forming a columnar structure, 2 is longitudinal cross-section of a dendrite fragment, 3 is the inner layer of the dendrite shell, 4 is the outer layer of the dendrite shell, 5 is the area on the surface of the dendrite fragment, where the shell was not visualized.

зерна на основі заліза. В дендритах контрольного стопу зафіксовано стовпчасті структури субзерен заліза, між якими розташовувалася світла фаза на мідній основі. У дендритах контрольного стопу (рис. 4, б) виявлено, що світла фаз, розташована між субзернами його основи (розмір субзерен  $\cong 2$  мкм), представляла мікронеоднорідний розчин зі світлими вкрапленнями міді (розміром  $\cong 200$  нм) і темними вкрапленнями заліза, які зливалися з фоном субзерен основи дендрита. З внутрішньої сторони дендрит оточено тонким темним шаром на основі заліза ( $\cong 200$  нм), а з зовнішньої — світлим шаром міді ( $\cong 300$  нм). Під впливом магнетного поля субзерна заліза в основному стали роз'єднаними і не утворювали стовпчастої структури, а також подрібнилися до 2 разів.

Аналогічні зміни в розмірах відбулись і з мікрівкрапленнями міді. Внутрішній і зовнішній шари оболонки на дендриті були стоншеними в порівнянні з контрольним металом, і на деяких ділянках за даного збільшення вони не ідентифікувалися, що могло бути викликано інтенсифікацією мікротечій біля міжфазної поверхні (рис. 4, в).

Площа, зайнята субзернами заліза на поверхні шліфа, зменшилася відносно контрольного стопу. Це може бути пов'язано зі збільшенням вмісту Феруму в розчині на основі міді, а також змен-

шенням і компактуванням субзерен основи дендрита, що є аналогічним структурним змінам в металі, одержаному методом реолиття в умовах перемішування з подальшою низькою швидкістю охолодження [39, 40]. В аналітичному огляді роботи [40] зазначено, що перемішування навіть незначної інтенсивності викликає подрібнення зерен і пригнічення утворення стовпчастої структури в стопах.

Структурні зміни всередині вкраплення, що відбулися внаслідок накладання впливу постійного магнетного поля на прояви ефектів Маранґоні та Зеєбека під час підтоплення дендрита, вказували на посилення перемішування розтопу у вкрапленні фази на основі заліза.

Як зазначено в роботах [5, 14, 41], для підвищення властивостей стопів системи Cu–Fe, де фазою, що зміцнює стоп, є емульсовані вкраплення на основі заліза, перспективним є зміцнення самих вкраплень формуванням всередині них дисперсної зворотньої емульсії.

Таким чином, подрібнення структури всередині дендритів є також сприятливим чинником для зміцнення фази на основі заліза.

Результати роботи є перспективними для застосування у процесах формування структури стопів, що відливаються у форми, зокрема: методом лиття гартовим твердненням (залиття стопу у циліндричну металеву форму з формуванням на її стінці початкової коринки товщиною у 5–8 мм, вилученням коринки з розтопу й охолодженням у гартовій ванні [42]) для поліпшення структури стопу; методом лиття біметалевих плоских зливків стопів системи Cu–Fe (пошаровим литтям у пласку форму рідкої міді на попередньо залитий шар заліза, що твердне [43]) для підвищення якості контакту металевих шарів.

Одержані дані мають перспективу використання у процесах безперервного лиття, наприклад, під час лиття у валковий кристалізатор зливків, де коринки, що виникають на поверхнях валків, з'єднуються під тиском у міжвалковому проміжку [44], для підвищення товщини заготівки з дисперсною структурою, а також у кристалізаторі ковзання для одержання циліндричних заготівок.

#### 4. ВИСНОВКИ

Визначено, що стопи системи Cu–Fe на основі міді є перспективними для багатьох галузей техніки в якості матеріалів з високими спеціальними властивостями, зокрема, для електромагнетного екранування. Це забезпечується структурами мідної основи з дисперсними ( $\cong 10$  мкм) глобуляризованими вкрапленнями фази заліза з міддю. Серед сучасних технологій виробництва таких стопів ливарні мають переваги у розмірах капіталовкладень у обладнання, ни-

зкими витратами на виготовлення та значно меншими обмеженнями за товщиною виробів, але потребують спеціальних методів лиття для забезпечення великих швидкостей охолодження ( $> 300$  К/с); в іншому разі формуються розгалужені дендрити (з розмірами порядку 100 мкм), що значно понижує властивості матеріалу. Тому актуальною є стратегія поліпшення характеристик мідних стопів з Fe в умовах низьких швидкостей охолодження (до 50 К/с), зокрема дисперсності залізної фази та її будови.

Встановлено, що в структурі стопу міді з 20% Fe, що був витоплений в індукційній тигльовій печі за температури у 1723 К, мікролегований 0,05% С і розлитий у циліндричні форми в умовах, які характеризувалися значеннями чисел  $Re = (1,7-4,0) \cdot 10^4$  і  $Ri = 6,0 \cdot 10^{-5}$ , питомими енергією та потужністю перемішування 4,4 Дж/кг і 1,1 Вт/кг відповідно, сформувалися дві зони (периферійна та центральна), які відрізнялися розміром і формою вкраплень на основі заліза в мідній основі та мали перехідну область, де відбулася зміна структури з переходом між зонами. Ширина периферійної зони складала 3 мм (17% від радіуса виливка) і мала структуру суспензії з переважно глобуляризованими вкрапленнями розміром у 7,5 мкм, що сформувалися за швидкості охолодження у 19,6 К/с. Решту об'єму виливка займала центральна зона, де швидкість охолодження складала 1,1 К/с з розгалуженими дендритами, 40% з яких були розділені на фрагменти, а цілісні сягали 350 мкм.

З'ясовано, що накладання на розтоп постійного горизонтального магнетного поля викликало утворення магнетогідродинамічного примежового (гартманівського) шару розтопу біля стінки форми, що характеризувався числом  $Ha = 13,2$ , який мав товщину у 260 мкм і супроводжував фронт кристалізації під час формування периферійної зони, збільшуючи тепловіддачу від виливка до стінки форми (число  $k = 72,9$ ).

Наявність гартманівського шару та підсилення мікротечій розтопу біля міжфазної поверхні вкраплень завдяки взаємодії магнетного поля з мікрострумами, що виникали за рекалесценції внаслідок ефектів Маранґоні та Зеебека, забезпечили збільшення швидкості охолодження периферійної зони до 30,1 К/с і її ширини до 6 мм (34% від радіуса виливка), подрібнення глобуляризованих вкраплень суспензії до 3,3 мкм. В центральній зоні виливка, яка тверднула в інерційний період після закінчення заливання та пониження інтенсивності перемішування, під дією поля фрагментація дендритів посилилася — кількість їх, розділених на фрагменти, зросла до 90%, розміри фрагментів скоротились у 1,7 рази, віддаль між ними зросла до 3 разів, розміри дендритів скоротилися до 150 мкм.

Визначено, що дендритні вкраплення на основі заліза складаються зі стовпчастих субзерен ( $\cong 2$  мкм у поперечному перерізі), мі-

кронеоднорідної фази з мікрооб'ємів заліза та міді між ними. Вкраплення були оточені шарами заліза ( $\cong 200$  нм) і міді ( $\cong 300$  нм).

Дія магнетного поля привела до руйнації стовпчастої структури субзерен на основі заліза всередині вкрапель, підвищила їхню дисперсність (розмір  $\cong 1$  мкм), усунула суцільні оболонки на міжфазній поверхні вкрапель і стоншила їхні залишки, що вказувало на посилення перемішування розтопу у підтоплених дендритах внаслідок ефектів Марангоні та Зеєбека.

З'ясовано, що перспектива подальших досліджень полягає у формуванні литої структури мідних стопів з дисперсними глобуляризованими вкрапленнями дендритного походження на основі заліза, що розповсюджена на весь об'єм вилівка за лиття у форми й у валковій кристалізатори та кристалізатори ковзання безперервним способом.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Chatterjee, D. Popov, N. Velisavljevic, and A. Misra, *Nanomater.*, **12**: 1514 (2022).
2. І. В. Кривцун, П. І. Лобода, С. К. Фомічов, В. В. Квасницький, *Автоматичне зварювання*, № 8: 3 (2020).
3. C. Wen, Y. Qiu, Z. Zhang, K. Li, C. Deng, L. Hu, D. Chen, Y. Lu, and S. Zhou, *J. Alloys Compd.*, **971**: 172675 (2024).
4. J. Guo, D. Lu, and J. Zou, *Metals*, **13**, Iss. 3: 581(2023).
5. F. Yang, L. Dong, L. Zhou, N. Zhang, X. Zhou, X. Zhang, and F. Fang, *Mater. Sci. Eng. A*, **849**: 143484 (2022).
6. A. Y. Pang, G. Chao, T. Luan, S. Gong, Y. Wang, Z. Jiang, Z. Xiao, Y. Jiang, and Z. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **826**: 142012 (2021).
7. M. Wang, R. Zhang, Z. Xiao, S. Gong, Y. Jiang, and Z. Li, *J. Alloys Compd.*, **820**: 153323 (2020).
8. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. Alloys Compd.*, **740**: 194 (2018).
9. K. M. Liu, D. P. Lu, H. T. Zhou, Z. B. Chen, A. Atrens, and L. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **584**: 114 (2013).
10. C. Biselli and D. G. Morris. *Acta Mater.*, **44**, Iss. 2: 493 (1996).
11. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li, *J. Alloys Compd.*, **742**: 99 (2018).
12. J. Guo, Q. Hu, J. Zou, and D. Lu, *Metall. Res. Technol.*, **120**: 312 (2023).
13. X. Yuan, P. Zhang, J. Wang, B. Yang, and Y. Li, *Materials*, **16**, Iss. 14: 5180 (2023).
14. Y. B. Jeong, H. R. Jo, J. T. Kim, S. H. Hong, and K. B. Kim, *J. Alloys Compd.*, **786**: 341(2019).
15. J. Chen, Y. Zhang, S. Yue, J. Jie, and T. Li, *J. Mater. Sci.*, **58**: 16402 (2023).
16. I. G. Brodova, O. A. Chicova, M. A. Vityunin, T. I. Yablonskih, I. G. Shurinkina, and V. V. Astaf'ev, *Phys. Metals Metallography*, **108**, No. 6: 591 (2009).
17. J. Zhang, W. Hao, J. Lin, Y. Wang, and H. Chen, *J. Alloys Compd.*, **827**: 154285

- (2020).
18. Y. Z. Chen, F. Liu, G. C. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. Alloys Compd.*, **427**: L1 (2007).
  19. В. М. Глазов, *Основы физической химии* (Москва: Высшая школа: 1981).
  20. А. Я. Губенко, *Металлы*, № 4: 99 (1997).
  21. К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран, *Основы металлографии чугуна* (Москва: Металлургия: 1969).
  22. А. Котб, А. А. Вертман, А. М. Самарин, *Известия академии наук СССР. Металлы*, № 3: 23 (1966).
  23. Y. Yan, C. Wei, Y. He, C. Li, P. Zhang, J. Li, and J. Wang, *China Foundry*, **19**: 335 (2022).
  24. Y. Ding, Z. Xiao, M. Fang, S. Gong, and J. Dai, *Mater. Sci. Eng. A*, **864**: 144603 (2023).
  25. Y. B. Jeong, H. R. Jo, H. J. Park, H. Kato, and K. B. Kim, *J. Mater. Research Technol.*, **9**, Iss. 6: 15989 (2020).
  26. S. Yue, J. Qu, G. Li, S. Liu, Z. Guo, J. Jie, S. Guo, and T. Li, *J. Alloys Compd.*, **921**: 166163 (2022).
  27. Y. Mitsui, M. Onoue, R. Kobayashi, K. Sato, S. Kuzuhara, W. Ito, K. Takahashi, and K. Koyama, *ISIJ International*, **62**, Iss. 3: 413 (2022).
  28. X. Zuoa, E. Wang, L. Quc, P. Jiad, L. Zhange, and J. Hef, *Materials Science Forum*, **654–656**: 1377 (2010).
  29. Y. D. Zhang, C. Esling, M. Calcagnotto, M. L. Gong, H. Klein, X. Zhao, and L. Zuo, *Texture, Stress, and Microstructure*, **2008**: 349854 (2008).
  30. А. Г. Флейшер, Д. Я. Поволоцкий, Л. И. Мирковский, Ц. Л. Кацман, Л. Я. Рудашевский, *Известия вузов. Черная металлургия*, № 12: 126 (1989).
  31. М. Н. Сосненко, *Современные литейные формы* (Москва: Машиностроение: 1967).
  32. Ю. М. Гельфгат, О. А. Лиелаусис, Е. В. Щербинин, *Жидкий металл под воздействием электромагнитных сил* (Рига: Зинатне: 1975).
  33. E. M. Sparrow, R. Eichom, and J. L. Cregg, *Phys. Fluids*, **2**: 319 (1959).
  34. М. З. Живов, Ю. А. Соковишин, *Восьмое Рижское совещание по магнитной гидродинамике* (Рига: Зинатне: 1975), т. 1.
  35. M. Salcudean and R. I. L. Guthrie, *Metallurgical Transaction B*, **9B**, Iss. 2: 181 (1978).
  36. N. O. Young, J. S. Goldstein, and M. J. Blok, *J. Fluid Mech.*, **6**, Iss. 2: 350 (1959).
  37. К. Дж. Смитлз, *Металлы* (Москва: Металлургия: 1980) (пер. з англ.).
  38. Н. И. Фомин, Л. М. Затуловский, *Электрические печи и установки индукционного нагрева* (Москва: Металлургия: 1979).
  39. В. І. Белік, Л. К. Шеневідько, В. М. Дука, Т. Г. Цир, *Матеріали ХІХ Міжнародної науково-практичної конференції «Литво. Металургія 2023»* (Харків: НТУ «ХПІ»: 2023).
  40. А. Г. Борисов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 1: 127 (2014).
  41. S. Sankar, C. Srivastava, and K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A*, **723**: 38 (2018).
  42. Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, *Литьё и металлургия*, № 2: 142 (2005).
  43. Y. Wang, Y. Gao, Y. Li, W. Zhai, L. Sun, and C. Zhang, *Emerging Mater. Research*, **8**, Iss. 4: 538 (2019).

44. А. С. Нурадинов, О. В. Ноговіцин, В. П. Школяренко, І. А. Нурадінов, *Процеси лиття*, № 4: 13 (2022).

## REFERENCES

1. A. Chatterjee, D. Popov, N. Velisavljevic, and A. Misra, *Nanomater.*, **12**: 1514 (2022).
2. I. V. Krivtsun, P. I. Loboda, S. K. Fomichov, and V. V. Kvasnyts'kyu, *Avtomatychne Zvaryvannya*, No. 8: 3 (2020) (in Ukrainian).
3. C. Wen, Y. Qiu, Z. Zhang, K. Li, C. Deng, L. Hu, D. Chen, Y. Lu, and S. Zhou, *J. Alloys Compd.*, **971**: 172675 (2024).
4. J. Guo, D. Lu, and J. Zou, *Metals*, **13**, Iss. 3: 581(2023).
5. F. Yang, L. Dong, L. Zhou, N. Zhang, X. Zhou, X. Zhang, and F. Fang, *Mater. Sci. Eng. A*, **849**: 143484 (2022).
6. A. Y. Pang, G. Chao, T. Luan, S. Gong, Y. Wang, Z. Jiang, Z. Xiao, Y. Jiang, and Z. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **826**: 142012 (2021).
7. M. Wang, R. Zhang, Z. Xiao, S. Gong, Y. Jiang, and Z. Li, *J. Alloys Compd.*, **820**: 153323 (2020).
8. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. Alloys Compd.*, **740**: 194 (2018).
9. K. M. Liu, D. P. Lu, H. T. Zhou, Z. B. Chen, A. Atrens, and L. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **584**: 114 (2013).
10. C. Biselli and D. G. Morris. *Acta Mater.*, **44**, Iss. 2: 493 (1996).
11. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li, *J. Alloys Compd.*, **742**: 99 (2018).
12. J. Guo, Q. Hu, J. Zou, and D. Lu, *Metall. Res. Technol.*, **120**: 312 (2023).
13. X. Yuan, P. Zhang, J. Wang, B. Yang, and Y. Li, *Materials*, **16**, Iss. 14: 5180 (2023).
14. Y. B. Jeong, H. R. Jo, J. T. Kim, S. H. Hong, and K. B. Kim, *J. Alloys Compd.*, **786**: 341(2019).
15. J. Chen, Y. Zhang, S. Yue, J. Jie, and T. Li, *J. Mater. Sci.*, **58**: 16402 (2023).
16. I. G. Brodova, O. A. Chicova, M. A. Vityunin, T. I. Yablonskih, I. G. Shurinkina, and V. V. Astaf'ev, *Phys. Metals Metallography*, **108**, No. 6: 591 (2009).
17. J. Zhang, W. Hao, J. Lin, Y. Wang, and H. Chen, *J. Alloys Compd.*, **827**: 154285 (2020).
18. Y. Z. Chen, F. Liu, G. C. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. Alloys Compd.*, **427**: L1 (2007).
19. V. M. Glazov, *Osnovy Fizicheskoy Khimii* [Fundamentals of Physical Chemistry] (Moskva: Vysshaya Shkola: 1981) (in Russian).
20. A. Ya. Gubenko, *Metally*, No. 4: 99 (1997) (in Russian).
21. K. P. Bunin, Ya. N. Malinochka, and Yu. N. Taran, *Osnovy Metallografii Chuguna* [Fundamentals of Cast Iron Metallurgy] (Moskva: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
22. A. Kotb, A. A. Vertman, and A. M. Samarin. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally*, No. 3: 23 (1966) (in Russian).
23. Y. Yan, C. Wei, Y. He, C. Li, P. Zhang, J. Li, and J. Wang, *China Foundry*, **19**: 335 (2022).

24. Y. Ding, Z. Xiao, M. Fang, S. Gong, and J. Dai, *Mater. Sci. Eng. A*, **864**: 144603 (2023).
25. Y. B. Jeong, H. R. Jo, H. J. Park, H. Kato, and K. B. Kim, *J. Mater. Research Technol.*, **9**, Iss. 6: 15989 (2020).
26. S. Yue, J. Qu, G. Li, S. Liu, Z. Guo, J. Jie, S. Guo, and T. Li, *J. Alloys Compd.*, **921**: 166163 (2022).
27. Y. Mitsui, M. Onoue, R. Kobayashi, K. Sato, S. Kuzuhara, W. Ito, K. Takahashi, and K. Koyama, *ISIJ International*, **62**, Iss. 3: 413 (2022).
28. X. Zuo, E. Wang, L. Quc, P. Jiad, L. Zhange, and J. Hef, *Materials Science Forum*, **654–656**: 1377 (2010).
29. Y. D. Zhang, C. Esling, M. Calcagnotto, M. L. Gong, H. Klein, X. Zhao, and L. Zuo, *Texture, Stress, and Microstructure*, **2008**: 349854: (2008).
30. A. G. Fleysher, D. Ya. Povolotskiy, L. I. Mirkovski, Ts. L. Katsman, and L. Ya. Rudashevskiy, *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*, No. 12: 126 (1989) (in Russian).
31. M. N. Sosnenko, *Sovremennyye Liteynyye Formy* [Modern Casting Molds] (Moskva: Mashinostroenie: 1967) (in Russian).
32. Yu. M. Gel'fgat, O. A. Lielausis, and E. V. Shcherbinin, *Zhidkiy Metall pod Vozdeystviem Ehlektromagnitnykh Sil* [Liquid Metal under the Influence of Electromagnetic Forces] (Riga: Zinatne: 1975) (in Russian).
33. E. M. Sparrow, R. Eichom, and J. L. Cregg, *Phys. Fluids*, **2**: 319 (1959).
34. M. Z. Zhivov and Yu. A. Sokovishin, *Vos'moye Rizhskoye Soveshchanie po Magnitnoy Gidrodinamike* (Riga: Zinatne: 1975), vol. 1 (in Russian).
35. M. Salcudean and R. I. L. Guthrie, *Metallurgical Transaction B*, **9B**, Iss. 2: 181 (1978).
36. N. O. Young, J. S. Goldstein, and M. J. Blok, *J. Fluid Mech.*, **6**, Iss. 2: 350 (1959).
37. C. J. Smithells, *Metally* [Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1980) (Russian translation).
38. N. I. Fomin and L. M. Zatulovskiy, *Ehlektricheskie Pechi i Ustanovki Induktsionnogo Nagreva* [Electric Furnaces and Induction Heating Installations] (Moskva: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
39. V. I. Byelik, L. K. Shenevid'ko, V. M. Duka, and T. H. Tsyr, *Proc. XIX Int. Sci. Practical Conf. 'Lytvo. Metallurgiya 2023'* (Kharkiv: NTU 'KhPI': 2023) (in Ukrainian).
40. A. G. Borisov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 1: 127 (2014) (in Russian).
41. S. Sarkar, C. Srivastava, and K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A*, **723**: 38 (2018).
42. E. I. Marukovich and V. Yu. Stetsenko, *Lit'e i Metallurgiya*, No. 2: 142 (2005) (in Russian).
43. Y. Wang, Y. Gao, Y. Li, W. Zhai, L. Sun, and C. Zhang, *Emerging Mater. Research*, **8**, Iss. 4: 538 (2019).
44. A. S. Nuradynov, O. V. Nohovitsyn, V. P. Shkolyarenko, and I. A. Nuradinov, *Protsezy Lyttya*, No. 4: 13 (2022) (in Ukrainian).





PACS numbers: 62.20.Qp, 81.05.Bx, 81.20.Hy, 81.40.Cd, 81.40.Pq, 81.65.Lp, 81.70.Bt

## Features of the Fabrication of High-Alloy Wear-Resistant Cast Irons for Operation in Conditions of Hydroabrasive Wear

I. V. Lukianenko<sup>\*,\*\*</sup>, M. M. Yamshinskij<sup>\*,\*\*</sup>, Ie. G. Byba<sup>\*</sup>,  
A. I. Ustymenko<sup>\*</sup>, I. V. Kovalenko<sup>\*</sup>, D. S. Leonov<sup>\*\*</sup>, and  
M. Yu. Barabash<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*National Technical University of Ukraine  
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',  
57 Beresteiskyi Ave.,  
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

<sup>\*\*</sup>*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,  
13 Pokrovs'ka Str.,  
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

<sup>\*\*\*</sup>*Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,  
39 Degtyarivska Str.,  
UA-03113 Kyiv, Ukraine*

The formation of the structure of the metal matrix of wear-resistant cast irons and its effect on their mechanical properties are investigated. As found out, it is useful to add 0.15–0.20% Ti and 0.15–0.25% of rare earth metals at the final stage of melting (after additive) in order to improve the structure, to neutralize the influence of harmful impurities, and to enhance wear resistance of the cast irons, which contain chromium and manganese. Enhanced hydroabrasive wear resistance of the parts of some mechanisms of thermal-power plants is achieved by reduced content of such alloying elements as chromium and manganese that increases the service life. It is recommended to use chromium–manganese cast irons with a manganese content of up to 2.5–2.7% for the fabrication of cast wear-resistant parts, and to heat treatment such cast irons with careful selection of the optimal austenitizing temperature and isothermal holding. The effect of isothermal annealing on

---

Corresponding author: Maksym Yuriyovych Barabash  
E-mail: mbarabash@nasu.kiev.ua

Citation: I. V. Lukianenko, M. M. Yamshinskij, Ie. G. Byba, A. I. Ustymenko, I. V. Kovalenko, D. S. Leonov, and M. Yu. Barabash, Features of the Fabrication of High-Alloy Wear-Resistant Cast Irons for Operation in Conditions of Hydroabrasive Wear, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1205–1223 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1205](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1205)

reducing the hardness of chromium–manganese cast iron to 39–40 HRC to further facilitate machining of parts is presented.

**Key words:** alloyed cast iron, hydroabrasive wear, wear-resistant cast iron, chromium, manganese, titanium carbides, heat treatment.

В роботі досліджено закономірності формування структури металевої матриці зносостійких чавунів та її вплив на механічні властивості. Встановлено, що для поліпшення структури, нейтралізації впливу шкідливих домішок і підвищення зносостійкості хромоманганових чавунів їх доцільно перед випусканням із топильного агрегату додатково обробляти 0,15–0,20% Ti та 0,15–0,25% РЗМ (за присадкою). Підвищення гідроабразивної зносостійкості деталей теплових електростанцій досягається через зменшення витрат легувальних елементів, таких як Хром і Манган, що збільшує термін експлуатації. Рекомендовано для виготовлення литих зносостійких деталей використовувати хромоманганові чавуни з вмістом Мангану до 2,5–2,7%, а термічне оброблення таких чавунів проводити з ретельним підбором оптимальної температури аустенізації й ізотермічною витримкою. Представлено вплив ізотермічного відпалу на пониження твердості хромоманганового чавуну до 39–40 HRC для подальшого полегшення механічного оброблення деталей.

**Ключові слова:** легований чавун, гідроабразивне зношування, зносостійкий чавун, Хром, Манган, карбіди Титану, термічне оброблення.

(Received 17 September, 2024; in final version, 22 October, 2024)

## 1. INTRODUCTION

The thermal-power industry is one of the main consumers of wear-resistant alloys. The parts of the systems for solid pulverized fuel preparation and slag and ash removal from boiler units of thermal power plants work under hard conditions of abrasive and hydroabrasive wear.

During the combustion of fuel in boiler units, a significant amount of slag and ash is formed, which is removed by water flow. The mixture of water and slag in the form of pulp enters the hydrosol-removal (HSR) system and is transported to the ash-disposal area. The turns of slime conveyer screws, rotors, casings and discs of dredging pumps, elbows of sludge lines work under conditions of abrasive and hydroabrasive wear in the HSR systems of thermal-power stations (TPSS). They are produced from wear-resistant Cr<sub>28</sub>Ni cast iron by casting [1].

The slag and ash are the main abrasives, which cause wear of the parts of HSR systems. The concentration of abrasives in the pulp reaches 25–30%. The particles of slag that enter the hydrosol removal system have sizes from 0.04 to 100 mm. The main components of ash slag are oxides SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, and MgO, a small amount of sulphates CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, and FeSO<sub>4</sub>, and smaller amount of phosphates, alkali-metal oxides K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, *etc.* [2, 3].

Slag particles have various shapes—from needle-like to spherical. The shape of slag particles depends on their melting point, which is determined by the ratio of the content of the calcium and iron oxides to the content of the silicon and aluminium oxides [4]:

$$M = \frac{[\text{CaO}] + [\text{Fe}_2\text{O}_3]}{[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}.$$

The higher this ratio, the more rounded the particles are, and *vice versa*—the slag takes on a needle-like shape and a more abrasive effect at lower  $M$  that can affect the HSR system parts.

In addition to the shape and size of slag and ash particles, the rate of wear of cast parts of HSR systems in TPSs is significantly affected by the corrosive components of the hydroabrasive medium. Corrosion activity of ash and slag pulp is determined by the mineral composition of slag and ash, which, in turn, affects the acidity or alkalinity of the aqueous suspension.

The destruction of working parts of machines and mechanisms used at TPSs occurs mainly due to intensive abrasive and hydroabrasive wear, *i.e.*, due to the action of abrasive particles on the materials and the erosive effect of water. An analysis of the operating conditions of parts in a hydroabrasive environment [5] showed that the resistance of metals and alloys to wear depends on their chemical composition and previous heat treatment. Appropriate composition and heat treatment provide optimal structure with high hardness and wear resistance [1–4].

In Ref. [6], the effect of the incidence angle of abrasive on hydroabrasive wear of white cast irons was studied. It was shown that white cast irons had high wear resistance at small incidence angles ( $10^\circ$ ). At small incidence angles, the wear resistance increased at higher carbon content (*i.e.*, at larger amount of the carbide phase). At larger incidence angles (over  $70^\circ$ ), the wear resistance was almost constant at any carbon content.

Brittle materials have the lowest wear resistance at an incidence angle of  $90^\circ$ , *i.e.*, at right angle incidence [6]. For a material with increased ductility, the incidence angle corresponding to the maximum rate of wear decreases: it is of  $50\text{--}70^\circ$  for quenched steel and of  $30\text{--}40^\circ$  for the same steel in as-cast state.

In addition to the abrasive hardness, the rate of wear is also affected significantly by the size and shape of abrasive particles, and their extent of fixation [7]. The rate of wear increases with increasing size of the particles, their acuteness (*i.e.*, at smaller radii of their tips), and the extent of fixation [7, 8].

Cast irons with high wear resistance contain a significant amount of finely dispersed carbides with high microhardness ( $10\text{--}16 \text{ kN/mm}^2$ ) (*e.g.*,  $(\text{Cr,Fe})_3\text{C}$  or  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ ), which are formed at high chromium content and have alloyed matrix [8, 9].

In cast irons, which contain up to 7% Cr, cementite-type  $Me_3C$  carbides are formed; the microhardness of these carbides reaches 1100 HV [10]. When a cast iron with 3% C contains more than 7% Cr, the amount of cementite-type carbides decreases due to the formation of chromium carbides with higher microhardness, and the wear resistance of the cast iron increases. Cast irons with  $(Cr,Fe)_7C_3$  carbides have the maximum wear resistance. This effect is explained by the increased microhardness of these carbides, when the chromium content is of 11–13% [11].

Larger amount of carbides increases the wear resistance of cast irons, provided the type of carbides does not change. In a cast iron with 13% Cr and 3.2–3.4% C, the amount of  $Me_7C_3$  carbides is of  $\approx 30\%$  [10]. A further increase in the C content and the amount of carbides does not enhance wear resistance, since  $Me_3C$  carbides appear. The wear resistance of a cast iron reduces with increasing size of carbide particles. Coarse carbide particles crack, deform and crush under action of abrasive particles. Fine carbides partially transfer stresses to the metal matrix and do not fail.

For microcutting in a hydroabrasive medium, the critical size of carbides is of 7–8  $\mu m$ . When this size is exceeded, the wear resistance drastically drops [10, 11]. For example, an increase in the amount of  $(Cr,Fe)_7C_3$ -type carbides from 12% to 32% leads to an increase in the wear resistance of a cast iron with a pearlitic matrix by only 50%, whereas it increases by three times for a martensitic matrix [12].

Wear resistance significantly decreases, when just a small amount (less than 10%) of soft products of the pearlite transformation of austenite appears. The highest wear resistance of white cast iron is provided by a high-strength and hard martensitic matrix. In the conditions of impact abrasive wear, the transformation of residual austenite into martensite can increase wear rate due to tensile stresses that appear during this transformation.

As shown in Refs. [13, 14], wear resistance can be significantly increased only for the alloys, which undergo phase transformations during plastic deformation that precedes the fracture in microvolumes during wear. Cast iron with unstable alloyed austenite after rapid cooling of an ingot in a cold metal mould has a wear resistance 4–5 times higher than cast iron with an excessive amount of carbides; however, the latter does not undergo phase transformations during deformation [15].

Therefore, the wear resistance of cast irons with the same characteristics of the carbide component is related linearly to the microhardness of their matrix, which provides a higher wear resistance. An important issue in choosing a wear-resistant structure is the retention of carbides in the metal matrix even after phase transformations.

The aim of the work was the development of new wear-resistant alloys with high chromium content, the investigation of their properties

depending on chemical composition, and the determination of the effect of microalloying, modification and heat treatment on operating under severe extreme conditions.

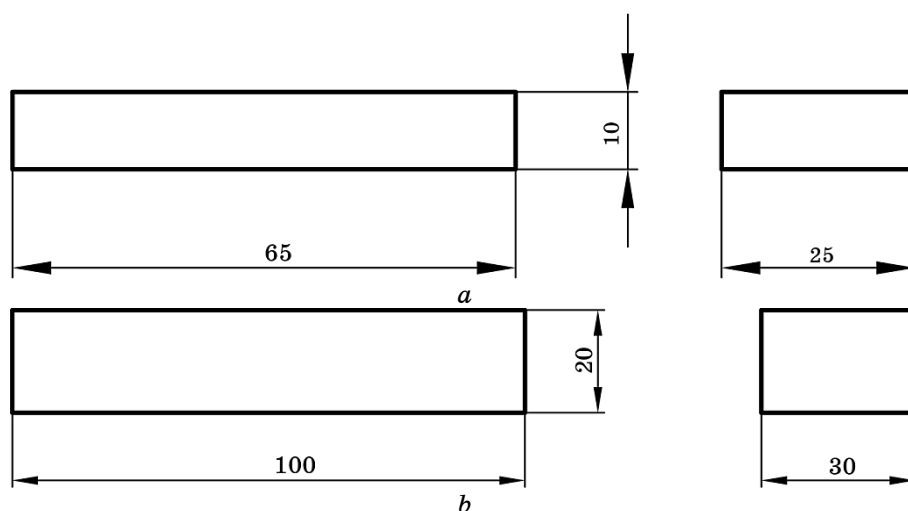
## 2. MATERIALS

Wear-resistant alloys were smelted from steel scrap and recycled cast iron. The alloys were smelted in an induction furnace ИСТ-0,06 with a basic lining. Melting was carried out by remelting technique. Large pieces of ferrochrome, steel scrap, cast iron, and small pieces of ferrochrome were sequentially fed into the furnace. After, the charge was completely melted and the melt heated up to 1450–1470°C; appropriate additives were added to the crucible: preheated nickel, ferrovandium, ferrotitanium, ferromanganese, ferroboron or REM. The melt was kept until the additives were completely dissolved or melted; then, it was poured into a ladle and moulds. As a deoxidizer, aluminium was added in calculated amounts into the ladle during its filling with liquid metal; then, the melt was stirred with a rod.

The chosen shape of the samples (Fig. 1) made it possible to produce ingots in the lower mould in a horizontal position, which provided their maximum density in the zones, which were subjected to wear testing.

The moulds were filled with melt at 1380–1410°C. After cooling and punching out the ingots, the samples were mechanically processed in order to provide the same dimensions and surface cleanliness.

The determination of the wear resistance of iron-based alloys is suffi-



**Fig. 1.** Samples for investigations of wear resistance in a hydroabrasive medium (*a*) and hardness (*b*).

ciently accurate and useful for practical calculations, only if the wear process during testing is the same as during the operation of a real part.

The hydroabrasive wear resistance of materials is mostly carried out at uncontrollable incidence angles of abrasive particles. The samples are tested in a flux of abrasive liquid that affects their surfaces at varying angles (from  $0^\circ$  to  $90^\circ$ ). The behaviour of samples in a hydroabrasive medium is estimated taking into account the following requirements: high reproducibility of results, metal losses sufficient to assess the wear of a sample during a relatively short test time, and the most stable conditions of testing. Pit sand was used as an abrasive material. Due to the irregular shape of its particles, this sand has a higher abrasive effect as compared to river sand. The test parameters under laboratory conditions were determined using  $280 \times 28 \times 2$  alloy samples. The wear resistance of the investigated alloys was compared with that of these samples.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The effect of chromium on the hardness of wear-resistant cast iron in the range of its concentrations from 4.5% to 31.6% at the C content up to 3.0% was studied. It is known that Cr-containing cast irons without additional alloying with austenite-stabilizing elements have low hardenability, so the original cast iron additionally contained 4.0–5.0% Mn [15]. This Mn content in chrome and manganese white cast irons with  $Me_7C_3$  carbides provides the hardenability of ingots with an equivalent wall thickness of up to 350 mm that is valid almost for any ingot produced in industry.

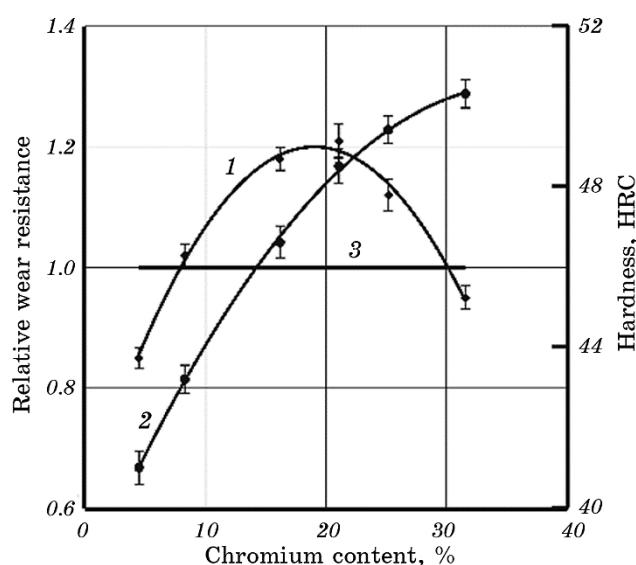
The relative wear resistance was determined in a hydroabrasive medium. The  $Cr_{28}Ni_2$  alloy samples were used for reference. The chemical compositions and properties of cast irons are listed in Table 1 and shown in Fig. 2.

It is known that chromium contributes to intense chilling of cast iron. This element reduces the solubility of carbon in  $\alpha$ - and  $\gamma$ -iron, increases the stability of the solid solution and the amount of the eutectic component. A Cr-enriched carbide phase of the cementite type is formed in cast irons even at low chromium content [15, 16].

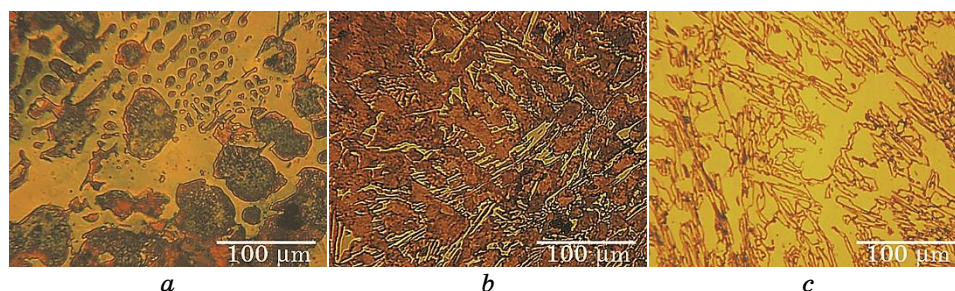
It is found out that an increase in Cr content from 4.5% to 21.1% significantly enhances the operational properties of Mn-containing cast irons. When Cr content in cast iron increases, the amount of cementite-type carbides reduces due to the formation of chromium carbides  $(Cr,Fe)_7C_3$  at more than 7% Cr, and  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  at more than 20% Cr, which have high microhardness [12]. The ledeburite-type eutectic is replaced by the eutectic with various fine complex carbides  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$  (Fig. 3) that corresponds to the Charpy principle [8, 9] (hard carbides in a softer matrix).

**TABLE 1.** Chemical composition and properties of wear-resistant white cast irons with different chromium content.

Melting index	Content, % wt.						Relative wear resistance	Hardness, <i>HRC</i>
	C	Cr	Mn	Si	P	S		
					max			
101	2.91	4.5	4.2	0.65	0.05	0.05	0.85	41.0
102	2.85	8.3	4.5	0.70	0.05	0.05	1.02	43.2
103	2.82	16.2	4.1	0.72	0.05	0.05	1.18	46.6
104	2.92	21.1	4.6	0.68	0.05	0.05	1.22	48.5
105	2.94	25.2	4.2	0.65	0.05	0.05	1.12	49.4
106	2.86	31.6	4.3	0.78	0.05	0.05	0.95	50.3


**Fig. 2.** Dependence of hardness and wear resistance of cast irons on Cr content: 1—relative wear resistance, 2—hardness, 3— $\text{Cr}_{28}\text{Ni}_2$  alloy (reference).

Higher amount of the ledeburite eutectic and lower volume fraction of austenite contribute to an increase in the hardness and wear resistance of the alloy. An increase in the chromium content in cast iron above 20% leads to the appearance of coarse hypereutectic crystallites of  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  carbides, and to a higher amount of Cr-alloyed ferrite [6].  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  carbides solidify as long needle-like hexagons (Fig. 3). These carbides reduce the wear resistance and especially the strength of ingots, although the hardness of the alloy increases (Fig. 2).



**Fig. 3.** Effect of chromium on microstructure of high-alloyed cast iron: 4.5% Cr (*a*), 21.1% Cr (*b*), 25.2% Cr (*c*).

**TABLE 2.** Chemical composition and properties of wear-resistant high-chromium cast iron with different Mn content.

Melting index	Content, % wt.						Relative wear resistance	Hardness, <i>HRC</i>
	C	Cr	Mn	Si	P	S		
					max			
107	2.89	18.6	2.1	0.64	0.05	0.05	1.38	52.0
108	3.02	18.8	4.2	0.72	0.05	0.05	1.22	48.5
109	2.91	19.2	7.8	0.79	0.05	0.05	1.05	44.0
110	2.86	19.4	10.3	0.68	0.05	0.05	0.98	42.5
111	2.79	18.9	11.9	0.70	0.05	0.05	0.95	42.0

The effect of manganese on the wear resistance and hardness of cast iron with about 19% Cr (this chromium content provides the highest wear resistance) and about 3.0% C was studied in the concentration range of 2.1–11.9% Mn. The chemical composition of cast irons and test results are shown in Table 2 and Fig. 4.

Manganese contributes to the stabilization of austenite in chromium-enriched cast irons. As the manganese content in cast irons increases, the hardness decreases that is explained by higher amount of residual austenite in the matrix and its stabilization (Fig. 4). In addition, manganese increases the solubility of carbon in the  $\gamma$ -iron that leads to a decreased total amount of chromium carbides.

Based on the data of Refs. [8, 9, 17], one can assume that every Mn percent in the chromium–manganese cast irons can reduce the content of the carbide phase by 1.0–1.4%. The wear resistance of the alloy also decreases—at about 9% Mn, it becomes lower as compared to the  $\text{Cr}_{28}\text{Ni}_2$  alloy. Thus, the chromium–manganese cast irons should contain no more than 9.0% Mn in order to have high wear resistance (higher than chromium–nickel cast iron  $\text{Cr}_{28}\text{Ni}_2$ ) (see Fig. 5).



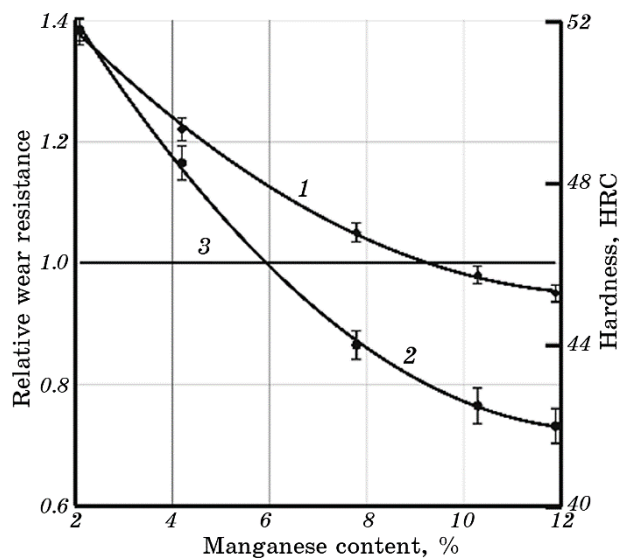


Fig. 4. Dependence of hardness and wear resistance of cast irons on Mn content: 1—relative wear resistance, 2—hardness, 3— $\text{Cr}_{28}\text{Ni}_2$  alloy (reference).

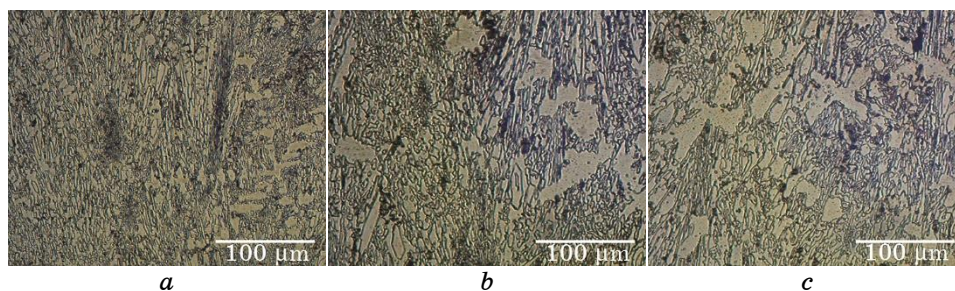


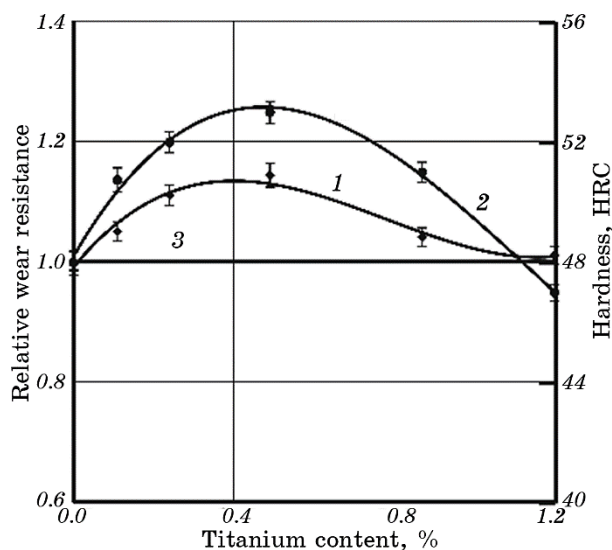
Fig. 5. Effect of Mn content on microstructure of Cr-rich cast iron: 2.1% Mn (a), 4.2% Mn (b), 11.9% Mn (c).

Taking into account the fact that manganese increases the hardenability of Cr-containing cast irons, and residual austenite in cast irons can strengthen under the impact of abrasive particles at low Cr concentrations, a high-chromium cast iron should contain 3.0–5.0% Mn. According to the results of investigations of mechanical properties and operational characteristics, a new chromium–manganese cast iron with 18–20% Cr and 3.5–4.5% Mn was developed. This alloy is mentioned below as  $\text{Cr}_{19}\text{Mn}_4$  and is taken as a reference one. Cast iron with this chemical composition has a wear resistance 20–25% higher than the  $\text{Cr}_{28}\text{Ni}_2$  cast iron.

Further, the effect of titanium content up to 1.2% on the structure and characteristics of chromium–manganese cast irons is investigated. Given the high affinity of titanium for oxygen, it was added in the form of ferrotitanium after deoxidizing the melt with aluminium. The deoxidation of cast iron with aluminium was carried out to increase the integrity of test. The  $\text{Cr}_{19}\text{Mn}_4$  cast iron developed by the authors was used as a reference. The chemical compositions and properties of the cast irons depending on titanium content are listed in Table 3; the test results and microstructures are shown in Figs. 6 and 7, respectively.

**TABLE 3.** Chemical composition and properties of chromium–manganese iron  $\text{Cr}_{19}\text{Mn}_4$  with different titanium contents.

Melting index	Content, % wt.						Relative wear resistance	Hardness, HRC	
	C	Cr	Mn	Si	Ti	P			S
						max			
118	2.85	18.9	3.92	0.64	–	0.05	0.05	1.00	48.0
119	2.90	19.1	3.80	0.60	0.11	0.05	0.05	1.05	51.0
120	2.87	19.0	3.86	0.69	0.24	0.05	0.05	1.11	52.0
121	2.98	18.7	4.10	0.71	0.49	0.05	0.05	1.15	53.0
122	3.02	19.4	4.05	0.69	0.87	0.05	0.05	1.04	51.0
123	2.96	19.2	4.20	0.72	1.20	0.05	0.05	1.01	47.0



**Fig. 6.** Dependence of wear resistance and hardness of cast irons on Ti content: 1—relative wear resistance, 2—hardness, 3— $\text{Cr}_{19}\text{Mn}_4$  alloy (reference).

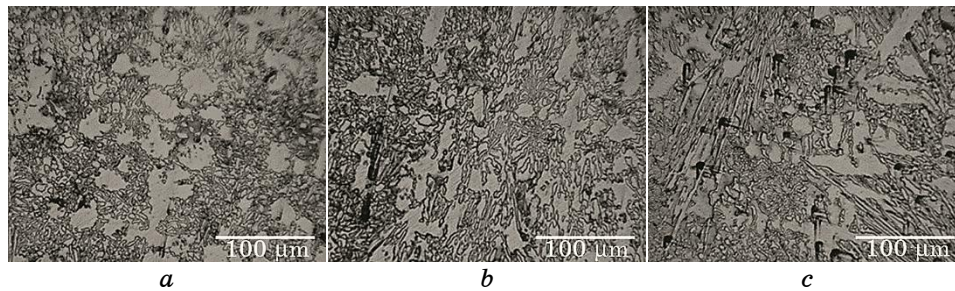


Fig. 7. Effect of Ti content on microstructure of chromium–manganese cast iron: no Ti (a), 0.49% Ti (b), 0.87% Ti (c).

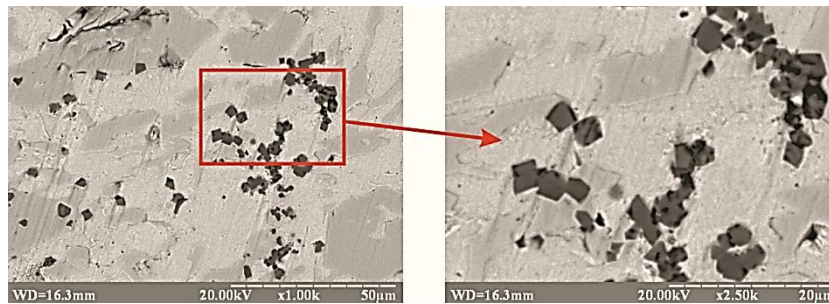


Fig. 8. Colonies of titanium carbides, nitrides, and carbonitrides in cast iron with 0.87% Ti.

Titanium has a higher affinity for carbon than iron; so, it precipitates, first of all, in the form of carbides or carbonitrides (at a sufficient N content) during the solidification of Ti-containing iron–carbon alloys. Titanium promotes the subcooling of molten iron, which contributes to the solution of titanium carbides in the iron melt and the precipitation of carbides during the solidification [10, 14].

The alloy with 0.5% Ti had the highest wear resistance and hardness. At higher Ti content, titanium carbides and carbonitrides were distributed inhomogeneously in the matrix and formed colonies (Fig. 8), which were stress concentrators and crushed under abrasive impact.

In thick ingots, due to their slow solidification and insolubility in molten iron, titanium carbonitrides, which begin to precipitate below 1220°C [17], can accumulate in local volumes of the metal (Fig. 8) and contribute to local embrittlement and deterioration of mechanical processing [13, 16].

This complicates the overall technological production of high-quality parts from these cast irons, increases the costs of mechanical processing of cast parts and the total cost of production, and reduces the service life of parts and equipment.

In addition, higher Ti content in a cast iron increases the infiltration of the melt by silicon from the lining of melting furnace (especially, when the lining is acidic), which increases the number of non-metallic inclusions of various morphologies (most often nitride and sulphide phases) [14]. Therefore, it is advisable to add 0.25–0.50% Ti into the melt before removing from a melting furnace in order to improve the operational characteristics of chromium–manganese cast irons. This approach increases the wear resistance of cast parts by 15–20% under intensive hydroabrasive wear.

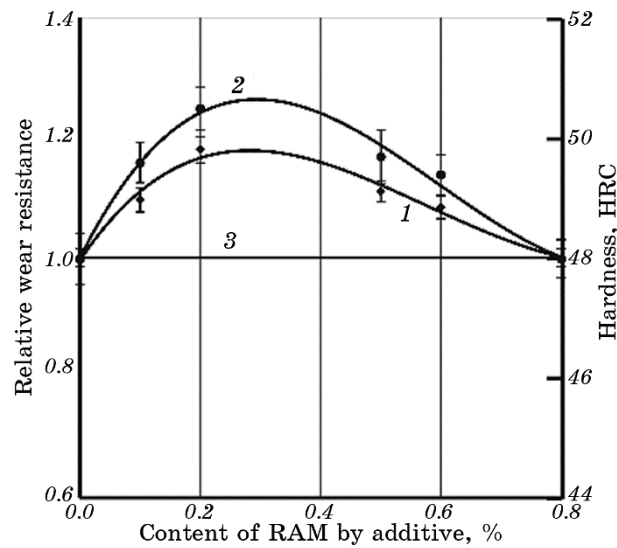
The REM on the operational characteristics of chromium–manganese cast irons was studied at concentrations up to 0.8% (by additive). The REM was added to the melt as a master alloy  $MeC_{50}Fe_3$  (48.9% Ce, 29.3% La, and 14.8% Nd) at a melt temperature of 1440–1460°C.

During the adding of REM into molten cast iron in a laboratory ladle (up to 30 kg of melt), the modification effect was not completely fulfilled. This was due to the rapid cooling of the melt (compared to the cooling in industrial ladles), as well as the small height of the laboratory ladle, which prevented floating of non-metallic inclusions and transferring them into the slag. Therefore, the REMs were added to the crucible of the furnace immediately before the removal of the melt. The chemical compositions and test results are listed in Table 4 and shown in Fig. 9.

It was found out that the addition of REM additives into the chromium–manganese cast iron (up to 0.25%) increased the wear resistance and hardness of the alloy (Fig. 9). REMs effectively bind sulphur and oxygen in the chrome–manganese cast irons, and change the shape of non-metallic inclusions from angular or elongated to globular. Therefore, these harmful inclusions less deteriorate the properties of the alloy and easily float to the slag [10, 16].

**TABLE 4.** Chemical compositions and properties of chromium–manganese cast iron  $Cr_{19}Mn_4$  modified by REM.

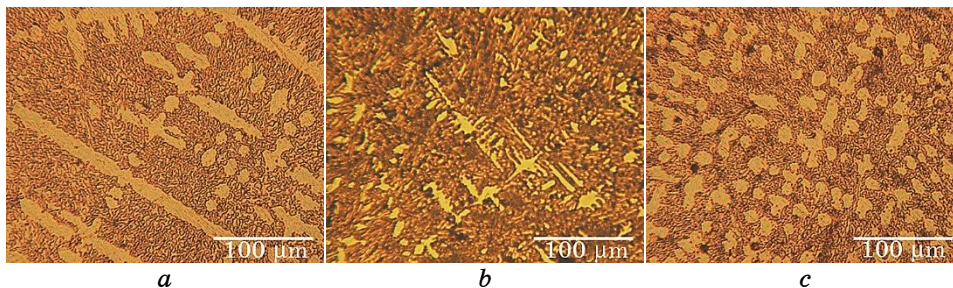
Melting index	Content, % wt.							Relative wear resistance	Hardness, HRC
	C	Cr	Mn	Si	REM	P	S		
						max			
142	2.91	18.9	4.00	0.64	–	0.05	0.05	1.00	48.0
143	2.88	18.5	4.05	0.65	0.10	0.05	0.05	1.07	51.0
144	3.00	19.8	4.10	0.74	0.20	0.05	0.05	1.20	50.0
145	2.90	19.2	4.15	0.72	0.50	0.05	0.05	1.10	52.0
146	3.05	18.7	4.22	0.76	0.60	0.05	0.05	1.09	50.0
147	2.95	19.7	4.10	0.69	0.80	0.05	0.05	1.00	49.0



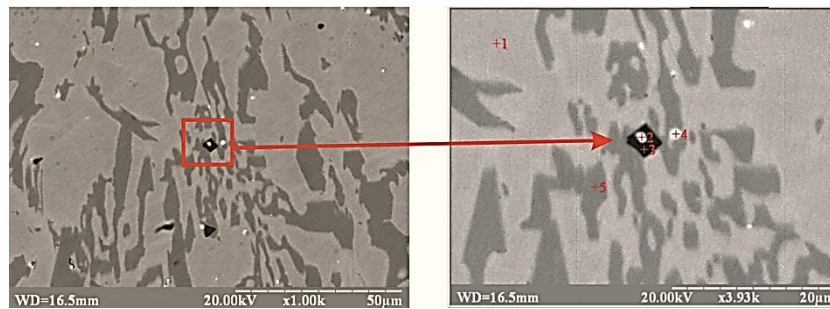
**Fig. 9.** Dependence of wear resistance and hardness of cast irons on REM additive: 1—relative wear resistance, 2—hardness, 3—Cr<sub>19</sub>Mn<sub>4</sub> alloy (reference).

The REM additives noticeably refine the microstructure of the reference chromium–manganese cast iron (Fig. 10). Cerium, lanthanum, and neodymium compounds act as surface-active substances (SASs) at the boundaries of austenite dendrites and limit their growth during solidification. This effect is similar to the effect of antimony. In addition, the eutectic  $\gamma + (\text{Cr,Fe,Mn})_7\text{C}_3$  has a more fine structure in the alloy containing 0.1% REM [14].

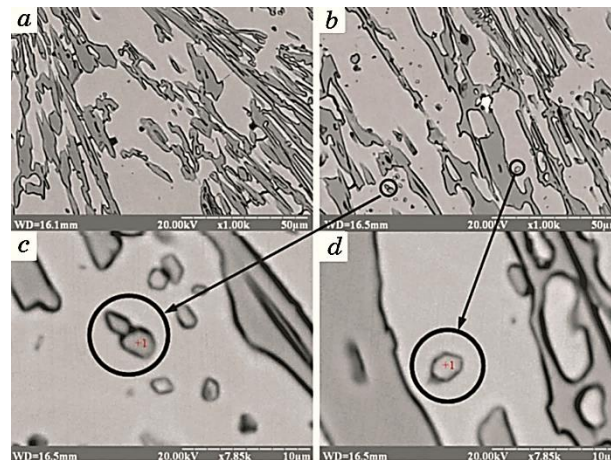
Usually, the REM are good degassers, dephosphorizers and desulfurizers of iron-based alloys, which improve the quality of the ingots, because the REM bind oxygen, nitrogen, hydrogen, sulphur, *etc.* in stable chemical compounds.



**Fig. 10.** Evolution of microstructure of Cr<sub>19</sub>Mn<sub>4</sub> chromium–manganese cast iron depending on REM additive: no REM (a), 0.2% REM (b), 0.5% REM (c).



**Fig. 11.** Microstructure of chromium–manganese  $\text{Cr}_{19}\text{Mn}_4$  cast iron containing titanium and REM (spots of local chemical analysis are indicated).



**Fig. 12.** Microstructure of  $\text{Cr}_{19}\text{Mn}_4$  cast iron in initial state (*a*), after modification with 0.20% Ti and 0.20% REM additives (*b*), fine complex carbides (*c*, *d*).

Therefore, it is advisable to modify chromium–manganese cast irons with REM additives in the range of 0.10–0.25% in order to improve the microstructure and increase the wear resistance and hardness.

According to local chemical analysis (Fig. 11), particle 2 is a REM sulphide located in titanium carbonitride (point 3 in Fig. 11); however, there are titanium and REM (La, Ce) in the sulphide and carbide.

Considering the high affinity of titanium to sulphur [14], it can be assumed that it is a carbo-sulphide with a complex chemical composition. The microstructure of the etched samples was investigated using optical and scanning microscopy. Fine particles with sizes from 1  $\mu\text{m}$  to 4  $\mu\text{m}$  were observed in the austenite dendrites in the cast iron modified with titanium and REM (Fig. 12, *a*, *b*), which increased the microhardness of primary austenite grains from 3.2 GPa to 4.2 GPa. The

**TABLE 5.** Distribution of chemical elements in Cr<sub>19</sub>Mn<sub>4</sub> cast iron (see Fig. 12, *c, d*).

Spot	Content, % wt.											Probable phase
	Si	Mn	Cr	Ti	P	S	Ce	La	Nd	Pr	Fe	
12, <i>c</i>	0.18	3.57	47.57	0	0.15	0.01	0	0	0	0	48.52	(Cr,Fe,Mn) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> carbide
12, <i>d</i>	0.13	4.17	33.53	0	0.11	0.10	0	0	0	0	61.96	(Cr,Fe,Mn) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> carbide

largest number of these inclusions was observed after adding 0.2% and 0.5% REM. It is obviously that these inclusions are fine complex (Cr,Fe,Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides containing chromium and manganese (Fig. 12, *c, d*), which are not constituents of the eutectic. This is confirmed by local chemical analysis (Table 5). It is likely that the fine carbides observed in the modified alloy formed during the solidification on very fine particles of REM or their compounds, which could act as additional centres of solidification. The authors of [18] came to similar conclusions, but the nature and chemical composition of these particles were not analysed.

In the industrial ingots of cast irons even of eutectic composition, a significant number of primary austenite dendrites are usually observed near the eutectic areas as a result of varying local chemical composition, segregation, *etc.* These zones have a lower microhardness; so, they wear out, first of all, during the operation of parts, thus accelerating the wear of the entire surface. Therefore, the hardening of the primary austenite dendrites with fine hard carbides and carbonitrides helps to increase the abrasive wear resistance of the cast parts. The alloy modified with 0.2% Ti and 0.2% REM additives has the maximum wear resistance (20% higher than the reference cast iron), while the hardness of the cast iron is of 48–50 *HRC* [14].

Therefore, it is useful to add 0.15–0.20% Ti and 0.15–0.25% REM (by additive) before at the final stage of melting in order to improve the microstructure, neutralize the effect of harmful impurities, and increase the wear resistance of chromium–manganese cast irons. In most cases, the ingots of wear-resistant cast irons are machined. The hardness of as-cast chromium–manganese cast irons is of 40–55 *HRC*. This makes difficult mechanical processing by traditional methods. Besides, the surface hardness of chromium–manganese cast irons can increase because of martensitic transformation in microvolumes of alloyed austenite as a result of high pressures, which appear during machining.

For reliable and long-term operation of cast parts and successful mechanical processing, it is necessary to select correctly the optimal chemical composition and heat treatment of a chromium–manganese cast iron.

**TABLE 6.** Chemical composition of the studied chromium–manganese cast irons: \*—by additive, \*\*—additionally contain 0.02% B and 0.1% V.

Alloy number	Cast iron marking	Content, % wt.						Hardness, <i>HRC</i>			
		C	Si	Cr	Mn	Ti	REM*	P	S	As-cast state	After annealing
1	Cr <sub>20</sub> Mn <sub>3</sub>	3.0	0.6	19.6	2.5	–	–	0.05	0.05	56.0	40.0
2	Cr <sub>19</sub> Mn <sub>3</sub>	3.2	0.8	19.1	3.0	–	–	0.05	0.05	53.0	48.0
3	Cr <sub>20</sub> Mn <sub>3</sub>	3.2	0.7	19.8	3.2	–	–	0.05	0.05	51.5	47.5
4	Cr <sub>20</sub> Mn <sub>4</sub> TiREM	2.8	1.0	20.0	4.4	0.11	0.1	0.05	0.05	49.0	56.0
5	Cr <sub>19</sub> Mn <sub>4</sub> Ti	2.9	0.9	19.2	3.9	0.11	–	0.05	0.05	50.0	50.0
6	Cr <sub>19</sub> Mn <sub>3</sub> TiREM**	2.9	1.0	19.1	2.7	0.20	0.2	0.05	0.05	54.0	43.0

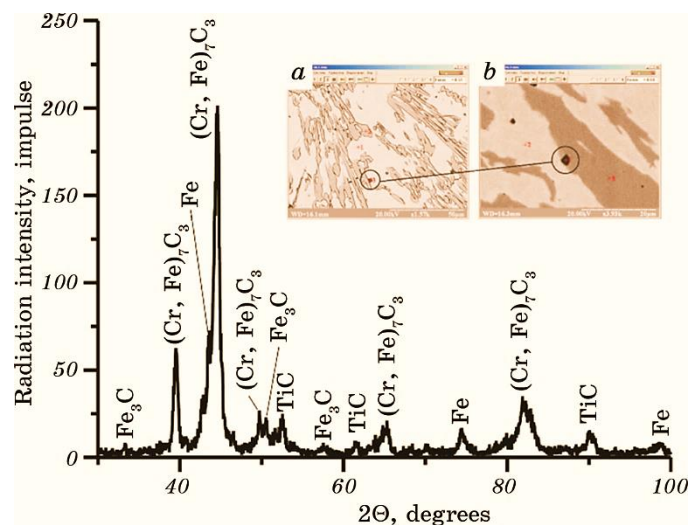
The hardness of cast ingots varied from 40 *HRC* to 56 *HRC* (Table 6); it depended to a lesser extent on the content of carbon (2.8–3.2%), silicon (0.6–1.0%), chromium (19.1–20.0%), and modifying additives (up to 0.2% Ti and up to 0.2% REM). The main alloying element that affects the hardness of as-cast samples is manganese, which contributes to the austenization of cast iron in the greatest extent and changes the microstructure and hardness.

In the austenite of this cast iron alloyed with chromium and manganese, a large amount of secondary carbides precipitate (austenite has a dark colour), which increase the microhardness of austenite, and, as a result, contribute to the increase in the hardness of the cast iron. The hardness of the cast iron did not decrease significantly after annealing.

The only exception is the Cr<sub>20</sub>Mn<sub>3</sub> cast iron with a hardness of 40 *HRC*, which meets the requirements for standard machining. The reduction in the hardness of cast iron is explained by the decomposition of austenite into granular pearlite due to slower cooling in the pearlite field. At the same time, the austenite in the complex alloyed Cr<sub>19</sub>Mn<sub>3</sub>TiREM cast iron decomposes partially.

When the Mn content increased from 2.5% to 4.4%, the hardness of heat-treated samples increased from 39.5 *HRC* to 56 *HRC*. At 3.9% Mn and above, the hardness of the samples did not decrease after annealing; it even increased. This can be explained as follows. In the as-cast state, the samples contained mainly primary dendrites of austenite and  $\gamma + (\text{Cr, Fe, Mn})_7\text{C}_3$  eutectic [18, 19]. Therefore, the difference in the hardness of as-cast samples can be explained by the different amount of austenite due to the different Mn content, since the latter stabilizes the austenite and increases the solubility of carbon in the  $\gamma$ -iron. This somewhat reduces the amount of chromium carbides in the





**Fig. 13.** Phases in wear-resistant chromium–manganese cast iron  $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_4\text{Ti}$  REM and their volume fractions:  $\text{Fe}_3\text{C}$ —31%,  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ —32%,  $\text{TiC}$ —16%,  $\gamma\text{-Fe}$ —21%.

cast iron. All these factors reduce the hardness of the cast iron.

During step annealing, the austenite in the cast irons with a minimum Mn content decomposes completely into granular pearlite (relatively soft) of different sizes, which leads to a decrease in the hardness to 39–40 HRC. In the alloys with an average Mn content, the hardness decreased by only 5–10 units. The matrix in these alloys consists of the austenite hardened with secondary carbides, which do not decompose, and partly from the austenite decomposition products. As a result, the hardness of the alloy decreases insufficiently for mechanical processing under normal conditions.

Manganese-saturated austenite in these cast irons decomposes only partially; instead, a large amount of secondary carbides precipitate in it that strengthens additionally the alloy and increases its hardness. The partial decomposition of the austenite obviously begins in zones with a minimum Mn content, which appear due to the chemical segregation in the dendrites. As an example of the carbides of different composition in the cast iron, Fig. 13 shows the microstructural constituents of the chromium–manganese cast iron (local chemical compositions in several spots are listed in Table 7).

#### 4. CONCLUSIONS

It is found out that it is necessary to use chromium–manganese cast irons with a reduced Mn content (up to 2.5–2.7%) for the production

**TABLE 7.** Local chemical compositions.

Chemical composition, % wt. (see Fig. 13, insert a)									
Spot	C	Si	Mn	Cr	Ti	P	S	Fe	$\Sigma$
1	2.95	0.25	4.11	5.12	0.00	0.18	0.08	87.31	100.00
2	3.05	0.18	4.33	51.55	0.00	0.05	0.15	40.69	100.00
3	2.20	0.07	0.00	6.36	86.91	0.02	0.01	4.43	100.00
Chemical composition, % wt. (see Fig. 13, insert b)									
Spot	C	Si	Mn	Cr	Ti	P	S	Fe	$\Sigma$
1	2.51	0.08	0.23	8.50	86.19	0.01	0.00	2.98	100.00
2	2.93	0.20	3.52	4.89	0.00	0.07	0.09	88.31	100.00
3	2.21	0.10	3.50	60.04	0.00	0.18	0.11	33.87	100.00

of cast wear-resistant parts that require mechanical processing.

In order to reduce the hardness of chromium–manganese cast irons to about 40 HRC, they should be heat-treated as follows: heating up to 870°C, exposure for 1 hour, cooling in a furnace to 610°C, exposure for 3 hours, heating to 690°C, exposure for 2 hours, and cooling in a furnace (step annealing).

The step isothermal annealing is found to be a promising heat treatment of the chromium–manganese cast irons with 18–21% Cr, especially, at a low Mn content (2.7% and below). This reduces the hardness of as-cast cast iron from 54–56 HRC to 39–40 HRC. This heat treatment of ingots of chromium–manganese cast irons significantly facilitates subsequent mechanical processing.

It is found out that the step annealing is particularly effective for the cast irons with carbon content at the lower limit. It is shown that optimal austenization and isothermal-ageing temperatures should be chosen (taking into account the manganese content).

## REFERENCES

1. Liujie Xu, Fangfang Wang, Ming Li, Xiaodong Wang, and Tao Jiang, *Wear*, **523**: 204828 (2023).
2. Pengxiang Sun, Chenglong Wang, Miao Zhang, Lin Cui, and Yong Dong, *Sci. Total Environment*, **901**: 165985 (2023).
3. V. V. Aleksyeyenko, V. P. Gonchar, O. A. Gonchar, O. V. Nazarenko, I. O. Protsenko, O. B. Sezonenko, and A. V. Yaltyshev, *Energy Technol. Resource Saving*, **77**, No. 4: 31 (2023) (in Ukrainian).
4. V. A. Lyutyj, Ye. A. Platonov, G. Ye. Fedorov, and A. Ye. Kuz'menko, *Liteynoe Proizvodstvo*, **4**: 13 (2001) (in Russian).
5. *Corrosion. Metals Handbook* (Eds. Lawrence J. Korb and D. L. Olson) (ASM In-

- ternational: 1987), vol. 13.
6. É. Gudremon, *Spetsial'nyye Stali* [Special Steels] (Moskva: Metallurgiya: 1966), vol. 1 (Russian translation).
  7. K. Kusumoto, K. Shimizu, R. H. Purba, and Y. Momma, *Mater. Today Communications*, **39**: 109276 (2024).
  8. S. Byelikov, I. Volchok, and V. Netebko, *Archives of Metallurgy and Materials*, **58**: 895 (2013).
  9. V. V. Netebko and I. P. Volchok, *Novi Materialy i Tekhnologiyi v Metalurgiyi ta Mashynobuduvanni*, No. 1: 53 (2016) (in Russian).
  10. V. V. Netebko and I. P. Volchok, *Nauchnyy Vestnik Donbasskoy Gosudarstvennoy Mashinostroitel'noy Akademii*, No. 3: 52 (2015) (in Russian).
  11. K. S. Radchenko, G. Ye. Fedorov, and M. M. Yamshinskij, *Metal ta Lyttya Ukrayiny*, Iss. 1: 21 (2011) (in Russian).
  12. J. J. Coronado, *Wear*, **270**, Iss. 3–4: 287 (2011).
  13. Han-guang Fu, Xiao-jun Wu, Xue-yi Li, Jian-dong Xing, Yong-ping Lei, and Xiao-hui Zhi, *J. Mater. Eng. Perform.*, **18**: 1109 (2009).
  14. M. M. Yamshinskij, K. S. Radchenko, and G. Ye. Fedorov, *Nauchnyy Vestnik Donbasskoy Gosudarstvennoy Mashinostroitel'noy Akademii*, No. 4: 133 (2011) (in Russian).
  15. M. M. Yamshinskij and G. Ye. Fedorov, *Metal ta Lyttya Ukrayiny*, Iss. 7–8: 76 (2018) (in Russian).
  16. B.-W. Lee and J.-P. Wang, *Int. J. Eng. Trends Technol.*, **70**, Iss. 4: 373 (2022).
  17. M. M. Yamshinskij, K. S. Radchenko, G. Ye. Fedorov, and Ye. A. Platonov, *Lit'e i Metallurgiya*, No. 4: 29 (2013) (in Russian).
  18. K. S. Radchenko, M. M. Yamshinskij, G. Ye. Fedorov, and Ye. A. Platonov, *Nauchnyy Vestnik Donbasskoy Gosudarstvennoy Mashinostroitel'noy Akademii*, No. 1: 218 (2014) (in Ukrainian).
  19. K. S. Radchenko, M. M. Yamshinskij, and G. Ye. Fedorov, *Metal ta Lyttya Ukrayiny*, Iss. 12: 26 (2015) (in Russian).



PACS numbers: 61.72.Dd, 61.72.Ff, 62.20.-x, 81.20.Ev, 81.20.Hy, 81.40.Lm, 81.70.Bt

## The Effect of Severe Deformation on the Structure and Mechanical Properties of Titanium Hydride

Ie. G. Byba\*, A. V. Minitzkyi\*, D. S. Leonov\*\*, S. V. Maidaniuk\*,  
and M. Yu. Barabash<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>

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

\*\**Technical Centre, N. A. S. of Ukraine*,  
13, Pokrovs’ka Str.,  
UA-04070 Kyiv, Ukraine

\*\*\**Gas Institute, N. A. S. of Ukraine*,  
39, Dehtiarivska Str.,  
UA-03113 Kyiv, Ukraine

The effect of both deformation conditions and pressing pressure on the structure and properties of titanium hydride formed by various methods, such as quasi-hydrostatic pressing in a high-pressure chamber, free upsetting and static one-stage pressing with subsequent second compaction, is studied. As found out, the stresses exceeding the ultimate strength of titanium hydride appear at the contact surfaces of particles at high pressures. The consolidation of the powder occurs through the mechanism of particle crushing, which contributes to the further compaction of TiH<sub>2</sub> powder, and due to plastic deformation. As also found out, the deformation of titanium hydride under conditions of free radial shear provides plastic deformation at significantly lower pressures as compared to the uniform quasi-hydrostatic compression. As shown, the rate of hydrogen release from sintered compacts decreases at higher pressing pressure and the degree of deformation.

**Key words:** titanium hydride, severe deformation, pressing, quasi-

---

Corresponding author: Maksym Yuriyovych Barabash  
E-mail: mbarabash@nasu.kiev.ua

Citation: Ie. G. Byba, A. V. Minitzkyi, D. S. Leonov, S. V. Maidaniuk, and M. Yu. Barabash, The Effect of Severe Deformation on the Structure and Mechanical Properties of Titanium Hydride, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1225–1235 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1225](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1225)

hydrostatic compression, free upsetting, porosity, dehydrogenation rate.

Досліджено вплив умов деформування та тиску пресування на структуру та властивості гідриду Титану, сформованого різними методами, такими як квазігідростатичне пресування у камері високого тиску, вільний осад і статичне одностадійне пресування з подальшим повторним пресуванням. Встановлено, що на контактних поверхнях частинок за високих тисків виникають напруження, що перевищують межу міцності гідриду Титану. Консолідація порошку відбувається за рахунок механізму подрібнення частинок, що сприяє подальшому ущільненню порошку  $TiH_2$ , та за рахунок пластичної деформації. Також встановлено, що деформація гідриду Титану в умовах вільного радіального зсуву забезпечує пластичну деформацію за значно нижчих тисків порівняно з рівномірним квазігідростатичним стисненням. Показано, що швидкість виділення водню зі спечених компактів зменшується з підвищенням тиску пресування та ступеня деформації.

**Ключові слова:** гідрид Титану, сильна деформація, пресування, квазігідростатичне стиснення, вільний осад, пористість, швидкість дегідрування.

*(Received 7 October, 2024; in final version, 25 October, 2024)*

## 1. INTRODUCTION

The rapid development of technologies constantly requires the use of materials with a unique combination of properties, namely high values of strength, hardness, thermal stability and, at the same time, low specific weight. One of the most promising materials is titanium, which, due to its properties, has become one of the most important construction materials today [1].

The use of titanium and its alloys in powder metallurgy allows solving a number of issues (high-energy consumption, high material losses, that result in high cost of products, *etc.*), which arise when parts are produced by traditional methods. However, the main obstacle to the widespread application of titanium powder metallurgy techniques into industrial production is the high price of powders and insufficient volume of their production. The price of titanium powders is significantly higher than the price of titanium sponge, and in some cases even higher than the price of ingots and some semi-finished products [2]. The main direction of the development of the titanium industry today is the expansion of the field of application of titanium and its alloys through the development of new economic technologies that provide a significant reduction in the cost of both the material itself and products from it in comparison with existing approaches [3, 4]. The use of titanium hydride instead of traditional titanium powder is more expedient both from the technical and economic point of view [5], since hydrogen activates the processes of consolidation of powders during sin-

tering, which provides a relative density of 98.5–99.5%, the required phase composition, microstructure, and chemical homogeneity with a low content of impurities [6]. However, the disadvantage of using titanium hydride in powder metallurgy technologies is its high brittleness, which negatively affects the compaction of powder particles at the stage of part formation. Nevertheless, it is known that the plasticity of titanium hydride increases after severe deformation; this is associated with increased mobility of dislocations [7, 8]. As known, the plastic deformation of hexagonal close-packed (h.c.p.) titanium is controlled by the sliding of screw dislocations [9].

The use of the techniques of severe deformation, including torsion under high pressure, equal-channel angular pressing, screw extrusion, free upsetting and forging [10–12] provides a non-trivial combination of strength and plasticity of powder materials. This becomes especially important for the formation of the structure and properties of brittle and low-plasticity materials, such as titanium hydride. The effect of increasing strength and plasticity after severe deformation at high pressures is known for many metallic materials, including titanium [13]; however, this effect has practically not been studied for titanium hydride. This determines the relevance and timeliness of researches on this issue. Therefore, the purpose of this work was to study the influence of pressing pressure and conditions of severe deformation on the structure and properties of titanium hydride formed by various methods.

## 2. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The initial titanium hydride powder was produced by hydrogenation of titanium sponge. Titanium hydride powder had an f.c.c. lattice with a hydrogen content of 4 wt.%. The powder was heterogeneous in the particle size in initial state. The size of the powder particles varied from 100  $\mu\text{m}$  to several millimetres. Therefore, the powder was first ground in a titanium planetary mill, in the environment of ethyl alcohol, for 5 minutes. Grinding titanium hydride in a planetary mill increased the specific surface area of the powder, the density of structural defects in the crystal lattice, and decreased hydrogen content to 3.8 wt.% (determined by the method of reductive extraction with carbon in the flow of He with subsequent chromatographic registration of the reduction products); the chemical activity also increased [14]. After grinding, the < 50  $\mu\text{m}$  powder fraction was sieved for further investigations. In order to study the deformation process and the effect of pressing pressure on the properties of the  $\text{TiH}_2$  powder compacts, one-stage pressing in a steel split mold, second compaction, free upsetting between steel plates, and quasi-hydrostatic compression in a high-pressure chamber were carried out.

The fracture surfaces of the compacts were examined at a REM-106I

scanning electron microscope.

The phase composition was studied by x-ray analysis at a RIGAKU ULTIMA IV diffractometer with  $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$  ( $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha_1}} = 0.1541 \text{ nm}$ ) radiation.

The mechanical properties of the titanium hydride compacts were investigated by continuous indentation at a Micron-gamma unit [15]. The method of continuous indentation is based on automatic registration of the load on the indenter, as well as the depth of its penetration. The hardness and elastic modulus were determined by penetration curves according to Oliver W. C., Pharr G. [16] and international standard ISO/FDIS 14577-1:2002.

In order to study the kinetics of gas release from  $\text{TiH}_2$ , the compacts were heat treated at an ELA-6 electron-beam unit. The  $\text{TiH}_2$  powder compacts were placed in a vacuum chamber with an electron gun. They were heated with a rate of  $3\text{--}4^\circ\text{C/s}$  up to  $800^\circ\text{C}$  with a directed and focused beam of accelerated electrons. The energy of the flow transformed into thermal energy; the material was heated due to the slowing-down of electrons in the material.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The  $< 50 \mu\text{m}$  fraction of  $\text{TiH}_2$  powder was examined at a high-resolution scanner (Innovative Sintering Technologies Ltd). The average size of the powder of this fraction was  $7 \mu\text{m}$ . The particles of this fraction had irregular shape and varied in size (SEM, Fig. 1). The residual porosity of formed  $\text{TiH}_2$  powder samples was determined (Table 1).

After one-stage pressing, the residual porosity was rather high (20%) that was associated with the features of the formation of brittle materials. Since titanium hydride is brittle, it has a completely different compaction mechanism compared to plastic titanium powder. Plastic titanium particles deform during pressing, forming comparatively large pores whose size decreases with increasing pressure. In contrast to this consolidation mechanism, brittle hydride particles crush and crumble under pressing, that leads to the formation of fine pores whose size practically does not depend on the applied pressure. Therefore, pressing of titanium hydride with additional second compaction of the compacts at a pressure of 800 MPa was investigated. The second compaction in a split mold is an effective way to reduce the porosity of powder materials [17]. After the second compaction, the residual porosity of the compacts was almost halved to 11–12%. The decreased porosity was caused by the elastic aftereffect. When the load was removed, the compacts increased in size; accordingly, the particles that were jammed during pressing split and slightly shifted, which contributed to a denser arrangement of titanium hydride particles in the compact [18]. However, taking into account the fact that the elastic



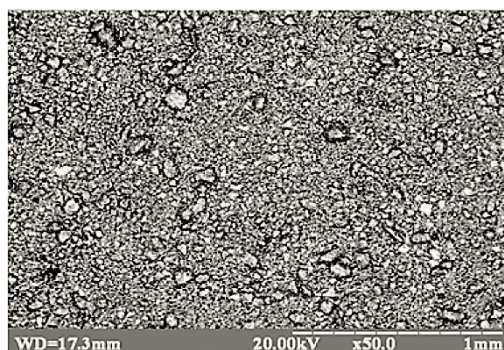


Fig. 1. Microstructure of  $\text{TiH}_2$  after grinding in a planetary mill.

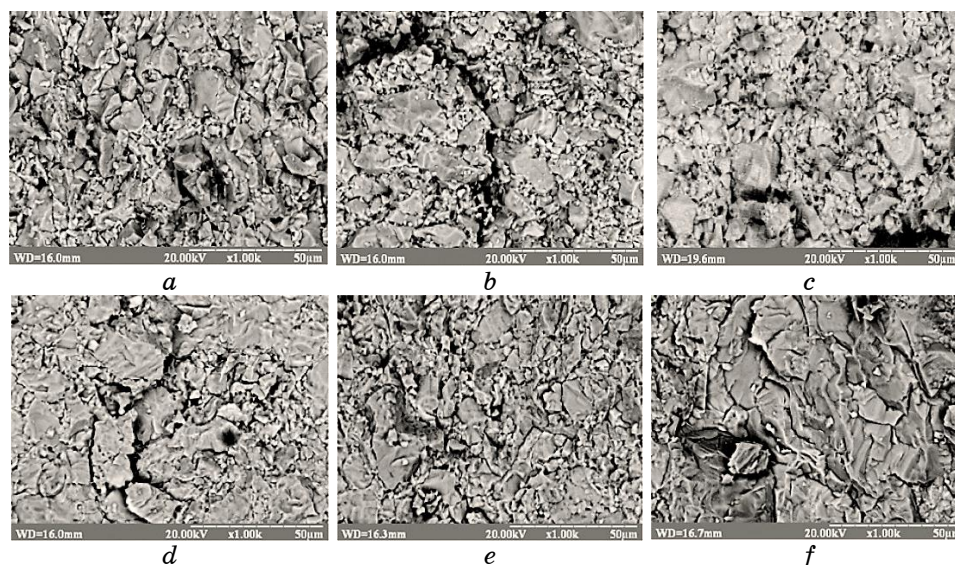
TABLE 1. Porosity of titanium hydride compacts formed by various methods.

Pressing method	Porosity, %
One-stage pressing (400 MPa)	19.37
Pressing with second compaction (800 MPa)	12.18
Pressing in high-pressure chamber (2.5 GPa)	2.47
Pressing in high-pressure chamber (4.2 GPa)	2.15
Pressing in high-pressure chamber (7.7 GPa)	1.91
Pressing with free upsetting (2.5 GPa)	1.22

aftereffect for low-plastic materials is rather insignificant, the shift of titanium hydride particles is not significant, which causes high residual porosity. Therefore, it is necessary to apply significantly higher loads that provide large deformations of 80–90%, which can be implemented in high-pressure chambers under conditions of quasi-hydrostatic compression or with free upsetting with radial shear.

Under pressing in a high-pressure chamber, stresses exceeding the ultimate strength appear on the contact surfaces of the particles. The particles crush, which contributes to the further densification of the  $\text{TiH}_2$  powder and consolidation of the particles into solid compact (Figs. 2, *c, d, e*). This reduces the porosity of the compact to 1–2%.

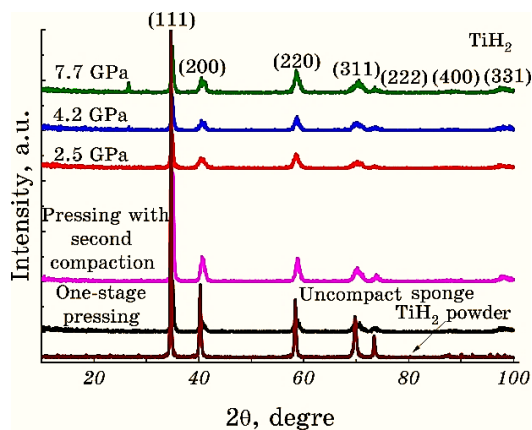
After one-stage pressing, the particles were densely arranged on the fracture surface; brittle fracture on the surfaces of some particles was observed (Fig. 2, *a*). After pressing with second compaction, the number of crushed brittle particles increased significantly (Fig. 2, *b*); fine particles formed after crushing filled the pores between coarser particles, thereby increasing the density of the compact. After pressing in a high-pressure chamber, the consolidation of particles was observed; at a pressing pressure of 7.7 GPa, the particles combined into blocks. Ev-



**Fig. 2.** Fracture surfaces of  $\text{TiH}_2$  powder compacts formed by different methods: one-stage pressing (*a*); pressing with second compaction (*b*); free upsetting (*c*); pressing in high-pressure chamber at: 2.5 GPa (*d*), 4.2 GPa (*e*), 7.7 GPa (*f*).

idences of plastic deformation appeared, which was confirmed by some broadening of the x-ray diffraction peaks.

X-ray phase analysis showed that the compacts were in a single-phase state (titanium hydride) (Fig. 3). A comparative analysis of the



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of  $\text{TiH}_2$  compacts formed under different conditions: uncompact sponge titanium hydride powder (*a*), one-stage pressing (*b*), pressing with second compaction (*c*), pressing in high-pressure chamber at 2.5, 4.2, and 7.7 GPa, respectively (*d*, *e*, *f*).

x-ray diffraction patterns showed that the pressing of titanium hydride powder does not affect the position of the diffraction peaks (*i.e.*, the lattice constant), which indicates the preservation of the hydrogen content in the material after processing with uniform compression. Without affecting the composition, the pressing of the titanium hydride powder led to a further broadening of the peaks (see Fig. 3), which indicates the development of plastic deformation during processing under conditions of quasi-hydrostatic compression.

An analysis of the profile of x-ray diffraction peaks of the original powder and compressed samples showed that their physical expansion was associated with the disturbance of lattice periodicity and microdeformations in the titanium hydride lattice caused by randomly distributed dislocations.

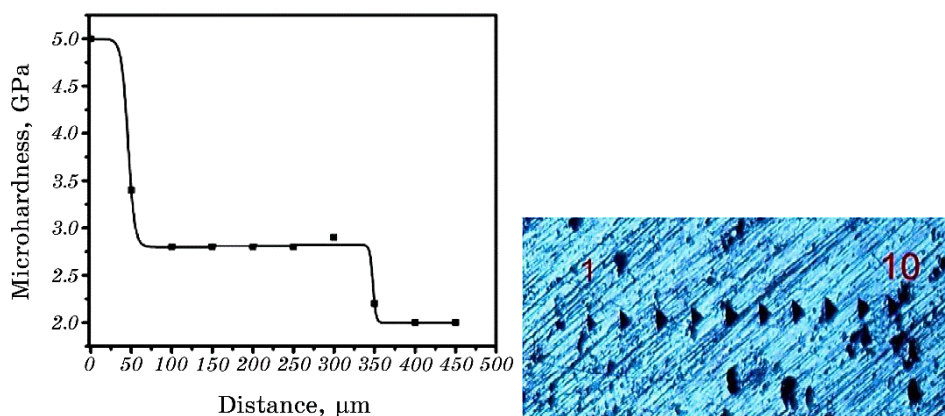
Along with the compaction under hydrostatic compression, the option of deformation of titanium hydride by free upsetting with large shear deformations was examined. Pressed compacts with an initial porosity of 19–20% were placed in annealed steel shell rings with a height of 14–15 mm (that corresponded to the height of the compacts) and an internal diameter of about 10 mm; then, they were placed between the steel plates of a press and compressed at a pressure of 2.5 GPa.

The degree of deformation of the compacts from titanium hydride under free upsetting was 80%. Comparatively brittle material did not crack or crush. Dense billets were produced with porosity not higher than 1–2%. The steel shell ring supported the compact, which prevented it from crushing during deformation. However, unlike the hardened plates of the press tool, the annealed steel shell ring was deformed together with the compact with a significant shift in the radial direction. Accordingly, the peripheral zone of the compact had significant shear deformations, unlike the central zone. The changes in the structural state in different zones of titanium hydride compacts after free upsetting were investigated.

The microhardness of the upset samples decreased from the periphery to the centre of the compact (3.5–5.0 and 1.8–2.0 GPa, respectively) (Fig. 4). This decrease in microhardness was accompanied by a decrease in the elastic modulus from 68.7 to 54.7 GPa (Table 2). At the same time, the ductility factor of titanium hydride naturally increased from 0.812 to 0.869, which can be explained by a higher density in the centre of the compact.

With the increase in hardness, the stresses on the periphery increased from 0.407 to 0.711 (Table 2) due to a more complicated deformation mechanism: a combination of normal and shear deformations, in contrast to the centre with only normal deformations.

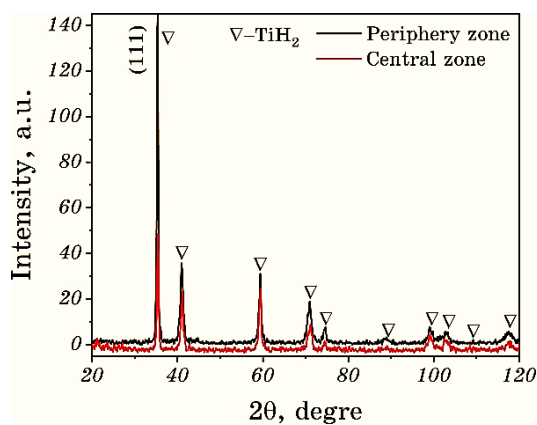
The higher stresses on the periphery are also evidenced by structural changes in the material (see the results of x-ray structural analysis in Fig. 5).



**Fig. 4.** Changes in microhardness of  $\text{TiH}_2$  compact from periphery to centre after upsetting.

**TABLE 2.** Mechanical properties of titanium hydride compacts after free upsetting.

Zone	$H$ (Meyer), GPa	$E$ , GPa	Ductility factor	Stress, GPa
Periphery	3.51	68.7	0.812	0.711
Centre	1.86	54.7	0.869	0.407



**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of titanium hydride after upsetting in central and peripheral zones.

The results of the x-ray phase analysis show that the (111) peak has higher intensity on the periphery (higher deformations) compared to the centre (lower deformations). This may be associated with the fact that titanium hydride has an f.c.c. lattice with main slip direction

{111}. In turn, the lattice constant in the centre of the sample was 4.4167 Å, whereas on the periphery it was 4.4131 Å, which indicates a greater degree of deformation during processing, as initially it was 4.4183 Å.

Thus, the process of free upsetting provides compaction of brittle powder materials to a non-porous state. The use of steel shell rings with a given level of plasticity provides conditions for producing billets with a gradient of properties across their cross-section. It should be noted that the deformation of titanium hydride under conditions of free radial shear provides plastic deformation at much lower pressures compared to the uniform quasi-hydrostatic compression.

In order to determine the rate of gas release from TiH<sub>2</sub> compacts, the samples pressed under different conditions were heat treated in an ELA-6 electron beam unit. The amount of hydrogen released during dehydrogenation decreased with the pressing pressure. This effect can be explained by Le Chatelier's principle. According to this principle, a system in stable equilibrium, when an external action is applied to it (change in temperature, pressure, *etc.*), tends to return to the state of equilibrium.

The dehydrogenation rates of TiH<sub>2</sub> samples compacted at different pressures are listed in Table 3.

Since the crystal lattice is deformed at high pressures, zones with high stresses appear in it. In the TiH<sub>2</sub> system, hydrogen atoms occupy mainly tetrahedral interstitial sites. Since the system tends to equilibrium and stress relaxation, some hydrogen atoms move into the octahedral interstitial nodes. These sites are smaller, so it takes more energy to release hydrogen from the sample. This effect leads to a decrease in the gas release rate at higher pressing pressures and deformations of the compacts. Upon pressing with subsequent second compaction, the gas release rate increases, because partial stress relaxation occurs, and hydrogen atoms remain in the tetrahedral interstitial sites after the

TABLE 3. Gas release rates for TiH<sub>2</sub> samples compacted at different pressures.

Type of deformation	One-stage pressing (400MPa)	Pressing with second compaction (800MPa)	Pressing in a high- pressure chamber (2.5GPa)	Pressing in a high- pressure chamber (4.2GPa)	Pressing in a high- pressure chamber (7.7GPa)	Free upsetting (2.5GPa)
Gas release rate, Pa/s·10 <sup>-2</sup>	0.10202	0.10853	0.08992	0.07844	0.03872	0.02456

first pressing.

The reduction of gas release at high pressures is also associated with almost complete closure of the pores in the compacts. The most intense pore closure occurs under shear deformations, *i.e.*, when a compact deforms in the radial direction.

#### 4. CONCLUSIONS

The application of severe deformation to titanium hydride compacts by means of hydrostatic compression in a high-pressure chamber or free upsetting provides porosity reduction to 1–2%. This is caused by the deformation of the structure and formation of stresses that exceed the ultimate strength on the contact surfaces. According to fractographic investigations, some particles were crushed in the compacts formed by one-stage pressing and with second compaction, whereas at high pressures, consolidation of particles was observed, and signs of plastic deformation appeared, which was confirmed by the broadening of x-ray peaks.

The pressing of the titanium hydride powder did not lead to changes in the position of the diffraction peaks, *i.e.*, the lattice constant did not change, which indicates the preservation of the hydrogen content in the material after hydrostatic compression.

It is shown that free upsetting with radial shear allows producing compact titanium hydride billets where structural components vary depending on the deformation zone. A gradient of physical and mechanical properties of the compact material was observed after upsetting. Microhardness and elastic modulus decreased from 3.5–5.0 to 1.8–2.0 GPa, and from 68.7 to 54.7 GPa, respectively. The ductility factor increased from 0.812 (centre) to 0.869 (periphery).

The gas release rate of sintered samples decreased from  $0.102 \cdot 10^{-2}$  Pa/s to  $(0.024–0.038) \cdot 10^{-2}$  Pa/s with increasing pressure and degree of pressing deformation. This is due to the fact that hydrogen atoms initially located in the tetrahedral interstitial sites are pushed into octahedral ones at high pressures. This dependence was not observed for pressing and subsequent second compaction that is explained by partial stress relaxation after the first pressing.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank all technical help within the National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’, E. O. Paton Educational-Scientific Institute of Materials Science and Welding, Centre for collective use of scientific equipment ‘Materials science of refractory compounds and composites’ (Kyiv, Ukraine).

## REFERENCES

1. Ashish Saurabh, Chavvakula Madhu Meghana, Pravin Kumar Singh, and Piyush Chandra Verma, *Mater. Today: Proc.*, **56**: 412 (2022).
2. Michael O. Bodunrin, Lesley H. Chown, and A. Joseph Omotoyinbo, *Mater. Today: Proc.*, **38**: 564 (2021).
3. G. Lutjering, *Titanium* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
4. Orest Ivasishin and Vladimir Moxson, *Titanium Powder Metallurgy. Science, Technology and Applications* (Elsevier Inc.: 2015), p. 117–148.
5. Yakun Zhu, Tae Wook Heo, Jennifer N. Rodriguez, Peter K. Weber, Rongpei Shi, Bruce J. Baer, Felipe F. Morgado, Stoichko Antonov, Kyoung E. Kweon, Erik B. Watkins, Daniel J. Savage, James E. Chapman, Nathan D. Keilbart, Younggil Song, Qi Zhen, Baptiste Gault, Sven C. Vogel, Shohini T. Sen-Britain, Matthew G. Shaloo, Chris Orme, and Brandon C. Wood, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **26**: 101020 (2022).
6. Lu Sun, Wei Xiao, Shuhui Huang, Jianwei Wang, and Ligen Wang, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **43**: 6756 (2018).
7. Zhian Song, Qianqian Wang, Qigui Yang, Te Zhu, Xiaotian Yu, Yunmei Shi, Rui Ma, Mingpan Wan, Peng Zhang, Runsheng Yu, and Baoyi Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **651**: 159240 (2024).
8. Yali Xu and Binbin Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **815**: 141269 (2021).
9. Yunping Jia, Shuanglin Hu, Xiaosong Zhou, and Liqun Shi, *Acta Mater.*, **250**: 118842 (2023).
10. K. Ravikumar, S. Ganesan, and S. Karthikeyan, *Adv. in Materials and Processing Technol.* (2023).
11. D. D. Pavlenko and A. V. Ovchinnikov, *Materials Science*, **51**, No. 1: (2015).
12. A. V. Minitzky, P. I. Loboda, Ya. I. Yevich, and I. M. Zakiev, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **59**: 290 (2020).
13. Alexander P. Zhilyaev, Geoffrey Ringot, Yi Huang, and Jose Maria Cabrera, *Mat. Sci. Eng. A*, **688**: 498 (2017).
14. Ye. G. Biba and P. I. Loboda, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **53**: 628 (2015).
15. S. Ignatovich, I. Zakiev, D. Borisov, and V. Zakiev, *Strength Mater.*, **38**, No. 4: 428 (2006).
16. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **6**: 1564 (1992).
17. A. V. Minitzky and P. I. Loboda, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **56**: 424 (2017).
18. A. V. Minitzky and P. I. Loboda, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **57**: 138 (2018).





PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Mm, 81.20.Hy, 81.40.Ef, 81.40.Lm, 81.70.Cv, 83.50.Uv

## Щодо підвищення якості поковок із неіржавійної аустенітної криці

Л. М. Дейнеко, Г. Д. Сухомлин, Т. О. Дергач\*, А. Ю. Борисенко\*\*,  
А. Є. Балєв\*\*\*

*Український державний університет науки і технологій,  
пр. Науки, 4,  
49600 Дніпро, Україна*

*\*Харківський національний автомобільно-дорожній університет,  
вул. Ярослава Мудрого, 25,  
61002 Харків, Україна*

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

*\*\*\*ПРАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»,  
пр. Трубників, 5б,  
53201 Нікополь, Україна*

Мета роботи — встановлення причин незадовільних результатів ультразвукового контролю (УЗК) виковків з неіржавійної аустенітної криці 08X18H10T (321) і надання науково обґрунтованих рекомендацій щодо підвищення їхньої якості. Проведено комплексні дослідження, які

---

Corresponding author: Leonid Mikolayovych Deyneko  
E-mail: leonid\_deyneko@i.ua

*Ukrainian State University of Science and Technology,  
4 Nauky Ave., UA-49600 Dnipro, Ukraine*

*\*Kharkiv National Automobile and Highway University,  
25 Yaroslava the Wise Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

*\*\*Institute of Ferrous Metallurgy Named After Z. I. Nekrasov,  
1 Starodubov Sqr., UA-49050 Dnipro, Ukraine*

*\*\*\*PJС CENTRAVIS PRODUCTION UKRAINE,  
56 Trubnikov Ave, UA-53201 Nikopol, Ukraine*

Citation: L. M. Deyneko, H. D. Sukhomlyn, T. O. Derhach, A. Yu. Borysenko, and A. Ye. Balyev, Regarding Improving the Quality of Forgings Made of Austenitic Stainless Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 12: 1237–1351 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.12.1237](https://doi.org/10.15407/mfint.46.12.1237)

включали: аналізу хемічного складу, дослідження макро- та мікроструктури виковків металографічним і електронно-мікроскопічним методами, випробування на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК), визначення механічних властивостей. Встановлено, що відбраковані за УЗК виковки, на відміну від придатних, характеризуються: наявністю ділянок ліквацийної та структурної неоднорідностей криці, підвищеним вмістом  $\delta$ -фериту, аномальною різнозернистою мікроструктурою з розміром зерен від № 8 (15 мкм) до № 2 (700 мкм), наявністю карбідів Хрому на межах зерен, локальною схильністю до МКК. У структурі металу придатного за УЗК виковку встановлено підвищений вміст (> 65%) спеціальних низькоенергетичних меж зерен  $\Sigma 3$  у теорії ґратниць пристайних вузлів (МЗ  $\Sigma 3$  ГПВ), що свідчить про повне завершення рекристалізації за оброблення деформованої криці під час остаточного термічного оброблення. Розроблено та надано металургійному підприємству рекомендації щодо вдосконалення технології виготовлення та поліпшення структурно-якісних характеристик виковків з аустенітних корозійностійких криць промислового виробництва.

**Ключові слова:** неіржавійна аустенітна криця, кування, виковки, хемічний склад, макроструктура, мікроструктура, спеціальні межі зерен ГПВ, ультразвуковий контроль, міжкристалітна корозія, механічні властивості.

The goal of the work is to establish the reasons for the unsatisfactory results of ultrasonic control (USC) of forgings made of austenitic stainless steel 08X18H10T (321) of responsible purpose and to provide the scientifically based recommendations for improving their quality. Comprehensive studies are conducted, which included analysis of chemical composition, study of macro- and microstructure of forgings by metallographic and electron-microscopy methods, testing for resistance to intergranular corrosion (IGC), determination of mechanical properties. As established, the forgings rejected by USC, in contrast to the suitable ones, are characterized by: the presence of areas of liquation and structural heterogeneity of the steel, increased content of  $\delta$ -ferrite, anomalous different-grain microstructure with a grain size from No. 8 (15  $\mu\text{m}$ ) to No. 2 (700  $\mu\text{m}$ ), the presence of chromium carbides on the grain boundaries, local susceptibility to IGC. In the structure of the forging turned out to be suitable during ultrasonic testing, there is an increased content (> 65%) of special low-energy grain boundaries  $\Sigma 3$  in the theory of coincident-site lattices (GB  $\Sigma 3$  CSL) that indicates the complete completion of recrystallization of the deformed steel during the final heat treatment. Recommendations are developed and provided to the metallurgical enterprise on improving both the manufacturing technology and the structural and qualitative characteristics of forgings made of austenitic corrosion-resistant steels of industrial production.

**Key words:** stainless austenitic steel, forging, forged pieces, chemical composition, macrostructure, microstructure, special grain boundaries CSL, ultrasonic control, intergranular corrosion, mechanical properties.

*(Отримано 6 жовтня 2024 р.; остаточн. варіант — 14 листопада 2024 р.)*

## 1. ВСТУП

Поковки з неіржавієних аустенітних Cr–Ni-криць широко використовуються у пріоритетних галузях промисловості (тепловіє та атомній енергетиці, хемічній, нафтопереробній, машинобудівній, аерокосмічній тощо) як товарна продукція і як заготівки для виготовлення металопродукції відповідального призначення [1–5]. Від якості викоків значною мірою залежить якість виготовлених з них виробів, оскільки присутні у них дефекти можуть унаслідуватися в товарній продукції. Тому до якісних характеристик викоків пред'являють високі вимоги: за хемічним складом, макро- та мікроструктурою, за стійкістю до міжкристалітної корозії (МКК), за механічними властивостями, а також за дефектами, які виявляються під час ультразвукового контролю (УЗК) [2, 5–8]. Останній застосовується як оперативний найбільш зручний та інформативний експрес-метод, що реагує на наявність дефектів, які впливають на технологічні властивості та низку якісних характеристик викоків. Згідно з діючими нормативно-технічними документами, УЗК є також одним із обов'язкових здавально-приймальних випробувань викоків з високолегованих криць. Підставою для проведення даної роботи було одержання на металургійному підприємстві незадовільних результатів ультразвукового контролю викоків із криці 08X18H10T.

Метою роботи було встановлення причин незадовільних результатів УЗК викоків із неіржавієної аустенітної криці 08X18H10T (321) і надання науково обґрунтованих рекомендацій щодо підвищення їхньої якості.

## 2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРИ

На металургійних підприємствах виливки із неіржавієних аустенітних криць піддають гарячому вальцюванню або куванню для поліпшення структури та підвищення пластичних властивостей [2, 6–9]. Зазвичай викокки виготовляють методом багатостадійного кування виливків на молотах у діпазоні температур 1220–900°C (температура нагріву під кування становить 1200–1240°C) [7, 8] з проміжними нагрівани та термічним обробленням на готовому розмірі. Верхню температуру кування обмежено необхідністю запобігання надмірному зростанню величини зерна й утворенню несприятливої високотемпературної фази δ-фериту [5, 10], а нижню — необхідністю запобігання утворенню з δ-фериту шкідливої високохромистої інтерметалідної σ-фази [5, 9, 11, 12], а також карбідів Хрому на межах аустенітних зерен [5, 10]. Останнє приводить до збіднення хромом примежових ділянок твердого розчину та появи схильності криці до МКК [5]. Крім того, завершення кування за

понижених температур сприяє утворенню критичних механічних напружень у поверхневих шарах металу виковку, а під час наступного високотемпературного нагріву — аномальної різнозернистої мікроструктури криці. Подібну мікроструктуру спостерігали у кованих трубній заготовці із криці 03X18H11 (304L), відбракованій на металургійному підприємстві під час УЗК [13], у прокаті із криці 304L після холодної 5%-деформації та наступного тривалого відпалу за температури у 1050°C (розміри зерен варіювалися від 6 до 360 мкм) [14] і в холоднокатаних трубах із криці 08X18H10T (321), підданих деформації зі ступенем у 3–7% з наступним високотемпературним відпалом [4, 10].

Згідно з [8, 9], виковки із криці 08X18H10T (321) скінченних розмірів піддають термічному обробленню — відпалу за температури у 1000–1050°C (за деякими даними — 1020–1100°C).

Як показує досвід, під час аналізу хемічного складу неіржавіючих аустенітних криць необхідно звертати увагу на наявність у них домішок нерегламентованих стандартами тяжкотопких феритоутворювальних елементів Mo, V і W, які входять у формулу визначення хромового еквіваленту ( $Cr_{\text{equ.}} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 5V + 5,5Al + 1,75Nb + 1,5Ti + 0,75W$ ), що характеризує вплив хемічних елементів на утворення  $\delta$ -фериту в аустенітних високолегованих крицях [7]. Як вже відзначалося,  $\delta$ -ферит є небажаною структурною складовою аустенітних Cr–Ni- і Cr–Ni–Mo-криць, оскільки за певних температурних і температурно-деформаційних умов він може перетворюватися у шкідливу інтерметалідну  $\sigma$ -фазу та сприяти зниженню пластичності та корозійної стійкості криці [9, 11, 12]. У роботі [10] показано нег'ятивний вплив вмісту 4%  $\delta$ -фериту в структурі криці 316L (03X17N14M3) на розвиток втомної тріщини після пришвидшеного старіння за температури у 750°C внаслідок виділення карбідів Хрому  $Cr_{23}C_6$  на міжфазних межах ферит–аустеніт. Автори [12] пояснюють понижену стійкість до МКК криці 316L виділенням з  $\delta$ -фериту інтерметалідної  $\sigma$ -фази.

Перспективним елементом, що стабілізує аустенітну структуру, є Нітроген [5, 15, 16], який міститься у промислових низьковуглецевих неіржавіючих аустенітних крицях у кількості від 0,04% до 0,18% [5]. Як показали дослідження [5, 15], Нітроген за вмісту до 0,2% не утворює високохромисті нітриди на межах зерен низьковуглецевих нестабілізованих аустенітних Cr–Ni- і Cr–Ni–Mo-криць і не викликає схильності їх до МКК.

Оптимальною для виковків із неіржавіючих аустенітних криць є повністю рекристалізована структура з рівновісними аустенітними зернами та відсутністю на їхніх межах надлишкових фаз, а також з обмеженою кількістю неметалевих включень і  $\delta$ -фериту. Ступінь рекристалізації деформованої криці можна визначити надійно методом просвітлювальної електронної мікроскопії та мікродифрак-

ції електронів від обраної мікроділянки. Під час дослідження мікроструктури неіржавієвих аустенітних криць металографічним методом про повноту рекристалізації можна судити за наявністю й кількістю спеціальних низькоенергетичних меж зерен типу  $\Sigma 3^n$  у теорії ґратниць пристайних вузлів (МЗ  $\Sigma 3^n$  ГПВ) [5, 10, 14, 15, 18]. Найбільш низькоенергетичними з них є прямолінійні когерентні двійникові межі (двійники відпалу)  $\Sigma 3$  ГПВ [15, 18, 19]. За даними [20] питома поверхнева енергія таких меж в аустенітній хромонікелевій криці дорівнює  $1,9 \text{ ерг/см}^2$  ( $19 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ), а енергія меж загального типу —  $835 \text{ ерг/см}^2$  ( $835 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ). Підвищений вміст МЗ ГПВ у рекристалізованій структурі криці сприяє підвищенню її пластичності, а також стійкості до міжкристалітної корозії та до інших локальних видів корозії [5, 10, 15, 18]. Кожен з наведених вище чинників може у тій чи іншій мірі впливати на якісні характеристики вивоків, у тому числі на результати ультразвукового контролю.

### 3. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріалом дослідження були вивокки із криці марки 08X18H10T (за ASTM — 321; за EN — 1,4541), виготовлені шляхом багатостадійного кування виливків на промисловому ковальському обладнанні за чинною на металургійному підприємстві технологією. Готові вивокки проходили здавальні випробування й, у першу чергу, ультразвуковий контроль.

Від різних ділянок двох вивоків (такого, що показав задовільні результати за ультразвукового контролю, та забракованого за УЗК), виготовлених із криці одного топлення, відбирали зразки та піддавали їх комплексним дослідженням.

Хемічну аналізу зразків проводили на високочутливому спектрометрі «Spectromax» фірми «Spectro» (Німеччина). Дослідження макро- та мікроструктур здійснювали методами світлової й електронних просвітлювальної та растрової мікроскопії з мікрорентгеноспектральною аналізою від обраних ділянок. Металографічні й електронно-мікроскопічні дослідження включали: оцінку макро- та мікроструктур криці, аналізу дефектів металургійного та деформаційного походження, таких як ліквіаційна та структурна неоднорідності, наявності  $\delta$ -фериту, надлишкових фаз на межах і в тілі зерна, аналізу неметалічних включень тощо. Загальну та зеренну структури криці оцінювали після електролітичного щавлення металографічних шліфів у 10%-розчині щавлевої кислоти ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) і в 4%-розчині азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) у етиловому спирті. Розмір зерна, неметалічні включення та вміст  $\delta$ -фериту оцінювали стандартними методами.

Випробування на стійкість до МКК проводили за методою В, ISO

3651-2, шляхом кип'ятіння підданих відпуску за 650°C зразків упродовж 8 годин у розчині сірчаної кислоти та мідного купоросу з додаванням металевої міді й оцінки результатів за наявністю або відсутністю характерних міжкристалітних тріщин на поверхнях Z-подібного вигину зразка, видимих зі збільшенням 8–12<sup>x</sup>.

Механічні властивості виковків визначали випробуваннями зразків на розтяг та на ударний вигин за кімнатної температури.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спостереження за процесом кування в умовах промислового виробництва показало, що час початкового та проміжного нагрівання (відпалу) виковку може змінюватися в достатньо широких межах, відповідно до можливостей виробничого процесу, зокрема завантаження нагрівальної печі й кувальної машини, та відхилятися від технологічного регламенту. З цієї причини кування виливків і виковків на проміжних і чистовому розмірах іноді проходило за температур, вищих або нижчих за тих, що вимагаються регламентом. Такі обставини призводять до пониження стабільності процесу кування і, як наслідок, можуть сприяти одержанню незадовільних результатів під час здавально-приймальних випробувань.

Контрольна хемічна аналіза показала (табл. 1), що виковки за вмістом основних легувальних елементів (Хрому, Ніклю, Титану), технологічних добавок (Мангану, Силіцію) та регламентованих домішок (Карбону, Сірки, Фосфору) відповідали вимогам стандартів на крицю 08X18H10T та вироби з неї. Разом з тим, звертає на себе увагу наявність у криці домішок, нерегламентованих стандартами тяжкотопких феритоутворювальних елементів Ванадію (0,06%) і Вольфраму (0,09%), вплив яких на мікроструктуру та властивості криці 08X18H10T вивчено недостатньо.

Під час дослідження структури виковку, забракованого за УЗК, було виявлено у ній характерні макро- та мікродефекти різної природи. Перші з них мають форму поодиноких флокенів або порожнин

**ТАБЛИЦЯ 1.** Результати хемічної аналізи виковків із криці 08X18H10T (№ 1) і вимоги стандарту (№ 2).

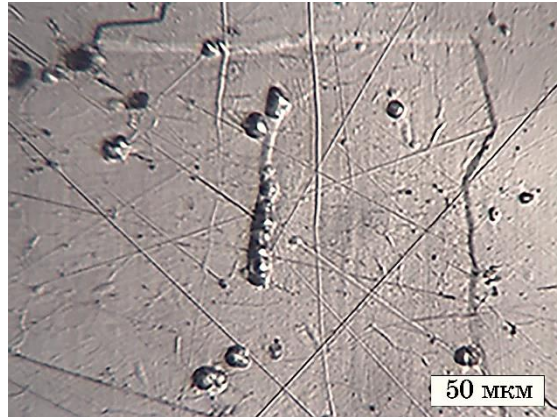
**TABLE 1.** Results of the control chemical analysis of the 08X18H10T steel forgings (No. 1) and requirements of standard (No. 2).

Вміст елементів, ваг.%											
№	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Ti	V	W
1	0,073	0,28	1,68	9,87	0,008	0,038	17,31	0,27	0,50	0,06	0,09
2	≤ 0,08	≤ 0,8	≤ 2,0	9–11	≤ 0,02	≤ 0,040	17–19	≤ 0,3	5С–0,7	—	—

(рис. 1).

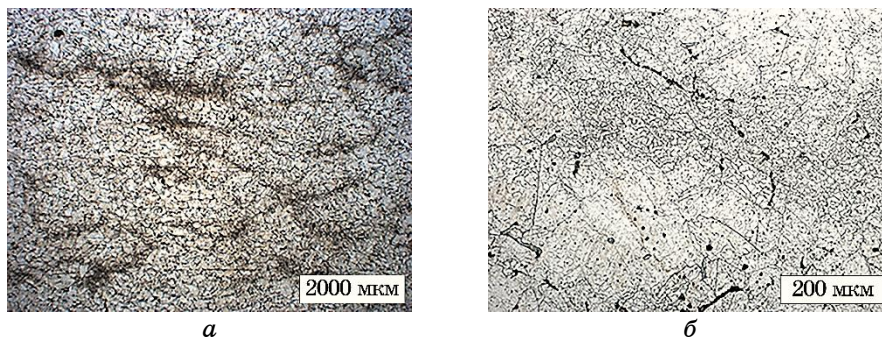
Другий тип дефектів був представлений ділянками сегрегації та структурної неоднорідності криці (рис. 2, *a*). Металографічні та мікрорентгеноспектральні дослідження мікроструктури цих ділянок виявили наявність надлишкових фаз на межах зерен аустеніту (рис. 2, *б*) з підвищеним вмістом у них Хрому й Карбону та пониженим вмістом Ніклю (табл. 2), що загалом відповідає складу карбідів Хрому.

Наявність їх на межах зерен криці 08X18N10T може свідчити



**Рис. 1.** Макродефекти типу флокенів і порожнин у забракованому під час УЗК виковку із криці 08X18N10T.

**Fig. 1.** Macrodefects such as flocks and voids in forgings made of 08X18N10T steel (321) rejected because of results of ultrasonic testing.



**Рис. 2.** Область ліквацийної (*a*) та структурної (*б*) неоднорідностей у забракованому за УЗК виковку.

**Fig. 2.** The area of the liquation (*a*) and structural heterogeneities (*b*) in a forging rejected during ultrasonic control.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Інтерпретація спектрограми від фази на межах зерен на рис. 2, б.

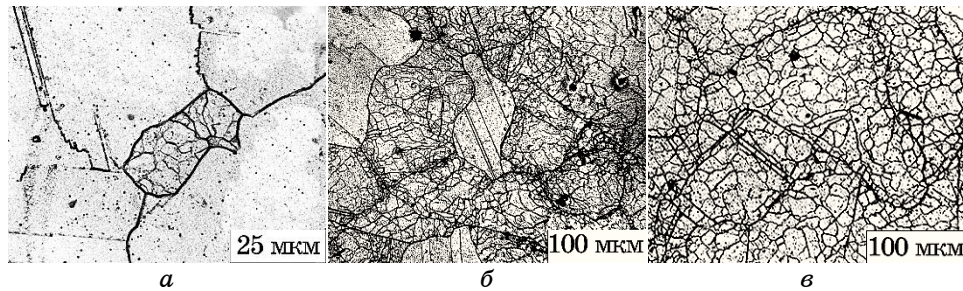
**TABLE 2.** Interpretation of the spectrogram from the phase at grain boundaries in Fig. 2, б.

Елемент	Ваг. %	Ат. %
С К	1,89	8,06
Si К	0,20	0,37
Ti К	0,24	0,26
Cr К	27,02	26,65
Fe К	66,35	60,91
Ni К	4,29	3,75

про завершення кування зливка за понижених температур ( $\leq 800^\circ\text{C}$ ) [3, 10], а також про понижену температуру та (або) швидкість охолодження, зокрема серединних шарів металу, за остаточного термічного оброблення виковку.

Під час детального дослідження під світловим мікроскопом мікроструктур зразків, відібраних від різних ділянок забракованого за контролю ультразвуковою методою виковку (від ділянок, близьких до ребер і вершин (рис. 3, а, б) і з серединних шарів (рис. 3, в)), встановлено наявність двох принципово різних типів зеренної структури криці (рис. 3).

Перший з них характеризувався значною різнозернистістю з поєднанням аномально великих нерівновісних зерен розмірами у 350–700 мкм (№ 2–0) із наддрібними полігональними зернами розмірами у 15–22 мкм (№ 8) (рис. 3, а, б). Така структура є характер-



**Рис. 3.** Зеренна структура характерних ділянок досліджуваних виковків, забракованих під час УЗК: тип I (а, б), тип II (в).

**Fig. 3.** Grain structure of characteristic areas of investigated forgings rejected by means of USC: type I (a, б), type II (в).



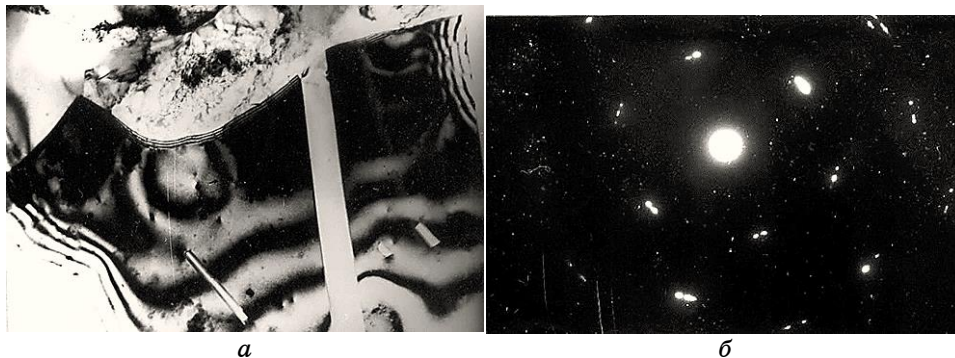
ною для відпаленої після критичної деформації ( $\varepsilon \cong 3-10\%$ ) неіржавійної аустенітної криці [4, 5, 14]. Звертає на себе увагу наявність прямолінійних когерентних спеціальних низькоенергетичних меж  $\Sigma 3$  ГПВ (двійників відпалу) всередині крупних зерен (кластерів) (рис. 3, *а, б*), характерних для статично рекристалізованих за відпалу матеріалів з гранецентрованою кубічною ґратницею. Ймовірно, аномальну різнозернисту структуру у дослідних вивокках із криці 08X18N10T зумовлено нестабільністю температурно-деформаційних параметрів кування вилівка із його завершенням за понижених температур і з критичною деформацією.

Другий тип структури (рис. 3, *в*) характеризувався як відносно дрібними рекристалізованими аустенітними зернами розмірами у 11–15 мкм (№ 9–10), так і нерекристалізованими зернами з підвищеною густиною дислокацій.

Останнє підтверджено методом просвітлювальної електронної мікроскопії з мікродифракцією від відповідних обраних мікроділянок зразка (рис. 4).

Ймовірно, близькі до ребер і вершин ділянки вивокків під час кування зазнавали нерівномірної деформації та пришвидшеного охолодження (рис. 3, *а, б*), а деформація куванням і швидкість охолодження серединних шарів металу вивокку (рис. 3, *в*) були пониженими.

Зразки, вирізані з вивокків із аномальною різнозернистою структурою, характеризувалися локальною схильністю до міжкристалічної корозії під час випробування за методом В, ISO 3651-2. На поверхнях Z-подібного вигину двох із шістьох зразків після випробувань спостерігали міжкристалітні тріщини, видимі за збільшен-



**Рис. 4.** Полігонізована структура II типу у нерекристалізованій мікроділянці зразка на рис. 3, *в* (*а*,  $\times 15000$ ) і мікродифракційна картина від ділянки *а* (*б*).

**Fig. 4.** Polygonal structure of type II in the unrecrystallized volume of the sample metal in Fig. 3, *в* (*а*,  $\times 15000$ ) and a microdiffraction pattern from section *а* (*б*).

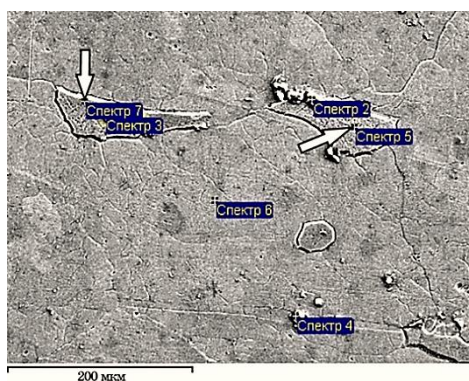


**Рис. 5.** Металографічне (а, б) й електронно-мікроскопічне (в) зображення структури типу ІІІ у придатному за УЗК виковку: щавлення шліфа для виявлення дійсного зерна ( $\times 200$ ) (а) та для виявлення МЗ ГПВ ( $\times 300$ ) (б).

**Fig. 5.** Metallographic (a, б) and electron microscope (в) images of the type-III structure in a forging suitable, when ultrasonic testing: etching to reveal the actual grain ( $\times 200$ ) (a) and to detect the GB CSL ( $\times 300$ ) (б).

ня 8–12°.

На рисунку 5 представлено металографічне й електронно-мікроскопічне зображення структури третього типу, яку було виявлено на придатному за випробування ультразвуковим контролем виковку. Видно, що структура криці є відносно дрібнозернистою та характеризується рівновісними рекристалізованими зернами розмірами у 22–31 мкм (№ 7–8) (рис. 5, а, б) з високим вмістом ( $\cong 66\%$  на рис. 5, б) спеціальних низькоенергетичних меж зерен  $\Sigma 3$  ГПВ, що характерно для добре відпаленої деформованої аустенітної хромонікелевої криці [5, 10, 15]. Карбіди Хрому на межах зерен відсутні; тип структури після електролітичного щавлення металографічних шліфів у  $10\% \text{-C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  за густини струму у  $1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$  —



**Рис. 6.** Електронне зображення  $\delta$ -фериту (спектри 5 і 7 показано стрілками).

**Fig. 6.** Electronic image of  $\delta$ -ferrite (spectrum 5 and 7 shown by arrows).

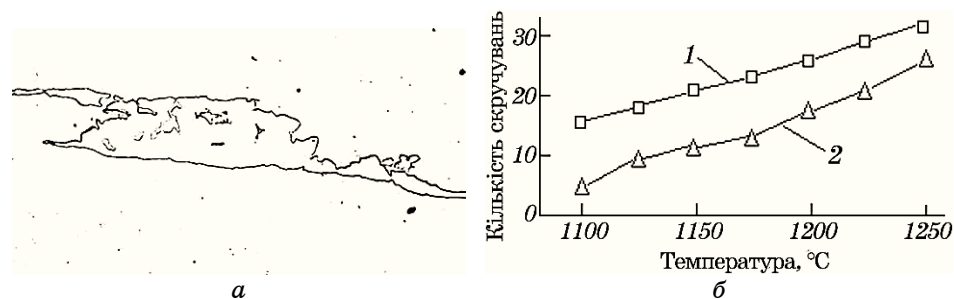
**ТАБЛИЦЯ 3.** Інтерпретація спектрограм від ділянок структури, зазначених на рис. 6.**TABLE 3.** Interpretation of spectrograms from the plots shown in Fig. 6.

№ спектру	C	N	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	W
Спектер 2	13,57			70,06	2,14	4,92	0,59	2,10	6,61
Спектер 3	14,32			73,39	1,52	1,76		2,58	6,43
Спектер 4	6,33	10,89		80,80	0,58	1,40			
<b>Спектер 5</b>	<b>2,16</b>				<b>26,50</b>	<b>66,50</b>	<b>4,84</b>		
Спектер 6	2,13		0,25	0,25	19,24	69,30	8,83		
<b>Спектер 7</b>	<b>1,89</b>		<b>0,20</b>	<b>0,24</b>	<b>27,02</b>	<b>66,35</b>	<b>4,29</b>		

«східчастий» [18] (рис. 5, б, в). Така структура зумовлює високу стійкість криці до МКК [5, 10, 15, 18], що було підтверджено задовільними результатами відповідних випробувань зразків цього виковку.

Відбраковані за УЗК виковки також характеризувалися підвищеним (до 7%) вмістом  $\delta$ -фериту порівняно з придатними виковками. Його наявність підтверджено рентгеноспектральною аналізою ділянок зі скупченням фаз, подібних до  $\delta$ -фериту (на рис. 6 їх вказано стрілками, а у табл. 3 їм відповідають виділені спектри 5 і 7), які характеризуються підвищеним вмістом Хрому та пониженим Ніклю порівняно з середнім вмістом їх у криці.

У попередніх дослідженнях було показано, що підвищений вміст  $\delta$ -фериту (до 15%) у кований трубній заготівці  $\varnothing 180$  мм із криці



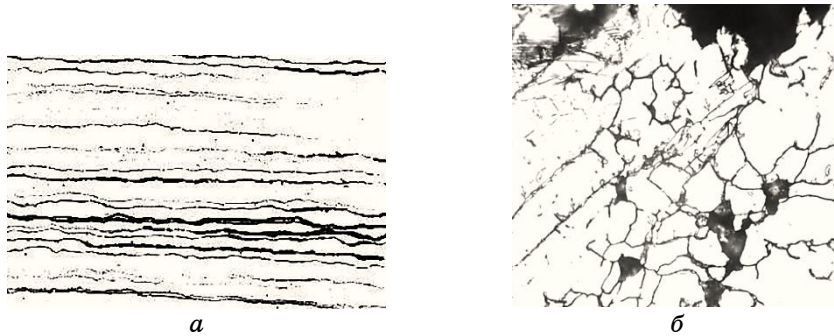
**Рис. 7.** Підвищений вміст  $\delta$ -фериту в мікроструктурі трубної заготівки  $\varnothing 180$  мм із криці 03X18H11 (а,  $\times 500$ ) і результати порівняльних випробувань її зразків на гаряче скручування (б).

**Fig. 7.** Increased content of  $\delta$ -ferrite in the microstructure of a pipe billet  $\varnothing 180$  mm made of steel 03X18H11 (а,  $\times 500$ ) and the results of comparative tests of its samples for hot twisting (б).

03X18H11 (304L) (рис. 7, *a*) сприяв пониженню її технологічної пластичності в гарячому стані (за випробування на гаряче скручування) порівняно із заготовкою з пониженим вмістом  $\delta$ -фериту (рис. 7, *б*, криві 2 і 1 відповідно).

Гаряче пресування з неї труб привело до перетворення  $\delta$ -фериту в інтерметалідну  $\sigma$ -фазу (рис. 8, *a*), до структурно вибіркової корозії за випробування зразків на стійкість до МКК (рис. 8, *б*) і підвищеної у 3–5 разів швидкості корозії порівняно з вимогами стандартів.

З'ясовано, що зменшення вмісту  $\delta$ -фериту в структурі аустенітної Cr–Ni-криці можна досягти тривалим нагріванням її в межах раціональної витримки в інтервалі температур 1150–1200°C (рис. 9).



**Рис. 8.** Структура гарячепресованої труби із криці 03X18H11, виготовленої з трубної заготовки з підвищеним вмістом  $\delta$ -фериту:  $\sigma$ -фаза ( $\times 500$ ) (*a*), структурно вибіркова корозія по  $\sigma$ -фазі ( $\times 800$ ) (*б*).

**Fig. 8.** The structure of a hot-pressed pipe made of 03X18H11 steel fabricated from a billet with a high content of  $\delta$ -ferrite:  $\sigma$ -phase ( $\times 500$ ) (*a*), structural-selective corrosion in the  $\sigma$ -phase ( $\times 800$ ) (*б*).



**Рис. 9.** Еволюція  $\delta$ -фериту в аустенітній Cr–Ni-криці під час тривалого високотемпературного відпалу ( $\times 300$ ): вихідна структура (*a*); 1150°C, 6 год (*б*); 1200°C, 6 год (*в*); 1200°C, 10 год (*г*).

**Fig. 9.** Evolution of  $\delta$ -ferrite in austenitic Cr–Ni steel during long-term high-temperature annealing ( $\times 300$ ): initial structure (*a*); 1150°C, 6 h (*б*); 1200°C, 6 h (*в*); 1200°C, 10 h (*г*).

**ТАБЛИЦЯ 4.** Механічні властивості придатного (№ 1) і забракованого за УЗК (№ 2) виковків.**TABLE 4.** Mechanical properties of good (No. 1) and rejected by ultrasonic testing (No. 2) forgings made of steel 08X18H10T.

№ виковку	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_s$ , МПа	$\delta_5$ , %	$\varphi$ , %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>
1	216–223	514–533	45–48	65–69	233–242
2	196–232	503–540	42–47	61–66	212–225
Вимоги стандартів	$\geq 180$	$\geq 480$	$\geq 35$	—	—

Рівень механічних властивостей придатного й забракованого за ультразвукового контролю виковків був приблизно однаковим і відповідав вимогам стандартів (табл. 4).

На основі аналізу одержаних результатів комплексних досліджень надано науково обґрунтовані рекомендації металургійному підприємству щодо коригування технології виготовлення виковків відповідального призначення з високолегованих аустенітних криць, які полягають у наступному:

- застосування топлень «селект» з пониженим вмістом домішкових феритоутворювальних елементів, зокрема Mo, V, W, з підвищеним (до 0,1%) вмістом Нітрогену та, відповідно, пониженим (до 3%) вмістом  $\delta$ -фериту;
- збільшення (до 10 годин) часу гомогенізаційного відпалу за температури у 1150–1160°C вихідних виливків;
- завершення кування переробних і готових виковків за температури не нижче 900°C задля запобігання утворенню критичної деформації та критичному зростанню зерна;
- коригування режиму остаточного термічного оброблення виковків: рекомендовано здійснювати відпал за температури у 1020–1050°C з витримкою під час нагріву не менше 4 годин з наступним гартуванням у холодній воді (із температурою < 40°C), що забезпечить гомогенізацію хемічного складу та повну рекристалізацію й стабілізацію структури криці, збільшення кількості спеціальних низькоенергетичних меж зерен  $\Sigma 3$  ГПВ, які мають підвищену корозійну стійкість, відсутність виділень на межах зерен карбідів Хрому та, відповідно, високу гарантовану стійкість виковків проти міжкристалітної корозії.

## 5. ВИСНОВКИ

Комплексними дослідженнями придатних і забракованих за УЗК виковків із криці 08X18H10T (321) встановлено наступне.

1. Хемічний склад виковків відповідає вимогам стандартів.
2. Підвищений вміст феритної  $\delta$ -фази у забракованих за УЗК виковках свідчить про більшу ліквіційну неоднорідність у них за вмістом ферито- й аустенітоутворювальних елементів.
3. Забракований за УЗК виковок, на відміну від придатного, характеризується наявністю макро- та мікродефектів структури, аномальною різнозернистою мікроструктурою, наявністю карбідів Хрому на межах зерен, локальною схильністю до міжкристалітної корозії.
4. Придатний за УЗК виковок характеризується більш однорідною та відносно дрібнозернистою рівновісною мікроструктурою з підвищеним вмістом спеціальних низькоенергетичних меж зерен  $\Sigma 3$  ГПВ, що свідчить про повне завершення рекристалізації обробленим деформованої криці за остаточного термічного оброблення.
5. Сукупність одержаних результатів уможливило зробити висновок, що основною причиною забракування низки виковків із криці 08X18H10T за УЗК є сегрегаційна (хемічна та структурна) неоднорідність вихідних зливок і нестабільність температурно-деформаційних параметрів кування, зокрема завершення проміжних і кінцевого кувального оброблення (перед наступним високотемпературним нагрівом) в умовах понижених температур і критичних деформацій.
6. Показано резервні можливості підвищення якісних характеристик виковків з аустенітних хромоніклевих криць відповідального призначення.
7. Надано науково обґрунтовані рекомендації металургійному підприємству щодо коригування хемічного складу та структурного стану вихідних виливків і технології кування їх під час виготовлення виковків.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. Lu, *Chemical Industry Press*. (2013).
2. K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, *Mater. Sci. Eng.*, **65**: 39 (2009).
3. V. Kain and P. K. De, *Int. J. Nucl. Energy Sci. Technol.*, **1**, Nos. 2/3: 220 (2005).
4. В. С. Вахрушева, Т. А. Дергач, Г. Д. Сухомлин, *Вопр. атом. науки и техн.*, **92**, № 2: 73 (2008).
5. Т. О. Дергач, *Автореф. дис. докт. техн. наук* (Дніпро: ПДАБА: 2018).
6. G. Mochnal, *Forging of Stainless Steels*, **14a**: 261 (2005).
7. В. А. Тюрин, *Теория и процессыковки слитков на пресах* (Москва: Машиностроение: 1979).
8. R. Wehrenberg, *Materials Engineering*, **98**: 1 (1983).
9. А. И. Панченко, А. В. Король, А. В. Жайворонок, Л. В. Тур, С. А. Панченко, А. Е. Балев, *Сталь*, **9**: 49 (2012).
10. Т. А. Дергач, Г. Д. Сухомлин, Л. Н. Дейнеко, *Металознавство та термічна обробки металів*, **4**: 75 (2003).
11. С. А. Панченко, А. Е. Балев, В. И. Большаков, Т. А. Дергач, *Металознавс-*

- тво та термічна обробка металів, **67**, № 4: 43 (2013).
12. X. Tang, C. M. Han, Z. K. Bao, Y. Y. Huang, W. He, and W. Hua, *Microsc. Microanal.*, **11** (2005).
  13. А. Ю. Борисенко, *Металловедение и термическая обработка металлов*, **2**: 39 (2014).
  14. M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, and I. Karibe, *Acta Mater.*, **50**, No. 9: 2331 (2002).
  15. T. O. Dergach, G. D. Sukhomlin, L. M. Deyneko, Z.-H. Jiang, and J. Tian, *Mater. Sci.*, **59**, No. 1: 56 (2023).
  16. Я. Катада, Н. Вашитсу, Н. Баба, *Металловедение и термическая обработка металлов*, **605**, № 11 (2005).
  17. C. Cayron, *Acta Crystallogr.*, **63**: 11 (2007).
  18. Т. О. Дергач, Г. Д. Сухомлин, А. Є. Балеv, Д. А. Сухомлин, *Вісник Придніпровської держ. академії будівництва та архітект.*, **3**: 46 (2020).
  19. L. E. Murr, *Acta Metall.*, **16**: 1127 (1968).

## REFERENCES

1. S. Lu, *Chemical Industry Press*. (2013).
2. K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, *Mater. Sci. Eng.*, **65**: 39 (2009).
3. V. Kain and P. K. De, *Int. J. Nucl. Energy Sci. Technol.*, **1**, Nos. 2/3: 220 (2005).
4. V. S. Vakhrusheva, T. A. Dergach, and G. D. Sukhomlin, *Vopr. Atom. Nauki Tekh.*, **92**, No. 2: 73 (2008) (in Russian).
5. T. O. Dergach, *Avtoref. Diss. Dokt. Tekhn. Nauk* (Dnipro: PDABA: 2018) (in Ukrainian).
6. G. Mochnal, *Forging of Stainless Steels*, **14a**: 261 (2005).
7. V. A. Tyurin, *Teoriya i Protsessy Kovki Slitkov na Presakh* (Moskva: Mashinostroenie: 1979) (in Russian).
8. R. Wehrenberg, *Materials Engineering*, **98**: 1 (1983).
9. A. I. Panchenko, A. V. Korol, A. V. Zhaivoronok, L. V. Tur, S. A. Panchenko, and A. E. Balev, *Stal'*, **9**: 49 (2012) (in Russian).
10. T. A. Dergach, G. D. Sukhomlin, and L. M. Deyneko, *Met. Sci. Heat Treat.*, **4**: 75 (2003) (in Russian).
11. S. A. Panchenko, A. E. Balev, V. I. Bolshakov, and T. A. Dergach, *Met. Sci. Heat Treat.*, **63**, No. 4: 43 (2013) (in Russian).
12. X. Tang, C. M. Han, Z. K. Bao, Y. Y. Huang, W. He, and W. Hua, *Microsc. Microanal.*, **11** (2005).
13. A. Yu. Borisenko, *Met. Sci. Heat Treat.*, **2**: 39 (2014) (in Russian).
14. M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, and I. Karibe, *Acta Mater.*, **50**, No. 9: 2331 (2002).
15. T. O. Dergach, G. D. Sukhomlin, L. M. Deyneko, Z.-H. Jiang, and J. Tian, *Mater. Sci.*, **59**, No. 1: 56 (2023).
16. Ya. Katada, N. Vashitsu, and H. Baba, *Met. Sci. Heat Treat.*, **605**, No. 11 (2005).
17. C. Cayron, *Acta Crystallogr.*, **63**: 11 (2007).
18. Т. О. Дергач, Г. Д. Сухомлин, А. Ye. Balyev, and D. A. Sukhomlin, *Visnyk Pridniprovs'k. Derzh. Akademiyi Budivnytstva ta Arkhitekt.*, **3**: 46 (2020) (in Ukrainian).
19. L. E. Murr, *Acta Metall.*, **16**: 1127 (1968).