

Vol. 46, No. 2
February 2024

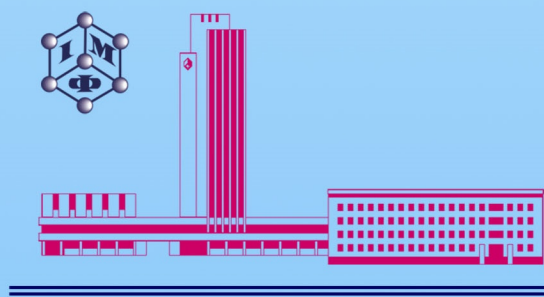
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 46, № 2 (2024)



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

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

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

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal	
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD	
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO	<i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНСВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN	<i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK	<i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD'	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV	<i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV	<i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 2; February 2024

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Theory of Spin Waves in an Easy-Plane Ferromagnetic Nanotube with a Spin-Polarized Current <i>V. V. KULISH</i>	81
	The Solid Solutions of Heusler Alloys (Pd _{1-x} Me _x) ₂ MnSn (Me = Co, Ni, $x = 0.0-1.0$): Energy, Charge, and Magnetic Characteristics <i>V. M. UVAROV, M. V. UVAROV, Y. V. KUDRYAVTSEV, E. M. RUDENKO, and I. M. MAKEIEVA</i>	97
Physics of Strength and Plasticity	Evaluation of Structural Characteristics of Metal Materials of Power Equipment by Change in Their Magnetic Behaviour <i>A. V. HRUZEVYCH, Y. B. SKYRTA, I. V. GERASYMCHUK, S. V. KRYVETS', K. A. SIRENKO, and D. O. DERECHA</i>	111
	Evolution of Copper Microstructure Subjected to Combined Twisting and Drawing Technology <i>A. V. VOLOKITIN, T. D. FEDOROVA, and A. I. DENISSOVA</i>	121
	Formation of Criteria for Evaluating the Suitability of the Use of Filler Materials Made of Nickel Alloys in Additive Technologies of 3D Surfacing <i>O. V. YAROVYTSYN, M. O. CHERV'YAKOV, I. R. VOLOSATOV, H. D. KHRUSHCHOV, V. A. PYESTOV, O. O. NAKONECHNYY, L. V. CHERV'YAKOVA, S. O. VORONIN, S. L. CHYHYLEYCHYK, S. Ye. KONDRATYUK,</i>	

	<i>N. P. ZHELYEZHNYAK, S. A. KAMENYEVA, and V. T. ZUBKOVA</i>	129
Metallic Surfaces and Films	Influence of Cutting Fluids on the Mechanism of Self-Organization and Physical and Mechanical Properties of Wear-Resistant Ultra-Fine-Grained and Nanostructured Surface Friction Layers of Chromium Steels <i>V. V. TYKHONOVYCH</i>	151
	Physicochemical Conditions of the Process of Diffusion Chromosiliconizing of Carbon Steels in a Chlorine Environment <i>I. S. POHREBOVA and K. V. YANTSEVYCH</i>	189

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

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

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

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

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

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

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

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

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

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

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

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

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.46.02>

МЕТАЛОФІЗИКА
ТА
НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 2; лютий, 2024

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Теорія спінових хвиль у легкоплосинній феромагнетній нанотрубці зі спін-поляризованим струмом <i>В. В. КУЛІШ</i>	81
	Тверді розчини Гойслерових стопів $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$): енергетичні, зарядові та магнетні характеристики <i>В. М. УВАРОВ, М. В. УВАРОВ, Ю. В. КУДРЯВЦЕВ, Е. М. РУДЕНКО, І. М. МАКЄЄВА</i>	97
Фізика міцності та пластичності	Оцінка структурних характеристик металевих матеріалів енергетичного обладнання за зміною їхньої магнетної поведінки <i>А. В. ГРУЗЕВИЧ, Ю. Б. СКИРТА, І. В. ГЕРАСИМЧУК, С. В. КРИВЕЦЬ, К. А. СІРЕНКО, Д. О. ДЕРЕЧА</i>	111
	Еволюція мікроструктури міді за умови комбінованої технології скручування та волочіння <i>А. В. ВОЛОКІТІН, Т. Д. ФЕДОРОВА, А. І. ДЕНИСОВА</i>	121
	Формування критеріїв оцінки придатності застосування присадних матеріалів з ніклевих стопів у адитивних технологіях 3D-напоплення <i>О. В. ЯРОВИЦИН, М. О. ЧЕРВ'ЯКОВ, І. Р. ВОЛОСАТОВ, Г. Д. ХРУЩОВ, В. А. ПЕСТОВ, О. О. НАКОНЕЧНИЙ, Л. В. ЧЕРВ'ЯКОВА, С. О. ВОРОНІН, С. Л. ЧИГИЛЕЙЧИК, С. Є. КОНДРАТЮК, Н. П. ЖЕЛЄЗНЯК, С. А. КАМЕНЄВА, В. Т. ЗУБКОВА</i>	129
Металічні поверхні та	Вплив мастильно-охолодних рідин на механізм самоорганізації та фізико-механічні властивості зносостійких наддрібнозернистих і	

ПЛІВКИ	наноструктурованих поверхневих шарів тертя хромистих криць <i>В. В. ТИХОНОВИЧ</i>	151
	Фізико-хімічні умови процесу дифузійного хромосиліціювання вуглецевих криць у середовищі хлору <i>І. С. ПОГРЕБОВА, К. В. ЯНЦЕВИЧ</i>	189

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

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

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

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

Адреса редакції:

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

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

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

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

Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською або українською мовами

Підписано до друку 29.02.2024 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 10,24. Обл.-вид. арк. 9,42.

Тираж 60 пр. Зам. № 7207 від 18.03.2024 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.46.02>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

PACS numbers: 75.30.Ds, 75.30.Gw, 75.40.Gb, 75.75.Jn, 75.76.+j, 75.78.-n, 85.75.-d

Theory of Spin Waves in an Easy-Plane Ferromagnetic Nanotube with a Spin-Polarized Current

V. V. Kulish

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

In the paper, dipole–exchange spin waves in a nanotube composed of an easy-plane ferromagnet in the presence of a spin-polarized current are studied theoretically. The magnetic dipole–dipole interaction, the exchange interaction, the magnetic anisotropy, the dissipation effects, and influence of the spin-polarized current are considered. For such spin waves, an equation for the magnetic potential is obtained and (for the case of longitudinal-radial waves) solved. As a result, the dispersion law for such waves is found. This dispersion law is complemented with the relation between the wave-vector components, which is shown to degenerate into a quasi-one-dimensional values’ spectrum of the orthogonal wave-vector component nearly everywhere. As shown, in most cases, influences of the spin-wave dissipation and spin-polarized current on the real part of its frequency are negligible. Branches (which correspond to different orthogonal modes) of both the real and imaginary parts of the dispersion law are shown to be close to parabolic ones; distance between branches increases with increase of the mode number. Presence of the spin-polarized current can strengthen or weaken the spin-wave damping, creating the ‘effective dissipation’ and, in some cases, leading to a spin-wave generation. The condition of such a generation is found as well as limitations on the transverse modes’ number, for which the generation is possible. As shown, for typical values of nanosystem parameters, only first several modes can be excited *via* such generation (in most cases, only zero mode or none). The method proposed in the paper can be applied to nanotubes (and other nanosystems) of more complex configurations.

Key words: spin wave, nanomagnetism, dipole–exchange wave, ferromagnet-

Corresponding author: Volodymyr Viktorovych Kulish
E-mail: kulish_volv@ukr.net

Citation: V. V. Kulish, Theory of Spin Waves in an Easy-Plane Ferromagnetic Nanotube with a Spin-Polarized Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 2: 81–96 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0081](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0081)

ic nanotube, easy-plane ferromagnet, spin-polarized current.

У статті теоретично досліджено дипольно-обмінні спінові хвилі в нанотрубці з легкоплощинного феромагнетика за наявності спін-поляризованого струму. Враховано магнетну диполь-дипольну взаємодію, обмінну взаємодію, магнетну анізотропію, ефекти дисипації та вплив спін-поляризованого струму. Для зазначених спінових хвиль одержано та (для поздовжньо-радіальних хвиль) розв'язано рівняння для магнетного потенціалу. Як результат, знайдено закон дисперсії таких хвиль. Цей закон дисперсії доповнено співвідношенням між компонентами хвильового вектора; показано, що це співвідношення майже всюди вироджується в квазиодновимірний спектр значень ортогональної компоненти хвильового вектора. Показано, що в більшості випадків впливи дисипації спінової хвилі та спін-поляризованого струму на дійсну частину її частоти є нехтовно малими. Показано, що гілки (які відповідають різним ортогональним модам) як дійсної, так і уявної частин закону дисперсії близькі до параболічних; віддалі між гілками збільшується зі збільшенням номера моди. Присутність спін-поляризованого струму може посилювати або послаблювати згасання спінової хвилі, створюючи «ефективну дисипацію» і в деяких випадках приводячи до генерації спінової хвилі. Знайдено умови такої генерації, а також обмеження на кількість поперечних мод, для яких генерація можлива. Показано, що для типових значень параметрів наносистеми за такої генерації можуть бути збуджені лише перші кілька мод (у більшості випадків лише нульова мода або жодної). Запропонований у статті метод може бути застосований до нанотрубок (та інших наносистем) більш складних конфігурацій.

Ключові слова: спінова хвиля, наномагнетизм, дипольно-обмінна хвиля, феромагнетна нанотрубка, легкоплощинний феромагнетик, спін-поляризований струм.

(Received 28 October, 2023; in final version, 13 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Spin waves in magnetically ordered materials represent an actual and promising topic of research. In particular, spin waves in nanoscale systems are studied by a new sub-field of solid-state physics—magnonics [1]. Spin waves in nanosystems are promising for a variety of technical applications—both current and prospective. These applications concern mostly new devices for data storage, transfer, and processing [1–3] but are not limited to them. In particular, devices that use spin waves on nanoscale instead of electric currents—magnon devices—allow for faster, more efficient, and more reliable signal processing as well as computation on higher frequencies than current computer technology [1]. Spin waves can propagate through magnetic materials with minimal energy loss and can be easily manipulated using magnetic fields, electric fields, spin currents, or thermal gradients thus

making them prospective for novel data transfer technologies [1]. These applications require precise theoretical models of excitation and propagation of spin waves in various nanosystems, so these models are extensively developed recently.

Properties of nanostructures—including spin-wave properties—are known to depend essentially on their size and shape. Therefore, spin waves are studied in different configurations of nanosystems individually. Synthesized recently magnetic nanotubes [4, 5] have found a wide range of technical applications—in particular, in magnetobiology. However, spin waves in nanotubes currently attract little attention. Known theoretical papers on the subject that are closest to the topic of the current paper are limited to investigating nanotubes composed of either isotropic or uniaxial easy-axis ferromagnets and does not account for spin wave damping (see, *e.g.*, [6]). Uniaxial easy-plane ferromagnets, however, possess a number of unique magnetic properties—in particular, due to a different degree of symmetry compared to similar systems composed of easy-axis ferromagnets. One should also note that effects associated with an energy dissipation can either significantly influence the pattern of spin waves in the system or be negligibly small (depending on the wave frequency, dimensions, shape and material of the system and other factors); see, *e.g.*, [7]. Nevertheless, dissipative spin waves in nanotubes composed of easy-plane ferromagnets currently remain poorly studied.

Magnetic nanostructures, in particular, magnetic nanotubes, can be used as waveguides for spin waves. Thus, a task of generating spin waves in these nanostructures becomes actual one. One of the ways of generating such waves [8] (usually in the microwave range) is using so-called spin-torque effect: change of the magnetization direction (switching or precession) in a thin layer of a ferromagnet when a spin-polarized current passes through it [8–10]. The influence of the spin-torque effect on the spin-wave pattern of the nanosystem can be either negligible or essential depending on the current density (see, *e.g.*, [9]) and, therefore, must be considered in a general case. Therefore, investigation of spin waves in magnetic nanotubes with a spin-polarized current and, in particular, investigation of generation of such waves via spin-torque effect represents a topical field of research.

The paper extends theoretical study of dipole–exchange spin waves in a circular nanotube composed of a uniaxial easy-plane ferromagnet started by the author in the previous paper [11]. The magnetic dipole–dipole interaction, the exchange interaction, the magnetic anisotropy, and the spin wave damping are considered. Unlike in the previous paper, spin-polarized current is assumed to pass through the tube. Such current is shown to change the spin wave characteristics and, in some cases, can lead to generation of a spin wave.

As a result, the dispersion law and the relation between the wave vector

components for such waves are obtained and analysed. Effective dissipation, which can be either positive or negative depending on the direction and the density of the current, is shown to take place in the investigated nanosystem. The spin wave generation conditions are obtained.

2. THEORY

2.1. Problem Statement. Model Description

Let us consider a two-layer ferromagnetic nanotube with a circular cross-section and a spin-polarized current passing through it in the radial direction. We assume that one layer of the nanotube is ‘fixed’ in the sense of the magnetization direction, the second—‘free’, so the current passing through the ‘free’ layer (in the radial direction) becomes spin-polarized. Let us denote internal radius of the ‘free’ layer as a , and the external one as b and direct the Oz axis of the coordinate system along the symmetry axis of the tube (Fig. 1). The medium outside the tube is assumed non-magnetic.

Let us assume that the ‘free’ layer is composed of a uniaxial easy-plane ferromagnet with its anisotropy axis directed along the axis of symmetry of the nanotube (the vector $\vec{n}$ in Fig. 1), and the Oz axis of the co-ordinate system is also co-directed with $\vec{n}$. The ferromagnet parameters are denoted as follows: the exchange constant α , the uniaxial anisotropy parameter $\beta < 0$ (is considered constant), the gyromagnetic ratio γ (is considered constant). Let us consider the spin wave dissipation non-negligible and introduce the Gilbert damping constant of the

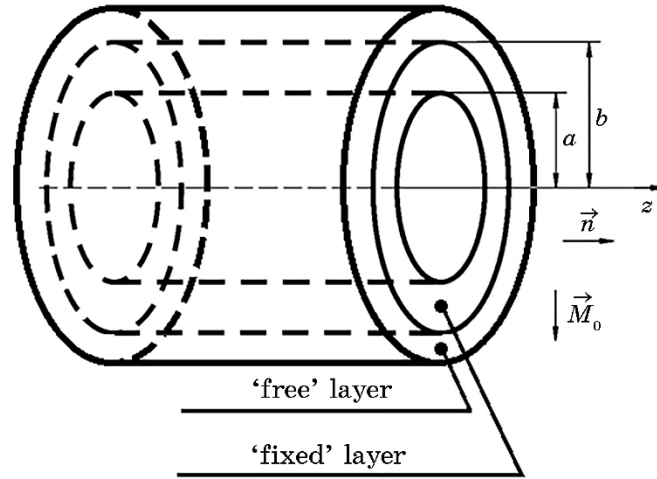


Fig. 1. Configuration of the investigated nanosystem.

ferromagnet α_G . The ground state magnetization $\mathbf{M}_0$ of the both layers are assumed to be directed radially (see Fig. 1) and have constant length in the entire volume of the ‘free’ layer. All components (in the cylindrical coordinate system) of the external magnetic field $\mathbf{H}^{(e)}$ are assumed stationary and homogeneous.

Let us consider a spin wave propagating in the ‘free’ layer of the above-described system along the axis Oz and take into account both the magnetic dipole–dipole and exchange interactions (as they both are essential for a nanoscale system) as well as the anisotropy, damping and spin-torque effect in the Landau–Lifshitz equation. The wave is assumed to be linear so the magnetization $\mathbf{m}$ and the magnetic field $\mathbf{h}$ of the wave are small perturbations of the overall magnetization $\mathbf{M}$ and the internal magnetic field (inside the ‘free’ layer) $\mathbf{H}^{(i)}$, correspondingly: $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m}$, $\mathbf{H}^{(i)} = \mathbf{H}_0^{(i)} + \mathbf{h}$, where $\mathbf{H}_0^{(i)}$ is the ground state internal magnetic field. Thus, the inequalities $|\mathbf{m}| \ll |\mathbf{M}_0|$, $|\mathbf{h}| \ll |\mathbf{H}_0^{(i)}|$ fulfil. The task of the paper is to obtain the dispersion relation for such wave, relation between the wave vector components and determine the condition of a spin wave generation in the ‘free’ layer.

2.2. Starting Relations

Let us introduce the cylindrical coordinate system (ρ, θ, z) . For the ‘free’ layer, $\mathbf{M}_0 = M_0 \mathbf{e}_\rho$, $M_0 = \text{const}$, where $\mathbf{e}_\rho$ is a unit vector for the coordinate ρ . Then, a linearized Landau–Lifshitz equation for the considered nanotube in the absence of the spin-polarized current can be written analogously to [11] as follows:

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = \gamma \left(M_0 \mathbf{e}_\rho \times \left(\mathbf{h} + \alpha \Delta \mathbf{m} + \beta m_z \mathbf{e}_z - \frac{H_0^{(i)}}{M_0} \mathbf{m} + \frac{\alpha_G}{\gamma M_0} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} \right) \right), \quad (1)$$

where $\mathbf{e}_z$ is a unit vector for the coordinate z .

In order to take into account, the spin-polarized current, let us use the Slonczewski–Berger spin-transfer term analogously to the previous papers of the author [12, 13]. Namely, we assume that the ‘free’ nanotube layer is thin enough to use the form of the term obtained for a flat film [9]. This term in the linearized form after taking into account $\mathbf{M}_0 \parallel \mathbf{e}_z$, $\mathbf{m} \perp \mathbf{e}_z$ can be written for the investigated nanotube as follows:

$$\mathbf{t}_s = \frac{\varepsilon \gamma \hbar J}{2e M_0^2 (b - a)} [\mathbf{M}_0 \times [\mathbf{m} \times \mathbf{e}_\rho]], \quad (2)$$

where ε is the dimensionless spin-polarization efficiency, J is the electric current density (is considered constant) and e is the modulus of the electron charge.

For the perturbations of the magnetization and magnetic field in a

form of the travelling waves $\mathbf{m} = \mathbf{m}_0(\mathbf{r})\exp(i\omega t) = \mathbf{m}_{\perp 0}(\rho, \theta)\exp(i\omega t - ik_{\parallel}z)$, $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0(\mathbf{r})\exp(i\omega t) = \mathbf{h}_{\perp 0}(\rho, \theta)\exp(i\omega t - ik_{\parallel}z)$ (where ω is the spin wave frequency and $k_{\parallel}$ is the longitudinal wave number), Eq. (1) with the spin-transfer term (2) can be rewritten as follows:

$$i\omega \mathbf{m}_0 - \frac{\gamma \varepsilon \hbar J \mathbf{m}_0}{2eM_0(b-a)} = \gamma \left(M_0 \mathbf{e}_\rho \times \left(\mathbf{h}_0 + \alpha \Delta \mathbf{m}_0 + \beta m_{0z} \mathbf{e}_z + \left(\frac{i\omega \alpha_G}{\gamma} - H_0^{(i)} \right) \frac{\mathbf{m}_0}{M_0} \right) \right). \quad (3)$$

Analogously to the previous paper [11], let us note that this Landau–Lifshitz equation combined with the Maxwell equation $\text{div} \mathbf{h} = -4\pi \text{div} \mathbf{m}$ forms a system of equations in which the magnetization perturbation vector can be eliminated. Let us use the magnetostatic approximation (that can be applied for typical spin waves; see, *e.g.*, [14]) and introduce the magnetic potential $\Phi(\mathbf{r}, t) = \Phi_0(\mathbf{r})\exp(i\omega t) = \Phi_{\perp 0}(\rho, \theta)\exp(i\omega t - ik_{\parallel}z)$; so, for the magnetic field, the relations $\mathbf{h} = \nabla \Phi$, $\mathbf{h}_0 = \nabla \Phi_0$ fulfil. Then, after the above-mentioned elimination of the magnetization perturbation, one can obtain the following equation for the magnetic potential:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\left(\omega + \frac{i\gamma \varepsilon \hbar J}{2eM_0(b-a)} \right)^2}{\gamma^2 M_0^2} - \left(\alpha \Delta - \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + \frac{i\omega \alpha_G}{\gamma M_0} \right) \left(\alpha \Delta - \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + \frac{i\omega \alpha_G}{\gamma M_0} - 4\pi \right) \right) \Delta \Phi_0 - \\ & - 4\pi \left(\alpha \Delta - \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + \frac{i\omega \alpha_G}{\gamma M_0} \right) \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Phi_0}{\partial \rho} \right) + \frac{\left(\omega + \frac{i\gamma \varepsilon \hbar J}{2eM_0(b-a)} \right) \beta k_{\parallel}}{\gamma M_0 \rho} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \theta} + \\ & + \beta k_{\parallel}^2 \left(\alpha \Delta - \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + \frac{i\omega \alpha_G}{\gamma M_0} \right) \Phi_0 = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Let us note that as the investigated nanotube is considered thin $((b-a)/a \ll 1)$, for the internal magnetic field the relation for a flat film fulfils approximately: $H_0^{(i)} \approx H^{(e)} - 4\pi M_0$. In particular, if the external magnetic field is directed along the tube axis analogously to the previous papers by the author [12, 15], which consider nanotubes made of an easy-axis ferromagnet, one can obtain

$$H_0^{(i)} \approx \sqrt{\left(H^{(e)} \right)^2 + \left(4\pi M_0 \right)^2}.$$

The spin-polarized current does not change the magnetic field as it is directed radially.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Dispersion Relation

Unlike the case of nanotubes composed of an easy-axis ferromagnet (including previous papers of the author [12, 15]), for the case of an easy-plane ferromagnet, it is not possible (in general case) to seek a solution of Eq. (4) in the form of a linear combination of cylindrical functions because of the presence of two derivatives $\partial\Phi_0/\partial\theta$, $(1/\rho)\partial/\partial\rho(\rho\partial\Phi_0/\partial\rho)$. However, it becomes possible if angular oscillations are absent. Therefore, let us consider the particular case of longitudinal-radial waves for which, in particular, the relation $\partial\Phi_0/\partial\theta = 0$ fulfils.

In such case, a solution of Eq. (4) can be sought as follows:

$$\Phi_0 = (A_1 J_0(k_\perp \rho) + A_2 N_0(k_\perp \rho)) \exp(-ik_\parallel z); \quad (5)$$

Here, A_1 and A_2 are constants, J_n and N_n are the Bessel and Neumann functions of order n , correspondingly, $k_\perp$ is the transverse wave number. In the considered case, n is the transverse-angular oscillatory mode number, which can only be equal to 0 (zero transverse-angular mode). After substituting the solution (5) into Eq. (4), one can obtain the following dispersion relation:

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\gamma M_0} = \frac{1}{1 + \alpha_G^2} & \left(i \left(\frac{\kappa(1 + \alpha_G^2)}{\gamma M_0} + \frac{\alpha_G}{2} (2K^2 + R^2) \right) \pm \right. \\ & \left. \pm \sqrt{(1 + \alpha_G^2) \left(K^2 (K^2 + R^2) + \frac{\kappa^2 (1 + \alpha_G^2)}{\gamma^2 M_0^2} \right) - \left(\frac{\kappa(1 + \alpha_G^2)}{2\gamma M_0} + \frac{\alpha_G}{4} (2K^2 + R^2) \right)^2} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

where

$$\begin{aligned} K^2 = \alpha k^2 + \frac{H_0^{(i)}}{M_0} & \approx \alpha k^2 + \sqrt{\left(\frac{H^{(e)}}{M_0} \right)^2 + 16\pi^2}, \quad R^2 = (4\pi + |\beta|) \frac{k_\parallel^2}{k^2}, \\ \kappa & = \frac{\gamma \varepsilon \hbar J}{2e M_0 (b - a)}, \end{aligned} \quad (7)$$

and $k = \sqrt{k_\parallel^2 + k_\perp^2}$ is the total wavenumber.

After taking into account the fact that spin waves can only be excited, when the damping parameter is small (α_G has the order of magnitude 0.1 or less), this dispersion relation can be simplified as follows (the root with the positive real part):

$$\omega \approx \gamma M_0 \left(i \left(\frac{\kappa}{\gamma M_0} + \alpha_G \left(K^2 + \frac{R^2}{2} \right) \right) + \sqrt{K^2 \left(K^2 + R^2 \right) - \frac{2\kappa\alpha_G}{\gamma M_0} \left(K^2 + \frac{R^2}{2} \right)} \right). \quad (8)$$

Eq. (8) represents the sought dependence of the spin wave frequency on the wave vector components.

3.2. Relation between the Wave Vector Components

Let us note that the above-obtained dispersion law (8) contains dependence on two components of the wave vector (transverse and longitudinal). Then, for more complete specification of the spin-wave pattern, this law must be supplemented by either a spectrum of values of at least one of these components or a relation between them.

Analogously to the previous paper [11], let us use standard boundary conditions for the magnetic field $b_{1n} = b_{2n}$, $h_{1\tau} = h_{2\tau}$ (here, $\mathbf{b}$ is the wave magnetic induction vector, medium 1 is the investigated ferromagnet, 2 is the external medium, n means the normal, and τ is the tangential to the interface components of the vector). In the process of applying these boundary conditions on both interfaces of the ‘free’ layer, and, thus, bounding the magnetic potential inside and outside the ‘free’ layer, one can notice that the situation is physically different from the one investigated in the previous paper. Namely, while in [11] the external medium (outside the tube) was assumed to be non-magnetic, in the current research outside material that corresponds to the ‘fixed’ layer is ferromagnetic (the inner medium, however, remains non-magnetic). Nevertheless, this fact does not change corresponding mathematical transformations because this layer is ‘fixed’ and does not sustain spin waves.

As a result, one can use expressions for the relation between the wave vector components used in [11] for the spin waves investigated in the current paper, namely, relations for the case of a thin tube $(b-a)/a \ll 1$ as the current research is limited to this case:

$$\operatorname{tg}(k_{\perp}(b-a)) = \frac{\frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \left(\frac{I_0'(k_{\parallel}a)}{I_0(k_{\parallel}a)} - \frac{K_0'(k_{\parallel}b)}{K_0(k_{\parallel}b)} \right)}{1 + \left(\frac{1}{2k_{\perp}a} + \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \frac{I_0'(k_{\parallel}a)}{I_0(k_{\parallel}a)} \right) \left(\frac{1}{2k_{\perp}b} + \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \frac{K_0'(k_{\parallel}b)}{K_0(k_{\parallel}b)} \right)}, \quad (9)$$

where I_0 , K_0 are the modified Bessel and Neumann functions of order 0, correspondingly. Analogously to [11], this relation degenerates to a quasi-one-dimensional spectrum for the transverse wavenumber

$$k_{\perp} = \pi s / (b-a), \quad (10)$$

(where s is an integer, number of the transverse mode) on the most part of the ranges of values of the components $k_{\parallel}$ and $k_{\perp}$. (The component $k_{\parallel}$ has the order of magnitude of the reciprocal nanotube length or more and the component $k_{\perp}$ has the order of magnitude of the reciprocal nanotube thickness. Therefore, the relations $k_{\perp}a \gg 1$, $k_{\perp}b \gg 1$, $k_{\parallel} \ll k_{\perp}$ fulfil on the most part of the ranges of values of the components $k_{\parallel}$ and $k_{\perp}$. For $k_{\perp}a \gg 1$, $k_{\perp}b \gg 1$ and either $k_{\parallel} \ll k_{\perp}$ or $k_{\parallel} \gg k_{\perp}$, the relation between the wave vector components can be approximately written in a quasi-one-dimensional form (10) [11]. The strongest deviation from this simplified relation is observed when $k_{\parallel}$ and $k_{\perp}$ have close values).

3.3. Discussion

Therefore, the sought dispersion relation for the investigated spin waves can be written in the form (8) with the parameters (7) and $k_2 = k_{\parallel 2} + k_{\perp 2}$. The longitudinal wave-vector component $k_{\parallel}$ can be considered to change continuously while the orthogonal wave-vector component $k_{\perp}$ is defined by the implicit relation (9). This relation can be reduced to the quasi-one-dimensional spectrum (10) for $k_{\perp}$ nearly everywhere. Let us analyse the obtained results.

First, let us note that the relation between the wave vector components—in either of the forms (9) or (10)—is similar to the analogous relations obtained for a nanotube composed either of an easy-plane [11] or an easy-axis (after limiting the mode number n to 0) [15] ferromagnet in the absence of the spin-polarized current. Graphical representation of the relation (9) can be seen in Fig. 2.

Analogously to the previous paper [11], one can see from Fig. 3 that the relation between the wave vector components, really, is close to the

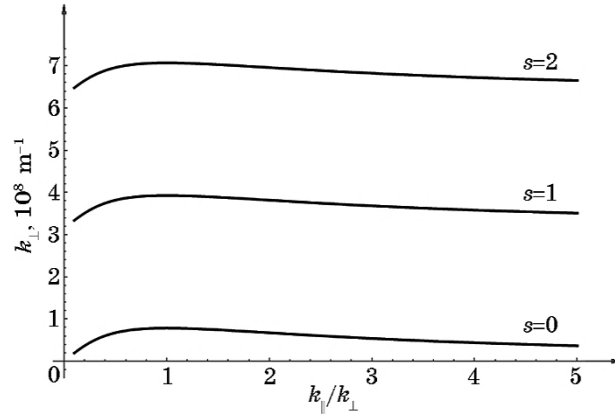


Fig. 2. Dependence of $k_{\perp}$ on $k_{\parallel}/k_{\perp}$ for the investigated composite nanotube with the radii of the ‘free’ layer $a = 50$ nm, $b = 60$ nm.

quasi-one-dimensional spectrum of values of the component $k_{\perp}$ (10). The strongest deviation from this simplified relation is observed when $k_{\parallel}$ and $k_{\perp}$ have close values, which corresponds to general considerations. (Namely, mutual influence of the longitudinal spin waves and the transverse spin excitations should be the strongest when their wavenumbers have close values.)

Then, let us analyse the real part of the frequency. It becomes approximately equal to the non-dissipative expression in the absence of a spin-polarized current obtained by the author in earlier paper [16] when the condition

$$|\kappa| \ll \kappa_{\text{cr1}} = \gamma M_0 K^2 (K^2 + R^2) / \left[2\alpha_G \left(K^2 + \frac{R^2}{2} \right) \right] \quad (11)$$

fulfils. The radical in the expression (8) vanishes and then becomes imaginary for the positive values of the parameter κ when passes the first critical value κ_{cr1} . Therefore, the entire spin wave vanishes: as the ‘effective dissipation’ is positive for $\kappa > 0$, the spin wave cannot be excited for $\kappa \geq \kappa_{\text{cr1}}$ for the ‘-’ root of the frequency determined by the ‘ $\pm$ ’ sign in (6). The same applies for the ‘-’ root (because imaginary part of the frequency also remains positive). For the negative values of κ , the radical in (8) remains real everywhere. Let us check whether this vanishing of the spin wave can be achieved for typical values of the nanosystem parameters.

Let us choose the following values for the ‘free’ layer ferromagnet: $\beta = -1$, $\alpha = 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$, $\gamma = 10^7 \text{ Hz/Gs}$, $M_0 = 10^3 \text{ Gs}$ (typical values for ferromagnets used in synthesized recently nanosystems; see, *e.g.*, [17, 18]). The Gilbert damping constant α_G for a typical ferromagnetic nanosystem used in experiments with a spin-polarized current can be chosen in the range of approximately 0.02–0.2; see, *e.g.*, [19, 20]. Thickness of a typical nanotube varies from unities to tens of nm. Then, for $b - a = 10 \text{ nm}$ in the absence of the external magnetic field and transverse spin excitations, the first critical value κ_{cr1} has the order of magnitude 10^{12} – 10^{13} Hz depending on the value of α_G . Therefore, the corresponding critical value of the current density $J_{\text{cr}}^{(1)}$ has the order of 10^{20} – $10^{22} \text{ Fr/(s}\cdot\text{cm}^2)$ ($3 \cdot 10^{10}$ – $3 \cdot 10^{12} \text{ A/cm}^2$). This value exceeds essentially typical current densities in the corresponding experiments (see, *e.g.*, [10]). Thus, for typical values of the investigated nanosystem parameters, the condition (11) fulfils, and the real part of the frequency is approximately equal to that for a non-dissipative system in the absence of a spin-polarized current:

$$\text{Re } \omega \approx \gamma M_0 K \sqrt{K^2 + R^2} = \gamma M_0 \sqrt{\left(\alpha k^2 + \frac{H_0^{(i)}}{M_0} \right) \left(\alpha k^2 + \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + (4\pi + |\beta|) \frac{k_{\parallel}^2}{k^2} \right)}. \quad (12)$$

In particular, the above-described vanishing of the real part of the frequency does not happen. Even for low values $M_0 \cong 10^2$ Gs, $b - a \cong 1$ nm and high values $\alpha_G \cong 0.2$, $J \cong 10^8$ A/cm² difference between the exact expression given by (8) and approximate expression (12) can be considered negligible, albeit noticeable (see Fig. 3.).

Dependence of the real part of the spin-wave frequency given by the simplified relation (12) on $k_{\parallel}$ —analogous to the one obtained in [11]—for the above-mentioned typical values of the nanotube parameters (specifically, $b - a = 10$ nm) and with the spectrum of the transverse wave-vector component in the form (10) is represented in Fig. 4. As one can see, branches (that correspond to different orthogonal mode number s) of the dependence are close to parabolic. Distance between them increases with increase of the number s .

Now, let us analyse the imaginary part of the dispersion law (8):

$$\text{Im } \omega = \kappa + \gamma M_0 \alpha_G \left(K^2 + \frac{R^2}{2} \right) = \kappa + \gamma M_0 \alpha_G \left(\alpha k^2 + \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + \frac{(4\pi + |\beta|) k_{\parallel}^2}{2k^2} \right). \quad (13)$$

Unlike the real part of the spin wave frequency, the imaginary part in general case is affected essentially by the spin-polarized current. The imaginary part contains a positive (damping) addend that describes the spin wave dissipation and an addend that describes the effects of the spin-polarized current; the latter can be positive or negative depending on the direction of the current. (Positive values of κ correspond to the current passing from the ‘fixed’ nanotube layer to

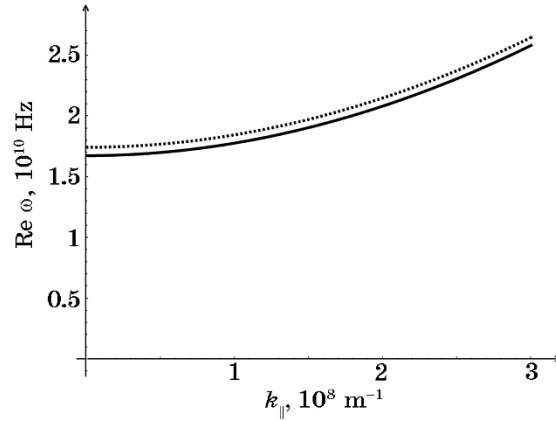


Fig. 3. Dependence of $\text{Re } \omega$ on $k_{\parallel}$ for the investigated spin waves according to exact (solid line) and approximate (dashed line) dispersion laws for zero transverse mode ($s = 0$). The following values of the ‘free’ layer parameters are used: thickness $b - a = 1$ nm, external magnetic field $H^{(e)} = 0$ and the ferromagnet parameters $\alpha = 10^{-12}$ cm², $\beta = -1$, $\gamma = 10^7$ Gs/Hz, $M_0 = 10^2$ Gs.

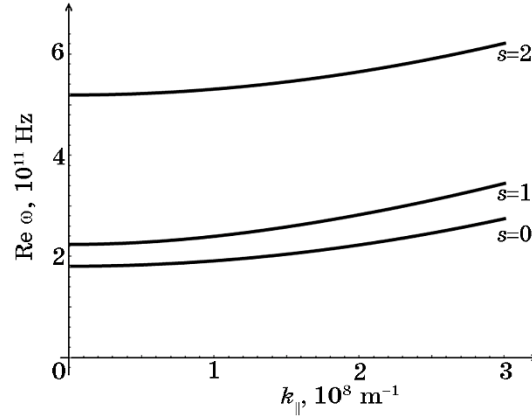


Fig. 4. Dependence of $\text{Re}\omega$ on $k_{||}$ for the investigated spin waves with the following values of the ‘free’ layer parameters: thickness $b - a = 10$ nm, external magnetic field $H^{(e)} = 0$ and the ferromagnet parameters $\alpha = 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$, $\beta = -1$, $\gamma = 10^7 \text{ Gs/Hz}$, $M_0 = 10^3 \text{ Gs}$.

the ‘free’ one, negative—*vice versa*.) As a result, imaginary part of the frequency can be positive or negative (‘effective dissipation’)—and, therefore, the excitation or damping process can dominate, so that the spin wave can grow or attenuate in amplitude with time, correspondingly. In the first case, generation of a spin wave takes place.

If the parameter κ and, therefore, the current density J , are positive, the presence of the spin-polarized current increases the damping (the sign of the spin-torque addend in (13) is the same as that of the damping addend). For negative values of J , the sign of the damping and spin-torque addends in (13) are opposite. Therefore, spin-torque effect partially compensates the dissipation (‘effective dissipation’ is weaker than the dissipation in the absence of the spin-polarized current). When the parameter κ reaches the second critical value,

$$\kappa_{\text{cr}2} = -\gamma M_0 \alpha_G \left(\alpha k^2 + \frac{H_0^{(i)}}{M_0} + \frac{1}{2} (4\pi + |\beta|) \frac{k_{||}^2}{k^2} \right), \quad (14)$$

the ‘effective dissipation’ vanishes. In this case, the spin wave does not grow or attenuate with time: a self-sustained magnetization precession occurs.

If the parameter κ is less than $\kappa_{\text{cr}2}$, the ‘effective dissipation’ becomes negative. Effectively, that means that the spin wave and, in particular, small spin-wave fluctuations, which occur spontaneously, grow with time exponentially $\mathbf{m} \propto \exp(\omega t)$ until the linear model limitations are reached: generation of a spin wave takes place.

Critical value of the current density $J_{\text{cr}2}$ that correspond to $\kappa_{\text{cr}2}$ for

the above-mentioned typical values of the ‘free’ layer parameters ($\beta = -1$, $\alpha = 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$, $\gamma = 10^7 \text{ Hz/Gs}$, $M_0 = 10^3 \text{ Gs}$, $b - a = 10 \text{ nm}$, $\alpha_G = 0.05$) has the order of $10^{18} \text{ Fr}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ($3 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$) for the zero transverse mode $s=0$ (which is near the highest values of spin-polarized spin current densities used in experiments and exceeds them) and more for higher modes. On the other hand, for low enough values of M_0 and $b - a$ and high enough value of α_G , critical value of the current density lies within the admissible range, at least, for the zero transverse mode. *E.g.*, for $M_0 = 3 \cdot 10^2 \text{ Gs}$, $b - a = 3 \text{ nm}$, $\alpha_G \cong 0.02$ (with the rest of the parameters remaining the same), $J_{\text{cr}2}$ for $s=0$ has the order of $3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ that is easily achievable. For the first ($s=1$) or higher modes, $J_{\text{cr}2}$ exceeds current densities in the corresponding experiments unless the exchange constant is small enough (*e.g.*, for $\alpha = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$, the first mode $s=1$ can be excited, but not higher ones). For $M_0 = 10^2 \text{ Gs}$, $b - a = 3 \text{ nm}$, $\alpha_G = 0.02$, $\alpha = 2.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ (with rest of the parameters remaining the same), 5 modes ($s=0-4$) exist within the admissible range of current densities.

Considering the fact that minimal value of the component $k_{\parallel}$ has the order of magnitude of the reciprocal nanotube length and, therefore, $k_{\parallel}^{\min} \ll k_{\perp}$ (for $s > 0$), $\alpha(k_{\parallel}^{\min})^2 \ll 1$, for an experiment with the maximal current density J_{max} generation condition for zero transverse mode can be fulfilled, if

$$\frac{\alpha_G M_0^2 (b - a) (6\pi + |\beta|) e}{\varepsilon \hbar J_{\text{max}}} \leq 1, \quad (15)$$

and for the s -th mode ($s > 0$),

$$\frac{2e\alpha_G M_0^2 (b - a)}{\varepsilon \hbar J_{\text{max}}} \left(4\pi + \alpha \left(\frac{\pi s}{b - a} \right)^2 \right) \leq 1. \quad (16)$$

Dependence of the imaginary part of the spin-wave frequency given by the relation (13) on $k_{\parallel}$ and J for two sets of values of the nanotube parameters (one of which is the same as used for Fig. 4 and other for the values that allow the spin-wave generation) with the spectrum of the transverse wave vector component in the form (10) is represented in Fig. 5. As one can see, depending on values of the nanosystem parameters, spin-polarized current really can either contribute ‘effective dissipation’ weakly (Fig. 5, *a*) or essentially, leading to spin-wave generation for some values of the current density (Fig. 5, *b*). Branches of the dependence that correspond to different transverse modes (defined by number s) display regularities analogical to those observed for the dependence $\text{Re}\omega(k_{\parallel})$. Namely, they are close to parabolic (for fixed value of J), unlike for $\text{Re}\omega$, the dependence is close to linear, and distance between them increases with increase of the number s .

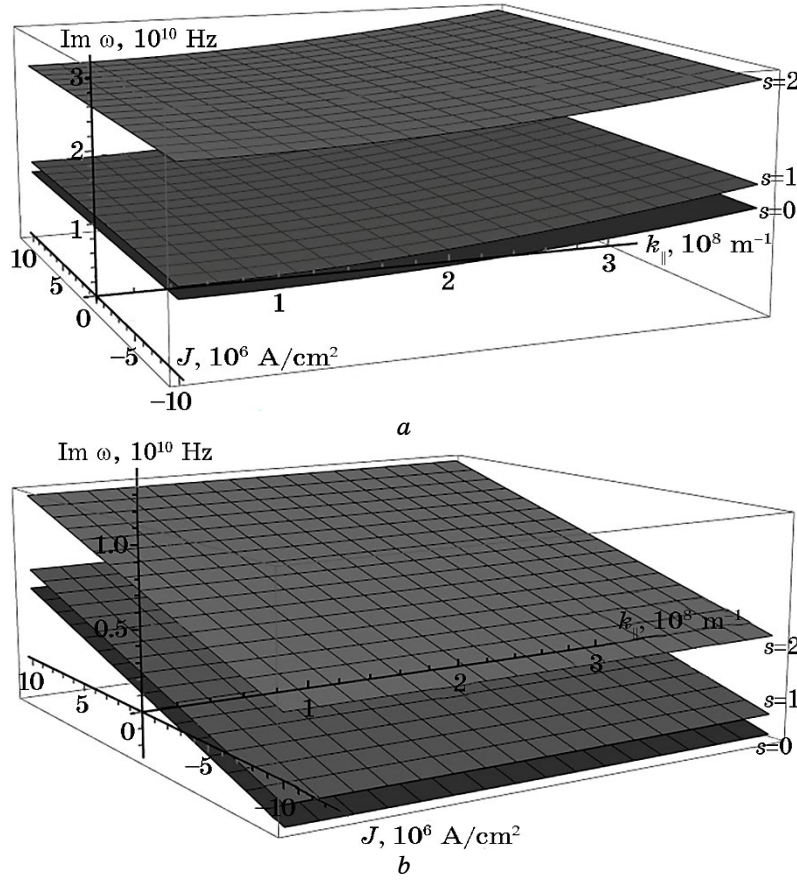


Fig. 5. Dependence of $\text{Im } \omega$ on $k_{||}$ and J for the investigated spin waves with the following values of the ‘free’ layer parameters: $H^{(e)} = 0$, $\beta = -1$, $\gamma = 10^7$ Gs/Hz and a) $b - a = 10$ nm, $\alpha = 10^{-12}$ cm $^{-2}$, $M_0 = 10^3$ Gs, $\alpha_G = 0.05$, b) $b - a = 3$ nm, $\alpha = 2.5 \cdot 10^{-13}$ cm $^{-2}$, $M_0 = 3 \cdot 10^2$ Gs, $\alpha_G = 0.02$.

4. CONCLUSION

Thus, dissipative dipole–exchange spin waves in a circular two-layer ferromagnetic nanotube with a spin-polarized current have been studied theoretically in the paper. One of the nanotube layers is considered ‘fixed’ in the sense of the magnetization orientation, the other (in which the investigated spin waves travel)—‘free’. The ‘free’ layer is assumed composed of an easy-plane uniaxial ferromagnet with the magnetic anisotropy axis directed along the tube axis. The spin-polarized current passes through the ‘free’ layer in the direction orthogonal to its surface. The magnetic dipole–dipole interaction, the exchange interaction, the magnetic anisotropy, the spin wave dissipa-

tion and (unlike in the previous paper) influence of the spin-polarized current are taken into account.

For the above-described spin waves, an equation for the magnetic potential has been obtained and (for the case of longitudinal-radial waves) solved. As a result, the dispersion law for the investigated waves has been found. This dispersion law has been complemented with the relation between the wave-vector components, which has been shown to degenerate into a quasi-one-dimensional values' spectrum of the orthogonal wave vector component nearly everywhere.

For the obtained spectral characteristics of the investigated spin waves, graphical representations have been given and numerical evaluations have been performed. It has been shown that, in most cases, influences of the spin-wave dissipation and spin-polarized current on the real part of the dispersion law—dependence of the real part of the frequency on the longitudinal wave-vector component—are negligible. Branches of this dependence (that correspond to different orthogonal modes) are shown to be close to parabolic; distance between them increases with increase of the mode number.

For the imaginary part of the frequency (that describes the spin-waves dissipation), influence of the spin-polarized current can be essential or negligible depending on the values of the nanosystem parameters. Branches of the dependence of the imaginary part of the frequency on the longitudinal wave vector component and the current density are also close to parabolic (for fixed value of the current density)—but unlike the dependence for the real part of the frequency, the dependence is close to linear—and distance between them increases with increase of the number s .

It has been shown that, in general case, presence of the spin-polarized current can strengthen or weaken the spin-wave damping, creating the 'effective dissipation'. When the 'effective dissipation' becomes negative, the wave grows in amplitude with time, thus leading to a spin wave generation. The condition of such a generation has been found as well as limitations on the transverse-modes' number, for which the generation is possible. It has been shown that, for typical values of the nanosystem parameters, only first several modes can be excited *via* such a generation: in most cases, only zero mode or none.

The method proposed in the paper can be applied to nanotubes of more complex configurations—for instance, with an elliptic cross-section—as well as for more complex configurations of tube-type nanosystems in general.

REFERENCES

1. B. Flebus, S. M. Rezende, D. Grundler, and A. Barman, *J. Appl. Phys.*, **133**: 160401 (2023).

2. Y. Li, W. Zhang, V. Tyberkevych, W. K. Kwok, A. Hoffmann, and V. Novosad, *J. Appl. Phys.*, **128**: 130902 (2020).
3. A. V. Chumak, P. Kabos, M. Wu, C. Abert, C. Adelman, A. O. Adeyeye *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **58**: 0800172 (2022).
4. Y. Ye and B. Geng, *Crit. Rev. Solid State*, **37**: 75 (2012).
5. R. Sharif, S. Shamaila, M. Ma, L. D. Yao, R. C. Yu, X. F. Han, and M. Khaleequr-Rahman, *Appl. Phys. Lett.*, **92**: 032505 (2008).
6. T. K. Das and M. G. Cottam, *J. Appl. Phys.*, **109**, No. 7: 07D323 (2011).
7. C. Wu, *Spin Wave Resonance and Relaxation in Micro-wave Magnetic Multi-layer Structures and Devices* (Thesis of Dissert. for the Degree of Ph.D.) (New York: 2008).
8. L. Berger, *Phys. Rev. B*, **54**: 9353 (1996).
9. A. Slavin and V. Tiberkevich, *IEEE Trans. Magn.*, **44**: 1916 (2008).
10. J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**: L1 (1996).
11. V. V. Kulish, *J. Nano- Electron. Phys.*, **15**, No. 5: 05021 (2023).
12. V. V. Kulish, *Ukr. J. Phys.* **61**, No. 1: 59 (2016).
13. Yu. I. Gorobets and V. V. Kulish, *Open Phys.*, **13**: 263 (2015).
14. A. I. Akhiezer, V. G. Baryakhtar, and S. V. Peletminskiy, *Spin Waves* (Amsterdam: North-Holland: 1968).
15. V. V. Kulish, *Research Bulletin of NTUU KPI*, **4**: 73 (2017) (in Ukrainian).
16. Yu. I. Gorobets and V. V. Kulish, *Low Temp. Phys.*, **41**: 517 (2015).
17. H. Y. Liu, Z. K. Wang, H. S. Lim, S. C. Ng, M. H. Kuok, D. J. Lockwood, M. G. Cottam, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **98**: 046103 (2005).
18. C. Mathieu, J. Jorzick, A. Frank, S. O. Demokritov, A. N. Slavin, and B. Hillebrands, *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 3968 (1998).
19. S. J. Gamble, M. H. Burkhardt, A. Kashuba, R. Allenspach, S. S. P. Parkin, H. C. Siegmann, and J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 217201 (2009).
20. Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 117601 (2002).

PACS numbers: 61.50.Lt, 71.15.Ap, 71.15.Nc, 71.20.-b, 75.10.Lp, 75.50.Cc, 85.75.-d

The Solid Solutions of Heusler Alloys $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ (Me = Co, Ni, $x = 0.0\text{--}1.0$): Energy, Charge, and Magnetic Characteristics

V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, Y. V. Kudryavtsev, E. M. Rudenko, and
I. M. Makeieva

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

Information on the energy, charge, and spin characteristics of $\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSn}$ alloys (Me = Co, Ni, $x = 0.0\text{--}1.0$) is obtained using band calculations within the FLAPW (full-potential linearized augmented-plane-wave) model. As determined, an increase in the concentration of the cobalt or nickel atoms leads to an increase in the interatomic electron density inside the alloys. This results in both a concurrent reduction in the parameters of their crystal lattices and an increase in the binding energies of the atoms. The number of electrons Q within the atomic spheres of Pd, Mn, and Sn in cobalt-containing alloys exceeds the corresponding values for nickel-containing phases, and the dependences of Q exhibit a systematic tendency to increase with the growth of substitutional-atoms' concentrations. The observed polarization of valence electrons leads to the appearance of magnetic moments on the atoms of the alloys. The magnetic moments of metal atoms are ferromagnetically ordered, and their magnitude depends on the type and concentration of substitutional atoms.

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

За допомогою зонних розрахунків у моделю FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) одержано інформацію про енергетичні, зарядові та спінові характеристики сполук $\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSn}$ (Me = Co, Ni,

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

Citation: V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, Y. V. Kudryavtsev, E. M. Rudenko, and I. M. Makeieva, The Solid Solutions of Heusler Alloys $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ (Me = Co, Ni, $x = 0.0\text{--}1.0$): Energy, Charge, and Magnetic Characteristics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 2: 97–109 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0097](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0097)

$x = 0, 0-1, 0$). Встановлено, що зі зростанням концентрації атомів Кобальту або Нікелю збільшується міжатомна густина електронів у стопах. Це забезпечує супровідне зменшення параметрів їхніх кристалічних ґратниць і підвищення енергій зв'язку атомів. Кількість електронів Q в атомових Pd-, Mn- і Sn-сферах у стопах з Кобальтом перевищує відповідні значення для фаз з Ніклем, а залежності Q виявляють систематичну тенденцію до збільшення зі зростанням концентрацій атомів заміщення. Виявлена поляризація валентних електронів приводить до появи магнетних моментів на атомах стопів. Магнетні моменти атомів металів феромагнетно упорядковані, а їхня величина залежить від типу та концентрації атомів заміщення.

Ключові слова: зонні розрахунки, Гойслерові стопи, електронна будова, магнетні моменти, поляризовані електронні стани, спінтроніка.

(Received 20 December, 2023; in final version, 10 January, 2024)

1. INTRODUCTION

Materials exhibiting unusual properties have always attracted significant attention from both theorists and experimentalists with the aim of harnessing these non-traditional properties for potential practical applications. One such group of materials currently under active investigation is the Heusler compounds (alloys, phases). Among them, there are the so-called the full-Heusler phases known as $L2_1$ -type structures [1–7] have a common formula X_2YZ , where X and Y represent transition or noble metals, and Z is element of the IIIA (Al, Ga, In), IVA (Si, Ge, Sn) or VA (Sb) columns of the periodic table. This structure can be described by four interpenetrating f.c.c. sublattices: two of them occupied by the X atoms, and the other two by Y and the Z elements. The half-Heusler phases ($C1_b$ -structures) have the same structure, except that one of the sites occupied by the X atom in the parent compound is empty, giving a general formula XYZ [5]. Both types of the mentioned phases have [9–12] a complex of magnetic, kinetic, optical, magnetooptical, superconducting, thermoelectric, and other important properties. In the system of compounds under discussion, it is possible to implement topological insulators and the so called half-metallic state of a solid with a completely uncompensated spin density of band electrons at the Fermi level—an important property necessary in technologies for creating materials for spintronics devices. The properties of Heusler phases significantly depend on their atomic composition, particularly the characteristics of the crystalline structure, atomic packing dimensions (1D, 2D, 3D), and so on.

The magnetic properties of Heusler alloys with variable atomic composition have always sparked enduring interest. The system of manganese-based Heusler alloys with the general formula X_2MnZ satisfies

this criterion [13–16]. Like most Heusler alloys, they are traditionally considered ideal systems with local atomic magnetic moments [13]. It is well known that the largest magnetic moment in the X_2MnZ phases is concentrated on manganese atoms and can reach values exceeding $4.0\mu_B$ [14–16]. In the structural ground state of these phases, Mn atoms are surrounded by eight first neighbours of type X and six second neighbours of type Z. Thus, the closest Mn–Mn pair is separated by two coordination atomic spheres. Due to the large distance between Mn atoms, it is commonly assumed [13] that their magnetic interaction occurs through free electrons in terms of indirect exchange, such as Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) exchange. The type of X atom plays a significant role in such exchange. It can be either non-magnetic or magnetic. The transition from paramagnetic [17] or nearly magnetic [18] $\text{X} = \text{Pd}$ to $\text{X} = \text{Ni}$ (with an atomic magnetic moment $m_{\text{Ni}} = 0.604\mu_B$) and $\text{X} = \text{Co}$ ($m_{\text{Co}} = 1.715\mu_B$) [17] is accompanied by a sequential decrease in the magnetic moment on manganese atoms in the Co_2MnSn alloy by almost 18% [16].

An effective way to influence the properties of Heusler phases is the synthesis of solid solutions based on them. Good model systems of this plan are a series of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}, x = 0.0-1.0$) (C1_b -structures) [19, 20]. In our earlier works [21–23], information about the energetic, charge, and spin characteristics of the mentioned alloys was obtained using the WIEN2k software package [24]. It has been established that with an increase in the concentration of Me-atoms, the electron density in the interatomic region of the compounds decreases, covalent bonds weaken, and the binding energies of atoms in the alloys decrease. At the same time, the main contribution to the formation of magnetic moments is made by the $3d$ electrons of manganese atoms and the polarization of electrons at the Fermi levels depends on the composition of the alloys.

An analogous system, but now with full-Heusler alloys, is represented by solid solutions with the atomic composition $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.00$). The boundary phases ($x = 0.0, 1.0$) are part of the family of already discussed alloys X_2MnZ ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Z} = \text{Sn}$). Solid solutions provide a unique opportunity to monitor the change in properties of these phases in the sequential process of their mutual transformation. Samples of the solutions were synthesized and certified as single-phase with an $L2_1$ structure in the work [25]. Here, it is established that the concentration dependences of crystal lattice parameters and Curie temperatures exhibit a linear decreasing and increasing trend, respectively. An increase in the concentrations of cobalt atoms is accompanied by a growth in the values of the ferromagnetic saturation moment by more than 19% in the Co_2MnSn alloy. However, in the transition from Pd_2MnSn to Ni_2MnSn , the author of the cited work observed a slight ($\cong 5\%$) decreasing trend in the depend-

ence of the ferromagnetic saturation moment.

Outside of the cited work, a number of comparative characteristics of the electronic structure of $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.00$) alloys have not been studied. There was no complete information about their energy characteristics, the spin and charge states of atoms, the nature of interatomic chemical bonds, the structure of valence bands and conduction bands.

This paper is devoted to finding answers to these problems.

2. THE METHODOLOGY OF THE CALCULATIONS

Electronic structure calculations of solid solutions $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.00$) were performed by the LAPW method [26] with a gradient approximation of the electron density (GGA-generalized gradient approximation) in the form [27]. A spin-polarized version of this method was used to calculate the characteristics of the electronic structure [24].

To obtain concentration characteristics of the electronic structure of solutions for the initial phases Me_2MnSn ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$), supercells with dimensions of $2 \times 2 \times 2$ were constructed. In these supercells, atomic substitutions were performed, simulating the composition and structure of $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.00$) phases. In the final stage, calculations for all alloys were conducted using the spatial group $P1$ (No. 1).

The parameters a lattices of the $\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSn}$ alloys ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$) required for the calculations are borrowed from the experimental data, obtained in [25]. The radii (R_{mt}) of the MT (muffin-tin) atomic spheres were chosen from the consideration of minimizing the size of the inter-sphere region in the Co_2MnSb alloy, which has the smallest unit cell volume. For all alloys and all the atoms in them, these radii were 2.43 Bohr radiuses (1 Bohr radius = $5.2918 \cdot 10^{-11}$ m). When calculating the characteristics of the electronic structure of all alloys, 112 points in the irreducible parts of their Brillouin zones were used. APW + lo bases are used to approximate the wave functions of the 3d electrons of all atoms, and LAPW bases are used for the wave functions of the remaining valence electrons. The size of the basis set was determined by setting the product $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7.0$ (K_{max} is the maximum value of the inverse lattice vector).

The binding energies (cohesive energies) were calculated as the differences between the total energies of the atoms forming the unit cells of the alloys themselves, and the sum of the total energies of their constituent atoms, separated from each other by 'infinity'. They were determined in accordance with the recommendations [28]. Test calculations of metal binding energies are presented in Fig. 1.

The obtained values of atomic binding energies in metals in this

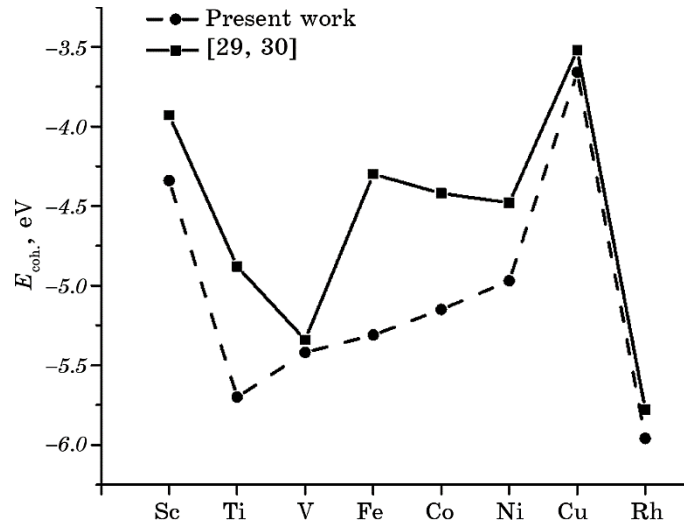


Fig. 1. Formation energy (cohesive energy $E_{\text{coh.}}$) of metals.

study exceed the corresponding values obtained from experiments [29, 30]. The largest differences in the specified values are characteristic for iron ($\Delta E_{\text{coh.}} = 1.01$ eV), titanium ($\Delta E_{\text{coh.}} = 0.82$ eV), cobalt ($\Delta E_{\text{coh.}} = 0.73$ eV), and nickel ($\Delta E_{\text{coh.}} = 0.49$ eV). Despite these differences, the trends of both curves are similar. This circumstance allows us to hope that the data and the conclusions drawn from them regarding cohesive energies of similar series of compounds, similar to the investigated solid solutions $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$), will be at least qualitatively correct.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Concentration dependences of the spatial electron density in the interatomic region II [24], crystal cell parameters, and binding energies of alloys $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$) are presented in Fig. 2. It can be observed that with the increase in concentrations of substituting Me atoms, the negative charge of electrons in the interatomic region systematically increases. This increase leads to additional ‘contraction’ of ions of atoms towards each other and, as a result, to a reduction in crystal cell parameters and an increase in binding energies of solid solutions $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$). The latter circumstance may indicate a potential increase in the thermodynamic stability of the discussed alloys with an increase in the concentration of substituting atoms in them. The mentioned stability is most pronounced for alloys with cobalt, as their binding energies ($E_{\text{coh.}}$) are

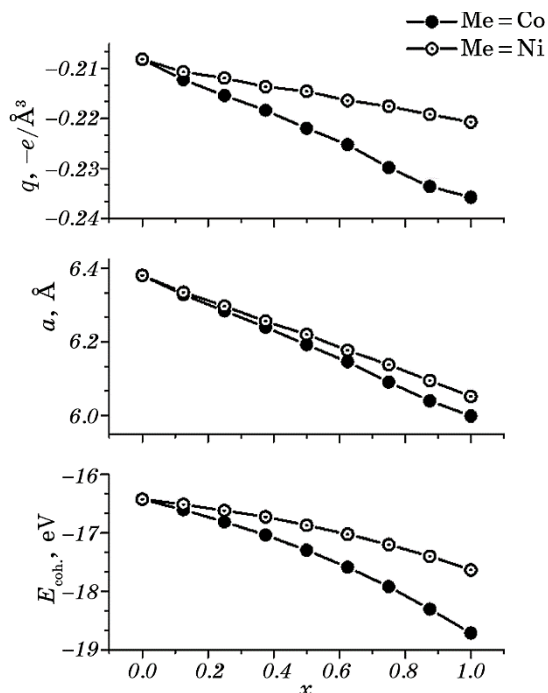


Fig. 2. Concentration dependences of electron densities q (e is electron charge) in the interatomic regions, parameters a [25] of conventional cells, and cohesive energies E_{coh} of $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($x = 0.0\text{--}1.0$) alloys.

significantly higher compared to those for phases with nickel. It is also noteworthy that electron densities (q) and crystal cell parameters a depend on the type of Me-atoms. In phases with cobalt, the values of q throughout its concentration range exceed in magnitude the analogous values typical for nickel concentrations in alloys with its participation. This is also manifested in the smaller values of the lattice parameter a in the crystal structures of cobalt-containing alloys. The possible reason for the described dependences of the discussed characteristics on the type of substituting atoms is their ‘ability’ to participate in interactions with surrounding atoms. It seems that this ability of cobalt atoms is enhanced due to the more extended nature of their electron wave functions in response to the smaller charge of its nucleus compared to that of nickel.

The charge states of atoms Q (the number of electrons in MT spheres) in solid solutions with cobalt, for the same reason, exceed the corresponding values for phases with nickel (Fig. 3). The Q dependences show a systematically increasing trend across all ranges of concentrations of substituting Me-atoms. This correlates with the accompanying reduction in the lattice parameters a of the alloy crystal structures (Fig. 2), providing a ‘pumping’ of electron densities into atomic

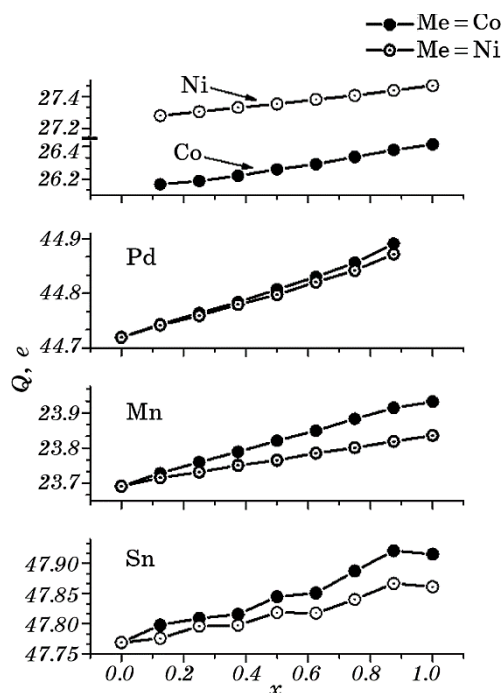


Fig. 3. Concentration dependences of atomic charges Q (e is electron charge) in $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys.

spheres. The ‘sensitivity’ of atoms to their recharging also depends on the type of substituting Me-atoms. In the transition across the concentration range $x = 0.0 \rightarrow x = 1.0$, the increase in atomic charges (ΔQ) was for cobalt-containing alloys $\Delta Q_{\text{Co}} = 0.9\%$, $\Delta Q_{\text{Pd}} = 0.4\%$, $\Delta Q_{\text{Mn}} = 1.0\%$, $\Delta Q_{\text{Sn}} = 0.3\%$, while for phases with nickel $\Delta Q_{\text{Ni}} = 0.7\%$, $\Delta Q_{\text{Pd}} = 0.3\%$, $\Delta Q_{\text{Mn}} = 0.6\%$, $\Delta Q_{\text{Sn}} = 0.2\%$.

Additional information about the nature of chemical bonds in the studied alloys can be obtained by considering the energy structure of their valence bands and zones of vacant states. The corresponding data in the form of curves representing the electron state densities are presented in Fig. 4. The total densities and total atomic densities of electronic states for the studied phases in both spin orientations are complex structures that vary depending on the atomic composition of the alloys. From the discussed figures, it can be seen that the influence of the alloys’ atomic composition is manifested in the changing shape and energy localization of the densities of electronic states.

The electron densities from tin atoms in the localization region of valence states (0 to -5 eV) are insignificant, indicating a small ($\cong 4\%$) total charge of their valence electrons in the energy range of states that form interatomic bonds. This suggests that tin atoms in the crys-

tal lattices of the alloys are primarily held by ionic bonds.

The localization of the electronic states of metal atoms in this energy region and their hybridization indicate that the metal atoms in the alloys are bound together mainly by covalent interaction. Their further analysis is based on the basic principles of quantum chemistry [31]: in the absence of spatial symmetry constraints, the degree of interactions of the electrons entering into chemical bonds depends on the proximity of their energies and manifests itself in the energy splitting of the final states and the degree of their hybridization.

As seen in Fig. 4 for the Co_2MnSn and Ni_2MnSn alloys, the states of metal atoms occupy the same energy positions, hybridize well, and undergo energy splitting. These facts indicate a high degree of covalence in the Me-Mn chemical bonds, providing high values of the binding energy for the Me_2MnSn phases (Fig. 1). In the Pd_2Sn alloy, a somewhat different pattern of hybridization of electronic states of metal atoms is observed, which ultimately results in its reduced binding en-

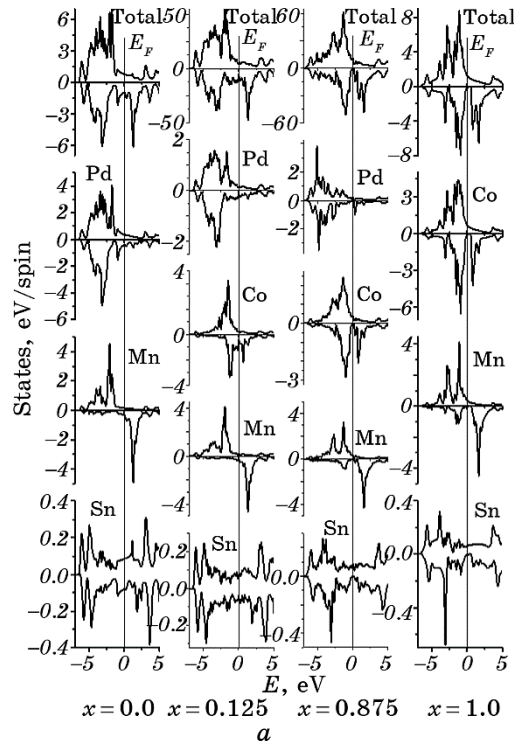
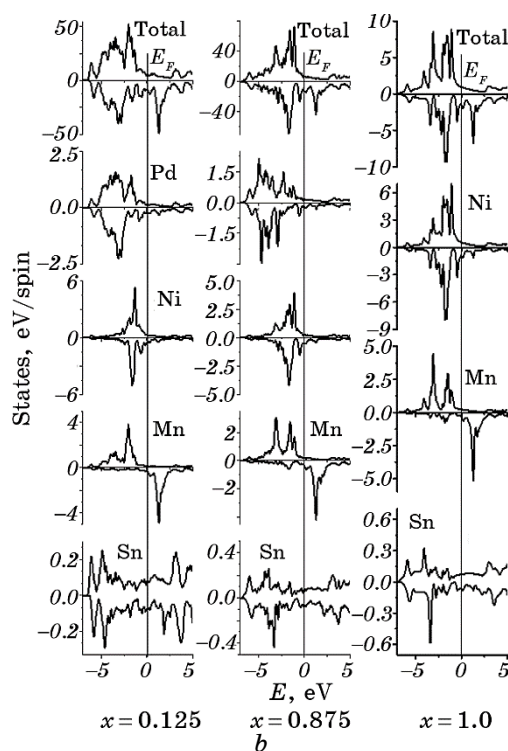


Fig. 4. Total electron densities (total) and total atomic electron densities of $\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSn}$ alloys: $\text{Me}=\text{Co}$ (a), $\text{Me}=\text{Ni}$ (b). Densities with positive and negative values correspond to the spin-up and spin-down orientations of the electrons respectively. E_F is the position of the Fermi level.



Continuation of Fig. 4.

ergy. It is also noteworthy (Fig. 4) that additional electronic densities from manganese atoms with negative spin values in the valence zone of Co_2MnSn exceed those for the alloy with Ni_2MnSn . This correlates with the increased binding energy of the cobalt-containing alloy compared to the nickel-containing alloy.

The concentration transition from Pd_2MnSn to Me_2MnSn ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$) is accompanied by an increase in the hybridization of the Me atom states, while for the palladium atom states, the opposite trend is observed. The distributions of electron states of atoms in solid solutions with minimal concentrations of substituting Me atoms ($x = 0.125$) broadly replicate those of the Pd_2MnSn phase. In alloys with the maximum value of $x = 0.875$, the state distributions progressively form a pattern characteristic of Co_2MnSn and Ni_2MnSn . From the above, a qualitative assumption can be made that the increase in the binding energies of solid solutions $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ with an increase in the concentrations of substituting Me atoms (Fig. 1) is due to the growing effects of hybridization of states of these atoms with the states of manganese atoms.

From Figure 4, it can also be inferred that the conduction band

states of the alloys are mainly formed by electrons of manganese atoms with a spin orientation downwards. Attention is drawn to the discrepancy in the shapes and values of electron densities associated with different spin directions, indicating the polarization of electronic states. This effect is most pronounced in manganese.

Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments (M) on atoms and, overall, in the crystal cells of the investigated alloys. Concentration dependences of magnetic moments are shown in Fig. 5. As evident, their values are also influenced by the type of substituting Me-atoms. In alloys with cobalt, the magnitudes of M undergo more significant concentration changes compared to phases with nickel. When transitioning to maximum Me concentrations, magnetic moments on cobalt atoms decrease by $\approx 25\%$, while on nickel atoms, the decrease is only 6% (upper panel in Fig. 5). As for the magnetic moments of formula units, in the case of alloys with cobalt, they increase from $M_{f.u.} = 4.16\mu_B$ (Pd_2MnSn) to $M_{f.u.} = 5.03\mu_B$ (Co_2MnSn), reaching a maximum of $M_{f.u.} = 5.35\mu_B$ at a cobalt concentration of $x = 0.75$. However, the transition from Pd_2MnSn to Ni_2MnSn reduces the magnetic moment values to $M_{f.u.} = 4.07\mu_B$. It is worth noting that these values are in good agreement with experimentally obtained results:

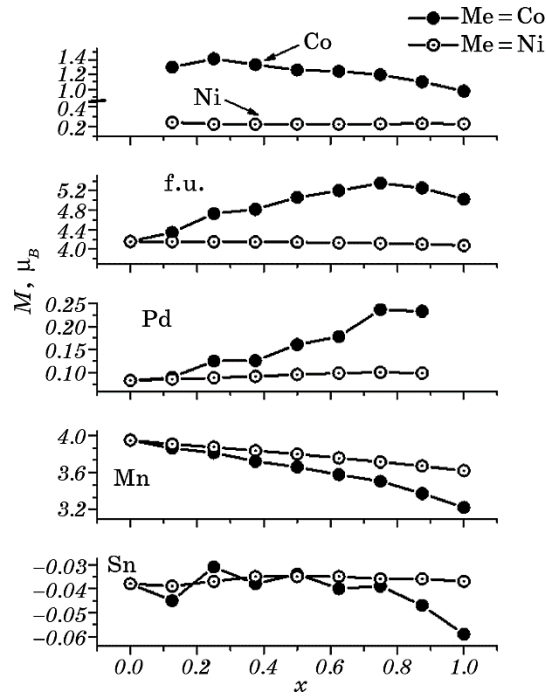


Fig. 5. Concentration dependences of magnetic moments M (μ_B is Bohr magneton) of atoms and formula units (f.u.) of $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys.

$M_{f.u.} = 4.23\mu_B$ [6], $M_{f.u.} = 5.08\mu_B$ [32], and $M_{f.u.} = 4.05\mu_B$ [6] for alloys with palladium, cobalt or nickel, respectively.

The changes in the magnetic moments on palladium atoms in alloys with nickel, as the concentration of substituting Me-atoms reaches its maximum, are small: $M_{\text{Pd}} = 0.08\mu_B$ (Pd_2MnSn) and $M_{\text{Pd}} = 0.10\mu_B$ (concentration $x = 0.875$). For phases with cobalt, the corresponding values increase to $M_{\text{Pd}} = 0.23\mu_B$.

The greatest contributions to the magnetism of the investigated alloys are made by manganese atoms. In both cobalt and nickel alloys, the concentration dependences of M_{Mn} , magnetic moments, exhibit a decreasing trend. For cobalt alloys, the magnetic moments on manganese atoms vary from $M_{\text{Mn}} = 3.95\mu_B$ (Pd_2MnSn) to $M_{\text{Mn}} = 3.22\mu_B$ (Co_2MnSn), while for nickel phases, the magnetic moment on manganese reaches the value of $M_{\text{Mn}} = 3.62\mu_B$ (Ni_2MnSn). In band calculations [13], similar values were obtained for these quantities: $M_{\text{Mn}} = 3.78\mu_B$ (Pd_2MnSn), $M_{\text{Mn}} = 3.13\mu_B$ (Co_2MnSn), and $M_{\text{Mn}} = 3.39\mu_B$ (Ni_2MnSn).

The magnetic moments on tin atoms (M_{Sn}) are antiferromagnetically ordered and have small values. In nickel-containing alloys, they practically do not depend on the concentrations of substituting nickel atoms, fluctuating slightly near $M_{\text{Sn}} = -0.036\mu_B$. For phases with cobalt, these magnetic moments undergo changes ranging from $M_{\text{Sn}} = -0.031\mu_B$ (Pd_2MnSn) to $M_{\text{Sn}} = -0.059\mu_B$ (Co_2MnSn).

4. CONCLUSIONS

1. With an increase in the concentration of cobalt or nickel in alloys $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$), the electron density in the space between atoms increases, leading to enhanced interatomic interactions and, consequently, a reduction in the lattice parameters of the alloys and an increase in their binding energies. These energies for cobalt-containing alloys exceed those for phases with nickel.
2. The number of electrons Q in the MT spheres of Pd-, Mn-, and Sn-atoms in solid solutions $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$) with cobalt exceeds the corresponding values for phases with nickel. The Q dependences exhibit a systematically increasing trend with the growth of substituting Me-atoms' concentrations. This correlates with the simultaneous reduction of the lattice parameters of the alloys, providing an 'injection' of electron densities into atomic spheres.
3. The densities of the electronic states of $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, x = 0.0-1.0$) alloys are complex structures that vary in shape, energy position and localization. The zones of valence electrons (0–5 eV) of alloys are dominated by hybridized states of metals, while the vacant states are formed mainly by Mn electrons with spins oriented downwards.
4. The polarization of valence electrons leads to the emergence of mag-

netic moments on atoms in alloys $(\text{Pd}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{MnSn}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$, $x = 0.0\text{--}1.0$). The magnetic moments of metal atoms are ferromagnetically ordered and their magnitudes depend on the type and concentrations of substituting Me-atoms.

REFERENCES

1. F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **5**: 219 (1903).
2. D. F. Oxley, R. S. Tebble, and F. C. Williams, *J. Appl. Phys.*, **34**: 1362 (1963).
3. P. J. Webster, *Contemp. Phys.*, **10**: 559 (1969).
4. F. A. Hames and J. Crangle, *J. Appl. Phys.*, **42**: 1336 (1971).
5. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**: 524 (1971).
6. C. C. M. Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**: 1931 (1975).
7. P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, *Phil. Mag. B*, **49**: 295 (1984).
8. K. R. A. Ziebeck and P. J. Webster, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**: 1756 (1984).
9. T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chem.*, No. 39: 1 (2011).
10. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *arXiv:cond-mat/0203534v3* (2002).
11. C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, No. 46: 668 (2007).
12. I. Galanakis and P. H. Dederichs, *Lect. Notes Phys.*, **676**: 1 (2005).
13. J. Kubler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B*, **28**, No. 4: 1745 (1983).
14. S. Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun, M. Neumann, Yu. M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, E. I. Shreder, E. Z. Kurmaev, A. Wrona, and A. Ślebarski, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 9: 6428 (1999).
15. Y. Kurtulus, M. Gilleben, and R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.*, **27**: 90 (2006).
16. F. Aguilera-Granja, R. H. Aguilera-del-Toro, and J. L. Moran-Lopez, *Mater. Research Express*, **6**, No. 10: 1 (2019).
17. *Fizika Tverdogo Tela: Ehntsiklopedicheskiy Slovar'* [Solid State Physics: Encyclopaedic Dictionary] (Kiev: Naukova Dumka: 1998) (in Russian).
18. A. A. Povzner, A. G. Volkov, and A. N. Filanovich, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**, No. 10: 1879 (2010) (in Russian).
19. P. P. J. van Engelen, D. B. de Mooij, J. H. Wijngaard, and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**: 247 (1994).
20. H. Masumoto and K. Watanabe, *Trans. JIM*, **17**: 588 (1976).
21. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, V. V. Zagorodnii, and A. S. Kruk, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 5: 327 (2022).
22. V. M. Uvarov and M. V. Uvarov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 975 (2022).
23. V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, and M. V. Nemoskalenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 4: 443 (2023).
24. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universität: 2001).

25. E. Uhl, *Solid State Communications*, **53**, No. 4: 395 (1985).
26. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
27. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
28. http://www.wien2k.at/reg_user/faq
29. Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (München: Oldenbourg Verlag: 1983), p. 92.
30. L. Schimka, J. Harl, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, **134**: 024116 (2011).
31. J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, and J. M. Tedder, *Teoriya Valentnosti* [Valence Theory] (Moskva: Mir: 1968) (Russian translation).
32. P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 1221 (1971).

PACS numbers: 07.07.Df, 07.55.-w, 62.20.Qp, 75.20.En, 75.60.Ej, 81.05.Bx, 81.40.Rs

Оцінка структурних характеристик металевих матеріалів енергетичного обладнання за зміною їхньої магнетної поведінки

А. В. Грузевич, Ю. Б. Скирта^{*,**}, І. В. Герасимчук^{*,**}, С. В. Кривець^{*},
К. А. Сіренко^{***}, Д. О. Дереча^{*,***}

Трипільська ТЕС,
08720 Українка, Україна

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

^{**}Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 57,
03056 Київ, Україна

^{***}Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна

Встановлено взаємозв'язок між зміною структурних і механічних властивостей металевих матеріалів і конструкційних елементів та модифікуванням їхньої магнетної поведінки під дією механічних напружень, тем-

Corresponding author: Serhiy Volodymyrovych Kryvets'
E-mail: resega@ukr.net

Trypilska TPP,
UA-08720 Ukrainka, Ukraine

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

^{**}National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
57 Beresteyskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine

^{***}Physico-Technological Institute of Metals and Alloys N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: A. V. Hruzevych, Y. B. Skyрта, I. V. Gerasymchuk, S. V. Kryvets', K. A. Sirenko, and D. O. Derecha, Evaluation of Structural Characteristics of Metal Materials of Power Equipment by Change in Their Magnetic Behaviour, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 2: 111–120 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0111](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0111).

ператури й агресивних середовищ з метою створення методики визначення залишкового ресурсу та підвищення експлуатаційної надійності матеріалів і систем. Запропоновано експрес-метод оцінювання мікроструктури шляхом визначення зміни магнетоакустичного відгуку матеріалу.

Ключові слова: магнетна індукція, структурно-фазовий стан, Баркгаузенів ефект, гістереза.

The relationship between the change in the structural and mechanical properties of metal materials and structural elements and the modification of their magnetic behaviour under the influence of mechanical stresses, temperature and aggressive environments is established in order to create a methodology for both determining the residual resource and increasing the operational reliability of materials and systems. An express method of microstructure assessment by means of determining the change in the magnetoacoustic response of the material is proposed.

Key words: magnetic induction, structural–phase state, Barkhausen effect, hysteresis.

(Отримано 31 жовтня 2023 р.; остаточн. варіант — 25 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Для сучасної України характерна значна зношеність енергетичного обладнання; так понад 85% енергоблоків теплових електростанцій, що працюють на вугіллі, мають напрацювання більше 200 тис. год і є фізично зношеними [1]. Тепломеханічне обладнання, що розраховано на закритичні параметри, відпрацювало розрахунковий строк служби; тому набирають вагоме значення вимоги до надійності металу енергетичного обладнання й оцінки його якості. В галузі постійно виконується значна кількість замін високовартісної жаростійкої трубної продукції. В теперішній час особливу увагу необхідно звернути на підвищення ефективності робіт з експертного обстеження устаткування та на підвищення якості системи управління ремонтом. Досягнути цієї мети можливо шляхом застосування передових методів контролю, які уможливають своєчасно виявляти відхилення в якості та проводити своєчасно заміни необхідних вузлів. В результаті виникнення непередбачуваних відмов та аварійних ситуацій завдаються значні збитки енергетичним підприємствам, погіршується надійність роботи обладнання.

Прийнято, що одним з головних чинників надійної роботи обладнання є задовільний структурний стан матеріалу, з якого воно виготовлене [2]. Від структурно-фазового стану залежать службові властивості матеріалу. Таким чином, підвищення достовірності оцінки структурного стану елементів обладнання на основі фізичних методів неруйнівного контролю є дуже актуальною науково-

практичною проблемою, вирішення якої дасть змогу виявляти ділянки обладнання з невідповідною структурою та своєчасно проводити заходи щодо ремонту їх та усунення.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Магнетні методи є дуже чутливими до різних мікроструктурних чинників [3, 4]. У зв'язку з цим перспективним є використання методик магнетної діагностики, що уможлиблює встановити залежності між механічними властивостями та структурними складовими з магнетними характеристиками металу. Однак ще не досліджено питання прогнозування працездатності довгостроково працюючих теплообмінних криць за магнетними характеристиками, не вирішено питання впливу мікроструктури на магнетні характеристики і їхній зв'язок із тривалою міцністю.

Запропонована методика, заснована на використанні магнетоакустичного відгуку магнетних матеріалів, уможлиблює провести вивчення змін ферито-перлітних структур у процесі експлуатації, оцінити їхній вплив на зміну магнетного поля, а також надає інструмент для виявлення бракувальних структур металу обладнання у процесі експлуатації та на початковому етапі роботи енергетичних установок.

Основна ідея роботи полягає у встановленні зв'язків між змінами мікроструктурного стану з магнетними характеристиками для підвищення ефективності прогнозування працездатності металу.

Одержання експериментальних даних про вплив магнетного поля важливе не тільки для вивчення можливостей визначення властивостей металів і сплавів, але й для розуміння причин такого впливу, створення теорії впливу магнетного поля на матеріал у процесі структурних перетворень.

В якості матеріалів було використано труби з низьколегованої криці 12Х1МФ в стані поставки та з різними термінами напрацювання. Для досліджень використано зразки металу термооброблених труб після стандартного термічного оброблення, а саме, нормалізації (Н) за температури у 950–980°C та відпуску за температури у 720–750°C з витримкою у 1–3 години. Слід зазначити, що вказані труби мали різні терміни напрацювання. Зразки вирізано механічним способом без перегрівання металу. За циклічного перемагнетування зразків із криці 12Х1МФ з метою одержання експериментальних даних і перевірки їхніх результатів проведено дослідження характеристик Баркгаузенівих магнетних шумів. Під час досліджень проаналізовано поточні магнетні характеристики зразків та взаємозв'язок їх з рівнем деградації перлітної фази та виникненням залишкових напружень. Різний рівень мікронапружень і кількісний фазовий склад було задано за допомогою вибору зразків з різ-

ним строком напрацювання й умовами експлуатації, макронапружень механічним шляхом. Досліджувані зразки було вирізано з нових труб (зразок № 1) і труб поверхонь нагріву котлів ТПП-210А: конвективний пароперегрівач низького тиску (КПП н.т.) і стельовий пароперегрівач (СПП) — зразки № 2 та № 3 відповідно.

На експериментальних зразках визначалися механічні властивості, а саме, межа міцності, відносне звуження та подовження, величина твердості в одиницях *НВ*, досліджувалася мікроструктура та визначався хемічний склад. Параметри магнетних шумів (МШ) реєструвалися з використанням модернізованого приладу для дослідження Баркгаузових шумів АФС. Основна частина приладу — датчик, який складається з електромагнету, який забезпечує потрібне намагнетовування, та приймальної котушки, на якій наводиться сигнал Баркгаузових шумів. На електромагнет подається пилкоподібна напруга, що забезпечує лінійну зміну магнетного поля у заданому діпазоні. Ця напруга також подається на один з каналів аналого-цифрового перетворювача (АЦП) для оцифрування. Сигнал з приймальної котушки подається на підсилювач, з виходу якого він поступає на інший канал АЦП. Оцифровані дані з обох каналів АЦП передаються на персональний комп'ютер. Сигнал від генератора пропорційний індукції магнетного поля. Сигнал з приймальної котушки складається з індукованого сигналу генератора та Баркгаузових шумів, які мають більш високі частоти. Для розділення їх використовується фільтер нижчих частот — усереднення у рухомому вікні, ширина якого підбирається дослідним шляхом. Одержаний усереднений сигнал віднімається від початкового сигналу; різниця відповідає Баркгаузовим шумам. Для цих шумів також у рухомому вікні знаходиться дисперсія, яка може слугувати мірою їхньої інтенсивності. Розподіл інтенсивності Баркгаузових шумів вздовж кривої намагнетовування може слугувати для якісної оцінки зміни його механічних властивостей у процесі експлуатації. У роботі використовувався накладний перетворювач П-подібного типу; частота струму перемагнетування — 10 Гц, амплітуда — 0,6 А.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Через відсутність загальної теорії магнетної структуроскопії доводиться шукати кореляцію між магнетними параметрами, структурою та механічними властивостями кожного типу криці. Тому, аналізуючи вихідний магнетний стан металу, а потім його зміну через тривалий час під навантаженням аж до руйнування можна одержати інформацію про основні закономірності зміни магнетоакустичного відгуку магнетних матеріалів за модифікування їхнього структурно-механічного стану.

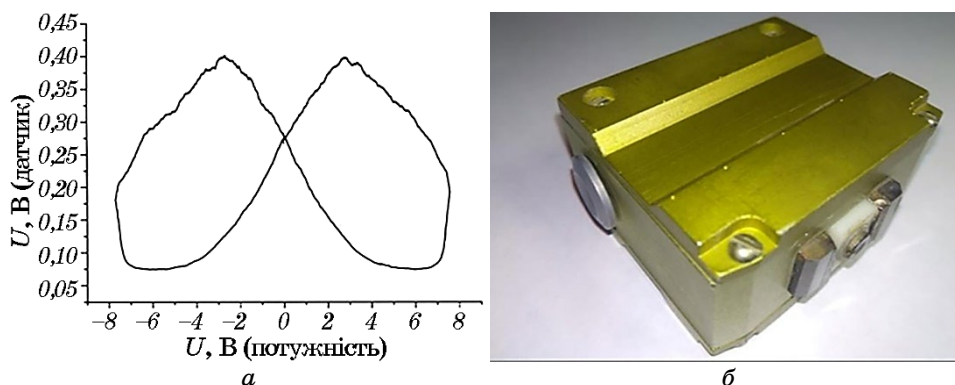


Рис. 1. Форма сигналів від датчика у формі паралелепіпеда: сигнал, одержаний від давача (а), зовнішній вигляд давача (б).

Fig. 1. The shape of signals from the sensor in the form of a parallelepiped: the signal obtained from the sensor (a), the appearance of the sensor (б).

Основний метод одержання інформації — це побудова залежностей зі зразків-свідків, що знаходились у реальних умовах експлуатації.

Типові сигнали МШ від давачів у формі паралелепіпеда зображено на рис. 1. Інтенсивність шумів змінюється із зміною магнетного поля у котушці давача; на одержаній залежності для аналізу ми використовували рівень шумів за магнетного поля, близького до 0, — $U_{\text{стар.}}$ і максимальне значення цього сигналу U_{max} ; інформативною

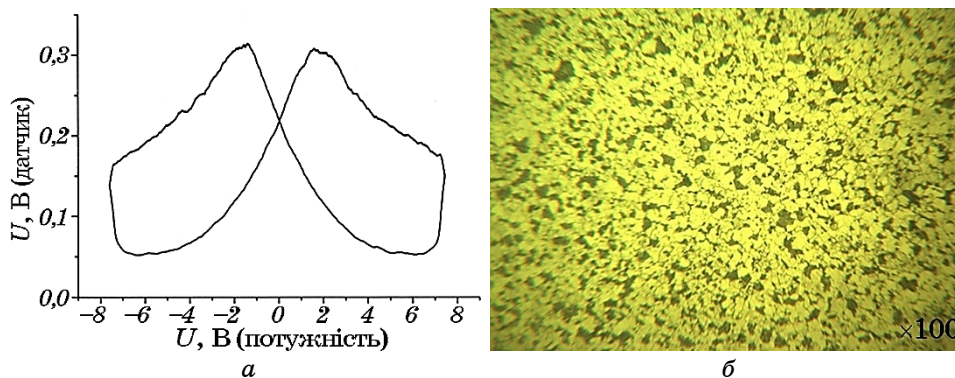


Рис. 2. Криві магнетних шумів зразка нової труби: сигнал, одержаний від зразка (а), зразок за збільшення у 100 разів (б).

Fig. 2. Magnetic-noise curves for a sample of a new pipe: signal obtained from the sample (a), sample at 100 times' magnification (б).

може бути також зміна форми кривої в процесі експлуатації матеріалу.

Проаналізувавши графіки, що були побудовані за результатами випробувань зі зразками металу, що не був в експлуатації (рис. 2), бачимо присутність одного центрального піку напруги $U_{\max}$. По мірі збагачення феритної матриці карбідами, що випадають під час експлуатації, та виникнення залишкових напружень початковий пік має збільшуватися. Значення, яких було одержано вимірюванням магнетних шумів зі зразків нової труби, взято за опорні. Так, $U_{\max}$ дорівнює 0,31 В, $U_{\text{стар.}}$ має показник у 0,21 В.

Зміна величини магнетних шумів під час експлуатації пов'язана зі структурними змінами, які спричинені розпадом твердого розчину на основі α -заліза, перекристалізацією карбідів як на межах зерен, так і в тілі зерна, та пов'язані з дефектною структурою криці. На першій короткотривалій стадії експлуатації відбувається незначне підвищення міцності. Це підтверджується мікроскопічними дослідженнями структури криці, які показують, що на стадії зміцнення відбувається закріплення дислокацій в результаті дрейфу до них легувальних елементів і збільшення опору руху вільних дислокацій через появи в перліті зон, збагачених атомами легувальних елементів і частинок метастабільної фази, когерентних або напівкогерентних з матрицею. Ці процеси приводять до підвищення характеристик твердості та міцності криці, а також пониження її пластичних і в'язкісних властивостей. На стадії пониження міцності криці 12X1МФ після напрацювання 20000 годин відбувається

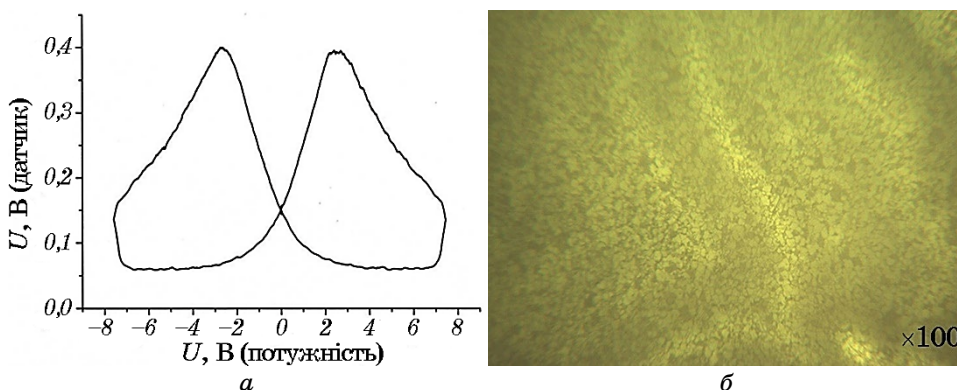


Рис. 3. Криві магнетних шумів зразка конвективного пароперегрівача низького тиску: сигнал, одержаний від зразка (а), зразок за збільшення у 100 разів (б).

Fig. 3. Magnetic-noise curves for a sample of a low-pressure convective superheater: signal obtained from the sample (a), sample at 100 times' magnification (b).

часткове розчинення перлітної складової з випадінням карбідів. До зміни параметрів МШ в сторону збільшення показника $U_{\max}$ і зміщення його в сторону більш високого магнетного поля приводить в основному зміна мікроструктури.

Розглянемо криві магнетних шумів зі зразків ділянки, що була в експлуатації труби екрану з конвективного пароперегрівача низького тиску (рис. 3).

Проаналізувавши графіки, побудовані за результатами випробувань труби, що була в експлуатації з конвективного пароперегрівача низького тиску, бачимо присутність одного центрального піку. Вважаємо, що після деградації перлітної та насичення карбідами феритної складової спостерігається пониження напруги старту. Крім того, висоту піку та положення піку намагалися також корелювати з механічними властивостями (включаючи межу міцності та твердість).

Твердість металу під час експлуатації збільшилася на незначні величини або залишилася майже без змін: $HB = 110\text{--}115$. Мікроструктура відповідає Балу 5 (Додаток В «Шкали мікроструктур металла котельних труб из стали марок 12Х1МФ, 12Х1МФ-ПВ, 15Х1М1Ф, 12Х2МФСР» до ТУ 14-3-60:2009/ТУ У 27.2-05757883-207:2009).

Механічні характеристики після 116663 годин експлуатації теж залишаються на достатньо високому рівні. Межа міцності — $\sigma_b = 51,2 \text{ кг/мм}^2$; $\delta = 28,2\%$; $\psi = 75,6\%$. Деградація перлітної складової привела до збільшення показника $U_{\max}$ до 0,4 В та пониження $U_{\text{стар.}}$ до показника в 0,15 В.

Структура металу зразка № 3 складається із зерен фериту, сферо-

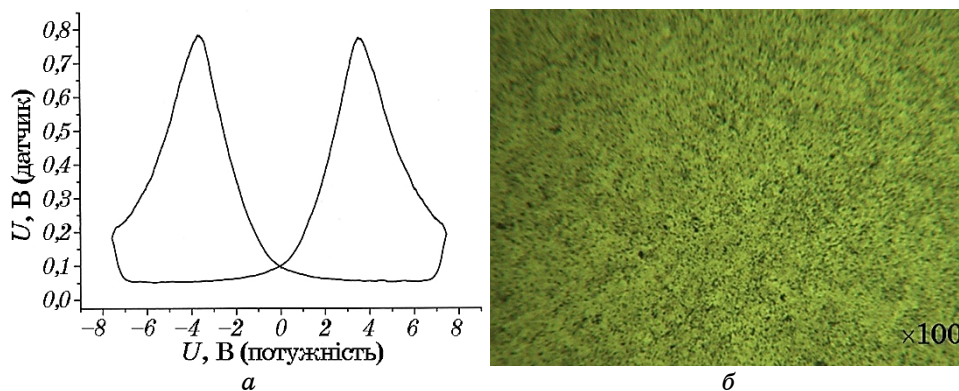


Рис. 4. Криві магнетних шумів зразка стельового пароперегрівача: сигнал, одержаний від зразка (а), зразок за збільшення у 100 разів (б).

Fig. 4. Curves of magnetic noises of a ceiling superheater sample: signal obtained from the sample (a), sample at 100 times' magnification (b).

ТАБЛИЦЯ 1. Магнетні та механічні властивості криць.**TABLE 1.** Magnetic and mechanical properties of steels.

№ зразка	Марка криці	Напрацювання	Твердість, <i>HV</i>	Мікроструктура	Оцінка мікроструктури за ТУ 14-3-460:2009	Значення <i>U</i> , В
1	12Х1МФ	0	105–115	Ф + П	4	0,32
2	12Х1МФ	116663	110–115	Ф + П + К	5	0,4
3	12Х1МФ	273239	127–130	Ф + перекристалізований П + К	8–9	0,79

їдизованих зерен перліту та карбідів по межах зерен, і в полі зерна — Бал 9 (рис. 4). Межі зерен — нечіткі; зерна перліту мають рихлу будову. Мікроструктура за СОУ-Н ЕЕ 20.321:2009 за шкалою ступеня деградації перлітної складової відповідає Балу 4.

Сфероїдизація зерен перліту та карбідів у зразках привела до збільшення показника $U_{\max}$ аж до 0,79 В та пониження $U_{\text{стар.}}$ до показника в 0,1 В.

Проведені на енергетичному обладнанні дослідження уможливили узагальнити результати й оформити їх у вигляді зведеної таблиці 1. В таблиці 1 наведено значення (*U*, В) і розподіли МШ для зразків із криці 12Х1МФ з різними термінами напрацювання за фазовим і мікроструктурним станами.

З використанням даних табл. 1 було класифіковано критерії вибракування окремих елементів обладнання.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що є однозначна кореляція між магнетоіндуктивними параметрами металевих матеріалів та їхніми структурно-механічними властивостями, які змінюються в процесі механічного та термічного оброблень в результаті модифікування мікроструктури.

1. Встановлено, що деградація перліту в матеріалі приводить до збільшення магнетоіндуктивного відгуку матеріалу (12Х1МФ), що пов'язано зі зростанням дефектності структури металу (часу напрацювання, розпадом перліту) та виділенням карбідної фази по межах зерен. Амплітуда магнетоакустичного відгуку збільшується зі зменшенням вмісту перліту (рис. 5).

2. Показано, що під впливом температурних навантажень цементит майже повністю зникає; структурні зміни приводять і до зміни механічних характеристик. Встановлено діпазони значень інтенсивності магнетного відгуку досліджених зразків: без навантаження

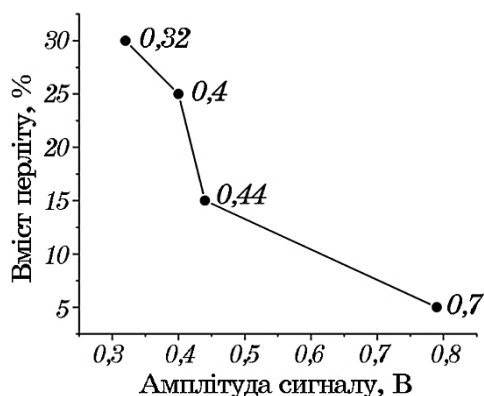


Рис. 5. Залежність амплітуди магнетоакустичного відгуку від вмісту перліту.

Fig. 5. Dependence of the amplitude of the magneto-acoustic response on the pearlite content.

(за експлуатаційних температур) вони складають 0,3–0,35 од.; під навантаженням — 0,4–0,45 од.; перед руйнуванням — 0,7–0,8 од. (перегрів).

3. Розроблено методику оцінки структурно-механічного стану матеріалу за результатами мірянй магнетоіндуктивного відгуку й одержано кореляційні залежності. Визначено оптимальну конфігурацію давачів для мірянй інтенсивности Баркгаузових шумів досліджуваних матеріалів.

4. Розроблено оригінальну методику для опосередкованого визначення змін мікроструктури та механічних напружень, що виникають у матеріалі під час експлуатації, по магнетоіндуктивному відгуку.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Халатов, *Вісник Національної академії наук України*, **6**: 53 (2016).
2. А. В. Грузевич, *Металлофизика и новейшие технологии*, **39**, № 7: 929 (2017).
3. А. В. Грузевич, Д. Л. Нікіфоров, Д. А. Дереча, Ю. Б. Скірта, *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*, **1**: 45 (2020).
4. *Неразрушающий контроль: Справочник в 8 т.* (Ред. В. В. Ключев) (Москва: Машиностроение: 2006), т. 6.

REFERENCES

1. A. A. Khalatov, *Visnyk Natsional'noyi Akademiyi Nauk Ukrayiny*, **6**: 53

- (2016).
2. A. V. Hruzevych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7: 929 (2017) (in Russian).
 3. A. V. Hruzevych, D. L. Nikiforov, D. A. Derecha, and Yu. B. Skyrta, *Tekhnicheskaya Diagnostika i Nerazrushayushchiy Kontrol'*, **1**: 45 (2020) (in Russian).
 4. *Nerazrushayushchiy Kontrol': Spravochnik v 8 t.* [Nondestructive Testing: Reference Book in 8 vols.] (Eds. V. V. Klyuyev) (Moskva: Mashinostroenie: 2006), vol. 6 (in Russian).

PACS numbers: 46.80.+j, 62.20.F-, 62.40.+i, 81.20.Hy, 81.20.Wk, 81.40.Lm, 83.50.Uv

Evolution of Copper Microstructure Subjected to Combined Twisting and Drawing Technology

A. V. Volokitin, T. D. Fedorova, and A. I. Denissova

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

This work studies evolution of copper microstructure during a combined deformation process. The essence of this process is in deformation of copper wire in a rotating equal-channel stepped matrix with subsequent drawing. Deformed wire is examined using transmission electron microscopy and EBSD analysis. After three cycles of deformation, an ultrafine-grained gradient microstructure with a high component of high-angle grain boundaries is obtained.

Key words: copper, wire, twisting, drawing, microstructure.

У роботі досліджено еволюцію мікроструктури міді в процесі нового суміщеного процесу деформування. Суть цього процесу полягає в деформуванні мідного дроту в обертовій рівноканальній ступінчастій матриці, що обертається, і подальшому волочінні. Дослідження деформованого дроту проводилося за допомогою просвітної електронної мікроскопії й аналізу EBSD. Після трьох циклів деформування одержано ультрадрібнозернисту ґрадєнтну мікроструктуру, що має високу складову висококутових меж зерен.

Ключові слова: мідь, дріт, скручування, волочіння, мікроструктура.

(Received 10 October, 2023; in final version, 15 November, 2023)

1. INTRODUCTION

In the production of current conductors and thermal engineering, cop-

Corresponding author: Andrey Valerievich Volokitin
E-mail: a.volokitin@ttu.edu.kz

Citation: A. V. Volokitin, T. D. Fedorova, and A. I. Denissova, Evolution of Copper Microstructure Subjected to Combined Twisting and Drawing Technology, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 2: 121–128 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0121](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0121)

per is used as a material with high electrical and thermal conductivity. Abroad, interest in problems of physical and mechanical properties of functional conductor materials forming has recently increased due to the need to stabilize properties of current conductors and increase their reliability, including in heavily loaded cable systems, windings of motors and generators, and low-current computer networks. Also, in recent years, technologies for the production of copper products, its grades, and research methods have been continuously improved. As a result, it turned out that old approaches for explaining phenomena that arise in production conditions ceased to fulfil their role.

As a result of large deformations, grain structure of the metal reached the level of nanosizes, and the workpieces themselves turned out to be highly textured, both due to a very high level of deformation and due to the absence of intermediate annealing, latter being dictated by the energy and resource saving. The structure and texture formation processes under large accumulated deformations are of particular interest. Therefore, in the last two decades, much attention has been paid by researchers to the production of ultrafine-grained (UFG) structures in metals and alloys by methods of intense (large) plastic deformation (SPD), due to the possibility of a sharp increase in their strength by up to 2–5 times [1–7]. At the moment, technologies that most effectively refine the structure include methods that, during multicycle processing, implement a simple shear scheme. However, despite the large number of methods developed and research conducted, all methods of severe plastic deformation developed to date have many different shortcomings, the most important of which is the limitation of workpiece in size [8–10]. Therefore, development of new processes for producing high-strength materials with improved strength properties is a relevant and important issue for the development of production. In this regard, the use of an improved drawing method, combining torsion methods that implement a simple shear scheme and classical process of drawing through a die, makes it possible to expand boundaries of traditional structural materials use.

The process developed in this work is based on the method of drawing in a rotating die; this technology is aimed at the reducing of drawing force at the contact between the tool and workpiece and allows obtaining a gradient structure. Following this technique, scientists [11] developed a shear drawing method, which consists of drawing of original workpiece through an asymmetrical conical channel formed by two dies with simultaneous rotation of one of the dies [11]. An important difference between our method and the method described in [11] and other known methods of intensive drawing is that the workpiece is twisted in an equal-channel stepped matrix due to its rotation around the axis of workpiece, which makes it possible to achieve twisting throughout the entire volume of the workpiece with subsequent calibration cross sec-

tion due to the passage of die channel. Drawing after severe plastic deformation in a rotating equal-channel stepped matrix was chosen because of the simplicity of the process and high tensile stresses arising directly in the deformation zone, which ensures the straightness of wire during processing. An equal-channel stepped matrix, which stands before drawing die, ensures the implementation of transverse and longitudinal shear deformations, this will eliminate the most important drawback of the drawing process, namely, low plasticity.

In this regard, the purpose of this work is to study the processes of structure formation in copper subjected to deformation using the combined technology of twisting in an equal-channel stepped matrix and drawing.

2. EXPERIMENTAL

Physical laboratory experiments were carried out in order to study the effectiveness of developed technology. The model material was wire made of commercially pure copper grade M1 (99.9 Cu) with a diameter of 6.5 mm.

The essence of technological process is the deformation of wire in a rotating equal-channel stepped matrix and subsequent drawing. The matrix rotates around the wire axis and thereby creates tension due to equal channel angular drawing and twisting in the matrix. Rotation of matrix is carried out in a specially designed mechanism, which is installed in the equipment line of drawing mill in a block with technological lubrication, which allows the supply of lubricant to the matrix and the die in the drawing block (Fig. 1). The lubricant consists of soap shavings and serves to reduce the forces that arise when pulling the rods through the working grooves of the die.

Special design of rotation module is a series of alternating gears installed in a vertical plane, connected by two frames. Rotating die design consists of two separate segments, which allows sharpened wire to be threaded first into the drawing die and the front end of the wire to be secured in the drawing drum jaws, then, laid the wire between the segments of equal-channel stepped matrix. Two matrix channels (input and output) are located parallel to each other, with the central channel at an angle of 145° to the input and output channels. The inlet and outlet channels are conical in shape to facilitate wire removal and lubricant injection into the die. The bandage of rotating installation has the same geometry, which makes it possible to bring two segments together without additional fasteners. The matrix is installed in the bandage using wedging type. Rotation of matrix is carried out by transmitting torque from the drive gear through the intermediate gear to the matrix band, in which it is installed.

Technology of twisting process in an equal-channel stepped matrix

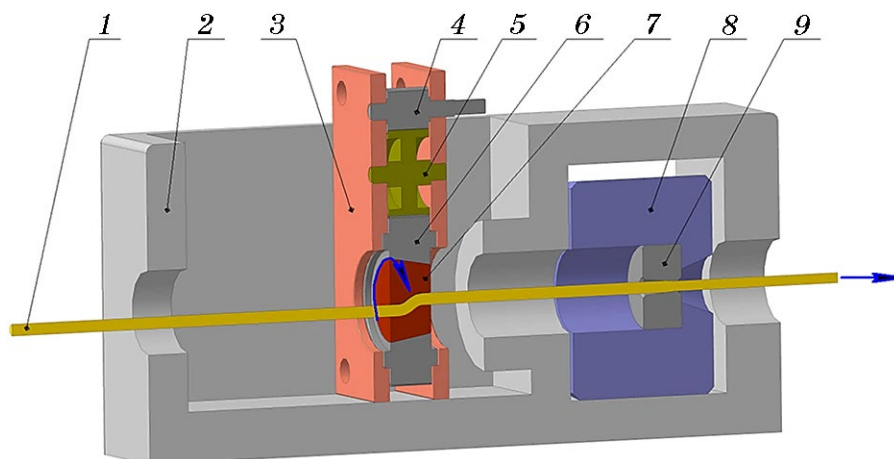


Fig. 1. Scheme of wire deformation combined process: wire (1), drawing block (2), bed (3), drive gear (4), intermediate gear (5), bandage (6), equal-channel stepped die (7), die stand (8), die hole (9).

followed by drawing does not differ significantly from classical drawing. At the first stage, wire is sharpened on a sharpening machine to the required diameter. Next, the wire is passed through a chamber with lubricant in which the rotation mechanism is installed. The wire passes through the hole in the die bandage and then through the hole in the die. The front end of wire is fixed in the drawing drum pliers. Next, two segments of an equal-channel stepped matrix are installed around the wire and inserted into the bandage using the wedge principle. At this stage, all preparatory operations are completed.

After which the mill is started up, reaching the planned drawing speed, and in parallel the mechanism that rotates the equal-channel stepped matrix is set in motion.

An important condition for the occurrence of this process is the coordination of drawing speeds in the die and in the equal-channel stepped matrix with the rotation speed. The forces created in the workpiece being processed should not exceed material tensile strength.

To implement the combined technology when deforming copper wire, an industrial drum drawing machine B-1/550M was used. Deformation was carried out at room temperature using the *Bc* route (the rotation of the wire after each deformation cycle was carried out at 90°) [12, 13]. The number of passes is 3. Reduction in wire diameter after each deformation cycle is 0.5 mm. So, after 3 passes of deformation, we obtained a wire with a diameter of 5.0 mm.

Metallographic analysis was carried out using a JEM2100 transmission electron microscope. Foil was made from planes perpendicular and parallel to the drawing direction.

Diffraction techniques for measuring crystal orientation in localized areas, such as EBSD, now play an important role in characterizing small-scale microstructural features. EBSD analysis was carried out on a Philips XL-30 REM instrument with a field cathode. To distinguish between low-angle grain boundaries and high-angle grain boundaries, statistical analysis was performed using a critical misorientation angle of 15° .

3. RESULTS AND DISCUSSION

Metallographic analysis of deformed copper wire was first carried out using an optical microscope to observe general appearance of structure refinement. Cross-sectional optical microscope examination shows a gradient structure. Surface layer is refined to 500 nm to a depth of ≈ 1 mm. Further, grain size increases towards the central part of the wire and amounts to 4 μm .

Figure 2 shows TEM photographs of microstructure. The first image was obtained at a distance of ≈ 0.2 mm from the surface of wire (surface layer) (Fig. 2, *a*). As can be seen, grain boundaries are fibrous and curved, which is usually characteristic of a large number of defects; average grain size is 500 nm. Following TEM image was obtained at a distance of ≈ 2 mm from the wire surface (middle layer) (Fig. 2, *b*). Bimodal structure, which consists of small grains with high-angle boundaries and large grains with a developed substructure, was formed. Average grain size is 2 μm . A fine structure is formed inside the grains in the form of clusters of dislocations and cells. And the last image was obtained from the central part of wire (Fig. 2, *c*). The structure presented a cellular dislocation structure of deformation origin with an average grain size of 4 μm . Observed as large grains with a small number of subboundaries, as well as grains containing large

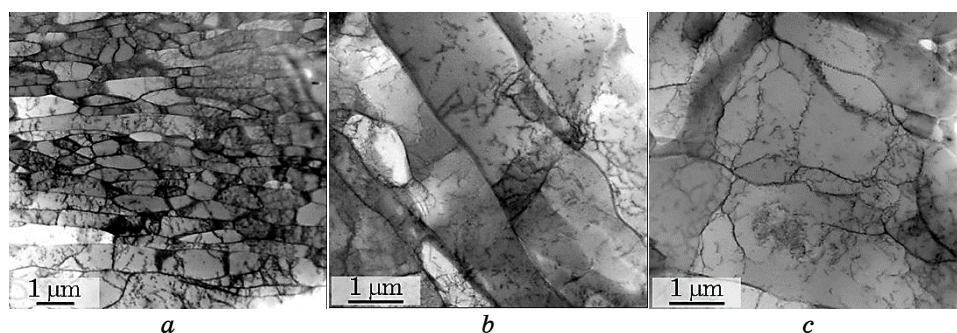


Fig. 2. Microstructure of a deformed copper wire in a cross-section: surface layer (*a*); middle layer (*b*); the central part (*c*).

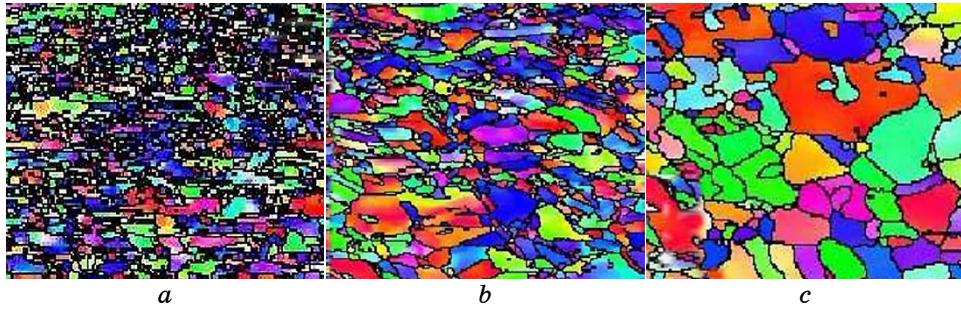


Fig. 3. Orientation maps of copper wire microstructure in cross-section: surface layer (a); middle layer (b); the central part (c).

number of subboundaries.

EBSD analysis was performed for quantitative analyse of high-angle and twin boundaries at different depths presence (Fig. 3). As a result of EBSD analysis, it was found that almost all grains are involved in twinning process; such active twinning leads to increasing of high-angle boundaries. Formation of new high-angle boundaries leads to a decrease in average grain size. As described in [14, 15], the voltage required for twin nucleation increases with decreasing grain size faster than the voltage required to activate slip. This can explain the fact that the largest number of twins occurs in the middle layer of wire.

The proportion of high-angle boundaries in the surface layer of deformed wire is 68%, in the middle layer— $\cong 42\%$, and in the centre— $\cong 25\%$ (Fig. 4).

The formation of a gradient microstructure after deformation by a combined technology in a rotating equal-channel stepped matrix and

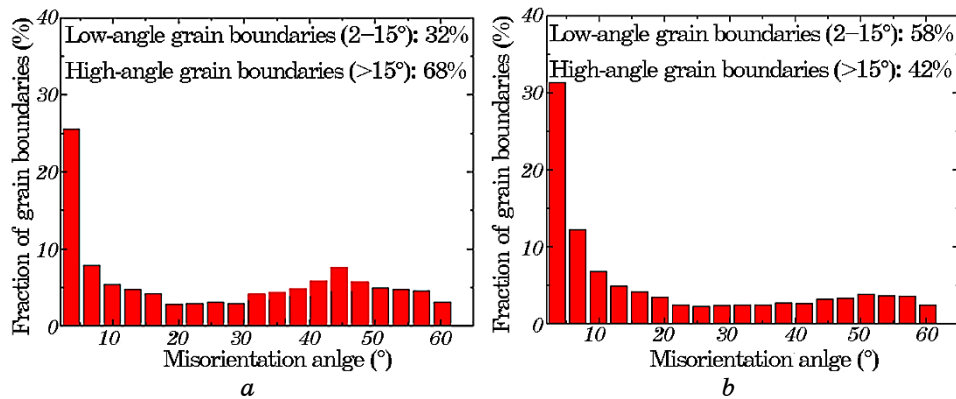
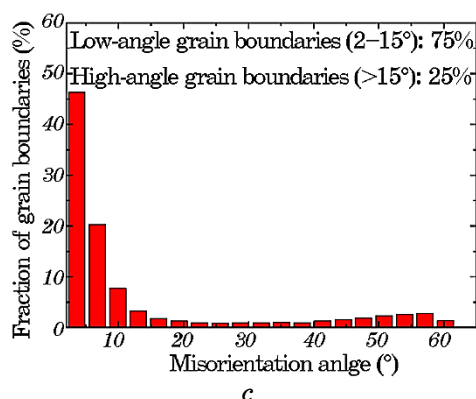


Fig. 4. Histograms of misorientation angles in copper: surface layer (a); middle layer (b); the central part (c).



Continuation of Fig. 4.

subsequent drawing is associated with the existing deformation mechanism. Due to the combination of two deformation processes, large grains are constantly refined on the surface with increasing deformation. Moreover, during drawing, formation of new boundaries does not occur; all fragmentation of the structure occurs in an equal-channel stepped matrix during shear deformations due to mechanical twinning. Therefore, the main formation of structure is realized during shear deformation in the matrix, which is inherited during drawing.

4. CONCLUSION

The work examines copper wire deformed using a new technology, distinctive feature of which is the combination of a shear pattern and a tension pattern in one deformation zone. The alignment was made possible by simultaneous deformation of wire in a rotating equal-channel stepped matrix and drawing. As a result of deformation, copper wire with a gradient structure was obtained. The surface layer is refined to 500 nm to a depth of $\cong 1$ mm. Further, the grain size increases towards the central part of wire and amounts to 4 μm . The proportion of high-angle boundaries in the surface layer of deformed wire is 68%, in the middle layer— $\cong 42\%$, and in the centre— $\cong 25\%$.

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19676903).

REFERENCES

1. I. E. Volokitina, A. V. Volokitin, M. A. Latypova, V. V. Chigirinsky, and

- A. S. Kolesnikov, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 1: 132 (2023).
2. B. Sapargaliyeva, A. Agabekova, G. Ulyeva, A. Yerzhanov, and P. Kozlov, *Case Studies in Construction Materials*, **18**: e02162 (2023).
3. S. M. Yuan, L. T. Yan, W. D. Liu, and Q. Liu, *J. Mater. Process. Technol.*, **211**: 356 (2011).
4. A. Bychkov and A. Kolesnikov, *Metallogr., Microstruct., Anal.*, **12**: 564 (2023).
5. M. O. Kurin, O. O. Horbachov, A. V. Onopchenko, and T. V. Loza, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6: 785 (2022).
6. I. E. Volokitina and A. V. Volokitin, *Metallurgist*, **67**: 232 (2023).
7. X. L. Wu, P. Jiang, and L. Chen, *Mater. Res. Lett.*, **2**, Iss. 4: 185 (2014).
8. I. E. Volokitina, A. V. Volokitin, and E. A. Panin, *Prog. Phys. Met.*, **23**, Iss. 4: 684 (2022).
9. M. Kawasaki, B. Ahn, H. J. Lee, A. P. Zhilyaev, and T. G. Langdon, *J. Mater. Res.*, **31**: 88 (2015).
10. A. Naizabekov and E. Panin, *J. Mater. Eng. Perform.*, **28**: 1762 (2019).
11. G. I. Raab, D. V. Gunderov, L. N. Shafigullin, Yu. M. Podrezov, M. I. Danylenko, N. K. Tsenev, R. N. Bakhtizin, G. N. Aleshin, and A. G. Raab, *Mater. Phys. Mech.*, **24**: 242 (2015).
12. I. Volokitina, A. Volokitin, A. Denissova, T. Fedorova, D. Lawrinuk, A. Kolesnikov, A. Yerzhanov, Y. Kuatbay, and Yu. Liseitsev, *Case Studies in Construction Materials*, **19**: e02346 (2023).
13. N. Stanford, U. Carlson, and M. R. Barnett, *Metall. Mater. Trans A*, **39**: 934 (2008).
14. M. A. Meyers, O. Vöhringer, and V. A. Lubarda, *Acta. Mater.*, **49**: 4025 (2001).
15. I. E. Volokitina, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 3: 593 (2023).

PACS numbers: 06.60.Vz, 46.50.+a, 62.20.mt, 68.35.bd, 81.05.Bx, 81.20.Vj, 81.40.Np

Формування критеріїв оцінки придатності застосування присадних матеріалів з нікелевих стопів у адитивних технологіях 3D-натоплення

О. В. Яровицин, М. О. Черв'яков, І. Р. Волосатов, Г. Д. Хрущов,
В. А. Пестов, О. О. Наконечний, Л. В. Черв'якова, С. О. Воронін,
С. Л. Чигилейчик*, С. Є. Кондратюк**, Н. П. Желєзняк**,
С. А. Каменєва***, В. Т. Зубкова***

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

**АТ «МОТОР СІЧ»,
просп. Моторобудівників, 15,
69068 Запоріжжя, Україна*

***Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна*

****ДП «УкрНДІспецсталь»,
вул. Патріотична, 74-а,
69005 Запоріжжя, Україна*

Corresponding author: Oleksandr Valentynovych Yarovytsyn
E-mail: yarovytsyn@ukr.net

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

**Motor Sich JSC.,
15 Motorostroiteley Ave., UA-69068 Zaporizhzhya, Ukraine*

***Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine.,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

****SE 'UkrNIIspetsstal',
74-a Patriotychna Str., UA-69005 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: O. V. Yarovytsyn, M. O. Cherv'yakov, I. R. Volosatov, H. D. Khrushchov, V. A. Pyestov, O. O. Nakonechnyy, L. V. Cherv'yakova, S. O. Voronin, S. L. Chyhy-leychyk, S. Ye. Kondratyuk, N. P. Zhelyeznyak, S. A. Kamenyeva, and V. T. Zubkova, Formation of Criteria for Evaluating the Suitability of the Use of Filler Materials Made of Nickel Alloys in Additive Technologies of 3D Surfacing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 2: 129–149 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0129](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0129)

Під час вибору присадних матеріалів для адитивних технологій 3D-натоплення важливу роль набуває уточнення деформаційної здатності багат шарового натопленого металу у структурному стані «as built», яку, в свою чергу, пропонується співвідносити з експериментальними даними забезпечення/незабезпечення технологічної міцності відповідних виробів. Запропоновано методику тестування присадного матеріалу нікелевого стопу для планованого застосування у технологіях 3D-натоплення, що ґрунтується на проведенні для одержаного багат шарового натопленого металу оціночних механічних випробувань на повздовжній статичний розтяг (20, 1000, 1100°C), статичне та ударне загинання (20°C). Зазначену методику верифіковано шляхом тестування 14 видів присадного матеріалу у формі дроту та порошку. Відповідний натоплений метал нікелевих стопів Hastelloy C22, Inconel 625, ЭП648, ЧС40, Inconel 718, Inconel 939, Rene 80, Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 був одержаний багат шаровим дуговим натопленням заготовок «вертикальна стінка». Виявлено два чинники технологічного впливу на деформаційну здатність натопленого металу нікелевих стопів у структурному стані «as built»: хімічний склад стопу за вмістом основних легувальних елементів Al, Ti, Nb, Ta, W, здатних за певної їхньої кількості утворювати γ' -фазу для дисперсного зміцнення; середньоваговий вміст домішок Оксигену та Нітрогену. За одержаними експериментальними даними критичної руйнівної деформації ε , максимального кута загинання до утворення тріщини β та показника ударної в'язкості KCU запропоновано натоплений метал нікелевих стопів поділяти на три групи, що на сучасному етапі розвитку технологій променевого та дугового 3D-натоплення співвідносяться з можливістю забезпечення його технологічної міцності.

Ключові слова: адитивні технології 3D-натоплення, технологічна міцність, жаротривккі та жароміцні нікелеві стопи, структурний стан «as built», механічні випробування, деформаційна здатність натопленого металу, середньоваговий вміст домішок Оксигену та Нітрогену.

During selection of filler materials for 3D deposition additive technologies, it is important to clarify the deformation capacity of multilayer-deposited metal in its 'as-built' structural state, which in its turn is suggested to be correlated with experimental data on ensuring or not ensuring the technological strength of corresponding products. A testing method of nickel alloys planned for applied application in 3D deposition technologies is proposed and based on conducting evaluation mechanical tests for multilayer-deposited metal, including longitudinal tensile tests (20, 1000, 1100°C), static and impact bending tests (20°C). This method is approved by testing on 14 types of wire- and powder-based filler material. Corresponding deposited metal of Hastelloy C22, Inconel 625, ЭП648, ЧС40, Inconel 718, Inconel 939, Rene 80, Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 nickel alloys is obtained by multilayer arc-welding deposition of 'vertical wall'-type workpieces. Two technological factors affecting deformational capacity of nickel-alloy-deposited metal in 'as-built' structural state have been exposed: the chemical composition by criteria of Al, Ti, Nb, Ta, W main alloying-elements' content, which, given their certain amount, are capable of forming γ' -phase precipitate hardening; average weight content of oxygen and nitrogen. Based on the obtained

experimental data on critical deformation ε , maximum bend angle before cracking β and impact strength KCU values, it is proposed to divide the nickel-alloy-deposited metal into three groups, which correlate with the possibility to provide technological strength at the current level of beam and arc 3D deposition technological development.

Key words: additive 3D technologies, technological strength, heat-resistant and high-temperature strength nickel alloys, 'as-built' structural state, mechanical tests, deformational capacity of deposited metal, average weight content of oxygen and nitrogen.

(Отримано 30 вересня 2023 р.; остаточн. варіант — 15 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Попри значні успіхи в розвитку адитивних технологій на базі лазерного [1–3] та дугового [4–6] процесів актуальною залишається проблема розробки критеріїв оцінки придатності стопів на нікелевій основі для їхнього застосування у таких технологіях, зокрема, розпорошених порошкових матеріалів з точки зору їхньої якості. Для фахівця-зварника основною технологічною проблемою застосування таких матеріалів є небезпека появи в багатопаровому нагрітому металі тріщин, які за міжнародним стандартом [7] класифікуються як гарячі. Згідно з сучасними уявленнями [7], вони поділяються на кристалізаційні (solidification cracks), ліквідаційні (liquation cracks) та тріщини провалу пластичності (ductility dip cracks). За певних умов цупкості зварного з'єднання вони можуть утворюватися під дією термодформаційного циклу зварювання [8, 9] за рахунок дії тимчасових і залишкових деформацій розтягу на стадії охолодження зварного з'єднання або нагрітого металу. Незважаючи на значну кількість вітчизняних та іноземних публікацій, присвячених апробації нікелевих стопів в адитивних технологіях, наприклад [10–14] та [6, 15, 16] відповідно, адекватних критеріїв придатності нікелевого стопу до застосування в адитивних технологіях досі не сформовано.

Нещодавні дослідження фахівців ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України показали, що при прогнозуванні технологічної міцності зварних з'єднань «основний–нагрітий метал» важливо враховувати особливості деформаційної здатності нагрітого металу нікелевих жароміцних і жаростійких стопів, зокрема, в стані безпосередньо після нагрівання [17–19].

Дана робота представляє собою спробу системної аналізи деформаційної здатності нагрітого металу різних жаротривких і жароміцних нікелевих стопів з різним вмістом домішок Оксигену та Нітрогену, оціненої як за комплексом типових механічних випробувань на статичний розтяг, статичне та ударне загинання за кім-

натної температури, відомим з часів введення нормативно-технічного документу з оцінки механічних властивостей зварних з'єднань [20], так і доповненої новими експериментальними даними випробувань на статичний розтяг за температур у 1000 та 1100°C, що для умов зварювання/топлення високожароміцних ніклевих стопів відповідають інтервалу провалу пластичності — ductility dip range (DDR) [21, 22].

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даній роботі аналізувалися присадні матеріали (порошок фракцією (53–63)–(150–163) мкм, дріт $\varnothing$ 1,6 мм) та відповідний нагрітий метал ніклевих жаротривких і жароміцних стопів, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Попередньо в присадних матеріалах, що надалі використовувалися для нагрівання, за стандартизованою методикою відновного топлення в потоці газу-носія визначався вміст домішок Оксигену та

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад жаротривких і жароміцних ніклевих стопів, з яких виготовлялися розпоршені присадні порошки.

TABLE 1. Chemical composition of heat resistant and high-temperature strength nickel alloys, used for filler powder atomization.

№	Стоп	% ваг.										
		C	Cr	Ti	Al	Ni	Mo	W	Co	Re	Ta	Nb
1	Inconel 625	≤ 0,10	20,0–23,0	≤ 0,4	≤ 0,4	≥ 58,0	8,0–10,0	–	≤ 1,0	–	3,15–4,15	
2	Hastelloy C22	< 0,15	20,0–22,5	–	–	Осн.	12,5–14,5	2,5–3,5	≤ 2,5	–	–	–
3	ЧС40	≤ 0,05	19,0–21,0	–	2,4–2,7	Осн.	8,0–10,0	4,5–5,5	–	–	–	–
4	ЭП 648	≤ 0,10	32,0–35,0	0,5–1,1	0,5–1,1	Осн.	2,3–3,3	4,3–5,3	–	–	–	0,5–1,1
5	Inconel 718	≤ 0,008	17,0–21,0	0,65–1,15	0,2–0,8	Осн.	2,8–3,3	–	≤ 1,0	–	–	4,75–5,50
6	Inconel 939	< 0,15	20,0–23,0	3,2–4,3	1,0–3,0	Осн.	–	1,5–2,5	16,0–20,0	–	1,0–1,8	0,5–1,5
7	Renè 80	0,15–0,19	13,7–14,3	4,8–5,2	2,8–3,2	Осн.	3,7–4,3	3,7–4,3	9,0–10,0	–	≤ 0,10	≤ 0,10
8	Inconel 738LC	0,09–0,13	15,0–17,0	3,2–3,7	3,2–3,7	Осн.	1,5–2,0	2,2–3,0	8,0–9,5	–	1,5–2,0	0,6–1,2
9	ЖС6К	0,13–0,20	9,5–12,0	2,5–3,2	5,0–6,0	Осн.	3,5–4,8	4,5–5,5	4,0–5,5	< 0,4	< 2,0	1,4–1,8
10	ЖС6У	0,13–0,20	8,0–9,5	2,0–2,9	5,1–6,0	Осн.	1,2–1,4	9,5–11,0	9,5–10,5	< 0,4	< 1,0	0,8–1,2
11	ЖС32	0,12–0,18	4,3–5,6	–	5,6–6,3	Осн.	0,8–1,4	7,8–9,5	8,0–10,0	3,5–4,5	3,5–4,5	1,4–1,8

Продовження таблиці 1.

Continuation of Table 1.

№	Стоп	Не більше, % ваг.					
		V	Fe	Si	Mn	S	P
1	Inconel 625	–	≤ 5,0	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,015	≤ 0,015
2	Hastelloy C22	≤ 0,35	2,0–6,0	≤ 0,08	≤ 0,05	≤ 0,02	≤ 0,02
3	ЧС40	–	≤ 5,0	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 0,010	≤ 0,010
4	ЭП 648	–	≤ 4,0	–	≤ 0,5	–	–
5	Inconel 718	–	18,5	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,015	≤ 0,015
6	Inconel 939	–	≤ 0,35	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,01	≤ 0,010
7	Renè 80	–	≤ 0,35	≤ 0,50	≤ 0,5	≤ 0,015	≤ 0,015
8	Inconel 738LC	–	≤ 0,50	≤ 0,30	≤ 0,20	≤ 0,015	≤ 0,015
9	ЖС6К	–	≤ 0,5	≤ 0,25	≤ 0,20	≤ 0,010	≤ 0,010
10	ЖС6У	–	≤ 0,5	≤ 0,25	≤ 0,20	≤ 0,010	≤ 0,010
11	ЖС32	≤ 0,15	≤ 0,5	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,005	≤ 0,010

Нітрогену [23, 24]. Для досліджень деформаційної здатності кожного із досліджуваних видів нагрітого металу багат шаровим мікроплазмовим порошковим нагріванням (МПН) [6, 17–19] або аргонодуговим нагріванням (АДН або TIG-процес) вирошувалася зварна заготовка «вертикальна стінка» (рис. 1) довжиною у 65–85 мм. У якості основного металу використовувалася прямокутна пластина з аустенітної неіржавійної криці товщиною у 2,8–3,2 мм. Для МПН використовувалася установка МСТ-50, у склад якої входив порошковий дозатор, а для АДН — зварювальне джерело живлення КЕМРРІ MASTERTIG MLS 3000 разом з приводом переміщення і подачі зварювального дроту АД-228.

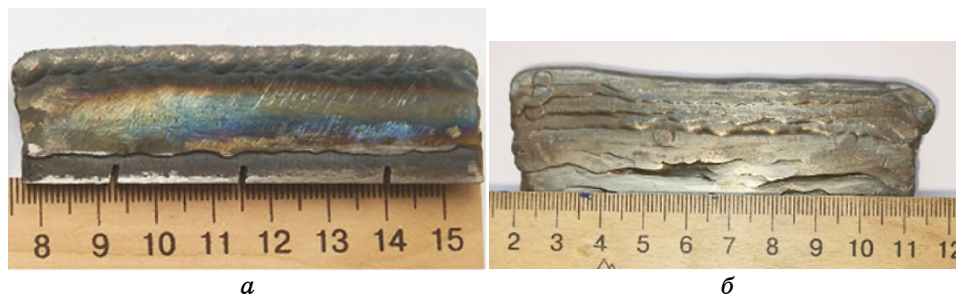


Рис. 1. Зовнішній вигляд зварних заготовок «вертикальна стінка» в процесі багат шарового нагрівання: мікроплазмового порошкового (а), аргонодугового (б).

Fig. 1. ‘Vertical wall’ type multilayer deposited weld workpiece: microplasma powder deposition (a), TIG deposition (b).

Параметри режиму для підготовки зварних заготовок складали: для МПН — середньоквадратичне (діюче) значення імпульсного зварювального струму $I = 20\text{--}35\text{ А}$, напруга на дузі $U = 22\text{--}23\text{ В}$, подача присадного порошку $G_p = 2,5\text{--}4\text{ г/хв.}$, швидкість нагрівання $v = 0,8\text{--}1,5\text{ м/год}$; для АДН — середньоквадратичне (діюче) значення імпульсного зварювального струму $I = 80\text{--}115\text{ А}$, напруга на дузі $U \cong 12\text{ В}$, швидкість подачі присадного дроту $G_p = 120\text{ м/год}$, швидкість нагрівання $v = 5\text{--}10\text{ м/год}$. У якості присадного матеріалу застосовувалися: порошок фракцією $(53\text{--}63)\text{--}(150\text{--}163)\text{ мкм}$; зварювальний дріт $\varnothing 1,6\text{ мм}$. Як захисне середовище, використовуються наступні технологічні гази згідно з класифікацією за [25]: плазмоутворювальний у кількості $0,5\text{--}1,5\text{ л/хв.}$ — ІІ-100Ar, транспортувальний у кількості $3\text{--}6\text{ л/хв.}$ — ІІ-100Ar, захисний у кількості $5\text{--}10\text{ л/хв.}$ — суміш R1-ArH-10. Для аргонодугового нагрівання, як захисний газ, використовувався ІІ-100Ar у кількості $10\text{--}12\text{ л/хв.}$

Багатошарове нагрівання зварної заготовки «вертикальна стінка» виконувалося до висоти у $30\text{--}35\text{ мм}$ з типовою висотою нагрів-

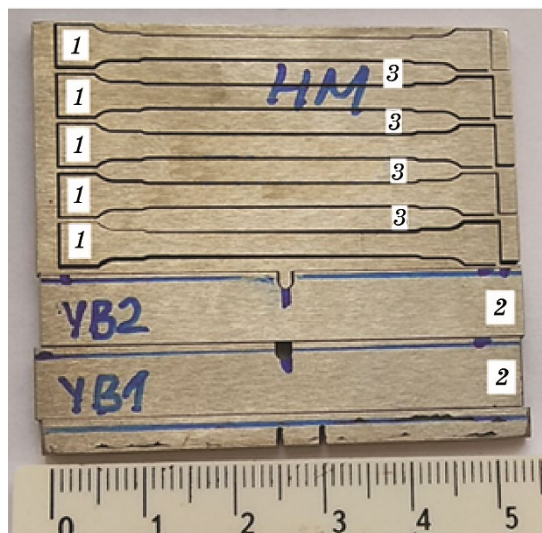


Рис. 2. Приклад схеми розкрою механічно обробленої заготовки нагрітого металу «вертикальна стінка» за виготовлення зразків для механічних випробувань електроерозійною різкою. Позначення видів зразків: 1 — зразок для випробувань на повздовжній статичний розтяг, 2 — зразок для випробувань на ударне загинання, 3 — зразок для випробувань на статичне загинання.

Fig. 2. Cutting scheme for mechanically processed 'vertical wall'-type deposited metal workpiece to produce mechanical-test samples with electric-discharge cutting. Sample types' designation: 1—longitudinal static tensile-test sample, 2—impact bending-test sample, 3—static bend-test sample.

леного шару за МПН у 2,5–3,5 мм, а за АДН — у 1,5–2,0 мм. Ширина натопленого валика складала 4,5–6,0 мм та 8–9 мм. Зазначену відмінність параметрів режимів АДН і МПН та ширини натопленого валика було зумовлено різницею у напрузі та теплових характеристиках відповідних зварювальних дуг [26] та особливостями формування натопленого валика на вузькій основі [27].

Після натоплення кожного валика він охолоджувався на повітрі до кімнатної температури та виконувалося проміжне механічне оброблення верхньої та бокових частин попередньо натопленого валика абразивним, а потім твердостопним (чистовий прохід) інструментом, зокрема для видалення приповерхневого окисненого шару. Після закінчення натоплення бокові поверхні цієї заготовки підлягали механічному обробленню шліфуванням до товщини у 2,5–3,0 мм. У разі відсутності дефектів за результатами проведеного капілярного контролю з неї електроерозійною різкою вирізалися зразки для механічних випробувань на повздовжній статичний розтяг, статичне й ударне загинання (рис. 2). Креслення мініатюрного плоского пропорційного зразка для випробувань на повздовжній статичний розтяг наведено на рис. 3; обґрунтування його форми та розмірів з точки зору відповідності вимогам чинної нормативно-технічної документації описано в попередній роботі [28]. Для випробувань на ударне загинання використовувався зразок *KCU* (тип XI) за [20]. Поверхня електроерозійних розрізів на зразках додатково підлягала механічному обробленню — чистовому шліфуванню та поліруванню. До механічних випробувань допускалися зразки, що за результатами капілярного контролю не мали на своїх поверхнях дефектів.

Виготовлені зразки натопленого металу випробовували у структу-

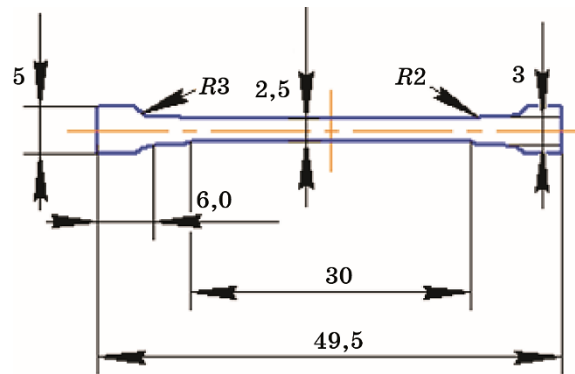


Рис. 3. Креслення плоского пропорційного мініатюрного зразка для сервогідравлічної машини MTS-810.

Fig. 3. Flat proportional miniature sample blueprint for MTS-810 servo-hydraulic machine.

рному стані безпосередньо після натоплення (без термічного оброблення; за стандартизованою англомовною термінологією — *as built* [29]).

Для випробувань на статичний розтяг використовували сервогідравлічну випробувальну машину MTS-810, для визначення ударної в'язкості *KCU* — копер K15, для випробувань на статичне загинання — устаткування на основі гвинтової передачі.

Додатково оцінювався середньоваговий вміст домішок Оксигену та Нітрогену в натопленому металі жаротривких і жароміцних ніклевих стопів за стандартизованою методикою відновного топлення в потоці газу-носія [23, 24]. Зразки для газової аналізи вирізали із непошкоджених частин відповідних зразків після їхніх випробувань на статичне або ударне загинання. Кожна поверхня зразка для газової аналізи підлягала попередньому обробленню абразивним інструментом типу Э14А та фінішному обробленню шліфувальним інструментом з синтетичних діамантів; надалі зразки промивалися від решток абразивного пилу ультразвуковою мийкою в розчині етилового спирту протягом 5–10 хв.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати оцінки комплексу механічних характеристик натопленого металу жаротривких і жароміцних ніклевих стопів у стані «*as built*» представлено в табл. 2.

Аналіза результатів свідчить, що за комплексом механічних характеристик, зокрема за показником критичної руйнівної деформації за 1000°C (рис. 4), досліджений натоплений метал можна поділити на 3 групи, дві з яких в основному збігаються з традиційним поділом відповідних ніклевих стопів за хемічним складом, що характеризується кількісним вмістом основних леґувальних елементів: Al, Ti, Nb, Ta, W, здатних за певної їхньої кількості утворювати γ' -фазу, тобто реалізовувати механізм дисперсного зміцнення, та за їхнім призначенням за показником жароміцності [30–32]. До першої групи належить натоплений метал жаротривких (Hastelloy C22, Inconel 625, ЭП648) та деформованого (Inconel 718) ніклевих стопів; до другої — жароміцні ніклеві стопи (Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32).

До третьої групи можна віднести натоплений метал, який за окремими механічними характеристиками відрізняється від типових їхніх значень у першій (ЧС40) або другій (Inconel 939, Renè 80) групі.

Встановлено, що особливістю формування натопленого металу стопів на основі ніклю, незалежно від обраного способу дугового натоплення, є, як правило, до 2–3 разів пониження в ньому вмісту Оксигену порівняно з вихідним присадним матеріалом у формі дроту або присадного порошку. Водночас значних змін вмісту Нітроге-

ну не зафіксовано.

Зазначений ефект можна пояснити як відомим рафінувальним ефектом плазово-дугового перетоплення металів і стопів [33, 34], так і руйнуванням в процесі топлення присадного порошку у зва-

ТАБЛИЦЯ 2. Результати механічних випробувань нагрітого металу нікелевих жаротривких і жароміцних стопів за 20°C у стані «as built» на поздовжній статичний розтяг, статичне й ударне загинання в залежності від $C_{CB[O]}$ і $C_{CB[N]}$ у присадному матеріалі та відповідному нагрітому металі.

TABLE 2. Mechanical test results for heat-resistant and high-temperature strength nickel-based superalloys-deposited metal at 20°C in structural state 'as built', including longitudinal static tensile test, static and impact bending, depending on the $C_{CB[O]}$ and $C_{CB[N]}$ impurities' average weight content in filler and respective deposited metal.

№	Присадний матеріал/ спосіб нагрітлення	Виробник, орієнтовний рік виготовлення	Порошок або дріт		Нагрітий метал		Нагрітий метал за 20°C				
			$C_{CB[O]}$, % ваг.	$C_{CB[N]}$, % ваг.	$C_{CB[O]}$, % ваг.	$C_{CB[N]}$, % ваг.	β , °	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ε , %	KCU , Дж/см ²
1	Hastelloy C22/МПН	Hermius LTD, China, 2019	0,1586	0,0538	0,0515	0,0585	90	369	521	6,8	24,5
2	Hastelloy C22/МПН	Carpenter, USA, 2003	0,0427	0,0625	0,0140	0,0633	180	396	625	10,7	59,9
3	Inconel 625/МПН	Castolin Eutectic, 2008	0,0298	0,0692	0,0194	0,0660	180	321	673	57,6	171,1
4	Inconel 625/АДН	Bibus Metals, 2010	0,0071	0,0097	0,0001	0,0009	180	401	709	60,8	134,7
5	Inconel 625/МПН	УкрНДІспецсталь, 2016	0,0210	0,0028	0,0126	0,022	180	365,2	687,4	57	164,7
6	Inconel 718/АДН	Bibus Metals, 2010	0,0120	0,0070	0,010	0,0058	180	436	722	35,9	87,9
7	ЧС40/МПН	УкрНДІспецсталь, 2005	0,0251	0,0242	0,0217	0,0212	180	508	930	49,2	108,3
8	ЭП648/МПН	АТ «Мотор Січ», 2019	0,0475	0,2120	0,0249	0,2008	180	380	657	26	59,5
9	Inconel 939/МПН	Amperit, 2003	0,0149	0,0114	0,0166	0,0085	29	915	1063	3,6	27,6
10	Renè 80/МПН	УкрНДІспецсталь, 2002	0,0062	0,0011	0,0053	0,0055	35	950	1061	3,1	27,2
11	Inconel 738LC/МПН	УкрНДІспецсталь, 1999	0,007	0,0022	0,0042	0,0037	35	950	1096	4,8	34,2
12	ЖС6К/МПН	УкрНДІспецсталь, 2016	0,0069	0,0007	0,0049	0,0040	16,5	1004	1004	0,5	21,4
13	ЖС6У/МПН	УкрНДІспецсталь, 2008	0,0106	0,0007	0,0107	0,0048	27,5	938,5	1002,1	2,25	15,7
14	ЖС32/МПН	УкрНДІспецсталь, 2008	0,0087	0,0017	0,0046	0,0039	13,5	981	1006	0,8	11,2

Продовження таблиці 2.

Continuation of Table 2.

№	Присадний матеріал/спосіб натоплення	Виробник, орієнтовний рік виготовлення	Натоплений метал за 1000°C			Натоплений метал за 1100°C		
			$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ε , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ε , %
1	Hastelloy C22/МПН	Hermius LTD, China, 2019	109	115	4,4	57	66	6,2
2	Hastelloy C22/МПН	Carpenter, USA, 2003	128	129	12,4	69	70	5,6
3	Inconel 625/МПН	Castolin Eutectic, 2008	132	133	11	88,2	88,8	3,8
4	Inconel 625/АДН	Bibus Metals, 2010	98	111	48	60	64	40,8
5	Inconel 625/МПН	УкрНДІспецсталь, 2016	104,3	121	43,2	61,5	83,7	37,8
6	Inconel 718/АДН	Bibus Metals, 2010	95	102	40	56	58	46,6
7	ЧС 40/МПН	УкрНДІспецсталь, 2005	99	102	40	62	64	19,1
8	ЭП 648/ МПН	АТ «Мотор Січ», 2019	87	95	9	49	56	10
9	Inconel 939/МПН	AMPERIT, 2003	277,5	282,5	1,95	52	62	21,0
10	Renè 80/ МПН	УкрНДІспецсталь, 2002	420,5	426,3	1,9	214,8	218,2	1,4
11	Inconel 738LC/МПН	УкрНДІспецсталь, 1999	369	374	0,65	181	183,5	0,7
12	ЖС6К/ МПН	УкрНДІспецсталь, 2016	–	386,5	0,65	–	256	0,1
13	ЖС6У/ МПН	УкрНДІспецсталь, 2008	–	362,5	0,15	241,2	243,6	0,41
14	ЖС32-ІЕЗ/ МПН	УкрНДІспецсталь, 2008	–	345	0,1	–	240	0,1

ривальній ванні присутнього на поверхні його частинок шару зі збільшеною концентрацією домішок Оксигену [35] та виведенням його хемічних сполук у оксидну плівку на поверхні натопленого валика [36].

Показано, що протестований комплексом механічних випробувань натоплений метал ніклевих жаротривких і деформованих ніклевих стопів і віднесений до першої групи за кімнатної температури у стані безпосередньо після натоплення характеризується значеннями границі плинності $\sigma_{0,2} = 321\text{--}436$ МПа, границі міцності $\sigma_B = 521\text{--}722$ МПа, руйнівної деформації $\varepsilon = 6,8\text{--}60,8\%$, а також значеннями критичного кута загинання $\beta = 90\text{--}180^\circ$ та показника ударної в'язкості $KCU = 24,6\text{--}171,1$ Дж/см². За 1000°C такий метал характеризується значеннями границі плинності $\sigma_{0,2} = 87\text{--}132$ МПа, границі міцності $\sigma_B = 95\text{--}133$ МПа, руйнівної деформації $\varepsilon = 4,4\text{--}48\%$, за 1100°C — значеннями границі плинності $\sigma_{0,2} = 49\text{--}88,2$ МПа, границі міцності $\sigma_B = 56\text{--}88,8$ МПа, руйнівної деформації $\varepsilon = 3,8\text{--}46,6\%$.

Аналіза дослідженої вибірки натопленого металу першої групи показує, що впливовими чинниками пониження деформаційної здатності за 20° за показниками критичної деформації під час поздовжнього статичного розтягу ε , максимального кута статичного загинання й ударної в'язкості є високий вміст в ньому (див. табл. 2): Оксигену

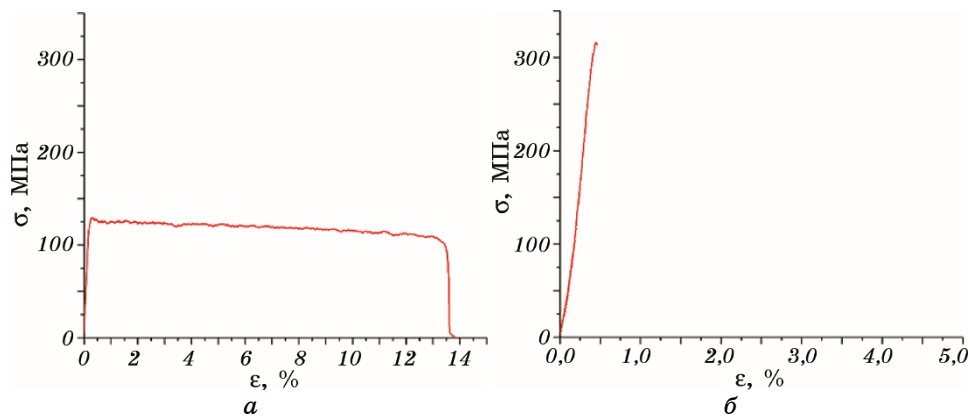


Рис. 4. Приклади типового вигляду діаграм випробувань нагрітого металу у стані «as built» на поздовжній статичний розтяг при температурі 1000°C: ступу Hastelloy C22 (перша група, табл. 2 поз. 2) (а), ступу ЖС6К (друга група, табл. 2, поз. 12) (б).

Fig. 4. Examples of typical testing diagrams for deposited metal in ‘as built’ structural state during longitudinal static tensile test at 1000°C: Hastelloy C22 (group 1, Table 2, pos. 2) (a), ЖС6К (group 2, Table 2, pos. 12) (b).

$C_{CB[O]} \cong 0,052\%$ ваг., і це — нагрітий метал ступу Hastelloy C22 з $\varepsilon = 6,8\%$, $\beta = 90^\circ$, $KCU = 24,5$ Дж/см²; Нітрогену $C_{CB[N]} \cong 0,21\%$ ваг., і це — нагрітий метал ступу ЭП648 з $\varepsilon = 26\%$, $\beta = 180^\circ$, $KCU = 59,5$ Дж/см².

В умовах поєднання в нагрітому металі Inconel 625, Inconel 718, ЧС40 обмежень середньовагового вмісту Оксигену та Нітрогену $C_{CB[O]}, C_{CB[N]} \leq 0,022\%$ ваг. величина критичної руйнівної деформації за високих температур зберігається підвищеною та становить: за 1000°C — $\varepsilon = 40-48\%$, за 1100°C — $\varepsilon = 19-46,6\%$. Із зростанням в нагрітому металі Inconel 625 та Hastelloy C22 вмісту Нітрогену до $C_{CB[N]} = 0,063-0,067\%$ ваг. зі збереженням обмеженого вмісту Оксигену $C_{CB[O]} = 0,014-0,019\%$ ваг. зафіксовано істотне пониження величини критичної руйнівної деформації: за 1000°C — $\varepsilon = 11-12,4\%$, за 1100°C — $\varepsilon = 3,8-5,6\%$. Найбільші пониження величини руйнівної деформації ε під час випробувань на поздовжній розтяг 1000–1100°C спостерігаються (див. табл. 2): для нагрітого металу ЭП648 (МПН) із підвищеним середньоваговим вмістом Нітрогену $C_{CB[N]} = 0,201\%$ ваг. зі збереженням обмеженого вмісту Оксигену $C_{CB[O]} = 0,025\%$ ваг. — $\varepsilon = 9-10\%$; для нагрітого металу Hastelloy C22 (МПН) зі зростанням середньовагового вмісту Оксигену до рівня $C_{CB[O]} = 0,052\%$ ваг. навіть за деякого пониження вмісту Нітрогену $C_{CB[N]} = 0,059\%$ ваг. — $\varepsilon = 4,4-6,2\%$; для нагрітого металу Inconel 625 зі зростанням середньовагового вмісту Оксигену до рів-

ня $C_{\text{CB[O]}} = 0,0194\%$ ваг. за вмісту Нітрогену $C_{\text{CB[N]}} = 0,066\%$ ваг. — $\varepsilon = 3,8\text{--}11\%$.

Таким чином показано, що для відповідного натопленого металу жаротривких стопів на ніклевій основі обмеження $C_{\text{NM[O]}}$, $C_{\text{CB[N]}} \leq 0,020\text{--}0,025\%$ ваг. можуть значним чином поліпшувати показники його високотемпературної пластичності за $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$.

Встановлено, що натоплений метал ніклевих жароміцних стопів Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32, віднесений до другої групи, за кімнатної температури у структурному стані безпосередньо після натоплення характеризується вищими значеннями міцності та значно меншою деформаційною здатністю порівняно з натопленим металом ніклевих жаротривких і деформованих ніклевих жароміцних стопів. Його значення границі плинності складають $\sigma_{0,2} = 938\text{--}1004$ МПа, границі міцності — $\sigma_B = 1022\text{--}1096$ МПа, критичної руйнівної деформації — як правило, $\varepsilon \leq 2,5\%$, а значення критичного кута загинання складають $\beta = 13,5\text{--}33,5^\circ$, показника ударної в'язкості — $KCU = 11,5\text{--}34,2$ Дж/см². Зазначені характеристики показників короточасної міцності за кімнатної температури, окрім величини критичної руйнівної деформації ε , відповідають опублікованим даним на литі ніклеві жароміцні стопи ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 [31, 37], а за показником ударної в'язкості — даним по ніклевому жароміцному стопу ЖС6К [38]. За 1000°C натоплений метал цих ніклевих жароміцних стопів характеризується значеннями границі міцності $\sigma_B = 345\text{--}386,5$ МПа, руйнівної деформації — $\varepsilon \leq 0,65\%$; за 1100°C — значеннями границі міцності $\sigma_B = 183,5\text{--}256$ МПа, руйнівної деформації — $\varepsilon \leq 0,7\%$. Визначений діапазон значень границі міцності σ_B натопленого металу ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 за 1000 і 1100°C у стані «as built» знаходиться на рівні $0,5\text{--}0,7$ відносно опублікованих даних з короточасних механічних властивостей відповідних литих ніклевих жароміцних стопів [31, 37] та має значно меншу високотемпературну пластичність. Встановлені шляхом випробувань на поздовжній статичний розтяг для натопленого металу другої групи значення критичної руйнівної деформації ε за 1000 і 1100°C є близькими до попередньо визначених [21, 22] для литих ніклевих жароміцних стопів за стандартизованою методикою Vareststraint test [39].

Відмітимо, що для мікроплазмового порошкового натоплення ніклевих жароміцних стопів Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 застосовували високоякісні присадні порошки виробництва УкрНДІспецсталь з обмеженим вмістом Оксигену $C_{\text{CB[O]}} < 0,011\%$ ваг. та Нітрогену $C_{\text{CB[N]}} < 0,0025\%$ ваг., які за цими показниками знаходяться на рівні відомих світових аналогів [40, 41]. Відповідно, в такому натопленому металі порівняно з деякими видами натопленого металу жаротривких стопів другої групи було досягнуто достатньо низький середньоваговий вміст Оксигену $C_{\text{CB[O]}} \cong 0,004\text{--}0,006\%$ ваг.

і Нітрогену $C_{\text{св[N]}} \cong 0,0037-0,0055\%$ ваг., що орієнтовно відповідав умовам АДН із застосуванням присадного дроту. Проте, навіть за такого низького рівня вмісту Оксигену та Нітрогену, що близький до умов вакуумно-індукційної витопки жароміцних ніклевих стопів [42], в нагрітому металі стопів Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 за температур у 1000 і 1100°C є присутнім малопластичний стан із $\varepsilon \leq 0,65-0,7\%$.

До третьої «перехідної» групи авторами віднесено нагрітий метал стопів ЧС40, Inconel 939, Renè 80 через нетипові значення певних показників їхніх механічних характеристик. Для нагрітого металу ЧС40 — це $\sigma_B = 930$ МПа за 20°C, що є близьким до діапазону значень границі міцності ніклевих жароміцних стопів. Для нагрітого металу Inconel 939 та Renè 80 — це рівень критичної руйнівної деформації $\varepsilon = 1,5-2,0\%$ за 1000 та 1100°C, помітно вищий порівняно з нагрітим металом високожароміцних ніклевих жароміцних стопів типу Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32. Достатньо високий для нагрітого металу ніклевих жароміцних стопів Inconel 939, Renè 80 рівень критичної руйнівної деформації $\varepsilon = 1,5-2,0\%$ за 1000 та 1100°C співвідноситься з практичною можливістю виконання бездефектних 3D-нагріть певних об'ємів матеріалу, що підтверджується як власними дослідно-практичними роботами (рис. 5), так і опублікованими даними [43, 44]. Таким чином, показано, що протестований механічними випробуваннями нагрітий метал жаротривких (Inconel 625, Hastelloy C22, ЭП648,

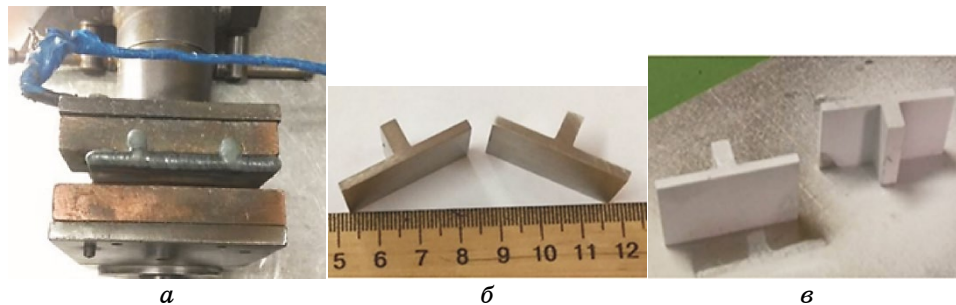


Рис. 5. Приклад дослідно-практичного опробування 3D-нагріть заготовок ремонтних вставок зі стопів Renè 80 та Inconel 939 об'ємом $\cong 20$ см³: в процесі багатошарового МПН (а), окремі ремонтні вставки після механічного оброблення шліфуванням (б), окремі ремонтні вставки після капілярного контролю, зокрема після наступних технологічних нагрівів (в).

Fig. 5. Example of experimental and practical testing of 3D-deposition on workpieces of Renè 80 and Inconel 939 repair inserts with $\cong 20$ cm³ volume: during multilayer microplasma powder deposition (a), separate repair inserts after polishing (b), separate repair inserts after capillary control, particularly, after subsequent heat treatments (c).

ЧС40) і деформованих (Inconel 718) ніклевих стопів у стані «as built» за умови обмеження вмісту домішок Оксигену та Нітрогену має високі показники деформаційної здатності, зокрема за температур у 1000 і 1100°C. Відповідно, такі матеріяли за адитивних технологій мають значний потенційний «резерв безпеки» щодо забезпечення технологічної міцности виробу, що дає можливість підвищення тепловкладень і цупкості натопленого виробу. Тобто підвищена пластичність ніклевих жаротривких стопів може конвертуватися у певне зменшення вимог якості за вмістом Оксигену та Нітрогену для відповідних порошкових присадних матеріалів або збільшення конструкційних розмірів адитивного виробу та товщини його стінок, виготовлення деталей із замкненим контуром та ін. Тим самим може досягатися додатковий технічний результат або економічний ефект, наприклад описаний у роботі [6].

З огляду на присутній малопластичний стан у стані «as built», переважно з $\varepsilon \leq 0,65-0,7\%$, встановлений на протестованому механічними випробуваннями натопленому металі ніклевих жароміцних стопів Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32, такий «резерв безпеки» щодо забезпечення технологічної міцности адитивного виробу, на відміну від натопленого металу розглянутих жаротривких і деформованих ніклевих стопів, є достатньо незначним. Тому навіть відносно невеликі збільшення тепловкладень у виріб, необхідні для забезпечення нормального формування натопленого металу за підвищеного вмісту Оксигену [41, 45], або збільшена цупкість натопленого виробу [19] легко приводять до перевищення діючими зварювальними деформаціями деформаційної здатності такого натопленого металу. Відповідно, водночас у процесі багатопарового натоплення формуються тріщини повторного нагріву [41, 45], на думку авторів статті, переважно за механізмом ductility dip cracking [7, 46]. Аналіза попередньо опублікованих робіт [17, 28, 41, 45] дає змогу приблизно оцінити практично можливий на робочих лопатках авіаційних газотурбінних двигунів максимальний об'єм бездефектних натоплень ніклевих жароміцних стопів типу ЖС6 та ЖС32 як у декілька см³.

Натоплений метал третьої перехідної групи — ніклевих жароміцних стопів Inconel 939 та René 80 з огляду на вищий встановлений рівень критичної руйнівної деформації $\varepsilon = 3,1-3,6\%$ за 20°C та $\varepsilon = 1,5-2,0\%$ за 1000 та 1100°C порівняно з натопленим металом типу Inconel 738LC, ЖС6, ЖС32, очевидно, має дещо вищий «резерв безпеки» щодо забезпечення технологічної міцности адитивного виробу, який за [43, 44] можливо конвертувати у практичний результат виготовлення адитивного виробу відносно невеликих розмірів. Висновки авторів даної роботи щодо правомірності виділення окремого класифікаційного поділу для натопленого металу ніклевих жароміцних стопів типу Inconel 939 та René 80 можна також підтвердити нещодавно опублікованою роботою [47], де, з одного боку, підтверджено присут-

ність у натопленому металі Inconel 939, одержаного за адитивною технологією селективного лазерного стоплення, проявів схильності до утворення тріщин, а з іншого, — підтверджено можливість їхнього уникнення за рахунок певної корекції його хемічного складу.

4. ВИСНОВКИ

1. Прогнозування технологічної міцності виробу за його виготовлення шляхом застосування адитивних технологій 3D-натоплення залежить від співвідношень у системі взаємочину в процесі перебігу зварювального термодформаційного циклу 3 головних чинників: цупкості виробу, рівня діючих деформацій, деформаційної здатності натопленого металу. В свою чергу, водночас важливу роль набуває уточнення деформаційної здатності багат шарового натопленого металу, одержаного шляхом адитивних технологій, яка може бути як значно більшою, так і значно меншою відносно нікелевого стопу, одержаного за традиційними технологіями.

2. З позицій протидії відомому механізму утворення тріщин ductility dip cracking у зварних з'єднаннях нікелевих стопів запропоновано і верифіковано методику оцінки придатності присадного матеріалу нікелевого стопу для застосування у технологіях 3D-натоплення. Вона полягає у підготовці багат шаровим натопленням зварної заготовки «вертикальна стінка», її капілярному контролі після механічного оброблення бокових поверхонь натоплених валиків і проведенні у структурному стані «as built» оціночних механічних випробувань на поздовжній статичний розтяг (20, 1000, 1100°C), статичне та ударне загинання (20°C).

3. Встановлено, що відома хороша здатність натопленого металу жаротривких і деформованих нікелевих стопів до застосування у технологіях 3D-натоплення співвідноситься з його високою деформаційною здатністю. Вона характеризується наступними показниками: величиною критичної руйнівної деформації $\varepsilon = 19\text{--}61\%$, кутом статичного загинання $\beta = 180^\circ$ без утворення тріщин та ударної в'язкості $KCU = 88,0\text{--}171$ Дж/см², що спостерігаються за обмеженого середньовагового вмісту Оксигену та Нітрогену до 0,025% ваг.

4. Негативний вплив подальшого збільшення вмісту Оксигену (переважно) та Нітрогену в такому натопленому металі полягає у пониженні деформаційної здатності натопленого металу: критична руйнівна деформація ε за 1000 і 1100°C — у 3–10 разів, максимальний кут статичного загинання за 20°C — у 2 рази, ударна в'язкість за 20°C — $KCU < 60$ Дж/см². Тому задля вибору присадних порошків для адитивних технологій рекомендовано не перевищувати в них середньоваговий вміст домішок Оксигену понад 0,03–0,05% ваг., Нітрогену — понад 0,07% ваг.

5. Показано, що відомі проблеми із забезпеченням технологічної

міцності багатопарового нагрітого металу нікелевих високожароміцних стопів із вмістом зміцнювальної γ' -фази більше 45–50% об. у технологіях 3D-нагрівання, зокрема утворення тріщин за механізмом ductility dip cracking, співвідносяться з його малопластичним станом безпосередньо після нагрівання. Обмежена деформаційна здатність нагрітого металу Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 зберігається навіть за достатньо низького середньовагового вмісту Оксигену та Нітрогену $C_{\text{св[O]}} \cong 0,004\text{--}0,006\%$ ваг. і $C_{\text{св[N]}} \cong 0,0037\text{--}0,0055\%$ ваг. Вона характеризується значеннями критичної руйнівної деформації за 20°C $\varepsilon \leq 4,8\%$, за 1000 і 1100°C — $\varepsilon \leq 0,7\%$, кута статичного загинання до утворення тріщини $\beta = 13,5\text{--}27,5^\circ$ і показника ударної в'язкості $KCU = 11,2\text{--}34,2$ Дж/см².

6. Нагрітий метал Inconel 939, Renè 80 віднесено до перехідної групи між нікелевими високожароміцними стопами та жаротривкими і деформованими стопами. Його деформаційна здатність за обмеженого середньовагового вмісту Оксигену до 0,012% ваг. і Нітрогену до 0,0085% ваг. безпосередньо після нагрівання характеризується: значеннями критичної руйнівної деформації за 20°C — $\varepsilon = 3,1\text{--}3,6\%$, за 1000 і 1100°C — $\varepsilon = 1,4\text{--}1,95\%$, кута статичного загинання до утворення тріщини — $\beta = 29\text{--}35^\circ$ і показника ударної в'язкості — $KCU = 27,2\text{--}35$ Дж/см². Підвищена величина критичної руйнівної деформації за 1000 і 1100°C порівняно з нагрітим металом типу Inconel 738LC, ЖС6К, ЖС6У, ЖС32 співвідноситься з експериментально підтвердженою можливістю вирощування багатопаровим мікроплазмовим порошковим нагріванням бездефектних адитивних виробів з об'ємом нагрітого металу $y \cong 20$ см³.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing* (New York: Springer Science + Business Media: 2015).
2. D. Gu, *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag: 2015).
3. М. А. Зленко, М. В. Нагайцев, В. М. Довбыш, *Аддитивные технологии в машиностроении* (Москва: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ»: 2015).
4. H. Wang, W. Jiang, M. Valant, and R. Kovacevic, *Proc. Institution of Mechanical Eng. B. J Eng. Manufacture*, **217**, Iss. 12: 1641 (2003).
5. V. Korzhyk, V. Khaskin, O. Voitenko, V. Sydorets, and O. Dolianovskaia, *Material. Sci. Forum*, **906**: 121 (2017).
6. С. Л. Чигилейчик, І. А. Петрик, О. В. Овчинников, С. В. Кирилах, *Авіаційно-космічна техніка та технологія*, **177**, № 1: 57 (2022).
7. *ISO 17641-1:2004. Destructive Tests on Welds in Metallic Materials—Hot Cracking Tests for Weldments—Arc Welding Processes. Part 1* (ISO copyright office: 2004).

8. Г. Б. Талыпов, *Сварочные деформации и напряжения* (Ленинград: Машиностроение: 1973).
9. В. И. Махненко, *Расчетные методы исследования кинетики сварочных напряжений и деформаций* (Киев: Наукова думка: 1976).
10. Y.-C. Hagedorn, J. Risse, W. Meiners, N. Pirch, K. Wissenbach, and R. Poprawe, *High Value Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping* (Eds. P. J. Bartolo, A. C. S. de Lemos, A. M. H. Pereira, A. J. Dos Santos Mateus, C. Ramos, C. Dos Santos, D. Oliveira, E. Pinto, F. Craveiro, H. M. C. da Rocha Terreiro Galha Bartolo, H. Almeida, I. Sousa, J. Matias, L. Durao, M. Gaspar, N. M. F. Alves, P. Carreira, and T. Ferreira, T. Marques) (CRC Press: 2013), p. 291.
11. Е. А. Лукина, К. О. Базалеева, Н. В. Петрушин, Е. В. Цветкова, *Цветные металлы*, № 3: 55 (2016).
12. Н. В. Петрушин, А. Г. Евгенов, А. Г. Тренников, А. В. Заводов, *Материалы III Международной конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (23 марта, 2017)* (Москва: 2017), с. 271.
13. J. S. Zuback and T. DebRoy, *Materials*, No. 11: 2070 (2018).
14. J.-U. Park, S.-Y. Jun, B. H. Lee, J. H. Jang, B.-S. Lee, H.-J. Lee, J.-H. Lee, and H.-U. Hong, *Additive Manufacturing*, 52, No. 4: 102680 (2022)
15. О. С. Воденнікова, М. О. Коваль, С. А. Воденніков, *Металознавство та обробка металів*, 28, № 2: 12 (2022).
16. O. S. Vodennikova, M. O. Koval, and S. A. Vodennikov, *Металлофіз. новейшие технол.*, 43, № 7: 925 (2021).
17. К. А. Ющенко, Г. В. Звягінцева, О. В. Яровицин, М. О. Черв'яков, Г. Д. Хрущов, І. Р. Волосатов, *Металлофіз. новітні технол.*, 41, № 10: 1345 (2019).
18. О. В. Яровицин, *Металознавство та обробка металів*, 26, № 2: 38 (2020).
19. К. А. Yushchenko, O. V. Yarovitsyn, O. O. Nakonechnyi, I. R. Volosatov, O. O. Fomakin, and G. D. Khrushchov, *The Paton Welding J.*, No. 11: 25 (2020).
20. *ГОСТ 6996-66. Сварные соединения. Методы определения механических свойств* (Москва: 2006).
21. К. А. Yushchenko, V. S. Savchenko, L. V. Chervyakova, S. David, and J. Vitek, *The Paton Welding J.*, No. 6: 2 (2005).
22. І. А. Петрик, *Процеси відновлення зварюванням та паянням лопаток газотурбінних двигунів з важкозварюваних сплавів на нікелевій та титановій основі* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України: 2007).
23. *ISO 4491-4:2013(E). Metallic Powders—Determination of Oxygen Content Reduction Methods—Part 4. Total Oxygen by Reduction-Extraction* (ISO copyright office: 2013).
24. *ASTME E1019-11. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques* (ASTM International: 2011).
25. *EN ISO 14175-2008. Welding Consumables—Gases and Gas Mixtures for Fusion Welding and Allied Processes* (ISO copyright office: 2008).
26. М. Ю. Каховський, А. В. Гуляев, О. В. Яровицин, М. О. Черв'яков, *Озброєння та військова техніка*, 12, № 4: 61 (2016).
27. A. V. Yarovitsyn, K. A. Yushchenko, A. A. Nakonechny, and I. A. Petrik, *The*

- Paton Welding J.*, No. 6: 31 (2009).
28. K. A. Yushchenko, A. V. Yarovitsyn, N. O. Chervyakov, A. V. Zvyagintseva, I. R. Volosatov, and G. D. Khrushchov, *The Paton Welding J.*, No. 7: 29 (2019).
 29. ISO/ASTM 52900:2015(E). *Standard Terminology for Additive Manufacturing—General Principles—Terminology* (ISO copyright office: 2015).
 30. Ч. Симс, Н. Столлов, В. Хагель, *Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок* (Москва: Металлургия: 1995).
 31. С. Т. Кишкин, *Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов* (Москва: Наука: 2006).
 32. R. C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge University Press: 2006).
 33. В. И. Лакомский, *Плазменно-дуговой переплав* (Ред. Б. Е. Патон) (Київ: Техніка: 1974).
 34. А. А. Ерохин, *Плазменно-дуговая плавка металлов и сплавов. Физико-химические процессы* (Москва: Наука: 1978).
 35. О. В. Яровицин, А. В. Микитчик, *Металлофіз. новітні технол.*, **43**, № 4: 519 (2021).
 36. K. A. Yushchenko and A. V. Yarovitsyn, *The Paton Welding J.*, No. 6–7: 115 (2014).
 37. В. П. Кузнецов, В. П. Лесников, И. П. Конакова, *Структура и свойства жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ* (Екатеринбург: Квист: 2010).
 38. *Марочник сталей и сплавов* (Ред. А. С. Зубченко) (Москва: Машиностроение: 2003).
 39. ISO/TR 17641-3:2005. *Destructive Tests on Welds in Metallic Materials—Hot Cracking Tests for Weldments—Arc Welding Processes. — Part 3. Externally Loaded Tests* (ISO copyright office: 2005).
 40. А. Г. Евгенов, С. В. Неруш, С. А. Василенко, *Труды ВИАМ*, № 5 (2014).
 41. С. В. Неруш, А. С. Ермолаев, А. М. Рогалев, С. А. Василенко, *Труды ВИАМ*, № 8 (2016).
 42. ТУ 1-92-177-91. *Заготовка шихтовая мерная литейных жаропрочных сплавов вакуумной выплавки. Изменение № 5*.
 43. R. Acharya, J. J. Gambone, M. A. Kaplan, G. E. Fuchs, N. G. Rudawski, and S. Das, *Adv. Eng. Mater.*, **17**, Iss. 7: 942 (2015).
 44. *EOS Nickel Alloy IN939 Material Data Sheet*
https://www.eos.info/03_system-related-assets/material-related-contents/metal-materials-and-examples/metal-material-datasheet/nickelalloy-inconel/material_datasheet_eos_nickelalloy_in939_premium_en_web.pdf
 45. К. А. Ющенко, О. В. Яровицин, Г. Д. Хрущов, І. А. Петрик, С. Л. Чигилейчик, *Космічна наука і технологія*, **28**, № 3: 3 (2022).
 46. J. C. Lippold, *Welding Metallurgy and Weldability* (John Wiley and Sons: 2015).
 47. Y. T. Tang, C. Panwisawas, J. N. Ghousoub, Y. Gong, J. W. G. Clark, A. A. N. Németh, D. G. McCartney, and R. C. Reed, *Acta Mater.*, **202**, No. 1: 417 (2021).

REFERENCES

1. I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing* (New York: Springer Science + Business Media: 2015).

2. D. Gu, *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag: 2015).
3. M. A. Zlenko, M. V. Nagaytsev, and V. M. Dovbysh, *Additivnye Tekhnologii v Mashinostroenii* [Additive Technologies in Mechanical Engineering] (Moskva: GNTs RF FGUP 'NAMI': 2015) (in Russian).
4. H. Wang, W. Jiang, M. Valant, and R. Kovacevic, *Proc. Institution of Mechanical Eng. B. J Eng. Manufacture*, **217**, Iss. 12: 1641 (2003).
5. V. Korzhyk, V. Khaskin, O. Voitenko, V. Sydorets, and O. Dolianovskaia, *Material. Sci. Forum*, **906**: 121 (2017).
6. S. L. Chyhyleychyk, I. A. Petryk, O. V. Ovchynnykov, and S. V. Kyrylakha, *Aviatsiyno-Kosmichna Tekhnika ta Tekhnolohiya*, **177**, No. 1: 57 (2022) (in Ukrainian).
7. *ISO 17641-1:2004. Destructive Tests on Welds in Metallic Materials—Hot Cracking Tests for Weldments—Arc Welding Processes. Part 1* (ISO copyright office: 2004).
8. G. B. Talykov, *Svarochnye Deformatsii i Napryazheniya* [Welding Deformation and Stress] (Leningrad: Mashinostroenie: 1973) (in Russian).
9. V. I. Makhnenko, *Raschetnye Metody Issledovaniya Kinetiki Svarochnykh Napryazheniy i Deformatsiy* [Calculation Methods for Studying the Kinetics of Welding Stresses and Deformations] (Kiev: Naukova Dumka: 1976) (in Russian).
10. Y.-C. Hagedorn, J. Risse, W. Meiners, N. Pirch, K. Wissenbach, and R. Poprawe, *High Value Manufacturing: Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping* (Eds. P. J. Bartolo, A. C. S. de Lemos, A. M. H. Pereira, A. J. Dos Santos Mateus, C. Ramos, C. Dos Santos, D. Oliveira, E. Pinto, F. Craveiro, H. M. C. da Rocha Terreiro Galha Bartolo, H. Almeida, I. Sousa, J. Matias, L. Durao, M. Gaspar, N. M. F. Alves, P. Carreira, and T. Ferreira, T. Marques) (CRC Press: 2013), p. 291.
11. E. A. Lukina, K. O. Bazaleeva, N. V. Petrushin, and E. V. Tsvetkova, *Tsvetnyye Metally*, No. 3: 55 (2016) (in Russian).
12. N. V. Petrushin, A. G. Evgenov, A. G. Trennikov, and A. V. Zavodov, *Materialy III Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Additivnye Tekhnologii: Nastoyashchee i Budushchee' (March 23, 2017)* (Moskva: 2017), p. 271 (in Russian).
13. J. S. Zuback and T. DeRoy, *Materials*, No. 11: 2070 (2018).
14. J.-U. Park, S.-Y. Jun, B. H. Lee, J. H. Jang, B.-S. Lee, H.-J. Lee, J.-H. Lee, and H.-U. Hong, *Additive Manufacturing*, **52**, No. 4: 102680 (2022).
15. O. S. Vodennikova, M. O. Koval', and S. A. Vodennikov, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, **28**, No. 2: 12 (2022) (in Ukrainian).
16. O. S. Vodennikova, M. O. Koval, and S. A. Vodennikov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 925 (2021).
17. K. A. Yushchenko, H. V. Zvyahintseva, O. V. Yarovytsyn, M. O. Cherv'yakov, H. D. Khrushchov, and I. R. Volosatov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 10: 1345 (2019) (in Ukrainian).
18. O. V. Yarovytsyn, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, **26**, No. 2: 38 (2020) (in Ukrainian).
19. K. A. Yushchenko, O. V. Yarovytsyn, O. O. Nakonechnyi, I. R. Volosatov, O. O. Fomakin, and G. D. Khrushchov, *The Paton Welding J.*, No. 11: 25 (2020).
20. *ГОСТ 6996-66. Svarnye Soedineniya. Metody Opredeleniya Mekhanicheskikh*

- Svoystv* [ГОСТ 6996-66. Welded Joints. Methods to Determine Mechanical Properties] (Moskva: 2006) (in Russian).
21. K. A. Yushchenko, V. S. Savchenko, L. V. Chervyakova, S. David, and J. Vitek, *The Paton Welding J.*, No. 6: 2 (2005).
 22. I. A. Petryk, *Protsesy Vidnovlennya Zvaryuvannyam ta Payannyam Lopatok Hazoturbinnnykh Dvyhuniy z Vazhkozvaryuvannykh Splaviv na Nikeleviy ta Tytanoviy Osnovi* [Processes of Restoration of Gas Turbine Engine Blades Made of Nickel- and Titanium-Based Hard-to-Weld Alloys by Welding and Brazing] (Thesis of Dissert. for PhD Techn. Sci.) (Kyiv: E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine: 2007) (in Ukrainian).
 23. *ISO 4491-4:2013(E). Metallic Powders—Determination of Oxygen Content Reduction Methods—Part 4. Total Oxygen by Reduction-Extraction* (ISO copyright office: 2013).
 24. *ASTME E1019-11. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques* (ASTM International: 2011).
 25. *EN ISO 14175-2008. Welding Consumables—Gases and Gas Mixtures for Fusion Welding and Allied Processes* (ISO copyright office: 2008).
 26. M. Yu. Kakhovs'kyi, A. V. Hulyayev, O. V. Yarovytsyn, and M. O. Cherv'yakov, *Ozbroyennya ta Viys'kova Tekhnika*, 12, No. 4: 61 (2016) (in Ukrainian).
 27. A. V. Yarovytsyn, K. A. Yushchenko, A. A. Nakonechny, and I. A. Petrik, *The Paton Welding J.*, No. 6: 31 (2009).
 28. K. A. Yushchenko, A. V. Yarovytsyn, N. O. Chervyakov, A. V. Zvyagintseva, I. R. Volosatov, and G. D. Khrushchov, *The Paton Welding J.*, No. 7: 29 (2019).
 29. *ISO/ASTM 52900:2015(E). Standard Terminology for Additive Manufacturing—General Principles—Terminology* (ISO copyright office: 2015).
 30. Ch. Sims, N. Stollow, and V. Khagel', *Supersplavy II. Zharoprochnyye materialy dlya aerokosmicheskikh i promyshlennykh energoustanovok* [Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power Applications] (Moskva: Metallurgiya: 1995) (in Russian).
 31. S. T. Kishkin, *Sozdanie, Issledovanie i Primenenie Zharoprochnykh Splavov* [Creation, Research and Application of High Temperature Strength Alloys] (Moskva: Nauka: 2006) (in Russian).
 32. R. C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge University Press: 2006).
 33. V. I. Lakomskiy, *Plazmenno-Dugovoy Pereplav* [Plasma Arc Remelting] (Ed. B. E. Paton) (Kiev: Tekhnika: 1974) (in Russian).
 34. A. A. Erokhin, *Plazmenno-Dugovaya Plavka Metallov i Splavov. Fiziko-Khimicheskie Protssy* [Plasma Arc Melting of Metals and Alloys. Physical and Chemical Processes] (Moskva: Nauka: 1978) (in Russian).
 35. O. V. Yarovytsyn and A. V. Mykytchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 4: 519 (2021) (in Ukrainian).
 36. K. A. Yushchenko and A. V. Yarovytsyn, *The Paton Welding J.*, No. 6–7: 115 (2014).
 37. V. P. Kuznetsov, V. P. Lesnikov, and I. P. Konakova, *Struktura i Svoystva Zharoprochnogo Nikelevogo Splava ЖС32-ВН* [Structure and Properties of ЖС32-ВН High Temperature Strength Alloy] (Ekaterinburg: Kvist: 2010) (in Russian).

38. *Marochnik Staley i Splavov* [Grade List for Steels and Alloys] (Ed. A. S. Zubchenko) (Moskva: Mashinostroenie: 2003) (in Russian).
39. *ISO/TR 17641-3:2005. Destructive Tests on Welds in Metallic Materials—Hot Cracking Tests for Weldments—Arc Welding Processes. — Part 3. Externally Loaded Tests* (ISO copyright office: 2005).
40. A. G. Evgenov, S. V. Nerush, and S. A. Vasilenko, *Trudy VIAM*, No. 5 (2014) (in Russian).
41. S. V. Nerush, A. S. Ermolaev, A. M. Rogalev, and S. A. Vasilenko, *Trudy VIAM*, No. 8 (2016) (in Russian).
42. *ТУ 1-92-177-91. Zagotovka Shikhtovaya Mernaya Liteynykh Zharoprochnykh Splavov Vakuumnoy Vyplavki. Izmenenie No. 5* [ТУ 1-92-177-91. Vacuum-Melt Cast High-Temperature Strength Measurement Charge Billet. Ed. No. 5] (in Russian).
43. R. Acharya, J. J. Gambone, M. A. Kaplan, G. E. Fuchs, N. G. Rudawski, and S. Das, *Adv. Eng. Mater.*, **17**, Iss. 7: 942 (2015).
44. *EOS Nickel Alloy IN939 Material Data Sheet*
https://www.eos.info/03_system-related-assets/material-related-contents/metal-materials-and-examples/metal-material-datasheet/nickelalloy-inconel/material_ddatasheet_eos_nickelalloy_in939_premium_en_web.pdf
45. K. A. Yushchenko, O. V. Yarovytsyn, H. D. Khrushchov, I. A. Petryk, and S. L. Chyhyleychyk, *Kosmichna Nauka i Tekhnolohiya*, **28**, No. 3: 3 (2022) (in Ukrainian).
46. J. C. Lippold, *Welding Metallurgy and Weldability* (John Willey and Sons: 2015).
47. Y. T. Tang, C. Panwisawas, J. N. Ghoussoub, Y. Gong, J. W. G. Clark, A. A. N. Németh, D. G. McCartney, and R. C. Reed, *Acta Mater.*, **202**, No. 1: 417 (2021).

PACS numbers: 06.60.Vz, 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.37.Hk, 81.07.Bc, 81.16.Rf, 81.40.Pq

Вплив мастильно-охолодних рідин на механізм самоорганізації та фізико-механічні властивості зносостійких наддрібнозернистих і наноструктурованих поверхневих шарів тертя хромистих криць

В. В. Тихонович

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

Досліджено вплив мастильно-охолодних рідин (МОР) на механізм самоорганізації на поверхнях тертя зносостійких наддрібнодисперсних покриттів, завдяки яким контактна пара криця 130X17–криця 20X13 переходить у стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя. Показано, що самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з шарів тертя, кожен з яких є результатом окремого акту нашарування на робочі поверхні тіл мікрооб'ємів металу адгезійно взаємодійних мікровиступів. Введення у воду концентратів МОР змінює хемічний склад і енергію поверхонь тертя, що приводить до нашарування на робочі поверхні більш великих об'ємів металу. Як наслідок, середня товщина шарів тертя збільшується у 7, 6 і 3 рази із застосуванням МОР «Сінтал-2», «Аквол-15П» і «Естераль» відповідно. Також скорочується час приробки пари тертя у 1,8, 1,7 і 1,4 рази відповідно. Показано, що введення у воду концентрату МОР «Естераль» не може істотно зменшити адгезійну взаємодію між тілами, що труться. В цьому випадку поверхні тертя екрануються лише адсорбованими молекулами вуглеводнів і тонкими плівками оксидів. Тому застосування концентрату МОР «Естераль» не усуває під час роботи пари тертя переважний масоперенос криці 130X17 на поверхню криці 20X13. Самоорганізовані зносостійкі покриття обох криць утво-

Corresponding author: Viktor Vadymovych Tykhonovych
E-mail: tvv@imp.kiev.ua

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

Citation: V. V. Tykhonovych, Influence of Cutting Fluids on the Mechanism of Self-Organization and Physical and Mechanical Properties of Wear-Resistant Ultra-Fine-Grained and Nanostructured Surface Friction Layers of Chromium Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 151–187 (2023) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.45.06.0151](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0151)

рюються переважно з матеріалу криці 130X17. Через це її ваговий знос у 1,5 рази перевищує ваговий знос криці 20X13, що знижує ресурс роботи вузла тертя. Введення у воду концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» з протизадирними й антизносними присадками хемічно модифікує поверхні тертя. В цьому випадку на ділянках контакту тіл, що труться, додатково формуються шари хемічних сполук продуктів розкладання присадок з металом поверхонь. Це знижує адгезійну взаємодію контактувальних мікровиступів, зменшує амплітуду циклічних навантажень на самоорганізовані зносостійкі покриття та перешкоджає масопереносу металу між тілами, що труться. Завдяки цьому МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» підвищують зносостійкість пари тертя в 4 і 5 разів відповідно. Також коефіцієнт тертя зменшується приблизно в 2 рази. Водночас формування самоорганізованих зносостійких покриттів переважно відбувається з матеріалу тіла якому вони належать, що робить знос складових вузла тертя більш рівномірним.

Ключові слова: тертя ковзання, зносостійкість, мастильно-охолодні рідини, наноструктурований матеріал, ультрадисперсна структура, пластична деформація, поверхневі шари тертя, масоперенос.

The cutting-fluids' influence on the mechanism of self-organization on the friction surfaces of wear-resistant superfine-dispersed coatings is studied. These coatings cause the transition of the friction pair steel 130X17–steel 20X13 to a stationary mode of operation with minimal wear and friction coefficient. As shown, the self-organizing wear-resistant coatings consist of friction layers, each of which is the result of a separate act of metal microvolumes layering on the working surfaces due to the adhesive interaction of microroughnesses. The introduction of cutting-fluid concentrates into water changes the chemical composition and energy of the friction surfaces; this leads to layering of larger metal volumes on the working surfaces. As a result, the average thickness of the friction layers increases by 7, 6 and 3 times, when using the 'Сінтал-2', 'Аквол-15П' and 'Естераль' cutting-fluid concentrates. The running-in period of the friction pairs is reduced by 1.8, 1.7 and 1.4 times, respectively. As shown, the introduction of 'Естераль' cutting-fluid concentrate into water cannot significantly reduce the adhesive interaction between rubbing bodies. In this case, friction surfaces are shielded only by adsorbed hydrocarbon molecules and thin oxide films. Therefore, the use of cutting-fluid concentrate 'Естераль' does not eliminate the predominant mass transfer of steel 130X17 to the surface of steel 20X13 during the operation of the friction pair. Self-organizing wear-resistant coatings of both steels are formed mainly from the material of steel 130X17. Therefore, its weight wear is 1.5 times higher than the weight wear of steel 20X13 that reduces the service life of the friction unit. The introduction of cutting-fluid concentrates 'Сінтал-2' and 'Аквол-15П' with extreme pressure and antiwear additives into water modifies chemically friction surfaces. In this case, layers of chemical compounds of the decomposition products of the additives are additionally formed at the contact areas of the rubbing bodies. This reduces the adhesive interaction of contacting microprotrusions, reduces the amplitude of cyclic loads on self-organized wear-resistant coatings, and prevents metal mass transfer between rubbing bodies. Thanks to this, the cut-

ting fluids ‘Аквол-15П’ and ‘Сінтал-2’ increase the wear resistance of friction pairs by 4 and 5 times, respectively. In addition, the friction coefficient decreases by about 2 times. At the same time, the formation of self-organized wear-resistant coatings occurs mainly from the material of the body, to which they belong, that makes the wear of the components of the friction unit more uniform.

Key words: sliding friction, wear resistance, cutting fluids, nanostructured material, ultradispersed structure, plastic deformation, surface layers of friction, mass transfer.

(Отримано 12 вересня 2023 р.; остаточн. варіант — 2 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

В багатьох випадках ефективність застосування машин і технологічного обладнання значною мірою визначається характеристиками підшипників ковзання, що входять до їхнього складу. Вони визначають технічні характеристики виробів, коефіцієнт їхньої корисної дії та довговічність. У більшості випадків для виготовлення підшипників ковзання застосовуються пари тертя криця–стопа на основі міді (бронзи або латуні). Проте використання подібних пар тертя обмежується високою вартістю мідних стопів і їхньою нездатністю працювати за високих навантажень в агресивних середовищах. Тому для вузлів тертя важко навантаженого устаткування енергетичної, будівельної, нафто- і гірничодобувної промисловостей було розроблено пари тертя на основі хромистих криць. Високохромисті криці зарекомендували себе як зносостійкі матеріали, що мають комплекс потрібних механічних і спеціальних властивостей. Вибір хемічного складу криць зумовлений умовами експлуатації їх [1–7]. Але трибологічні характеристики цих криць все ж таки поступаються спеціальним бронзам і латуням. У зв’язку з цим актуальними є науковий пошук і обґрунтування технічних рішень, які забезпечать поліпшення антифрикційних властивостей стопів на основі заліза й хрому, що застосовуються в екстремальних умовах роботи.

Практично будь-яка дія на матеріал вузлів тертя передається через робочу поверхню; тому властивості її поверхневих шарів, як правило, визначають поведінку й експлуатаційні характеристики всього виробу. Мікрооб’єми металу, що знаходяться біля плям контакту поверхонь тертя, піддаються інтенсивним імпульсним зовнішнім термомеханічним впливам. Тому структурно-фазові перетворення в зоні контакту тіл, що труться, можуть докорінно відрізнятися від традиційних механізмів фізико-хемічних взаємодій металів в умовах, близьких до рівноважних.

У роботах [7–9] було показано, що в умовах тертя ковзання у водно-повітряному середовищі перехід пар тертя з високохромистих

криць у стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів, що мають високі в порівнянні з деформованим вихідним металом твердість і пружність і більш стійкі до зовнішніх циклічних термо-механічних навантажень. Вони складаються з якісно нового наддрібнозернистого матеріалу, який може містити до 25% атомів Оксигену та Карбону, більшість з яких не утворюють хемічних сполук з атомами вихідних металів.

Експериментальні та теоретичні дослідження фізико-хемічних процесів, що відбуваються під час деформації поверхневих шарів тертя, свідчать про значний вплив активних хемічних елементів робочого середовища на механізм формування у зносостійких покриттів наддрібнодисперсної структури з унікальними фізико-механічними властивостями.

Під час тертя у водно-повітряному середовищі єдиним активним хемічним елементом робочого середовища є Оксиген [8, 9]. Але, якщо додати у воду концентрати водорозчинних органічних мастильно-охолодних рідин (МОР), активними хемічними елементами робочого середовища, окрім Оксигену, можуть також стати атоми Карбону, Фосфору, Сульфуру та Хлору. Насичення поверхневих шарів тертя цими елементами та зміна поверхневої енергії металів поверхнево-активними речовинами (ПАР) МОР можуть істотно вплинути на пластичну деформацію мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, з утворенням зносостійких покриттів, завдяки яким вузол тертя переходить у стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя.

Тому комплексне дослідження впливу водних емульсій МОР на хемічний і фазовий склади, мікроструктуру, електронну структуру та характер міжатомових зв'язків, фізико-механічні та трибологічні властивості якісно нового наддрібнозернистого матеріалу, що формується в поверхневих шарах тертя хромистих криць, може мати велике значення як для розвитку наших знань в галузі фундаментальної та прикладної фізики, так і для науково-обґрунтованого вибору хемічних складових МОР, які широко застосовуються під час експлуатації машин і технологічного обладнання. Крім того, це уможливить розробити фізичні основи одержання на поверхнях контакту вузлів тертя якісно нових зносостійких наноструктурованих і ультрадисперсних стопів, які забезпечать в екстремальних умовах експлуатації 2–3-кратне пониження величин зносу та коефіцієнта тертя. Розв'язанню цих питань присвячено дану роботу.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктом дослідження було обрано контактну пару тертя криця

130X17 (колодка)–криця 20X13 (диск). Її вибір був зумовлений тим, що підшипники ковзання, зроблені з цих криць, добре зарекомендували себе в умовах великих навантажень і агресивних середовищ. Доцільність вибору такого складу криць було обґрунтовано в роботах [4, 6, 10]. Метал для досліджень був одержаний у відкритій індукційній печі місткістю в 12 кг. В якості шихти використовувалися: маловуглецева висічка, електродний бій і ферохром. В якості жужелеутворювальних застосовувалися вапно та плавиковий шпат. Від кожного топлення відбиралися проби металу на хемічну аналіз. Кількість Карбону аналізувалася методом спалювання в потоці кисню, кількість легувальних елементів — на рентгенівському флюоресцентному квантометрі. Результати хемічної аналізи криць наведено в табл. 1. Сума концентрацій інших домішок не перевищувала 0,05% мас.

Досліджувані стопи в литому стані мають металеву матрицю з переважно аустенітною структурою. Відомо [4], що така структура не завжди є оптимальною з точки зору зносостійкості та механічного оброблення різанням. Є широкі можливості шляхом термічного оброблення змінити структуру металевої матриці стопів і, як наслідок, одержати бажані фізико-механічні властивості. Тому одержані після лиття стопи піддавалися додатковому термічному обробленню. Криця 130X17 піддавалася термічному обробленню, яке полягало в наступному: нагрів до температури у 950°C (витримка 2 години), охолодження до температури у 680°C (витримка 2 години), охолодження в печі, гарт у маслі від температури у 1020°C і наступний високотемпературний відпуск за 600°C впродовж 1 години. Термічне оброблення криці 20X13 складалося з: нагріву до температури у 1020°C (витримка 45 хвилин), гартування в маслі та відпуску за 520°C впродовж 1 години.

Випробовування контактної пари криця 130X17 (колодка)–криця 20X13 (диск) на тертя проводилося на стандартній машині тертя 2070СМТ-1 в умовах тертя ковзання за нормального навантаження у $5 \cdot 10^6$ Н/м² та швидкості ковзання у 1 м/с за схемою колодка–диск (рис. 1). Відношення площі колодки до площі диска (коефіцієнт взаємного перекриття) — $\kappa \cong 0,08$. Середньоквадратичні похибки мірянь вагового зносу криць не перевищували $5 \cdot 10^{-6}$ Г/м. Схему випробовувань криць на тертя наведено на рис. 1.

Випробовування на тертя відбувалися у водно-повітряному середовищі. Також замість води використовувалися 10% -водні розчини концентратів МОР «Аквол-15П», «Сінтал-2», «Естераль».

У концентраті МОР «Аквол-15П» в якості протизадирної та протизносної присадки використовується дітіо-біс-н-бутілксантогенат за ТУ 38101815-80 із вмістом Сульфуру в 40%. Кількість присадки в концентраті — 10%. Роль емульгаторів виконують солі карбонових кислот і алкілсульфоокислот, а також нейногенні ПАР — окси-

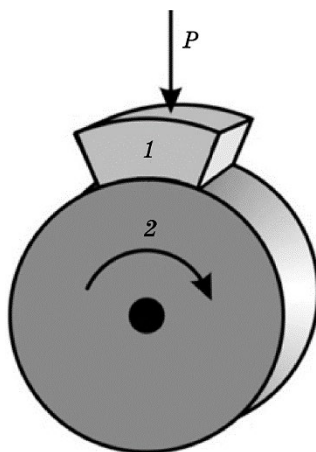
ТАБЛИЦЯ 1. Середній хемічний склад криць 130X17 і 20X13.**TABLE 1.** The average chemical composition of steels 130X17 and 20X13.

	Криця 130X17		Криця 20X13	
	% мас.	ат. %	% мас.	ат. %
Fe	80,47	75,57	86,30	84,37
Cr	17,23	17,37	12,42	13,04
Si	0,36	0,68	0,50	0,97
Mn	0,51	0,49	0,41	0,41
Ti	0,01	0,02	0,01	0,01
Cu	0,06	0,05	0,09	0,08
P	0,02	0,03	0,02	0,04
S	0,02	0,03	0,02	0,04
C	1,32	5,76	0,23	1,04

етильовані жирні спирти.

У концентраті МОР «Сінтал-2» в якості протизадирної та протизносної присадки використовується хлорпарафін ХП-470 за ТУ 601568-76 із вмістом Хлору у 50%. Кількість присадки в концентраті — 25%. В якості емульгаторів використовуються солі й ефіри карбонових кислот.

Концентрат МОР «Естераль» складається з триетаноламінового мила суміші нижчих дикарбонових кислот (13% мас.), триетано-

**Рис. 1.** Схема випробування матеріалів на тертя: 1 — колодка, 2 — диск.**Fig. 1.** Scheme of materials' testing for friction: 1—block, 2—disc.

ламінових ефірів суміші нижчих дикарбонових кислот (60% мас.) і алкілоламідів суміші дикарбонових нижчих кислот (27% мас.), які виготовлялися згідно з патентом України № 48166. Цей концентрат не містить хемічно активних щодо металу елементів у вигляді протизадирних і антизносних органічних присадок з активними атомами Сульфуру та Хлору, але відрізняється достатньо високими мастильними й антикорозійними властивостями.

Морфологія та хемічний склад поверхневих шарів тертя досліджувалися за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6490LV компанії JEOL Ltd., який був додатково обладнаний енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCAEnergy 350 Premium з кремнійовим дрейфовим детектором, спектрометром з хвильовою дисперсією INCAWave 500 і детектором дифракції відбитих електронів HKLChannel 5 EBSD виробництва OXFORD Instruments Analytical Ltd. (Великобританія). Дослідження проводилися за пришивидшувальної напруги у 20 кВ та струму пучка у 7 нА. Для дослідження структури поверхонь тертя реєструвалися зображення у режимі вторинних електронів. Розрахунок концентрацій елементів за одержаними спектрами проводився методом матричних виправлень. Використовувалася найбільш сучасна схема корекції матричних ефектів XPP компанії OXFORD Instruments Analytical Ltd., розроблена Pouchou і Pichoir. Метод корекції XPP було обрано завдяки хорошій точності розрахунків, особливо для випадків сильного поглинання, таких як аналіза легких елементів у важкій матриці. Це уможливило підвищити точність визначення концентрації Карбону й Оксигену в поверхневих шарах тертя криць.

Локальний хемічний склад зносостійких поверхневих шарів тертя додатково вимірювався за допомогою рентгенівського мікрозонда MS-46 фірми «САМЕСА» (Франція). Кількісна аналіза хемічного складу робилася на косих шліфах по крапках у режимі зонда із 20 кВ, 13 нА. Для розрахунку концентрацій застосовувалася програма ZOND [11], яка обчислювала поправки на поглинання, флюоресценцію й атомовий номер. Сумарна похибка розрахунку концентрацій металевих компонентів у шарах тертя не перевищувала 0,2% мас.

Металографічні дослідження проводилися на оптичному мікроскопі Neophot-30. Для захисту поверхневого шару тертя від можливих ушкоджень під час приготування торцевих шліфів на поверхні тертя попередньо електролітично осаджувався шар ніклю товщиною близько 300 мкм. Для цього застосовувався сульфаміновий електроліт. Осаджування тривало 6–7 годин за густини струму у 5 А/дм² і температури електроліту у 50–60°C.

Трансмісійні електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури та фазового складу вихідних металів і зон контактної взаємодії криць проводилися на електронному мікроскопі JEM-200CX (JEOL Ltd.) за пришивидшувальної напруги у 200 кВ. Для приготування то-

нких фоль, що уможливлюють вивчати метал по всій глибині зони контактної взаємодії криць, використовувалася спеціально розроблена методика, докладно описана в роботі [12]. Для виключення забруднення об'єкта вуглецевою плівкою, що є продуктом розкладу пари дифузійної олії, застосовувався охолоджений рідким азотом екран.

Аналіза локального розподілу домішкових атомів у поверхневих шарах тертя проводилася методом Оже-електронної спектроскопії, оскільки з його допомогою можна визначити вміст хемічних елементів у поверхневому шарі товщиною у 1–3 атомарних шари [13].

Дослідження проводилися на приладі LAS-2000 («RIBER»). Для визначення вмісту хемічних елементів на межах зерен безпосередньо в приладі здійснювалося крихке руйнування зразків за температури у -196°C і вакууму у $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па. Поверхні руйнування були розташовані перпендикулярно поверхням тертя. Для Оже-аналізи поверхонь зламу спеціально вибиралися ділянки інтеркристалітного руйнування матеріалу, що відповідають межам зерен. Час реєстрації спектрів Оже-електронів був вибраний таким чином, щоб виключити можливість впливу на них адсорбції на поверхню, що аналізується, домішок із залишкових газів або дифузії їх з об'єму тіла.

Вимірювання твердості за Роквеллом проводилися на приладі УТ 5011 відповідно до Держстандарту 9013-59 (ISO 6508-86); вимірювання мікротвердості — на мікротвердомірі ПМТ-3 відповідно до Держстандарту 2999-75. Використовувався Віккерсів діамантовий наконечник. Навантаження на індентор дорівнювало 0,5 Н.

Мікромеханічні випробування матеріалу зон контактної взаємодії криць проводилися методом динамічного проникнення індентора на приладі УМП-11. Використовувалася методика з реєстрацією діаграм проникнення в координатах навантаження на індентор P –взаємне зближення h індентора та зразка, що одержала розвиток у роботах [14–16]. Взаємне зближення індентора та зразка здійснювалося з постійною швидкістю у 1 м/с. Для можливості порівняння розрахованих з діаграм значень мікротвердості за величиною діагоналі залишкового пластичного відтиску з даними вимірів на приладі ПМТ-3 максимальне навантаження на індентор в обох випадках обиралося рівним 0,5 Н. З відношення площ під гілками розвантаження та навантаження діаграм проникнення індентора визначалася доля роботи пружної деформації $A_{\text{пр}}$ у загальній роботі пружно-пластичної деформації A матеріалу за проникнення індентора.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 наведено залежності коефіцієнта тертя контактної пари криця 130X17 (колодка)–криця 20X13 (диск) від шляху тертя

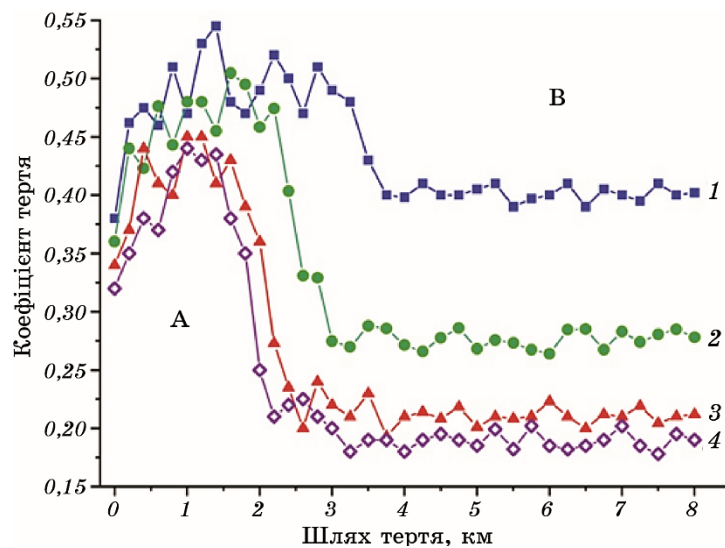


Рис. 2. Залежності коефіцієнта тертя від шляху тертя для контактної пари криця 130X17–криця 20X13, що працює у середовищах: вода–повітря (1), водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря (2), водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря (3), водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря (4); А — етап припрацювання вузла тертя, В — етап стаціонарного режиму роботи.

Fig. 2. Dependences of the friction coefficient on the friction path for a contact pair steel 130X17–steel 20X13 working in the environment: water–air (1), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Естераль’–air (2), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air (3), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air (4); A is the stage of breaking-in of the friction unit, B is the stage of stationary mode of operation.

за використання різних технологічних середовищ. Для всіх випадків процес тертя умовно можна розділити на два етапи: початковий етап припрацювання вузла тертя (ділянка А на рис. 2) і етап стаціонарного режиму роботи контактної пари з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя (ділянка В на рис. 2). Видно, що введення у воду концентратів МОР зменшує час припрацювання пар тертя та значення коефіцієнта тертя у стаціонарному режимі роботи. Водночас значення коефіцієнтів тертя на етапі припрацювання контактної пари для різних робочих середовищ істотно не відрізняються. Дія водних емульсій МОР стає ефективною тільки після переходу пари тертя у сталий режим роботи. Максимально знижують коефіцієнт тертя МОР «Сінтал-2» і «Аквол-15П», до складу яких входять протизадирні та протизносні органічні присадки.

Ваговий знос кожного з тіл пари тертя криця 130X17–криця 20X13 на етапі припрацювання і в сталому режимі роботи для різ-

ТАБЛИЦЯ 2. Ваговий знос контактної пари криця 130X17 (колодка)–криця 20X13 (диск) на етапі припрацювання та в сталому режимі тертя.**TABLE 2.** Weight wear of contact pair steel 130X17 (block)–steel 20X13 (disc) at the stage of breaking-in and in stationary friction mode.

Робоче середовище	Етап припрацювання пари тертя			Етап стаціонарного режиму роботи пари тертя		
	Ваговий знос 130X17, г/м·10 ⁻⁵	Ваговий знос 20X13, г/м·10 ⁻⁵	Сумарний ваговий знос, г/м·10 ⁻⁵	Ваговий знос 130X17, г/м·10 ⁻⁵	Ваговий знос 20X13, г/м·10 ⁻⁵	Сумарний ваговий знос, г/м·10 ⁻⁵
Вода	60,1	24,8	84,9	8,5	3,9	12,4
МОР «Сінтал-2»	48,7	30,1	78,8	0,9	1,4	2,3
МОР «Аквол-15П»	49,0	28,9	77,9	1,3	1,8	3,1
МОР «Естераль»	44,7	27,0	71,7	4,0	2,7	6,7

них технологічних середовищ наведено в табл. 2. Видно, що введення у воду концентратів МОР починає істотно понижувати знос тіл лише після переходу трибосистеми у стаціонарний режим роботи. У разі використання чистої води ваговий знос криці 130X17 більш ніж у два рази перевищує ваговий знос криці 20X13. Це може зменшувати ресурс роботи вузла тертя. Використання водної емульсії концентрату МОР «Естераль» підвищує зносостійкість тіл майже у два рази, але не усуває нерівномірний знос колодки та диску. Найкраще впливають на трибологічні характеристики контактної пари водні емульсії концентратів МОР «Сінтал-2» і «Аквол-15П» з протизадирними та протизносними органічними присадками. Вони роблять ваговий знос тіл мінімальним і майже рівномірним. Водночас найкращі показники має МОР «Сінтал-2».

Динаміку структурно-фазових перетворень у зоні контактної взаємодії пари тертя криця 130X17–криця 20X13 під час роботи у водно-повітряному середовищі докладно досліджено в роботах [8, 9, 17, 18]. Було встановлено, що перехід пари тертя в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів у кількості, достатній для повного екранування в процесі роботи деформованого вихідного металу. Ці покриття утворено з якісно нового ультрадисперсного та наноструктурованого матеріалу, який може містити до 25 ат. % Оксигену та Карбону. Самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів і є продуктом багаторазового нашарування на

поверхні тертя мікровиступів металу, які утворюються в результаті адгезійної взаємодії контактувальних тіл під час припрацювання вузлів тертя. Самоорганізовані зносостійкі покриття кожного з тіл можуть складатися з шарів тертя, які сформовані з металу різних криць.

Можна припустити, що для розуміння механізму впливу на ваговий знос і коефіцієнт тертя введення у воду концентратів МОР слід дослідити, як саме вони впливають на процес самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів. А оскільки самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з окремих шарів тертя, кожен з яких є результатом окремого акту нашарування металу на робочу поверхню тіл, насамперед, необхідно провести комплексне локальне дослідження впливу МОР на фізико-хімічні процеси, що відбуваються в мікрооб'ємах металу під час нашарування їх на поверхні тертя.

Аналіза структурно-фазових перетворень у зоні контактної взаємодії пар тертя під час роботи в середовищах, де замість води застосовуються водні емульсії концентратів МОР, свідчить про те, що, як і у випадку застосування чистої води, перехід пар тертя в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя відбувається лише після самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких покриттів у кількості, достатній для повного екранування в процесі роботи деформованого вихідного металу. Введення у воду концентратів МОР скорочує час, необхідний для цього, приблизно у 2 рази для МОР «Сінтал-2» і «Аквол-15П» і в 1,5 рази для МОР «Естераль» (рис. 2).

Структура зон контактної взаємодії криць за використання концентратів МОР «Сінтал-2», «Аквол-15П» і «Естераль» майже однакова. Тому на рисунку 3 наведено фотографії торцевих шліфів зон контактної взаємодії криць після випробувань на тертя в водно-повітряному середовищі й у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря. Самоорганізованим зносостійким покриттям на фотографіях відповідають зони А. Вони розташовані над деформованим вихідним металом криць (зони В), мають з ним чітку межу та відрізняються ступенем щавлення. Зонам С на рисунку відповідає недеформований вихідний метал, розташований у глибині тіл. Слід відзначити помітне збільшення середньої товщини самоорганізованих зносостійких покриттів із введенням у воду концентратів МОР.

Більш детальне дослідження структури зносостійких самоорганізованих покриттів (зон А) робилося на косих шліфах зразків під кутом у 30° до поверхні тертя (рис. 4). Незалежно від вибору робочого середовища, ці покриття складаються з окремих шарів тертя з чіткою межею між ними, ступінь щавлення та загальна кількість яких змінюється уздовж робочої поверхні.

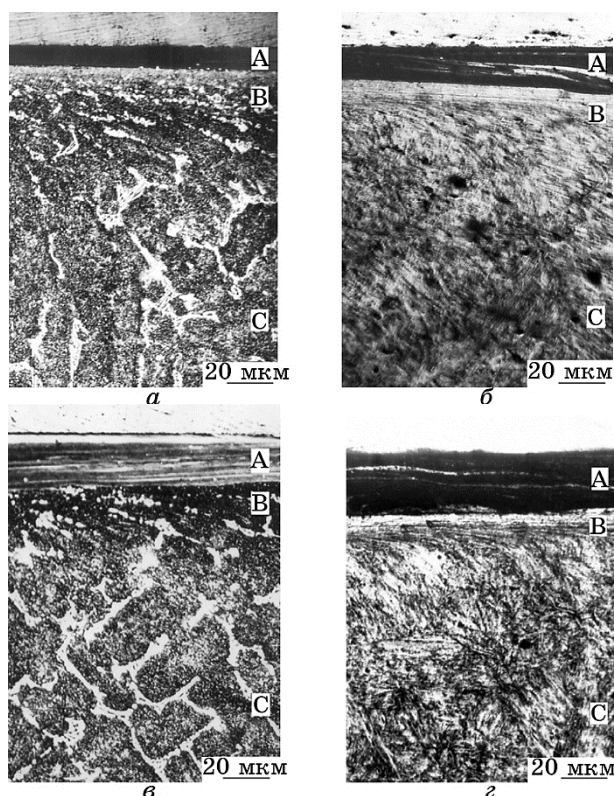


Рис. 3. Структура зони контактної взаємодії криць 130X17 (а, в) і 20X13 (б, г) після випробувань на тертя у середовищах: вода–повітря (а, б), водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря (в, г). Торцевий шліф, А — зносостійкі самоорганізовані покриття, В — деформований вихідний метал, С — недеформований вихідний метал.

Fig. 3. The structure of the contact-interaction zone of steels 130X17 (а, в) and 20X13 (б, г) after friction testing in the environments: water–air (а, б), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air (в, г). Cross-section, A is wear-resistant self-organizing coatings, B is deformed initial metal, and C is undeformed initial metal.

Після відповідного щавлення косих шліфів сканувальна електронна мікроскопія дає змогу спостерігати зменшення розмірів зерен за руху вздовж окремих шарів у напрямку тертя. Кінцева частина багатьох шарів тертя складається з ділянок, які не піддаються щавленню.

З рисунку 4 видно, що геометричні розміри шарів тертя, з яких складаються зносостійкі самоорганізовані покриття, істотно залежать від вибору робочого середовища. Введення у воду концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» збільшує їхню середню товщину відповідно у 6 і 7 разів, введення у воду концентрату МОР «Есте-

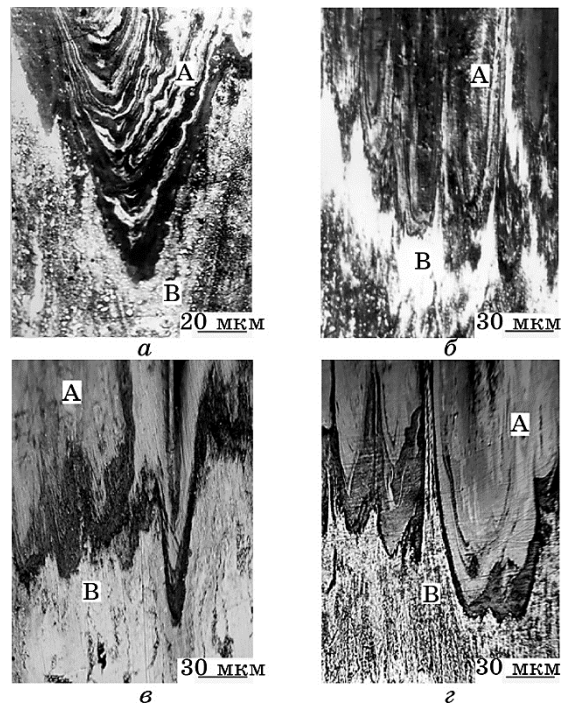


Рис. 4. Структура зони контактної взаємодії криці 130X17 після випробувань на тертя у середовищах: вода–повітря (*а*), водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря (*б*), водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря (*в*), водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря (*г*). Косий шліф під кутом у 30°, А — зносостійкі самоорганізовані покриття, В — деформований вихідний метал.

Fig. 4. The structure of the contact-interaction zone of steel 130X17 after friction testing in the environments: water–air (*a*), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Естераль’–air (*б*), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air (*в*), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air (*г*). Oblique section at an angle of 30°, A is wear-resistant self-organizing coatings, B is deformed initial metal.

раль» — у 3 рази. Товщина шарів тертя змінюється вздовж робочої поверхні; тому її середні значення визначалися за допомогою оптичної та сканувальної мікроскопії на п’ятих ділянках для кожного з робочих середовищ.

Оскільки самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з шарів тертя [8, 9, 17, 18], кожен з яких є результатом окремого акту нашарування металу на робочу поверхню тіл, можна припустити, що введення у воду концентратів МОР пластифікує метал мікроступів, які взаємодіють під час тертя. Тому на поверхні контакту нашаровуються більші об’єми металу, що приводить до збільшення

середньої товщини поверхневих шарів тертя та скорочення часу формування їх у кількості, достатній для повного екранування під час роботи деформованого вихідного металу.

Для розуміння механізму впливу введення у воду концентратів МОР на фізико-хімічні процеси, що відбуваються в мікрооб'ємах металу під час нашарування їх на робочі поверхні з утворенням шарів тертя, для кожного з робочих середовищ проводилися комплексні локальні дослідження хімічного та фазового складів, мікроструктури та фізико-механічних властивостей окремих шарів тертя.

Для дослідження мікроструктури та фазового складу матеріалу шарів тертя використовувалася трансмісійна електронна мікроскопія. За допомогою її в роботі [8] було проведено детальну аналізу мікроструктури та фазового складу окремих шарів тертя робочої пари криця 130X17–криця 20X13, що утворюються на поверхнях контакту тіл під час роботи у водно-повітряному середовищі.

Для обох тіл пари тертя характер структурно-фазових перетворень металу вздовж окремих шарів тертя майже однаковий, незалежно від вибору робочого середовища. Тому надалі для виключення повторень зосередимося на описі процесів, які відбуваються в шарах тертя криці 130X17.

В усіх випадках рівень фрагментації структури окремих шарів тертя не є постійним. Він може істотно змінюватися вздовж поверхні тертя та під час переміщення між сусідніми шарами. Менш фрагментовані шари тертя повністю складаються з ультрадисперсної кристалічної структури, утвореної просторово дезорієнтованими зернами з кристалічною ОЦК-ґратницею заліза. Під час тертя в водно-повітряному середовищі розмір зерен цих шарів плавно змінюється в напрямку тертя від 160 до 20 нм. Введення у воду концентратів МОР трохи збільшує максимальний розмір зерен на початку шарів, який дорівнює 170 нм для МОР «Естераль» і 185 нм для МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2». З ростом ступеня фрагментації структури збільшується азимутальне розщеплення рефлексів заліза на мікродифрактограмах, що свідчить про більшу просторову дезорієнтацію зерен. Межі зерен шарів тертя переважно утворені дислокаційними ансамблями та мають просторово протяжну форму. Зі збільшенням ступеня фрагментації структури та просторової дезорієнтації її зерен істотно збільшується об'ємна частка примезових областей.

Більш фрагментовані шари тертя відрізняються від попередніх тим, що їхня кінцева частина складається з наноструктурованого кристалоаморфного матеріалу з розміром зерен у 8–2 нм. Кристалоаморфна наноструктура має чітко окреслену межу з ультрадисперсним матеріалом.

Мікроструктуру й електроннограми ультрадисперсної та наноструктурованої частин шарів тертя робочої пари криця 130X17–криця 20X13, одержаних в різних середовищах, наведено на рис. 5, 6.

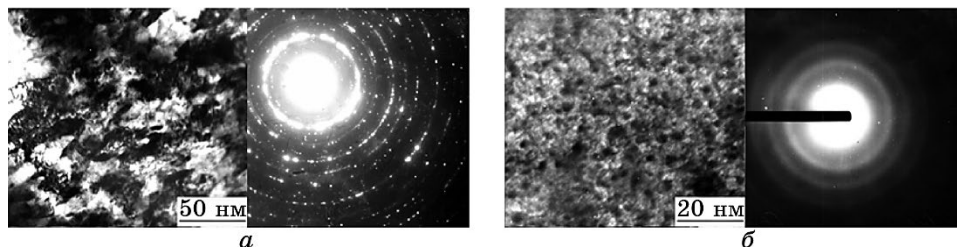


Рис. 5. Мікроструктура й електронограми ультрадисперсної (а) і наноструктурованої (б) частин одного з шарів тертя робочої пари криця 130X17–криця 20X13. Випробовування на тертя відбувалися у водно-повітряному середовищі.

Fig. 5. Microstructure and electron diffraction patterns of the ultradispersed (a) and nanostructured (б) parts of one of the friction layers at the working pair of steel 130X17–steel 20X13. Friction testings took place in a water–air environment.

Контраст світлопільного зображення мікроструктури може мати [19, 20] як дифракційну природу, що залежить від розташування кристалографічних площин, які знаходяться у відбивальному положенні, так і адсорбційну природу, викликану різними густинами сусідніх ділянок зразка. Істотна зміна контрасту, що формується в темному полі за дії різних рефлексів дифракційного кільця, вказує на те, що в цьому випадку він мав дифракційний характер, зумовлений різною просторовою орієнтацією зерен.

З рухом вздовж окремих шарів тертя розмір зерен та їхня просторова дезорієнтація змінюються плавно; водночас ступені фрагмента-

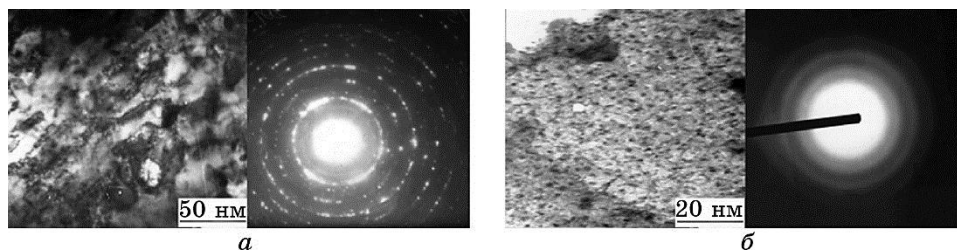


Рис. 6. Мікроструктура й електронограми ультрадисперсної (а) та наноструктурованої (б) частин одного з шарів тертя робочої пари криця 130X17–криця 20X13. Випробовування на тертя відбувались у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря.

Fig. 6. Microstructure and electron-diffraction patterns of the ultradispersed (a) and nanostructured (б) parts of one of the friction layers at the working pair of steel 130X17–steel 20X13. Friction testings took place in the environment water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air.

ції структури сусідніх шарів тертя можуть істотно відрізнятися. Це також підтверджує зроблене раніше припущення про те, що кожен з шарів тертя, що входить до складу самоорганізованих зносостійких покриттів, формується в результаті окремого акту нашаровування мікрооб'єму металу на поверхню контакту взаємодійних тіл.

На мікродифрактограмах (рис. 5 і 6) від шарів тертя самоорганізованих зносостійких покриттів, крім рефлексів, відповідних ОЦК-залізу, присутні також рефлекси карбідів типу Me_7C_3 . Але їхня кількість поступово зменшується з рухом вздовж кожного з шарів у напрямку тертя. Це свідчить про те, що інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу за нашарування їх на поверхні тертя приводить до часткового розчинення карбідної фази. Про розчинення карбідної фази в ході розвиненої пластичної деформації заліза під час прокатки свідчать також дані робіт [21, 22].

З рухом вздовж кожного з шарів тертя в напрямку нашарування мікрооб'ємів металу на мікродифрактограмах, окрім рефлексів, відповідних ОЦК-залізу і карбідам типу Me_7C_3 , виникають також рефлекси від ультрадисперсних оксидів типу Fe_2O_3 . У початковій частині шарів тертя вони практично відсутні та з'являються на пізнішій стадії нашарування мікрооб'ємів металу на поверхні контакту. Кількість рефлексів від ультрадисперсних оксидів типу Fe_2O_3 істотно зменшується із введенням у воду концентратів МОР.

У разі застосування концентрату МОР «Аквол-15П», де в якості протизадирної та протизносної органічної присадки використовується дітіо-біс-н-бутілксантогенат із вмістом Сульфуру у 40%, на окремих ділянках шарів тертя присутні дрібнодисперсні включення сульфідів Феруму (FeS). Вони розташовуються в примежових областях зерен у вигляді окремих ланцюжків або входять до складу евтектики $Fe + FeS$. Мікроструктуру однієї з таких ділянок шару тертя наведено на рис. 7.

У концентраті МОР «Сінтал-2» в якості протизадирної та протизносної органічної присадки використовується хлорпарафін ХП-470 із вмістом Хлору у 50%. Однак його застосування не приводить до утворення будь-яких хемічних сполук Хлору в шарах тертя.

Хемічний склад окремих шарів тертя, що входять до складу зносостійких самоорганізованих покриттів, і розташованих під ними деформованого та недеформованого вихідних металів досліджувався методом локальної рентгеноспектральної аналізи.

На приладі ПМТ-3 за допомогою Віккерсового діамантового наконечника робилося маркування різних ділянок косих шліфів шарів тертя деформованого та вихідного металів обох криць. І лише після цього на позначених ділянках проводилися локальна рентгеноспектральна аналіза та мікромеханічні випробування матеріалу. Завдяки цьому хемічний склад і фізико-механічні властивості матеріалу вимірювалися на тих самих ділянках.

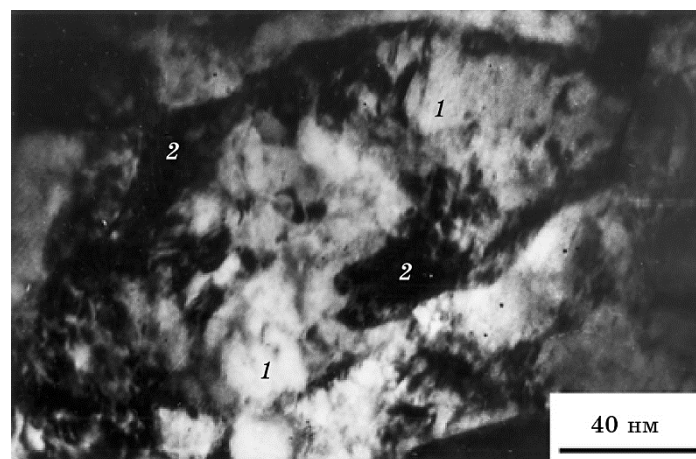


Рис. 7. Мікроструктура ультрадисперсної ділянки шару тертя робочої пари криця 130X17–криця 20X13. Випробовування на тертя відбувались у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря: 1 — феррит, 2 — сульфід Феруму (FeS).

Fig. 7. Microstructure of the ultradispersed area of the friction layer at the working pair of steel 130X17–steel 20X13. Friction testings took place in the environment: water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air: 1—ferrite, 2—iron sulphides (FeS).

В таблиці 3 наведено результати хемічної аналізи металу, розташованого безпосередньо під зносостійкими самоорганізованими покриттями (зони В) і на глибині зразків (зони С). Для криці 130X17 аналіза хемічного складу металу на глибині зразків проводилася на ділянках, розташованих всередині сітки з первинних евтектичних карбідів.

Хемічний склад деформованого та недеформованого вихідних металів для всіх робочих середовищ був однаковим. Тому в таблиці 3 наведено їхні середні значення.

В таблицях 4 і 5 наведено середній хемічний склад шарів тертя, що входять до складу зносостійких самоорганізованих покриттів робочої пари криця 130X17–криця 20X13, після випробувань на тертя в різних робочих середовищах. Масоперенесення металу між тілами, що труться, в стаціонарному режимі роботи та на етапі припрацювання пари тертя може істотно відрізнятися. Тому середній хемічний склад шарів тертя, що входять до складу зносостійких самоорганізованих покриттів, може змінюватися в процесі роботи. Виходячи з цього, аналіза хемічного складу шарів тертя проводилася лише після випробувань контактної пари впродовж 8 годин. Це уможливило одержати хемічний склад шарів тертя, переважно сформованих у сталому режимі роботи.

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад (ат.%) вихідного металу криць 130X17 і 20X13 на ділянках, розташованих безпосередньо під зносостійкими самоорганізованими покриттями (зона В) і на глибині зразків (зона С).

TABLE 3. Chemical composition (at.%) of the initial metal of steels 130X17 and 20X13 on the sites located directly under wear-resistant self-organizing coatings (zone B) and in depth of samples (zone C).

		Криця 130X17		Криця 20X13	
		Зона В	Зона С	Зона В	Зона С
Хемічний склад, ат.%	Fe	76,56	78,07	84,40	84,38
	Cr	16,70	15,62	13,01	13,06
	Si	0,69	0,66	0,92	0,97
	Mn	0,47	0,50	0,44	0,41
	Ti	0,01	0,02	0,01	0,01
	Cu	0,05	0,04	0,08	0,07
	P	0,03	0,03	0,03	0,04
	S	0,02	0,03	0,04	0,04
	C	5,47	5,03	1,07	1,02
	Fe	0,81	0,82	0,85	0,85
$C_i/(C_{Fe} + C_{Cr} + C_{Si} + C_{Mn})$	Cr	0,18	0,17	0,13	0,13

У разі випробувань пари тертя у водно-повітряному середовищі характерною відмінністю хемічного складу шарів тертя є присутність у них великої кількості атомів Оксигену. З рухом вздовж окремих шарів тертя в напрямку нашарування металу концентрація Оксигену в матеріалі істотно збільшується. На ділянках шарів тертя з середнім розміром зерен близько 150 нм концентрація Оксигену не перевищує 3,5 ат.%; разом з тим на ділянках з кристалоаморфною наноструктурою кількість Оксигену досягає 21 ат.%. Хоча в межах окремих шарів тертя хемічний склад металу змінюється, співвідношення кількостей атомів хемічних елементів вихідних криць (Fe, Cr, Si, Mn і C) залишається майже незмінним:

$$C_i/(C_{Fe} + C_{Cr} + C_{Si} + C_{Mn} + C_C) \approx \text{const},$$

де C_i — атомової концентрація i -го хемічного елементу.

Це свідчить про те, що під час утворення шарів тертя інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу супроводжується насиченням ультрадисперсної структури атомами Оксигену з робочого середовища за рахунок термомеханічної деструкції молекул води в місцях контакту мікроступів.

Шари тертя можуть відрізнятися співвідношенням кількостей

ТАБЛИЦЯ 4. Середній хемічний склад шарів тертя, що входять до складу зносостійких самоорганізованих покриттів робочої пари криця 130X17–криця 20X13 після випробувань на тертя в робочих середовищах вода–повітря та водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря.

TABLE 4. The average chemical composition of the friction layers included in the wear-resistant self-organizing coatings of the working pair steel 130X17–steel 20X13 after friction testings in working environments water–air and water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Естераль’–air.

		Вода–повітря		Водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря	
		Криця 130X17	Криця 20X13	Криця 130X17	Криця 20X13
Хемічний склад, ат. %	Fe	68,29	70,10	68,37	70,15
	Cr	14,51	14,05	13,31	12,81
	Si	0,70	0,79	0,72	0,81
	Mn	0,42	0,39	0,41	0,37
	Ti	0,01	0,01	0,01	0,01
	Cu	0,04	0,05	0,05	0,06
	P	0,02	0,03	0,03	0,02
	S	0,03	0,02	0,03	0,02
	O	12,17	10,96	7,03	6,58
	C	3,81	3,60	10,04	9,17
$C_i/(C_{Fe} + C_{Cr} + C_{Si} + C_{Mn})$	Fe	0,81	0,82	0,82	0,83
	Cr	0,17	0,16	0,16	0,15

атомів хемічних елементів вихідних металів (Fe, Cr, Si, Mn і C). Порівнюючи величини $C_i/(C_{Fe} + C_{Cr} + C_{Si} + C_{Mn} + C_C)$ для кожного з шарів тертя з подібними величинами для вихідних металів обох криць, можна оцінити внесок металу кожного з тіл робочої пари в утворення окремих шарів тертя.

Аналіза хемічного складу шарів тертя кожного з тіл контактної пари криця 130X17–криця 20X13 свідчить про те, що у випадку тертя у водно-повітряному середовищі внесок матеріалу криці 130X17 в формування шарів тертя, що входять до складу самоорганізованих зносостійких покриттів обох криць, є переважним (табл. 3 і 4).

Введення у воду концентратів органічних МОР приводить до того, що активними хемічними елементами робочого середовища, окрім атомів Оксигену, стають також атоми Карбону, Сульфуру та Хлору. Завдяки цьому в шарах тертя змінюється кількість атомів Карбону й Оксигену (табл. 4 і 5), а також з’являються атоми Суль-

ТАБЛИЦЯ 5. Середній хемічний склад шарів тертя, що входять до складу зносостійких самоорганізованих покриттів робочої пари криця 130X17–криця 20X13 після випробувань на тертя в робочих середовищах водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря і водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря.

TABLE 5. The average chemical composition of the friction layers included in the wear-resistant self-organizing coatings of the working pair steel 130X17–steel 20X13 after friction testings in working environments water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air and water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air.

		Водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря		Водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря	
		Криця 130X17	Криця 20X13	Криця 130X17	Криця 20X13
Хемічний склад, ат. %	Fe	64,74	72,96	64,93	72,41
	Cr	14,45	12,29	13,60	12,30
	Si	0,64	0,86	0,61	0,82
	Mn	0,41	0,33	0,44	0,36
	Ti	0,01	0,01	0,01	0,01
	Cu	0,03	0,05	0,05	0,06
	P	0,02	0,02	0,03	0,02
	S	1,19	1,01	0,02	0,02
	Cl	0,00	0,00	1,08	0,89
	O	6,30	4,27	6,35	4,42
	C	12,21	8,20	12,88	8,69
	Fe	0,81	0,84	0,82	0,84
$C_i/(C_{Fe} + C_{Cr} + C_{Si} + C_{Mn})$	Cr	0,18	0,14	0,17	0,14

фуру та Хлору, у разі використання концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2».

Кількість атомів Карбону й Оксигену в шарах тертя залежить від вибору концентрату МОР. Мабуть, це пов'язане з тим, що кількість активних хемічних елементів робочого середовища та їхня реакційна здатність залежать від виду та концентрації хемічних сполук, що входять до складу МОР, їхньої хемічної, термо- та механостійкості, а також від того, в якому вигляді знаходяться активні елементи у продуктах розкладу цих хемічних сполук (активні радикали чи поодинокі атоми).

Аналіза хемічного складу поверхневих шарів тертя на етапі при-

працювання робочої пари свідчить про те, що в цьому випадку для будь-якого середовища внесок металу криці 130X17 у формування самоорганізованих зносостійких покриттів обох криць є переважним. Ця тенденція змінюється після переходу пари тертя до сталого режиму роботи. Із застосуванням концентрату МОР «Естераль» внесок металу криці 20X13 у формування шарів тертя на поверхні обох криць збільшується, хоча, як і раніше, поступається криці 130X17. Використання концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» істотно знижує масоперенос металу між тілами, що труться. Тому самоорганізовані зносостійкі покриття обох криць в цьому випадку переважно формуються з металу тієї криці, на поверхні якої знаходяться. Про це свідчать дані останніх рядків табл. 3–5.

За допомогою метода Оже-електронної спектроскопії проводилася аналіза хемічного складу меж зерен поверхневих шарів тертя та вихідного металу. На поверхнях зламу, розташованих перпендикулярно поверхням тертя, спеціально вибиралися ділянки інтеркристалітного руйнування матеріалу, що відповідають межам зерен.

На рисунку 8 наведено спектри Оже-електронів, зняті від шарів тертя та вихідного металу криці 130X17 після випробувань контактної пари в різних середовищах. З рисунка видно, що межі зерен у шарів тертя та вихідного металу криці мають різний хемічний склад. Інтенсивна пластична деформація мікрооб'ємів металу із утворенням шарів тертя приводить до істотного збагачення меж зерен атомами Оксигену та Карбону. А їхня кількість залежить від вибору робочого середовища. Якщо за тертя у водно-повітряному середовищі межі зерен переважно збагачуються атомами Оксигену, то застосування замість води водних емульсій концентратів органічних МОР приводить до першочергового насичення меж зерен атомами Карбону.

Аналіза форми піка Оже-електронів Карбону свідчить про те, що для будь-якого робочого середовища атоми Карбону на межах зерен шарів тертя знаходяться переважно у твердому розчині, хоча у вихідному металі атоми Карбону на межах зерен знаходяться переважно в карбідній фазі.

Останнім часом широке застосування в управлінні фізико-хемічними процесами в зоні контактної взаємодії тіл під час тертя та вальцювання знаходить введення в МОР хемічно активних щодо металу елементів у вигляді протизадирних і антизносних органічних присадок, які містять у молекулі активні атоми Фосфору, Сульфору та Хлору.

Більшість робіт [23–26] обмежує механізм їхньої дії до наступного: адсорбції присадок на робочих поверхнях, хемічного перетворення (як правило, розкладу) присадок за підвищених температур у місцях фактичного контакту взаємодійних поверхонь і хемічної взаємодії найбільш активних продуктів розкладу присадок з мета-

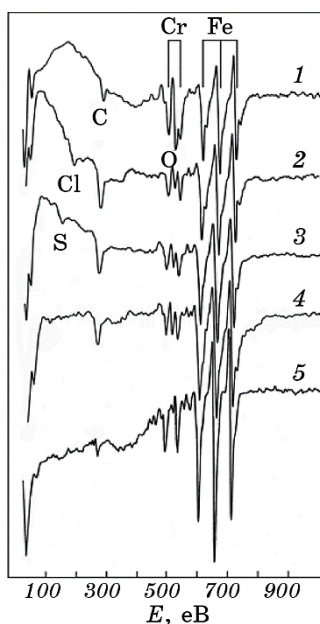


Рис. 8. Спектри Оже-електронів від меж зерен шарів тертя (1–4) і вихідного металу криці 130X17 (5) після випробувань пари тертя у середовищах: вода–повітря (1), водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря (2), водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря (3), водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря (4).

Fig. 8. The spectra of Auger electrons from the grain boundaries of the friction layers (1–4) and initial metal (5) of steel 130X17 after friction pair testings in the environments: water–air (1), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air (2), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air (3), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Естераль’–air (4).

лом робочих поверхонь. Водночас вважається, що термомеханічна деструкція молекул ПАР-емульгаторів у зонах температурних спалахів приводить до утворення достатньо великих фрагментів, які не можуть проникати в об'єм металу. Однак, як видно з рис. 8 і даних табл. 4, 5, поверхневі шари тертя насичуються великою кількістю атомів Карбону, Сульфуру та Хлору, що входять до складу водних емульсій концентратів МОР. Це свідчить про те, що в умовах даної роботи термомеханічна деструкція молекул хемічних складових МОР приводить до утворення активних поодиноких атомів Карбону, Сульфуру та Хлору, які здатні не тільки хемічно взаємодіяти з поверхнею металу, а й проникати у його об'єм.

Мікромеханічні дослідження фізико-механічних властивостей матеріалу зон контактної взаємодії криць проводилися методом динамічного проникнення індентора.

ТАБЛИЦЯ 6. Середні значення фізико-механічних характеристик шарів тертя (зони А), деформованого (зони В) і недеформованого (зони С) вихідних металів криць після випробування пари тертя криця 130X17–криця 20X13 у середовищі вода–повітря.

TABLE 6. Average values of the mechanical characteristics of the friction layers (zones А), the deformed (zones В) and undeformed (zones С) original metals of steels after testing of the friction pair steel 130X17–steel 20X13 in the medium water–air.

	Криця 130X17					Криця 20X13				
	Зона С	Зона В	Шар тертя (зона А)			Зона С	Зона В	Шар тертя (зона А)		
			Початок	Сере-дина	Кі-нець			Початок	Сере-дина	Кі-нець
H_d^i , ГПа	3,5	5,5	6,5	8,4	9,3	4,3	5,9	6,9	8,5	9,8
H_d^p , ГПа	3,6	5,5	6,6	8,3	9,5	4,2	6,0	6,8	8,6	9,9
H_h , ГПа	3,2	4,7	5,5	6,5	7,2	3,7	5,1	5,6	6,9	7,5
$H_d^p - H_h$, ГПа	0,4	0,8	1,1	1,8	2,3	0,5	0,9	1,2	1,7	2,4
$A_{пр}/A$	0,08	0,11	0,16	0,24	0,29	0,09	0,12	0,17	0,25	0,30
$A_{пл}/A$	0,92	0,89	0,84	0,76	0,71	0,91	0,88	0,83	0,75	0,70

В таблицях 6–8 наведено середні значення фізико-механічних характеристик шарів тертя (зони А), деформованого (зони В) і недеформованого (зони С) вихідних металів обох криць після випробувань пар тертя в різних середовищах. У разі застосування концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» фізико-механічні характеристики майже збігаються. Тому з метою економії розміру статті в роботі наведено лише таблицю для МОР «Сінтал-2». Збіг значень мікротвердості по величині діагоналі залишкового пластичного відтиску (H_d^p), розрахованих з діаграм динамічного проникнення індентора, з даними вимірів мікротвердості на приладі ПМТ-3 (H_d^i) підтверджує коректність мікромеханічних випробувань металу.

З даних таблиць 6–8 видно, що пластична деформація вихідного металу обох криць на етапі припрацювання пар тертя приводить до зростання величин мікротвердості H_h і H_d . Водночас також збільшується різниця між ними ($H_d - H_h$). Мікротвердість H_h значно більше відбиває внесок пружної деформації матеріалу з проникненням індентора, ніж мікротвердість H_d . Тому величина різниці ($H_d - H_h$) характеризує внесок пружної деформації в загальну пружньо-пластичну деформацію матеріалу з проникненням індентора. Таким чином, деформований під час припрацювання пар тертя метал (зони В) відрізняється від вихідного не тільки твердістю,

ТАБЛИЦЯ 7. Середні значення фізико-механічних характеристик шарів тертя (зони А), деформованого (зони В) і недеформованого (зони С) вихідних металів криць після випробування пари тертя криця 130X17–криця 20X13 у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря.

TABLE 7. Average values of the mechanical characteristics of the friction layers (zones A), the deformed (zones B) and undeformed (zones C) original metals of steels after testing of the friction pair steel 130X17–steel 20X13 in the medium water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Естераль’–air.

	Криця 130X17					Криця 20X13				
	Зо- на С	Зо- на В	Шар тертя (зона А)			Зо- на С	Зо- на В	Шар тертя (зона А)		
			Поча- ток	Середин- на	Кі- нець			Поча- ток	Середин- на	Кі- нець
H_d^i , ГПа	3,5	5,3	6,4	8,4	11,0	4,2	5,8	6,7	8,8	10,6
H_d^p , ГПа	3,5	5,2	6,3	8,4	11,1	4,2	5,8	6,6	8,7	10,6
H_h , ГПа	3,1	4,5	5,3	6,5	8,5	3,7	5,0	5,5	6,9	8,1
$H_d^p - H_h$, ГПа	0,4	0,7	1,0	1,9	2,6	0,5	0,8	1,1	1,8	2,5
$A_{пр}/A$	0,08	0,10	0,14	0,26	0,31	0,09	0,11	0,16	0,26	0,30
$A_{пл}/A$	0,92	0,90	0,86	0,74	0,69	0,91	0,89	0,84	0,74	0,70

але і пружністю. Це підтверджують наведені в таблицях співвідношення внесків роботи пружної ($A_{пр}/A$) та пластичної ($A_{пл}/A$) деформацій у загальну роботу пружно-пластичної деформації матеріалу з проникненням індентора. Слід відзначити, що застосування замість води водних емульсій концентратів МОР дещо знижує твердість і пружність деформованого на етапі припрацювання пар тертя вихідного металу обох криць (зони В). Особливо це стосується концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2».

Матеріал зносостійких шарів тертя утворюється внаслідок інтенсивної пластичної деформації мікрооб’ємів металу, що нашаровуються на поверхні контакту. Водночас наддисперсна структура шарів тертя насичується активними хемічними елементами робочого середовища. Це приводить до істотного додаткового зміцнення металу шарів тертя, які відрізняються від деформованого вихідного металу обох криць високими твердістю та пружністю. У межах кожного з шарів тертя з ростом ступеня фрагментації структури спостерігається поступове збільшення твердості та пружності матеріалу (табл. 6–8). Ділянки шарів тертя з кристалоаморфною наноструктурою містять максимальну кількість атомів активних хемічних елементів робочого середовища та відрізняються максимальними твердістю й пружністю. Із введенням у воду концентратів

ТАБЛИЦЯ 8. Середні значення фізико-механічних характеристик шарів тертя (зони А), деформованого (зони В) і недеформованого (зони С) вихідних металів криць після випробування пари тертя криця 130Х17–криця 20Х13 у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря.

TABLE 8. Average values of the mechanical characteristics of the friction layers (zones А), the deformed (zones В) and undeformed (zones С) original metals of steels after testing of the friction pair steel 130Х17–steel 20Х13 in the medium water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air.

	Криця 130Х17					Криця 20Х13				
	Зо-на С	Зо-на В	Шар тертя (зона А)			Зо-на С	Зо-на В	Шар тертя (зона А)		
			Поча-ток	Середин-а	Кі-нець			Поча-ток	Середин-а	Кі-нець
H_d^i , ГПа	3,5	5,0	6,1	8,6	12,9	4,2	5,6	6,4	8,9	11,8
H_d^p , ГПа	3,5	5,1	6,1	8,5	13,0	4,2	5,7	6,5	9,0	11,7
H_h , ГПа	3,1	4,4	5,2	6,6	9,9	3,7	4,8	5,4	7,0	9,0
$H_d^p - H_h$, ГПа	0,4	0,7	0,9	1,9	3,1	0,5	0,9	1,1	2,0	2,7
$A_{пр}/A$	0,08	0,10	0,13	0,25	0,33	0,09	0,12	0,15	0,27	0,31
$A_{пл}/A$	0,92	0,90	0,87	0,75	0,67	0,91	0,88	0,85	0,73	0,69

МОР зростають максимальні значення твердості та пружності найбільш фрагментованих ділянок шарів тертя, але їхні середні значення в об’ємі окремих шарів тертя змінюються неістотно.

Шари тертя, що формуються на робочих поверхнях із введенням у воду концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2», мають схожі твердість і пружність. Але, на відміну від МОР «Сінтал-2», використання МОР «Аквол-15П» викликає на окремих ділянках поверхні тертя крихке руйнування зносостійких самоорганізованих покриттів під час динамічного проникнення індентора. Під час мікромеханічних випробувань матеріялу шарів тертя, що формуються у водно-повітряному середовищі й із застосуванням концентрату МОР «Естераль», крихке руйнування зносостійких самоорганізованих покриттів не відбувається. Це добре видно з діаграм проникнення індентора, представлених на рис. 9. Введення у воду концентрату МОР «Аквол-15П» приводить до появи на діаграмі проникнення індентора в самоорганізовані зносостійкі покриття горизонтальної ділянки, яка відповідає руйнуванню цих покриттів і подальшому зсуву їхніх фрагментів в об’єм деформованого вихідного металу. Представлена на рисунку 10 фотографія торцевого шліфа ділянки крихкого руйнування зносостійких самоорганізованих покриттів підтверджує це.

Раніше відзначалося, що концентрат МОР «Аквол-15П» містить

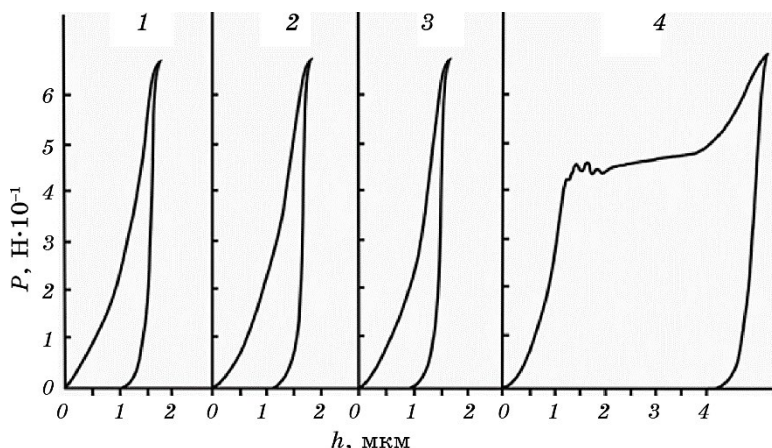


Рис. 9. Діаграми динамічного проникнення індентора в зносостійкі самоорганізовані покриття криці 130X17: P — навантаження на індентор, h — взаємне зближення індентора та зразка. Випробування на тертя проходили у середовищах: вода–повітря (1), водна емульсія концентрату МОР «Естераль»–повітря (2), водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»–повітря (3), водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря (4).

Fig. 9. Diagrams of dynamic penetration of the indenter into wear-resistant self-organizing coatings on steel 130X17: P is load on the indenter, h is mutual close in of the indenter and the sample. Friction testings were carried out in the following environments: water–air (1), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Естераль’–air (2), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Сінтал-2’–air (3), water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air (4).

в якості протизадирної та протизносної органічної присадки дітіобіс-н-бутілксантогенат із вмістом Сульфору у 40%. Термомеханічна деструкція цієї присадки у плямах контакту поверхонь тертя приводить до появи активних атомів Сульфору, які проникають у шари тертя й утворюють на окремих ділянках дрібнодисперсні включення сульфідів Феруму (FeS). Вони розташовуються в приміжових областях зерен у вигляді окремих ланцюжків і можуть бути концентраторами напружень, впливаючи на процес зародження та втрати стійкості зародкових тріщин. Можна припустити, що саме це є причиною крихкості шарів тертя із введенням у воду концентрату МОР «Аквол-15П».

У концентраті МОР «Сінтал-2» в якості протизадирної та протизносної органічної присадки використовується хлорпарафін ХП-470 із вмістом Хлору у 50%. Однак його застосування не приводить до утворення в шарах тертя будь-яких хемічних сполук атомів Хлору. Тому введення у воду концентрату МОР «Сінтал-2» не робить самоорганізовані зносостійкі покриття більш крихкими.

Аналіза морфології поверхонь тертя після роботи контактної па-

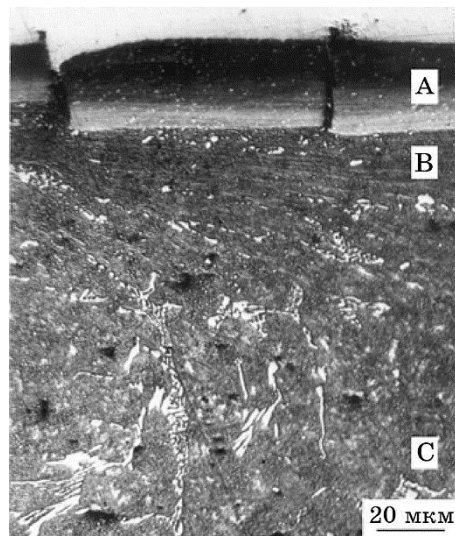


Рис. 10. Структура зони контактної взаємодії криці 130X17 після випробувань пари тертя у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря. Торцевий шліф, А — зносостійкі самоорганізовані покриття, В — деформований вихідний метал, С — недеформований вихідний метал.

Fig. 10. The structure of the contact-interaction zone of steel 130X17 after testing of the friction pair in the environment water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air. Cross-section, A is wear-resistant self-organizing coatings, B is deformed initial metal, C is undeformed initial metal.

ри в різних середовищах також свідчить про те, що введення у воду концентрату МОР «Аквол-15П» знижує стійкість самоорганізованих зносостійких покриттів до руйнування в умовах циклічних термомеханічних ударних навантажень. Фотографію ділянки поверхні тертя, де відбувається таке руйнування, наведено на рис. 11. Аналіза морфології робочих поверхонь свідчить про те, що максимальна кількість таких ділянок зустрічається у парі тертя після роботи з водними емульсіями концентрату МОР «Аквол-15П».

Наведені вище дані уможливають описати механізм впливу органічних МОР з антизносними та протизадирними присадками, що містять активні хемічні елементи, на процес самоорганізації на поверхнях тертя зносостійких покриттів. Пояснити їхній вплив на фізико-механічні властивості цих покриттів, коефіцієнт тертя та знос тіл під час роботи вузлів тертя.

Характер розподілу залишкової пластичної деформації в зоні контактної взаємодії кожного з тіл пари тертя (рис. 3) свідчить про те, що в умовах даної роботи фізико-механічні властивості обох криць неспроможні забезпечити під час припрацювання пари тертя пруг-

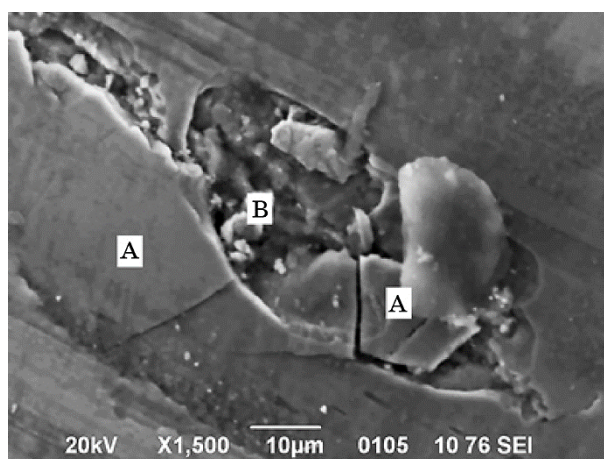


Рис. 11. Структура поверхні тертя робочої пари криця 130X17–криця 20X13 після випробувань у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Аквол-15П»–повітря, А — зносостійкі самоорганізовані покриття, В — деформований вихідний метал.

Fig. 11. The structure of the friction surface at the working pair of steel 130X17– steel 20X13. Friction testings took place in the environment water emulsion of cutting-fluid concentrate ‘Аквол-15П’–air, A is wear-resistant self-organizing coatings, and B is deformed initial metal.

жній контакт взаємодійних поверхонь. Інтенсивна пластична деформація тіл на початковому етапі тертя викликає руйнування поверхневих плівок оксидів Fe_2O_3 , адсорбованих молекул вуглеводнів МОР і хемічних сполук Сульфуру та Хлору, які з’являються в плямах контакту поверхонь тертя внаслідок термомеханічної деструкції молекул присадок. Утворення внаслідок цього на поверхнях тертя криць безпосереднього контакту їхніх ювенільних поверхонь викликає появу сильних адгезійних зв’язків. Це приводить до нашарування на поверхні тертя мікрооб’ємів металу, прилеглих до плям контакту, або викликає локальне руйнування металу та його перенесення між тілами з подальшим багаторазовим прокатуванням між колодкою та диском. Внаслідок цього утворюються шари тертя, з яких складаються самоорганізовані зносостійкі покриття.

Раніше було показано, що геометричні розміри шарів тертя істотно залежать від вибору робочого середовища. Введення у воду концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» збільшує їхню середню товщину у 6 і 7 разів відповідно; введення у воду концентрату МОР «Естераль» — у 3 рази. Оскільки самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з шарів тертя [8, 9, 17, 18], кожен з яких є результатом окремого акту нашарування металу на робочу поверхню тіл, можна зробити висновок, що введення у воду концентратів МОР пластифі-

кує метал взаємодійних під час тертя мікровиступів. Тому на поверхні контакту нашаровуються більші об'єми металу, що приводить до збільшення середньої товщини поверхневих шарів тертя.

У роботах [8, 9 і 18] було показано, що у випадку тертя контактної пари у водно-повітряному середовищі під час нашарування на поверхні тертя мікрооб'ємів металу спостерігається накопичення в примежових областях зерен метастабільних атомових кластерів Fe–O–C і ультрадисперсної оксидної фази α -Fe₂O₃. Метастабільні атомові кластери Fe–O–C являють собою октапору, в центрі якої знаходиться Оксиген, а два атоми Феруму у вершинах заміщено атомами Карбону. Ці кластери та навколишні атоми металу розділяють області з пониженою електронною густиною. Наслідком цього є обмежена участь валентних електронів у формуванні зв'язків між атомами кластерів і атомами металу, що оточують їх, і відносно легке їхнє руйнування із зсувом зерен вздовж меж. Легкому зсуву зерен вздовж меж також сприяє нестійкість до зовнішніх деформацій міжатомових зв'язків, сформованих валентними 3d-електронами атомів Феруму кластерів. Це дестабілізує структуру меж зерен і може сприяти виникненню в мікрооб'ємах металу під час нашарування на поверхні тертя динамічних систем, які пластифікують метал.

У разі роботи пари тертя у водно-повітряному середовищі насичення Карбоном примежових областей ультрадисперсних систем, що нашаровуються на поверхні тертя, відбувається виключно внаслідок розчинення дрібнодисперсної карбідної фази. Водночас кількість атомів Карбону в поверхневих шарах тертя втричі менша за кількість атомів Оксигену (табл. 4), які проникають у метал з робочого середовища. Це перешкоджає утворенню в примежових областях зерен значної кількості метастабільних атомових кластерів Fe–O–C, що пластифікують метал. Тому за взаємодії мікровиступів у водно-повітряному середовищі на поверхні тертя нашаровуються невеликі об'єми металу, що робить шари тертя тонкими (рис. 3 і 4), а час припрацювання робочої пари більш тривалим (рис. 2).

Але, якщо у воду додати концентрати водорозчинних органічних МОР, активними хемічними елементами робочого середовища стають, окрім атомів Оксигену, також атоми Карбону, Сульфору та Хлору. В цьому випадку насичення Карбоном примежових областей металу, що нашаровується на поверхні тертя, відбувається не тільки внаслідок розчинення карбідної фази, але й шляхом проникнення атомів Карбону в об'єм металу з робочого середовища. З даних таблиці 5 видно, що введення у воду концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» робить співвідношення кількостей атомів Карбону й Оксигену у шарах тертя оптимальним для формування на межах зерен максимальної кількості метастабільних атомових кластерів Fe–O–C, здатних робити метал більш пластичним. Введення у

воду концентрату МОР «Естераль» також сприяє цьому, але менш ефективно (табл. 4). Ці дані дуже добре корелюють з величинами середньої товщини поверхневих шарів тертя, що формуються в різних середовищах. Тому можна припустити, що зміна хемічного складу деформованого на поверхнях тертя металу внаслідок введення у воду концентратів МОР може бути однією з причин пластифікації металу в плямах контакту тіл і збільшення величини мікрооб'ємів металу, з яких формуються шари тертя під час акту нашарування металу на робочі поверхні тіл.

Слід відзначити, що до складу МОР входять ПАР, які здатні змінити поверхневу енергію металу в плямах контакту поверхонь тертя. Це також може привести до пластифікації поверхневих шарів металу та зростання величини мікрооб'ємів металу, з яких формуються шари тертя, що збільшить їхню товщину. Але визначити як саме МОР змінюють поверхневу енергію мікрооб'ємів металу, що нашаровуються на поверхні тертя, в умовах даної роботи не можливо. Тому оцінити ступінь впливу ПАР на середню товщину шарів тертя за застосування різних МОР дуже важко.

Таким чином, зміна МОР хемічного складу й енергії поверхонь тертя приводить до нашарування на робочі поверхні більш великих об'ємів металу, що збільшує середню товщину поверхневих шарів тертя та скорочує час, потрібний для самоорганізації на поверхнях тертя зносостійких покриттів у кількості, достатній для повного екранування під час роботи деформованого вихідного металу та переходу пар тертя у стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя (рис. 2).

Під час припрацювання пар тертя інтенсивна пластична деформація тіл викликає руйнування поверхневих плівок оксидів Fe_2O_3 , адсорбованих молекул вуглеводнів МОР і хемічних сполук продуктів розкладу протизадирних і антизносних присадок. Внаслідок цього виникає безпосередній контакт металевих поверхонь обох тіл. Твердість за Роквеллом термічно оброблених вихідних металів криць 130X17 і 20X13 дорівнює 36,9 і 40,7 *HRC* відповідно. Також з даних таблиць 6–8 видно, що у криці 20X13 деформований під час припрацювання метал більш твердий і пружний, аніж у криці 130X17. Тому на етапі припрацювання пари тертя спостерігається переважний масоперенос криці 130X17 на поверхню криці 20X13. А самоорганізовані зносостійкі покриття обох криць утворюються переважно з матеріалу криці 130X17. Знос тіл під час тертя відбувається внаслідок викришування окремих ділянок самоорганізованих зносостійких покриттів через утворення втомних тріщин. Після цього на цих ділянках можуть знову формуватися нові покриття. Тому на початковому етапі тертя введення у воду концентратів МОР істотно не впливає на коефіцієнт тертя та знос тіл (рис. 2, табл. 2), а знос криці 130X17 для будь-якого середовища значно сильні-

ший, ніж криці 20X13.

Шари тертя відрізняються високими твердістю та пружністю в порівнянні з деформованим вихідним металом (табл. 6–8). Тому утворені ними самоорганізовані зносостійкі покриття локалізують процеси пластичної деформації у тонкому поверхневому шарі. Вони є більш твердою та пружною (в порівнянні з вихідним металом обох криць) підкладкою для розташованих на поверхнях тертя плівок адсорбованих молекул вуглеводнів МОР і хемічних сполук продуктів розкладу протизадирних і антизносних присадок. Завдяки цьому самоорганізація на поверхнях тертя зносостійких покриттів сприяє ефективній дії МОР. З даних рис. 2 і табл. 2 видно, що в сталому режимі роботи МОР істотно зменшують знос обох тіл і коефіцієнт тертя.

Концентрат МОР «Естераль» не містить у своєму складі протизадирних і антизносних присадок. В цьому випадку поверхні тертя екрануються переважно завдяки адсорбованим молекулам вуглеводнів. Це зменшує адгезійну взаємодію між тілами, що труться, але не може усунути її. Тому із введенням у воду концентрату МОР «Естераль» переважний масоперенос криці 130X17 на поверхню криці 20X13 зменшується, але все ж залишається істотним. А самоорганізовані зносостійкі покриття обох криць, як і раніше, утворюються переважно з матеріалу криці 130X17 (табл. 3 і 4). Через це в цьому випадку у сталому режимі роботи ваговий знос криці 130X17 в 1,5 рази перевищує ваговий знос криці 20X13. Водночас нерівномірне зношування тіл, що утворюють вузол тертя, знижує ресурс його роботи.

До складу концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» входять протизадирні й антизносні органічні присадки, що містять у молекулі активні атоми Сульфуру та Хлору. Введення їх у воду приводить до адсорбції присадок на поверхнях тертя, розкладу присадок за підвищених температур у місцях фактичного контакту взаємодійних поверхонь і хемічній взаємодії найбільш активних продуктів розкладу присадок з поверхнями тертя [23]. Водночас відбувається хемічне модифікування поверхонь тертя, в результаті якого на ділянках контакту тіл, що труться, формуються шари хемічних сполук продуктів розкладу присадок з металом поверхонь. Ці хемічні сполуки екранують металеві поверхні в місцях контакту мікроступів, що перешкоджає адгезійній взаємодії тіл. Фотографію торцевого шліфа зони контактної взаємодії криці 130X17 після випробувань пари тертя з МОР «Сінтал-2» наведено на рис. 12. Зображення одержано за допомогою сканувальної електронної мікроскопії в режимі електронів, що поглинаються. Світлий шар (зона D), що лежить на поверхні тертя, відповідає хемічним сполукам атомів Хлору й Оксигену з атомами криці. Його товщина змінюється вздовж поверхні тертя та може сягати 6 мкм. Видно, що цей шар екранує самоорганізовані зносостійкі покриття (зона A) і деформований ви-



Рис. 12. Структура зони контактної взаємодії криці 130X17 після випробувань пари тертя у середовищі водна емульсія концентрату МОР «Сінтал-2»-повітря. Торцевий шліф, А — самоорганізовані зносостійкі покриття, В — деформований вихідний метал, D — хемічні сполуки продуктів розкладу МОР з металом поверхонь, що труться.

Fig. 12. The structure of the contact-interaction zone of steel 130X17 after testings of the friction pair in the environment water emulsion of cutting-fluid concentrate 'Сінтал-2'-air. Cross-section, A is wear-resistant self-organizing coatings, B is deformed initial metal, and D is chemical compounds of decomposition products of lubricating-cooling liquid with the metal of rubbing surfaces.

хідний метал криці (зона В), перешкоджаючи контакту ювенільних металевих поверхонь тіл і адгезійній взаємодії між ними. Для філюмування було обрано ділянку поверхні тертя з втомною тріщиною, що проходить крізь самоорганізоване зносостійке покриття (зона А). Через утворення таких тріщин окремі ділянки покриття руйнуються, після чого на цьому місці формуються нові покриття.

У випадку введення у воду концентрату МОР «Аквол-15П» структура зони контактної взаємодії криці 130X17 не відрізняється від описаної вище (рис. 12), але світлий шар (зона D), що лежить на поверхні тертя, відповідає хемічним сполукам атомів Сульфуру й Оксигену з атомами криці.

Пониження протизадирними й антизносними органічними присадками МОР адгезійної взаємодії в місцях контакту мікровиступів зменшує амплітуду циклічних навантажень на самоорганізовані зносостійкі покриття та перешкоджає масопереносу металу між тілами, що труться. Завдяки цьому відбувається істотне зменшення величин зносу та коефіцієнта тертя (рис. 2, табл. 2). Водночас самоорганізовані зносостійкі покриття кожного з тіл робочої пари формуються переважно з матеріалу даного тіла (табл. 5), що робить їх-

ній знос більш рівномірним (табл. 2).

Характер впливу МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» на структурно-фазові перетворення металу в зонах контактної взаємодії криць майже однаковий, але застосування МОР «Аквол-15П» знижує стійкість самоорганізованих зносостійких покриттів до руйнування в умовах циклічних термомеханічних навантажень. Це збільшує знос криць і робить застосування їх менш ефективним.

4. ВИСНОВКИ

Незалежно від вибору мастильно-охолодної рідини (МОР) перехід пари тертя криця 130X17 (колодка)–криця 20X13 (диск) в стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя відбувається завдяки самоорганізації на поверхнях контакту обох тіл зносостійких наддрібнодисперсних покриттів у кількості, достатній для повного екранування під час роботи деформованого вихідного металу. Ці покриття утворено з якісно нового ультрадисперсного та наноструктурованого матеріалу, який може містити до 25 ат. % активних хемічних елементів робочого середовища.

Самоорганізовані зносостійкі покриття складаються з шарів тертя, кожен з яких є результатом окремого акту нашарування мікрровиступів металу на робочу поверхню тіл в результаті їхньої адгезійної взаємодії. Виникнення на окремих ділянках робочих поверхонь сильних адгезійних зв'язків може призводити до локального руйнування металу та його перенесення між тілами, які утворюють вузол тертя. Тому мікрооб'єми металу, нашарування яких на поверхні контакту приводить до утворення зносостійких шарів тертя, можуть формуватися з матеріалу різних тіл. А самоорганізовані зносостійкі покриття будуть складатися з окремих шарів тертя, сформованих з металу різних криць.

Шари тертя відрізняються високими твердістю та пружністю в порівнянні з деформованим вихідним металом. Тому утворені ними самоорганізовані зносостійкі покриття локалізують процеси пластичної деформації у тонкому поверхневому шарі. Вони є більш твердою і пружною (в порівнянні з вихідним металом обох криць) підкладкою для розташованих на поверхнях тертя плівок адсорбованих молекул вуглеводнів МОР, оксидів і хемічних сполук продуктів розкладу протизадирних і антизносних присадок. Тому ефективною дія МОР стає лише після самоорганізації на поверхнях тертя зносостійких покриттів.

Зміна мастильно-охолодними рідинами хемічного складу й енергії поверхонь тертя приводить до нашарування на робочі поверхні більших об'ємів металу, що збільшує середню товщину поверхневих шарів тертя та скорочує час, потрібний для самоорганізації на поверхнях тертя зносостійких покриттів у кількості, достатній для

повного екранування під час роботи деформованого вихідного металу та переходу пар тертя у стаціонарний режим роботи з мінімальними зносом і коефіцієнтом тертя. Введення у воду концентратів МОР «Сінтал-2» і «Аквол-15П» збільшує середню товщину шарів тертя у 7 і 6 разів відповідно; введення у воду концентрату МОР «Естераль» — у 3 рази. Також у разі застосування МОР «Сінтал-2», «Аквол-15П» і «Естераль» скорочується час припрацювання пари тертя у 1,8, 1,7 і 1,4 рази відповідно.

Концентрат МОР «Естераль» не містить у своєму складі протизадирних і антизносних присадок. В цьому випадку поверхні тертя екрануються переважно завдяки адсорбованим молекулам вуглеводнів і тонкій плівці оксидів. Це зменшує адгезійну взаємодію між тілами, що труться, але не може істотно усунути її. Тому введення у воду концентрату МОР «Естераль» не усуває під час роботи пари тертя переважний масоперенос криці 130X17 на поверхню криці 20X13. А самоорганізовані зносостійкі покриття обох криць, як і раніше, утворюються переважно з матеріалу криці 130X17. Через це в цьому випадку у сталому режимі роботи ваговий знос криці 130X17 в 1,5 рази перевищує ваговий знос криці 20X13, що знижує ресурс роботи вузла тертя.

Введення у воду концентратів МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» з протизадирними й антизносними присадками, що містять активні атоми Сульфуру та Хлору, хемічно модифікує поверхні тертя. В цьому випадку на ділянках контакту тіл, що труться, додатково формуються шари хемічних сполук продуктів розкладу присадок з металом поверхонь. Пониження протизадирними й антизносними органічними присадками МОР адгезійної взаємодії поверхонь в місцях контакту мікровиступів зменшує амплітуду циклічних навантажень на самоорганізовані зносостійкі покриття та перешкоджає масопереносу металу між тілами, що труться. Завдяки цьому МОР «Аквол-15П» і «Сінтал-2» підвищують зносостійкість пари тертя в 4 і 5 разів відповідно. А коефіцієнт тертя зменшується приблизно у 2 рази. Водночас самоорганізовані зносостійкі покриття кожного з тіл робочої пари формуються переважно з матеріалу даного тіла, що робить їхній знос більш рівномірним.

Насичення поверхневих шарів тертя атомами Сульфуру за застосування МОР «Аквол-15П» викликає появу на окремих ділянках меж зерен дрібнодисперсних включень сульфідів Феруму (FeS). Це знижує стійкість самоорганізованих зносостійких покриттів до руйнування в умовах циклічних термомеханічних навантажень, що збільшує знос криць і робить застосування даної МОР менш ефективним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Т. С. Скобло, Н. М. Можарова, *Литейное производство*, **4**, № 1: 2 (2008).
2. Ю. С. Бобро, М. Ф. Баранов, О. И. Коваленко, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **4**, № 1: 112 (1975).
3. В. А. Игнатов, В. К. Соленый, В. Л. Жук, А. И. Туяхов, *Металл и литье Украины*, **10**, № 11: 31 (2001).
4. В. П. Гаврилюк, В. И. Тихонович, И. А. Шалевская, Ю. И. Гутько, *Абразивостойкие высокохромистые чугуны* (Луганск: Ноулидж: 2010).
5. Е. В. Рожкова, В. В. Румянцев, О. М. Романов, А. В. Трещалин, *Металлургия машиностроения*, **1**, № 4: 19 (2002).
6. Б. А. Кириевский, Л. Г. Смолякова, Т. К. Изюмова, *Литые износостойкие материалы* (Киев: ИПЛ АН УССР: 1978), с. 45.
7. В. В. Тихонович, О. М. Грипачевський, В. Г. Новицький, *Металофіз. новітні технол.*, **43**, № 7: 853 (2021).
8. В. В. Тихонович, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 12: 1595 (2022).
9. В. В. Тихонович, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 1: 15 (2023).
10. В. И. Тихонович, *Повышение износостойкости литых материалов* (Киев: ИПЛ АН УССР: 1983), с. 3.
11. Н. С. Цикунов, В. А. Батырев, А. Н. Грипачевский, В. В. Тихонович, *Пакет программ для обработки результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа методом ZAF на мини-ЭВМ* (Киев: 1981) (Препринт Института металлофизики АН УССР, 1981).
12. В. В. Немошкаленко, В. В. Горский, В. В. Тихонович, И. А. Якубцов, *Металлофизика*, **6**, № 6: 93 (1984).
13. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Москва: Мир: 1987) (пер. з англ.).
14. С. И. Булычев, В. П. Алехин, А. П. Терновский, *ФиХОМ*, **2**: 58 (1976).
15. М. Х. Шоршоров, С. И. Булычев, В. П. Алехин, *Методические рекомендации по исследованию физико-механических свойств материалов непрерывным вдавливанием наконечника* (Москва: ИМет АН СССР: 1980).
16. В. А. Галанов, О. Н. Григорьев, Ю. В. Мильман, *Проблемы прочности*, **11**: 93 (1983).
17. В. В. Тихонович, *Металофіз. новейшие технол.*, **33**, № 12: 1671 (2011).
18. В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **12**, № 2: 209 (2011).
19. Л. М. Утевский, *Дифракционная электронная микроскопия в металловедении* (Москва: Металлургия: 1973).
20. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
21. В. В. Немошкаленко, В. В. Тихонович, В. В. Горский, Л. М. Шелудченко, А. И. Ковалев, *Металлофизика*, **15**, № 4: 45 (1993).
22. В. В. Тихонович, *Металофіз. новітні технол.*, **43**, № 1: 59 (2021).
23. Ю. М. Виноградов, *Трение и износ модифицированных металлов* (Москва: Наука: 1972).
24. А. А. Гуреев, П. П. Заскалько, И. Э. Виноградова, Н. М. Муминджанов, В. Х. Корсунский, *Химия и технология топлив и масел*, **7**: 61 (1980).
25. Р. М. Маивиевский, Д. К. Шульце, И. А. Буняковский, *Исследование смазочных материалов при трении. О связи между термической стабильностью химически активных присадок к смазочным маслам и их триботехническими свойствами при трении* (Москва: Наука: 1981).
26. Л. М. Роев, Л. М. Артюховская, В. Я. Скляр, Л. А. Редько, Р. А. Свищук,

Украинский химический журнал, **44**, № 12: 1290 (1978).

REFERENCES

1. T. S. Skoblo and N. M. Mozharova, *Liteynoe Proizvodstvo*, **4**, No. 1: 2 (2008) (in Russian).
2. Yu. S. Bobro, M. F. Baranov, and O. I. Kovalenko, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **4**, No. 1: 112 (1975) (in Russian).
3. V. A. Ignatov, V. K. Solenyy, V. L. Zhuk, and A. I. Tuyakhov, *Metall i Lit'yo Ukrainy*, **10**, No. 11: 31 (2001) (in Russian).
4. V. P. Gavriluk, V. I. Tikhonovich, I. A. Shalevskaya, and Yu. I. Gut'ko, *Abrazivostoykie Vysokokhromistyye Chuguny* [Abrasion-Resistant High-Chromium Cast Irons] (Lugansk: Noulidzh: 2010) (in Russian).
5. E. V. Rozhkova, V. V. Rumyantsev, O. M. Romanov, and A. V. Treshchalin, *Metallurgiya Mashinostroeniya*, **1**, No. 4: 19 (2002) (in Russian).
6. B. A. Kirievskiy, L. G. Smolyakova, and T. K. Izyumova, *Lityye Iznosostoykie Materialy* [Molded Wear-Resistant Materials] (Kiev: IPL AN UkrSSR: 1978), p. 45 (in Russian).
7. V. V. Tykhonovych, O. M. Grypachevs'ky, and V. G. Novyts'ky, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 853 (2021) (in Ukrainian).
8. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 12: 1595 (2022) (in Ukrainian).
9. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 15 (2023) (in Ukrainian).
10. V. I. Tikhonovich, *Povyshenie Iznosostoykosti Litykh Materialov* [Improving the Wear Resistance of Cast Materials] (Kiev: IPL AN UkrSSR: 1983), p. 3 (in Russian).
11. N. S. Tsikunov, V. A. Batyrev, A. N. Gripachevskiy, and V. V. Tikhonovich, *Paket Programm dlya Obrabotki Rezul'tatov Kolichestvennogo Rentgenospektral'nogo Mikroanaliza Metodom ZAF na Mini-EVM* [Software for Processing the Results of Quantitative X-Ray Spectral Microanalysis Using the ZAF Method on a Minicomputer] (Kiev: 1981) (Prepr./A.S. of UkrSSR. Inst. for Metal Physics, 1981) (in Russian).
12. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Gorskiy, V. V. Tikhonovich, and I. A. Yakubtsov, *Metallofizika*, **6**, No. 6: 93 (1984) (in Russian).
13. *Analiz Poverkhnosti Metodami Ozhe- i Rentgenovskoy Fotoelektronnoy Spektroskopii* [Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy] (Eds. D. Briggs and M. P. Seah) (Moskva: Mir: 1987) (Russian translation).
14. S. I. Bulychov, V. P. Alekhin, and A. P. Ternovskiy, *FiKhOM*, **2**: 58 (1976) (in Russian).
15. M. Kh. Shorshorov, S. I. Bulychov, and V. P. Alekhin, *Metodicheskie Rekomendatsii po Issledovaniyu Fiziko-Mekhanicheskikh Svoystv Materialov Nepreryvnym Vdavlivaniem Nakonechnika* [Methodological Recommendations for Studying the Physical and Mechanical Properties of Materials by Continuous Indentation of the indenter] (Moskva: IMet AN SSSR: 1980) (in Russian).
16. V. A. Galanov, O. N. Grigor'ev, and Yu. V. Mil'man, *Problemy Prochnosti*, **11**: 93 (1983) (in Russian).
17. V. V. Tikhonovich, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 12: 1671 (2011) (in

- Russian).
18. V. V. Tikhonovich and V. N. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **12**, No. 2: 209 (2011) (in Russian).
19. L. M. Utevskiy, *Difraktsionnaya Ehlektronnaya Mikroskopiya v Metallovedenii* [Diffraction Electron Microscopy in Metal Science] (Moskva: Metallurgiya: 1973) (in Russian).
20. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Ehlektronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electrooptical Analysis] (Moskva: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
21. V. V. Nemoshkalenko, V. V. Tikhonovich, V. V. Gorskiy, L. M. Sheludchenko, and A. I. Kovalev, *Metallofizika*, **15**, No. 4: 45 (1993) (in Russian).
22. V. V. Tykhonovych, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 1: 59 (2021) (in Ukrainian).
23. Yu. M. Vinogradov, *Trenie i Iznos Modifitsirovannykh Metallov* [Friction and Wear of Modified Metals] (Moskva: Nauka: 1972) (in Russian).
24. A. A. Gureev, P. P. Zaskal'ko, I. E. Vinogradova, N. M. Mumindzhanov, and V. Kh. Korsunskiy, *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, No. 7: 61 (1980) (in Russian).
25. R. M. Maivievskiy, D. K. Shul'tse, and I. A. Bunyakovskiy, *Issledovanie Smazochnykh Materialov pri Trenii. O Svyazi Mezhdue Termicheskoy Stabil'nost'yu Khimicheskimi Aktivnykh Prisadok k Smazochnym Maslam i Ikh Tribotekhnicheskimi Svoystvami pri Trenii* [Study of Lubricants during Friction. On the Relationship between the Thermal Stability of Chemically Active Additives for Lubricating Oils and their Tribological Properties during Friction] (Moskva: Nauka: 1981) (in Russian).
26. L. M. Roev, L. M. Artyukhovskaya, V. Ya. Sklyar, L. A. Red'ko, and R. A. Svishchuk, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **44**, No. 12: 1290 (1978) (in Russian).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.S-, 62.20.Qp, 68.55.Ln, 68.55.Nq, 81.15.Cd, 81.65.Lp

Фізико-хімічні умови процесу дифузійного хромосиліціювання вуглецевих криць в середовищі хлору

I. С. Погребова, К. В. Янцевич*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна
**Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,*
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна

В роботі з використанням пакету прикладних програм з базою термодинамічних даних було проведено теоретичну аналізу фізико-хімічних умов комплексного насичення вуглецевої криці Силіцієм і Хромом у середовищі хлору в закритому реакційному просторі за пониженого тиску газової фази. Насичення криці 40 Хромом і Силіцієм в атмосфері хлору проводили протягом 6 годин за температури у 1323 К і тиску у 10^2 Па. Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що за прийнятих умов насичення на поверхні криці 40 утворюються дифузійний шар товщиною у 100–110 мкм, що відповідає фазі відповідних карбідів Хрому Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 , легованих Силіцієм, і твердий розчин Хрому і Силіцію в α -залізі. Проведені в роботі корозійні дослідження показали, що хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеву крицю 40, менш стійкі у розчинах 10% -соляної та сульфатної кислот, а найбільш стійкі — у розчинах нітратної кислоти.

Ключові слова: термодинаміка, конденсована фаза, газова фаза, карбіди

Corresponding author: Karolina Vitaliyivna Yantsevych
E-mail: ycarolin@ukr.net

National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Beresteyskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
**E. O. Paton Electric Welding Institute, NAS of Ukraine,*
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine

Citation: I. S. Pohrebova and K. V. Yantsevych, Physicochemical Conditions of the Process of Diffusion Chromosiliconizing of Carbon Steels in a Chlorine Environment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 2: 189–198 (2014) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.02.0189](https://doi.org/10.15407/mfint.46.02.0189)

Хрому, фазовий склад, корозія.

The package of the applied programs with base of the thermodynamic data is used and the theoretical analysis of physical and chemical conditions of complex-saturation carbon steel by silicon and chrome in medium of chlorine in the closed reactionary space is carried out at the lowered pressure of a gas phase. Simultaneous saturation of steel 40 with chrome and silicon in chlorine atmosphere for 6 hours at a temperature of 1323 K and a pressure of 10^2 Pa of the gas phase is carried out in this work. By means of the x-ray diffraction studies, it is found that, under the assumed conditions of saturation on the steel 40 surface, diffusion layer with thickness of 100–110 μm is formed, which corresponds to the phase of the corresponding chromium carbides Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 doped with silicon, and a solid solution of chromium and silicon in α -iron. The corrosion studies carried out in this work show that chromosilicide coatings applied onto carbon steel 40 are less stable in solutions of 10% hydrochloric and sulphuric acids, and the most stable in solutions of nitric acid.

Key words: thermodynamics, condensed phase, gas phase, chromium carbides, phase composition, corrosion.

(Отримано 6 жовтня 2023 р.; остаточн. варіант — 17 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Сучасне виробництво висуває значні вимоги до збільшення ресурсу роботи деталей машин, інструментів і оснастки та захисту їх від корозійних втрат під час експлуатації [1–5]. Одним із відомих способів підвищення захисних властивостей деталей із криць є нанесення захисних покриттів.

На теперішній час використовують велику кількість методів нанесення на вироби різноманітних захисних покриттів: детонаційних, плазових, електродугових, дифузійних тощо. Кожен з них забезпечує одержання покриттів, які відрізняються за складом, структурою, захисними властивостями.

Теорія та практика свідчать, що в багатьох випадках створення захисних дифузійних покриттів на виробах — не тільки ефективний, але і єдиний можливий метод підвищення їхніх властивостей. Велике значення у вирішенні цієї задачі можуть мати процеси хімічно-термічного оброблення, що ґрунтуються на комплексному насиченні виробів кількома елементами [1–4].

Насичення Хромом і Силіцієм дає можливість формувати на поверхні вуглецевих криць двокомпонентні шари, які мають підвищені захисні властивості порівняно з однокомпонентними силіцидними та хромованими покриттями [1, 2]. Двокомпонентне насичення криць дає змогу поєднати в комплексних покриттях позитивні якості покриттів після однокомпонентного насичення, одержати

дифузійні шари з якісно новою структурою, а також підвищити швидкість процесу. Таким чином, встановлення закономірностей формування реакційного простору під час дифузійного насичення криць Хромом і Силіцієм в середовищі хлору уможливить коректно підійти до розробки нових складів і способів за хемічно-термічного оброблення, прогнозувати фазовий склад і властивості покриттів. Метою роботи було визначення фізико-хімічних умов дифузійного насичення вуглецевих криць Силіцієм і Хромом у середовищі хлору й експериментальне підтвердження раціонального режиму їхнього одержання газовим методом у середовищі хлору, а також дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей [4].

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В основу запропонованого методу дифузійної металізації покладено перебіг гетерогенних транспортних хімічних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували порошки хрому та феросиліцію, а також чотирихлористий Карбон. Під час насичення поверхні криці порошки хрому та феросиліцію реагують із Хлором, що утворюється при дисоціації чотирихлористого Карбону [4]. Останні попадають у зону з іншими умовами рівноваги, де вступають у реакції з виділенням на поверхні, що оброблюється, одного чи групи металів. Процес насичення поверхні криці 40 Силіцієм і Хромом проводили в герметичній металевій камері (реторті) на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12. Процес дифузійного насичення реалізувався в одному технологічному циклі без розгерметизації камери. В конструкції робочої камери під час нанесення хромосиліцидного покриття вперше було застосовано реакційний стакан з графітовим дном [6], що дало можливість підвищити активність газової фази та пришвидшити процес формування дифузійних шарів.

Для визначення рівноважного складу ізольованої системи використали методику аналізу термодинамічної рівноваги між різними складовими, що ґрунтується на наслідках другого закону термодинаміки [7]. Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300–1500 К для систем, у склад яких входили насичувальні метали (Хром, Силіцій), Хлор, Карбон — як вихідні компоненти, Оксиген. Тиск в системі упродовж всього часу насичення вважали незмінним. У розрахунках тиск задавали в межах, що зумовлені можливостями методу, — 10^5 і 10^2 Па. Для визначення рівноважного складу враховували можливість присутності в реакційному просторі в газовій і конденсованій фазах біля 500 речовин. Використовуючи пакет прикладних програм «ASTRA CHEQC» і «HSC 5,0» з базою термодинамічних даних, що уможливорює проводити пошук систем з максимумом ентропії рівноважного стану закритих систем, теоретично розраховано раціональний склад газової та конденсованої фаз.

За двокомпонентного насичення реакційне середовище з точки зору можливості перебігу процесу має відповідати наступним вимогам: парціальний тиск хлоридів насичувальних металів має бути достатньо високим; серед конденсованих фаз присутні речовини, які відповідають типу покриття, що наносять; у газовій фазі мають бути присутніми хлориди насичувальних металів різної валентності, що робить вірогідним перебіг зворотніх транспортних реакцій; вміст у газовій і конденсованій фазах в інтервалі температур насичення (1173–1273 К) баластних і шкідливих речовин, що понижують активність газової фази та погіршують властивості покриттів, має бути мінімальним [8].

В якості об'єктів дослідження було обрано вуглецеву крицю 40. Насичення проводили газовим методом за запропонованою технологією за температури у 1323 К і часу витримки у 6 годин [6, 8]. Мікротвердість і товщину покриттів визначали на приладі ПМТ-3. Дослідження мікроструктури покриттів проводили на оптичному мікроскопі Neophot 21. Рентгеноструктурну аналізу проводили на установці ДРОН-3-М у монохроматичному CuK_α -випромінненні. Одержані результати обробляли за допомогою програми PowderCell 2.2.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ ЇХ

Аналіза термодинамічних розрахунків, які були проведені в роботі, дала можливість визначити наступні умови формування на поверхні криці покриттів на основі хрому та силіцію в середовищі хлору. Розрахунками було показано, а потім підтверджено експериментально, вплив вмісту Хлору в системі на склад газової фази, а також

ТАБЛИЦЯ 1. Розрахунки рівноважного складу реакційного середовища за хромосиліціювання.

TABLE 1. Calculations of the equilibrium composition of the reaction medium during chromosiliconizing.

№	Склад системи, моль	Склад реакційного середовища	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Si–Cr–Cl: 2,5, 2,5, 1	Si, SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , Cr, CrCl, CrCl_2 , CrCl_3	CrSi, Cr_5Si_3
2	Si–Cr–Cl–C: 0,5, 4,5, 2,0, 1,0	Cl_2 , SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , Cr, CrCl, CrCl_2 CrCl_3 ,	Cr_7C_3 , Cr_3Si , Cr_2Si_3
3	Si–Cr–Cl–C: 3,5, 5,0, 2,0, 1,0	SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , CrCl_3 , CrCl_2 , CrCl	Cr_7C_3 , SiC

на температурний інтервал існування карбідних фаз. Так, основними компонентами газової фази системи 1 (табл. 1) за температур 1000–1500 К є хлориди Силіцію та Хрому та їхні атомарні сполуки. Серед конденсованих фаз із таким співвідношенням реагентів формуються силіциди Хрому.

Із зменшенням вмісту Силіцію та збільшенням вмісту Хрому (система 2, табл. 1) зникає з газової фази Силіцій; натомість відбувається утворення Хрому та молекул Хлору. Серед конденсованих фаз, крім силіцидів Хрому, встановлено присутність карбіду Хрому. У системі 3 (табл. 1, рис. 1), яка відповідає найбільш високому вмісту Хрому, у вихідній суміші відсутній вже Хром та атоми Хлору. Це пов'язане з утворенням відповідних хлоридів у газовій фазі.

З огляду на те, що вказані хлориди мають різні значення питомої густини та пружності парів, у реакційній камері відбувається постійна дифузія їх і взаємне перемішування. Водночас між хлоридами Силіцію та хлоридами Хрому може встановлюватися рівновага

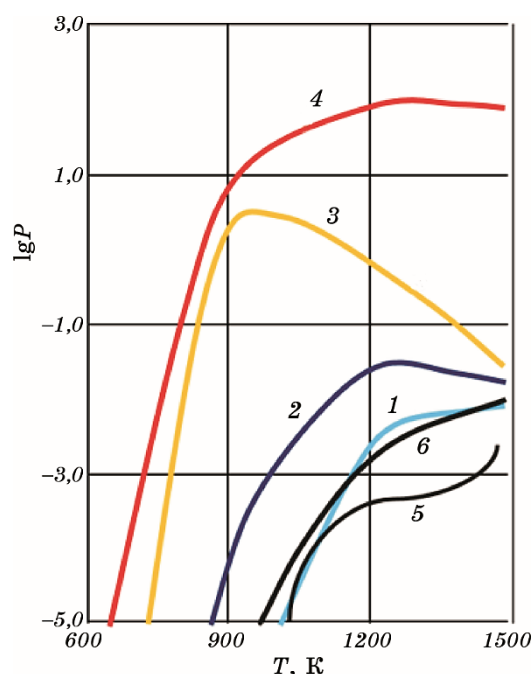


Рис. 1. Рівноважний склад системи Si–Cr–Cl–C: 3,5, 5,0, 2,0, 1,0 (моль), $P = 10^2$ Па, газова фаза, 1 — SiCl_2 , 2 — SiCl_3 , 3 — SiCl_4 , 4 — SiCl , 5 — CrCl_2 , 6 — CrCl_3 .

Fig. 1. Equilibrium composition of the system Si–Cr–Cl–C: 3.5, 5.0, 2.0, 1.0 (mole), $P = 10^2$ Pa, gas phase, 1— SiCl_2 , 2— SiCl_3 , 3— SiCl_4 , 4— SiCl , 5— CrCl_2 , 6— CrCl_3 .

ТАБЛИЦЯ 2. Фазовий склад покриттів на криці 40, одержаних за одночасного насичення Хромом та Силіцієм в одному технологічному циклі (під карбідною зоною розташовано шар твердого розчину Хрому та Силіцію в α -залізі товщиною у 90 мкм).

TABLE 2. Phase composition of the coatings on steel 40 produced by sequential chromium and silicon deposition in one technological cycle (under the carbide zone, there is a layer of a solid solution of Cr and Si in α -iron with a thickness of 90 μm).

Фазовий склад покриття		Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
Розрахунковий склад	Експериментальний склад		
Cr_7C_3	Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6	20	19,5

відповідно до такої реакції: $2\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{CrCl}_4$ [5]. Під час взаємодії вказаних хлоридів із Ферумом криці можливі також реакції обмінного типу, внаслідок яких на її поверхні будуть утворюватися активні атоми Силіцію та Хрому. Останні, адсорбуючись на поверхні криці, будуть дифундувати вглиб металу, утворюючи спочатку тверді розчини Хрому та Силіцію в залізі, а потім і карбідні фази Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 [9].

Відповідність розрахункових результатів реальним умовам хемічно-термічного оброблення криць підтверджено експериментально. Результати рентгеноструктурного, металографічного та дюрOMETричного досліджень хромосиліцидних покриттів наведено в табл. 2.

Встановлено, що дифузійні покриття за участю Хрому та Силіцію, нанесені на поверхню криці 40, згідно з даними мікроструктурної аналізи (рис. 2), складаються з двох зон: зовнішньої, яка містить карбіди Хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 (переважно Cr_7C_3), та внутрішньої — $(80-90) \cdot 10^{-6}$ м, що представляє собою твердий розчин Силіцію та Хрому у α -залізі. Одержані нами дифузійні хромосиліцидні покриття відрізняються від одержаних іншими авторами, де дифузійний шар покриттів складається з силіцидів Хрому [1, 9]. Загальна товщина покриттів, одержаних комплексним хромосиліціюванням криці 40, становить 100,0–110,0 мкм [10]. Мікрорентгеноспектральною аналізою встановлено, що у зовнішній зоні покриття на основі карбідів Хрому міститься до 53,86 ат. % Хрому; крім того, в ній розчиняється невелика кількість Силіцію (до 0,19 ат. %) та Феруму (до 16,73 ат. %). Безпосередньо під карбідною зоною розташована фаза твердого розчину Силіцію та Хрому у α -залізі із вмістом Хрому у 10,87–5,55 ат. % та Силіцію у 8,45–4,12 ат. %.

Результати рентгеноструктурної аналізи хромосиліцидних пок-

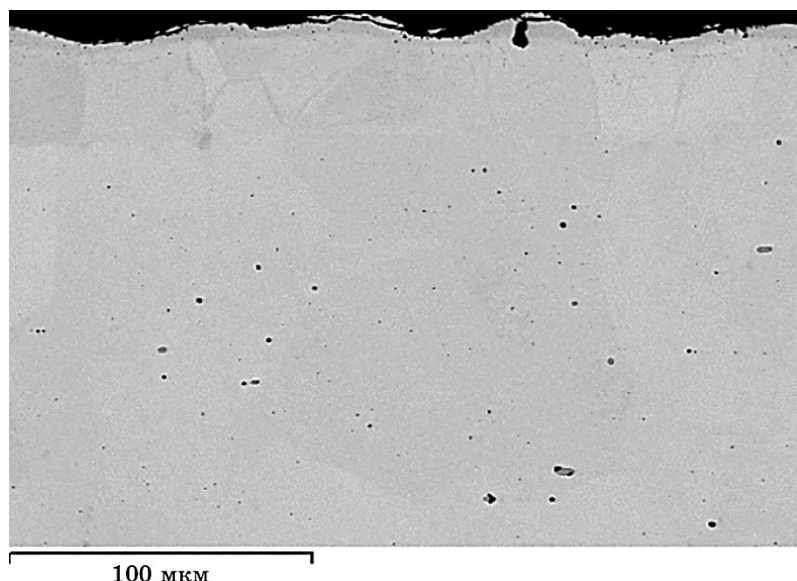


Рис. 2. Мікроструктура поверхневого шару криці 40 після хромосиліціювання: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год.

Fig. 2. Microstructure of the steel 40 coating after chromosiliconizing: $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ hours.

риттів (рис. 3) на криці 40 підтвердили, що на поверхні формується карбідний шар на основі Хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) та шар твердого розчину Хрому та Силіцію в α -залізі ($\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{Si})$).

У роботі було досліджено корозійні властивості криці 40 у вихідному стані та хромосиліційованої в різних агресивних середовищах. Випробування проводили за кімнатної температури в умовах природньої аерації.

Нами було встановлено, що хромосиліцидні покриття найменш стійкі у розчинах хлоридної та сульфатної кислот, а більш стійкі у розчинах фосфорної, лимонної, оцтової кислот, у технічній воді й у 3%-розчині NaCl та мають високу корозійну стійкість у розчинах нітратної кислоти. Одержані хромосиліцидні покриття підвищують стійкість криці 40 в 15%-розчині хлоридної та 15%-розчині сульфатної кислот у 2,5 та 2,3 рази, в 15%-розчині фосфорної кислоти — в 8,0–10,0 разів, у розчині 15%-оцтової кислоти — в 9,0–11,0 разів, у 5%-розчині лимонної кислоти — в 7,0–9,0 разів, у 3%-розчині хлориду Натрію — в 4,0–6,5 рази, у технічній воді — в 5,7–6,8 разів. Найбільшу корозійну стійкість дифузійні покриття виявляють у розчинах нітратної кислоти, а зі збільшенням її концентрації стійкість збільшується: з 30,0 разів у 10%-розчині нітратної кислоти та у 800,0 разів у 25%-розчині нітратної кислоти.

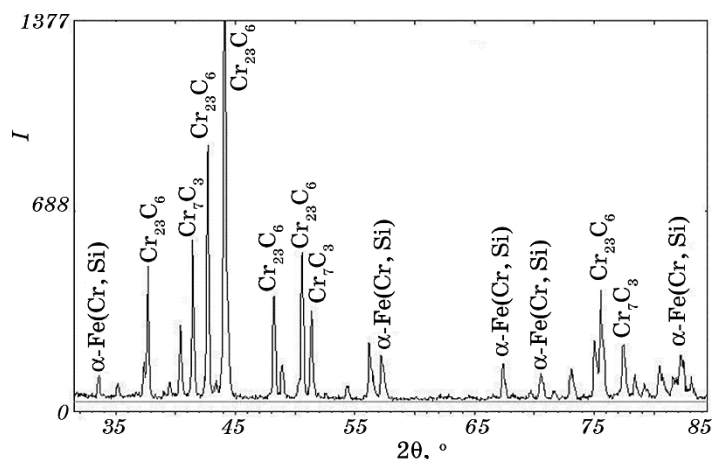


Рис. 3. Дифрактограма поверхні криці 40 після хромосиліціювання.

Fig. 3. The diffraction pattern of the surface of steel 40 after chromosiliconizing.

4. ВИСНОВКИ

Проведена термодинамічна аналіза системи за участю Хрому, Силіцію, Хлору, Карбону дала змогу визначити принципову можливість перенесення насичувальних металів до оброблюваної поверхні в закритому реакційному просторі за пониженого тиску, а також встановити можливий фазовий склад хромосиліцидних покриттів.

Встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу хромосиліціювання запропонованим газовим методом на поверхні криці 40 формується дифузійний шар, який складається з двох зон: зовнішньої на основі карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 та внутрішньої на основі твердого розчину Хрому та Силіцію в $\alpha\text{-Fe}$.

Проведені в роботі корозійні дослідження показали, що хромосиліцидні покриття, нанесені на вуглецеву крицю 40, менш стійкі у 10% -розчинах соляної та сульфатної кислот, а найбільш стійкі — у розчинах нітратної кислоти. Одержані в роботі результати дали змогу зробити висновок про можливість одержання на криці 40 удосконаленим газовим способом дифузійних покриттів на основі Хрому та Силіцію з високою мікротвердістю та корозійною стійкістю і уможливають рекомендувати їх для роботи в умовах впливу агресивних технологічних середовищ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Похмурский, В. В. Данилов, В. М. Голубец, *Повышение коррозионной*

- стойкости стали с помощью диффузионных покрытий* (Київ: Наукова думка: 1989).
2. П. І. Мельник, Б. К. Остафійчук, С. І. Сидоренко, *Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах* (Івано-Франківськ: Плаї: 1999).
3. В. Д. Кузнецов, В. М. Пащенко, *Фізико-хімічні основи створення покриттів* (Київ: НМЦВО: 1999).
4. Т. В. Лоскутова, В. І. Сігова, В. Г. Хижняк, В. Ф. Лоскутов, *Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах* (Суми: Сумський державний університет: 2009).
5. Б. П. Серeda, Л. П. Банніков, С. В. Нестеренко, О. С. Гайдаєнко, І. В. Кругляк, *Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин* (Кам'янське: ДДТУ: 2019).
6. В. Ф. Лоскутов, М. М. Бобіна, Т. В. Лоскутова, І. С. Погребова, К. В. Янцевич, *Спосіб нанесення дифузійних покриттів*, Патент України № 50165А (Опубліковано 15 жовтня 2002 р.).
7. Г. Б. Синярев, П. О. Ватолин, Б. Г. Трусов, *Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов* (Москва: Наука: 1982).
8. В. Г. Хижняк, І. С. Погребова, К. В. Янцевич, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 3: 77 (2003).
9. В. И. Похмурский, А. М. Мокрова, В. Б. Далисов, *Защитные покрытия на металлах*, № 7: 144 (1973).
10. І. С. Погребова, К. В. Янцевич, В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 6: 102 (2014).

REFERENCES

1. V. I. Pokhmurskiy, V. V. Danilov, and V. M. Golubets, *Povyshenie Korrozionnoy Stoykosti Stali s Pomoshch'yu Diffuzionnykh Pokrytiy* [Increasing the Corrosion Resistance of Steel Using Diffusion Coatings] (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
2. P. I. Mel'nyk, B. K. Ostafiychuk, and S. I. Sydorenko, *Dyfuziyni Protsesy ta Tverdogfazni Peretvorenniya v Metalakh i Splavakh* [Diffusion Processes and Solid Phase Transformations in Metals and Alloys] (Ivano-Frankivsk: Play: 1999) (in Ukrainian).
3. V. D. Kuznetsov and V. M. Pashchenko, *Fizyko-Khimichni Osnovy Stvorenniya Pokryttiv* [Physicochemical Foundations of Creating Coatings] (Kyiv: NMTsVO: 1999) (in Ukrainian).
4. T. V. Loskutova, V. I. Sihova, V. H. Khyzhnyak, and V. F. Loskutov, *Kompleksni Karbidni Pokryttya na Metalakh i Splavakh* [Complex Carbide Coatings on Metals and Alloys] (Sumy: Sumy State University: 2009) (in Ukrainian).
5. B. P. Sereda, L. P. Bannikov, S. V. Nesterenko, O. S. Haydayenko, and Y. V. Kruhlyak, *Poverkhneve Zmitsnennya Materialiv Pratsyuyuchykh v Umovakh Kompleksnoho Vplyvu Ahresyvnykh Rechovyn* [Surface Strengthening of Materials Working under Conditions of Complex Exposure to Aggressive Substances] (Kamianske: DDTU: 2019) (in Ukrainian).
6. V. F. Loskutov, M. M. Bobina, T. V. Loskutova, I. S. Pohrebova, and K. V. Yantsevych, *Sposib Nanesennya Dyfuziynykh Pokryttiv* [The Method of

- Deposition of Diffusion Coatings], Patent of Ukraine No. 50165A (Published October 15, 2002) (in Ukrainian).
7. G. B. Sinyarev, P. O. Vatolin, and B. G. Trusov, *Ispol'zovanie EhVM dlya Termodinamicheskikh Raschyotov Metallurgicheskikh Protseessov* [Using of Computers for Thermodynamic Calculations of Metallurgical Processes] (Moskva: Nauka: 1982) (in Russian).
 8. V. H. Khyzhnyak, I. S. Pohrebova, and K. V. Yantsevych, *Naukovi Visti NTUU 'KPI'*, No. 3: 77 (2003) (in Ukrainian).
 9. V. I. Pokhmurskiy, A. M. Mokrova, and V. B. Dalisov, *Zashchitnyye Pokrytiya na Metallakh*, No. 7: 144 (1973) (in Russian).
 10. I. S. Pohrebova, K. V. Yantsevych, V. H. Khyzhnyak, and T. V. Loskutova, *Naukovi Visti NTUU 'KPI'*, No. 6: 102 (2014) (in Ukrainian).

Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»

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

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

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

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

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЕДРПОУ): 05417331

Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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