

Vol. 44, No. 4
April 2022

ISSN 1024-1809

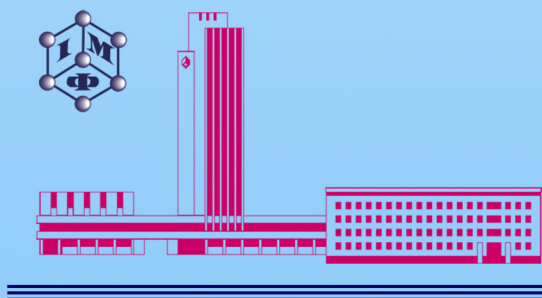
METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МЕТАЛЛОФИЗИКА И НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNLOGII

Том 44, № 4 (2022)



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

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

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

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal	
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD	
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO	<i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
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>
Г. С. ГРЕЧНЕВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
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>
К. Г. ЛЕВЧУК	<i>відповідальний секретар редколегії, д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	K. G. LEVCHUK	<i>Executive Managing Editor, Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
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. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. С. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Б. МОЛОДКІН	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. B. MOLODKIN	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
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>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</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>		

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 4; April, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ Alloys ($x = 0.0-1.0$) <i>V. M. UVAROV and M. V. UVAROV</i>	431
	Ordered Zirconium Alloys with Intermetallic Hardening <i>O. M. MALKA, P. M. ROMANKO, V. G. TKACHENKO, and O. I. KONDRASHEV</i>	443
Physics of Strength and Plasticity	Solidus Temperatures and Hot Hardness of Ti–Nb–Mo Alloys <i>O. M. MYSLYVCHENKO, A. A. BONDAR, V. M. VOBLIKOV, N. I. TSYGANENKO, T. A. SILINSKA, and O. P. GAPONOVA</i>	459
	Influence of Rolling Technology on the Properties of Transformer Steel <i>A. A. NESTER, O. S. DROBOT, and O. O. NIKITIN</i>	471
	Velocity and Absorption of Longitudinal Ultrasound in an Extruded Mg–5% Sc Alloy <i>O. S. BULATOV, V. S. KLOCHKO, A. V. KORNIYETS, V. I. SPITSYNA, I. I. PAPIROV, A. I. PIKALOV, and A. V. SHOKUROV</i>	483
	Effect of Incomplete Replacement of Cr for Cu in the Deposited Alloy of Fe–C–Cr–B–Ti Alloying System with a Medium Boron Content (0.5% wt.) on its Corrosion Resistance <i>B. O. TREMBACH, M. G. SUKOV, V. A. VYNAR, I. O. TREMBACH, V. V. SUBBOTINA, O. YU. REBROV, O. M. REBROVA, and V. I. ZAKIEV</i>	493

Metallic Surfaces and Films	Surface Morphology and Properties of the Surface Layer of AA6111 Aluminium Alloy Treated by a Pulsed Beam of Relativistic Electrons <i>V. V. BRYUKHOVETSKY, V. F. KLEPIKOV, V. V. LYTVYENKO, D. YE. MYLA, S. I. PETRUSHENKO, V. A. BYCHKO, YU. F. LONIN, and A. H. PONOMAREV</i>	515
	Tribological Properties of Composite Coating Ni–Cr–B–Si–Boron-Containing Dispersed Phases Obtained by Arc Surfacing, at Abrasive Action and Sliding Friction <i>S. O. LUZAN, V. A. BANTKOVSKIY, and A. S. LUZAN</i>	531
Physical and Technical Basis of Experiment and Diagnostics	Modernization of Vacuum-Arc Deposition Technology of Multilayer Nanostructured Coatings <i>I. V. SERDYUK, V. O. STOLBOVYI, A. V. DOLOMANOV, and V. M. DOMNYCH</i>	547

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

Executive Managing Editor—*K. H. Levchuk*

Executive Editor—*L. Ya. Yermolenko*

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

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

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

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

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

Printed by Publishing House ‘Akademperiodyka’, N.A.S. of Ukraine

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

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

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

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

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.44.04>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 4; квітень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників Інформація для авторів	V IX
Електронні структура та властивості	Вплив атомних заміщень на електронну структуру стопів $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ ($x = 0, 0-1, 0$) <i>В. М. УВАРОВ, М. В. УВАРОВ</i>	431
Фізика міцності та пластичності	Впорядковані стопи цирконію з інтерметалідним зміцненням <i>О. М. МАЛКА, П. М. РОМАНКО, В. Г. ТКАЧЕНКО, О. І. КОНДРАШЕВ</i> Температура солідусу та гаряча твердість стопів $Ti-Nb-Mo$ <i>О. М. МИСЛИВЧЕНКО, А. А. БОНДАР, В. М. ВОБЛІКОВ, Н. І. ЦИГАНЕНКО, Т. А. СІЛІНСЬКА, О. П. ГАПОНОВА</i>	443 459
	Вплив технології прокатування на властивості трансформаторної сталі <i>А. А. НЕСТЕР, О. С. ДРОБОТ, О. О. НІКІТИН</i>	471
	Швидкість і поглинання поздовжнього ультразвуку в екструдованому стопі $Mg-5\%Sc$ <i>О. С. БУЛАТОВ, В. С. КЛОЧКО, А. В. КОРНІЄЦЬ, В. І. СПІЦИНА, І. І. ПАПІРОВ, А. І. ПІКАЛОВ, А. В. ШОКУРОВ</i>	483
Матеріали в екстремальних умовах	Вплив неповної заміни Cr на Cu у нагрітому стопі системи легування $Fe-C-Cr-V-Ti$ із середнім вмістом бору (0,5% мас.) на його корозійну стійкість <i>Б. О. ТРЕМБАЧ, М. Г. СУКОВ, В. А. ВИНАР, І. О. ТРЕМБАЧ, В. В. СУББОТІНА, О. Ю. РЕБРОВ, О. М. РЕБРОВА, В. І. ЗАКІЄВ</i>	493

Металічні поверхні та плівки	Морфологія поверхні та властивості поверхневого шару алюмінійового стопу 6111 після оброблення імпульсним пучком релятивістських електронів <i>В. В. БРЮХОВЕЦЬКИЙ, В. Ф. КЛЕПІКОВ, В. В. ЛИТВИНЕНКО, Д. Є. МИЛА, С. І. ПЕТРУШЕНКО, В. А. БИЧКО, Ю. Ф. ЛОНІН, А. Г. ПОНОМАРЬОВ</i>	515
	Трибологічні властивості композиційного покриття Ni–Cr–B–Si–боромісткі дисперсні фази, одержаного дуговим нагріванням, за абразивної дії та тертя ковзання <i>С. О. ЛУЗАН, В. А. БАНТКОВСЬКИЙ, А. С. ЛУЗАН</i>	531
Фізико-технічні основи експерименту і діагностики	Модернізація технології вакуумно-дугового нанесення багат шарових наноструктурних покриттів <i>І. В. СЕРДЮК, В. О. СТОЛБОВИЙ, А. В. ДОЛОМАНОВ, В. М. ДОМНИЧ</i>	547

Наукові редактори випуску: *В. С. Харченко, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *К. Г. Левчук*

Редактор-коректор *Л. Я. Єрмоленко*

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

Художній редактор *Л. Я. Єрмоленко*

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 29.04.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 11,70. Обл.-вид. арк. 10,76.

Тираж 56 пр. Зам. № 6654 від 29.06.2022 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.44.04>

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

This journal frequency is 12 issues per year.

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

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

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

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

Address of the Editorial Board:

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ ПОДПИСЧИКОВ

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

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

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

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

Оплата производится платёжным поручением (почтовым переводом):

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

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

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

Основание: предоплата 100%

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

Периодичность журнала — 12 номеров в год.

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

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

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

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

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

Abstract: Each paper requires an abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings.

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

Manuscript Preparation: Papers should be formatted according to the [template](#), which can be downloaded from the Journal's website. The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

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

1. E. E. Zubov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1423 (2016) (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.38.11.1423>
2. M. Chegini, A. Fallahi, and M. H. Shaen, *Proc. Mater. Sci.*, **11**: 95 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.116>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. E. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. S. V. Dyvyns'ky, *Zakonomirnosti Dyfuziyi v Intermetallidakh ta Splavakh na Osnovi Perekhidnykh Metaliv* [Mechanisms of Diffusion in Intermetallides and Alloys Based on Transition Metals] (Thesis of Disser. ... for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2006) (in Ukrainian).

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by **MathType**, fully compatible with MS Office 2003, 2007 or 2010. Vectors should be typed in bold without arrows above. Note that complicated formulae, mathematical expressions or (de)notations are not recommended in the title, abstract or keywords.

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

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

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

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

Submission of Electronic Text: Authors should submit the electronic version of their paper by e-mail to the Editorial Office. The text file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separated from the text file. It is desirable to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the founders and the Editorial Board of the Journal 'Metallophysics and Advanced Technologies' the right to publish this manuscript in English language or in the Ukrainian translation. We confirm that publication of this manuscript **will not** infringe a copyright of other persons or organizations and publication ethics.

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature) (Date)

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

3. Об'єм статті має бути не більше 5000 слів (з урахуванням основного тексту, таблиць, підписів до рисунків, списку використаних джерел) і 10 рисунків. Ухвала про публікацію наукових оглядів (до 9000 слів та 30 рис.) приймається редколегією після ознайомлення з розширеною анотацією роботи.

4. До редакції може надаватися 1 друкований (A4, подвійний інтервал) примірник рукопису з ілюстраціями.

5. До редакції обов'язково надається (по e-mail) файл статті, набраний у текстовому редакторі Microsoft Word 2003, 2007 або 2010, з назвою, що складається з прізвища першого автора (латиницею), наприклад, Smirnov.doc.

6. Електронна версія рукопису та його друкований варіант (в разі його надання) мають бути ідентичними. Вони мають оформлюватися за **шаблоном**, який можна завантажити з сайту журналу, і містити 6–7 **індексів PACS** в редакції **'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'**. Тексти статей мають також містити **назву статті, список авторів, повні назви та поштові адреси установ**, в яких вони працюють, **анотацію статті** (200–250 слів), **5–6 ключових слів двома мовами** (англійською, 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 не повинні містити складних формул, математичних виразів чи позначень.

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

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

9. Формули в текст необхідно вставляти за допомогою редактора формул **MathType**, сумісного з MS Office 2003, 2007 або 2010. **Вектори** слід набирати жирним 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 літератури складається почергово 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 **DOI**, якщо він є):

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

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

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

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

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.

6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds.

M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).

7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)*

(Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).

8. A. Eh. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.

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

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

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

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Відповідно до домовленості між редакцією МНТ і засновниками журналу, редакція вважає, що автори, надсилаючи їй рукопис статті, передають засновникам і редколегії право опублікувати цей рукопис українською мовою або в перекладі англійською мовою, і просить авторів відразу прикладати до рукопису «Угоду про передачу авторського права».

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «_____», передаємо засновникам і редколегії журналу «Металофізика та новітні технології» право опублікувати цей рукопис українською мовою або в перекладі англійською мовою. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб або організацій і принципів наукової етики.

При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цього рукопису.

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

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

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

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

V. M. Uvarov and M. V. Uvarov

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

Using zone calculations in the FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-waves) model, information on the energy, charge and spin characteristics of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$) is obtained. As established, with an increase in the concentration of nickel atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys, the interatomic space density of electrons decreases, covalent bonds weaken, and the cohesive energies of the alloys decrease. The dominant contributions to the formation of magnetic moments in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys are provided by 3d electrons of manganese atoms. In alloys with $x \geq 0.50$, a complete polarization of Fermi electrons is registered that converts these alloys to a half-metallic state.

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

За допомогою зонних розрахунків у моделі FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-waves) одержано інформацію про енергетичні, зарядові та спінові характеристики стопів $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ ($x = 0,0\text{--}1,0$). Встановлено, що зі збільшенням концентрації атомів Нікелю в стопах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ зменшується міжатомова просторова густина електронів, послаблюються ковалентні зв'язки і понижуються когезійні енергії стопів. Домінують внески у формування магнетних моментів у стопах $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ вносять 3d-електрони атомів Мангану. У стопах з $x \geq 0,50$ зареєстровано повну поляризацію Фермійових електронів, що переводить ці стопи в напівметалевий стан.

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

Citation: V. M. Uvarov and M. V. Uvarov, Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ Alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 4: 431–441 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0431](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0431)

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

(Received December 8, 2021; in final version, February 21, 2022)

1. INTRODUCTION

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

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

The sequential transition of $\text{PtMnSb} \rightarrow \text{NiMnSb}$ was studied in [10, 11] using the system of solid solutions $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0$ – 1.0). It is established here that this transition does not lead to a change in the symmetry of the crystal lattices of solutions. Using X-ray diffraction, the parameters of their cubic lattices were determined, and the magnetic, temperature, and magneto-optical characteristics were

measured.

Outside of the cited works, a few comparative characteristics of the electronic structure of these alloys have not been studied. There was no complete information about their energy characteristics, the spin and charge states of atoms, the nature of interatomic chemical bonds, the structure of valence bands and conduction bands. This paper is devoted to finding answers to these problems.

2. THE METHODOLOGY OF THE CALCULATIONS

The ‘parent’ half-Heusler alloys PtMnSb and NiMnSb crystallize in cubic syngony with the space group $F\bar{4}3m$ (No. 216) [12]. As already mentioned, experimental studies of alloys of mixed atomic composition $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ [10, 11] did not reveal a significant rearrangement of the symmetry of their crystal lattices. To simplify the calculation procedure in this paper, the positions of the component-atoms of the $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$) are set using the symmetry operations of a simple cubic lattice P . The correctness of this approach on the example of the study of half-Heusler phases is proved by us in [13, 14].

Band calculations were performed by the LAPW method [15] with a gradient approximation of the electron density (GGA-generalized gradient approximation) in the form [16]. A spin-polarized version of this method was used to calculate the characteristics of the electronic structure [17]. The parameters a of the cubic lattices of the $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0\text{--}1.0$) required for the calculations are borrowed from the experimental data, obtained in [10]. 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 NiMnSb alloy, which has the smallest unit cell volume. For all alloys and all the atoms in them, these radii were 2.18 Bohr radius (1 Bohr radius = $5.2918 \cdot 10^{-11}$ m). When calculating the characteristics of the electronic structure of all alloys, 172 points in the irreducible parts of their Brillouin zones were used. APW+lo bases are used to approximate the wave functions of the 3d electrons of all atoms, and LAPW bases are used for the wave functions of the remaining valence electrons. The size of the basis set was determined by setting the product $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7.0$ (K_{max} is the maximum value of the inverse lattice vector). When selecting the maximum orbital quantum number for partial waves inside the MT spheres, the value $l = 10$ is used. The non-muffin-tin matrix elements were calculated using $l = 4$. The convergence parameters for calculating the energies and charges at the final iteration of the calculations were 0.0001 Rydberg and $0.0001e^-$ (electron charge), respectively. These parameters determine the accuracy of determining the energy and charge characteristics of the alloys under study.

The binding energies (cohesion energies) were calculated as the differences between the total energies of the atoms forming the unit cells of the alloys themselves, and the sum of the total energies of their constituent atoms, separated from each other by ‘infinity’. They were determined in accordance with the recommendations [18].

The degree of polarization (P) of Fermi electrons was determined by the formula [19]:

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

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the works [13, 14, 20], it was found that the chemical composition and atomic disorderings corelationally affect the interatomic bond energies, the degree of their covalence, and the parameters of the unit cells in half-Heusler alloys. Similar dependences, as indicated in Fig. 1, are also characteristic of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys. As can be seen, the drop in the charge density in the interatomic region is accompanied by a decrease in the binding energies of the atoms in the alloys under study. Based on this and the theory of valences [21], the following conclusion can be formulated: a decrease in the spatial density of electrons in interatomic regions with an increase in the concentration of nickel atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys leads to the loosening of chemical interatomic bonds. By-turn, this same reason leads to a concomitant decrease in the cohesive energies of atoms in these alloys. The latter fact may indicate a loss of thermodynamic stability of

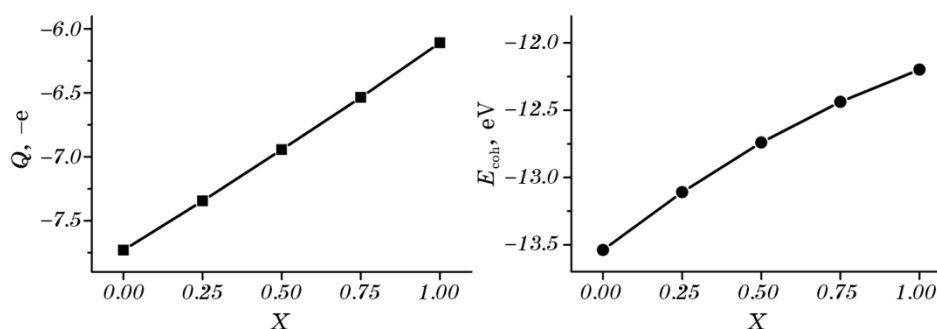


Fig. 1. Interatomic charges (Q , e —electron charge) and binding energies (E_{coh}) of atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$).

$\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys with an increase in nickel concentrations in them.

The concentration dependence of the parameters a of the crystal lattices correlates with the charges of the atoms in the alloys. The quantitative values of these charges and their dependences on the concentrations of nickel atoms in the alloys are shown in Fig. 2. As can be seen, with increasing nickel concentration in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys, the number of electrons in the atomic spheres of metals increases monotonically. Note that the transition to alloys with a maximum nickel concentration is accompanied by a small increase in the number of electrons on the Pt and Sb atoms by 0.09 and 0.06 percent, respectively. Slightly larger values in the variations of these charges are characteristic of the Ni and Mn atoms—0.41 and 0.12 percent, respectively. A possible reason for such variations in Q is an increase in the degree of delocalization of valence electrons in a few atoms Pt, Sb, and Ni, Mn—a reaction to a sequential decrease in the charges of the nuclei of these elements. In particular, the increased delocalization of the valence electrons of nickel and manganese atoms provides an increased dynamics of the formation of their chemical bonds with the surrounding atoms and, as a result, leads to large changes in the Q values. The primary cause of these changes in the charge states of atoms is obviously a reduction in the parameter a of the crystal lattices of alloys with an increase in nickel concentrations in them (Fig. 2, right panel).

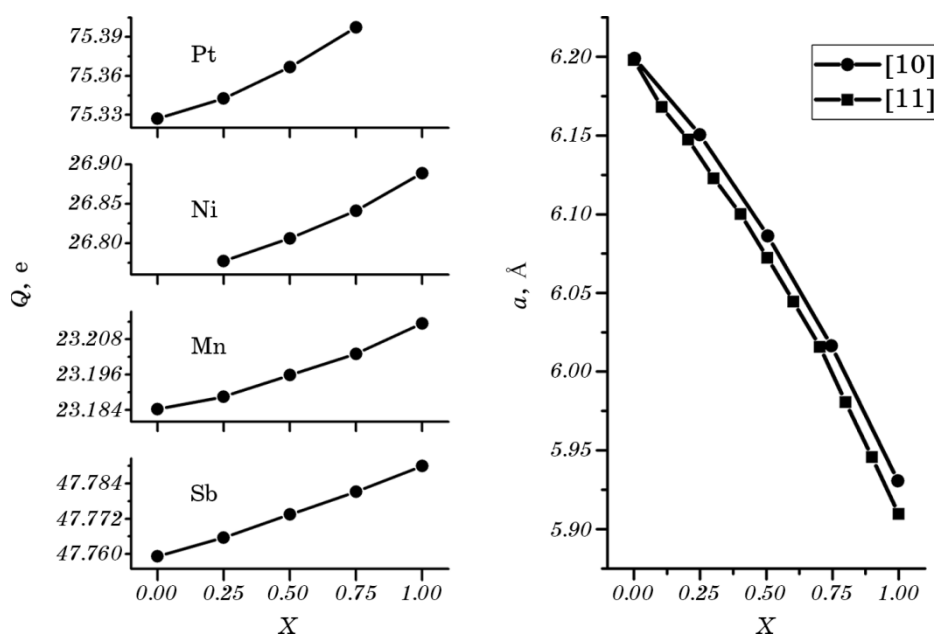


Fig. 2. Concentration dependences of atomic charges (Q , e —electron charge) and parameters (a) of conventional cells of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$).

This dependence of the parameter a on the nickel concentration in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) is due to the reduced atomic radius of nickel, equal to 1.24 Å, compared with the same for platinum atoms, equal to 1.39 Å [22]. Because of this and the already mentioned ‘aspiration’ of alloys to dense atomic packages (F structures), it should inevitably lead to a decrease in the values of parameter a with an increase in the concentration of nickel in the alloys. If the atomic radii of the substituting components exceed the size of the platinum atoms, then, according to the above considerations, in a series of solid solutions, the parameter a should increase with increasing concentrations of the embedded atoms. Indeed, such a pattern can be seen for a series of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) [11] for which the atomic radius of gold is 1.44 Å [22]. Another confirmation of the above assumptions is the course of the dependence $a(x)$ in the $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnSb}$ series of alloys ($x = 0.0-1.0$) [11]: here, at an atomic radius of 1.28 Å of copper [22], a decreasing course of the curve $a(x)$ at $x \rightarrow 1.0$ is observed, as in alloys with nickel. It should be noted that the current values of $a(x)$ in copper alloys exceed those for nickel alloys [11]. The latter circumstance is explained by a somewhat larger radius of copper atoms.

Additional information about the nature of chemical bonds in the studied alloys can be obtained by considering the energy structure of their valence bands and zones of vacant states. The corresponding data in the form of curves representing the electron state densities are shown in Fig. 3. Total densities and the total atomic densities of the electronic states of the studied phases for both spin orientations are complex structures that change with the atomic composition of the alloys. These changes affect the shape and energy localization of atomic valence states.

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

The localization of the electronic states of metal atoms in this energy region and their hybridization (mixing) 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 [21]: in the absence of spatial symmetry constraints, the degree of interactions of the electrons entering into chemical bonds depends on the proximity of their energies and manifests itself in the energy splitting of the final states and the degree of their hybridization.

As can be seen from Fig. 3, the hybridization of the electronic states of metal atoms depends on the atomic composition of the alloys. In the

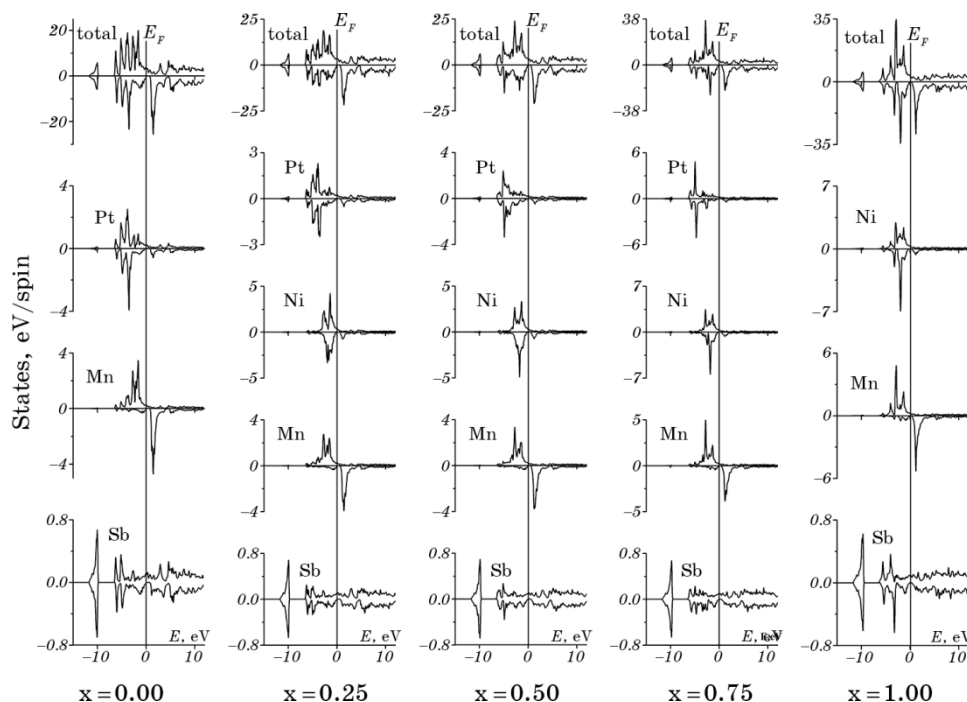


Fig. 3. Total electron densities (top panel) and total atomic electron densities of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). Densities with positive and negative values correspond to the spin-up and spin-down orientations of the electrons respectively. E_F is the position of the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

PtMnSb alloy, the states of metal atoms occupy close energy positions, hybridize well and split energetically. These facts indicate a high degree of covalence of PtMn chemical bonds, which provides high values of the binding energy of the PtMnSb alloy (Fig. 1).

A consistent increase in nickel concentrations in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) is accompanied by a decrease in the degree of hybridization of the electronic states of platinum atoms. In the limiting case ($x = 0.75$), the electronic states of platinum are localized in a narrow energy region remote from those similar for nickel and manganese atoms. The latter remain well hybridized throughout the changes in nickel concentrations, thereby providing covalent Mn-Ni interactions.

Based on these arguments, we can understand the fact that the concentration decreases in the cohesive energies (Fig. 1) of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys is probably due to a decrease in the covalent interactions of platinum atoms with the surrounding atoms.

It also follows from Fig. 3 that the states of the conductivity bands of the alloys are mainly formed by the electrons of the manganese atoms with a spin-down orientation. Attention is drawn to the discrepan-

cy between the shapes and values of the electron densities corresponding to different spin directions, which indicates the polarization of the electronic states. This effect is most pronounced in manganese.

Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments on the atoms. It is useful to consider the question to what extent certain electronic states are involved in the formation of magnetic moments on the atoms of the alloys under discussion? The relevant data are shown in Fig. 4. As can be seen, the determining contributions to the formation of magnetic moments in alloys are assigned to the $3d$ electrons of manganese atoms. The contributions of $Mn s, p$ -electrons are negligible. This can be fully attributed to the electrons of all the symmetries

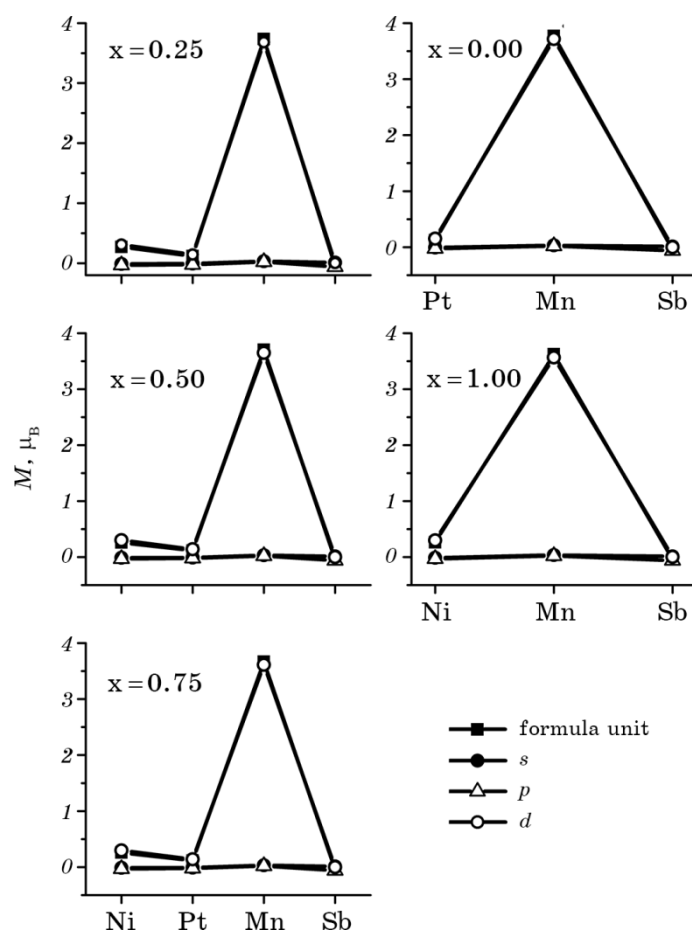


Fig. 4. Partial contribution of electronic states to the formation of magnetic moments (M, μ_B —Boron magneton) on atoms in $Pt_{1-x}Ni_xMnSb$ alloys ($x = 0.0-1.0$).

of other metal atoms and antimony in all types of alloys.

Figure 5 shows the concentration dependences of the magnetic moments falling on the formula units of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). In the experimental work [10], it was noted that the values of these magnetic moments essentially remain constant over the entire range of nickel concentrations in the alloys. In Figure 5, this is indicated by a horizontal line, which, according to the authors, is the result of averaging experimental data. These data at the qualitative level coincide with those obtained in this work. Indeed, the calculated values of the magnetic moments practically do not depend on the concentration of nickel atoms in the studied alloys. Recall that the 'outliers' of the values of experimentally measured magnetic moments at the content of nickel atoms $x = 0.25$ in alloys are associated [10] with the presence of other phases with concentrations reaching 15%. In general, the samples studied here also contained other phases in concentrations up to 5%. Perhaps these reasons led to systematic differences between the experimental and calculated values of magnetic moments. Note that these differences for most alloys ($x \geq 0.25$) were $\sim 1.5\%$. As for the initial composition of PtMnSb , the experimental and calculated values of the magnetic moments coincided.

Substituting nickel atoms change the polarization P of electrons at the Fermi level (Fig. 5). The transition from the PtMnSb metal alloy with a relatively high ($P = 0.76$) electron polarization to alloys with $x \geq 0.5$ is accompanied by full polarization of Fermi electrons ($P = 1.0$) and converts these alloys to half-metallic state.

4. CONCLUSIONS

1. With an increase in the concentration of nickel atoms in

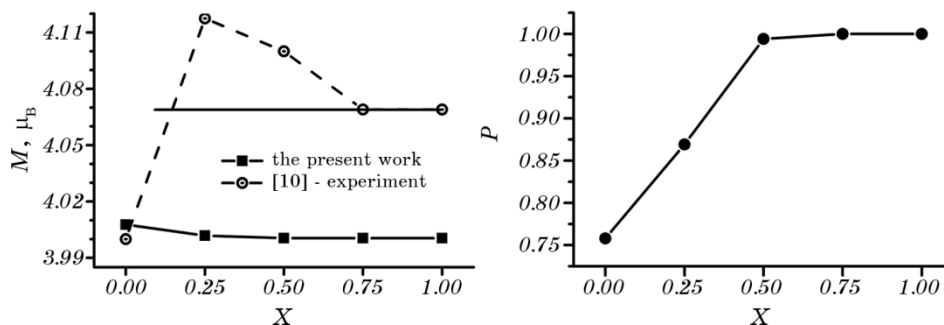


Fig. 5. Magnetic moments (M) per formula unit of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 1.0-0.0$). The horizontal solid line in the experimental part of the figure is the result of averaging the measurements [10]. P —electron polarization at the Fermi level in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys.

Pt_{1-x}Ni_xMnSb alloys, the interatomic spatial density of electrons decreases, which leads to a weakening of interatomic covalent bonds and, as a result, to a decrease in the cohesive energies of the alloys.

2. The course of the concentration dependences of the parameters $a(x)$ of cubic crystal lattices of Pt_{1-x}M_xMnSb solid solutions (M = Ni, Cu, Au; $x = 0.0-1.0$) is determined by the ratio of the radii of the substitution atoms and platinum. If this ratio is less than one (M = Ni, Cu), then the dependence a ($x \rightarrow 1.0$) has a descending and in the opposite case (M = Au) an increasing character.

3. The densities of the electronic states of Pt_{1-x}Ni_xMnSb alloys ($x = 0.0-1.0$) 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. Antimony atoms in the crystal lattices of Pt_{1-x}Ni_xMnSb alloys are mainly held by ionic bonds, whereas metal atoms are mainly covalently bound to each other. Covalent interactions are maximal in PtMnSb, and with an increase in nickel concentrations in alloys, they weaken due to a decrease in the role of platinum valence electrons in the formation of chemical bonds.

5. The densities of electronic states with different spin orientations do not correspond to each other, which indicates the polarization of electrons in alloys. Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments on the atoms. The determining contributions to the formation of magnetic moments in alloys are associated with the 3d electrons of manganese atoms. The values of the magnetic moments practically do not depend on the concentration of nickel atoms in the studied alloys.

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

REFERENCES

1. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal. Phys.*, **1**, No. 4: 524 (1971).
2. T. Graf, C. Felser, and Stuart S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, No. 39: 1 (2011).
3. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, arXiv:cond-mat/0203534v3 19 Jul 2002, p. 1.
4. C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, No. 46: 668 (2007).
5. I. Galanakis and P. H. Dederichs, *Lect. Notes Phys.*, **676**: 1 (2005).
6. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys.*

- Rev. Lett.*, **50**, No. 25: 2024 (1983).
7. I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, arXiv:cond-mat/0510276v1 [cond-mat.mtrl-sci] 11 Oct 2005, p. 1.
8. I. Galanakis and Ph. Mavropoulos, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, No. 31: 315213 (2007).
9. P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.*, **42**: 202 (1983).
10. P. P. J. van Engelen, D. D. de Mooij, J. H. Wijngaard, and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**: 247 (1994).
11. H. Masumoto and K. Watanabe, *Trans. JIM*, **17**: 588 (1976).
12. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, and J. Wijngaard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**: 2341 (1989).
13. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and S. A. Bespalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 305 (2016).
14. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, S. A. Bespalov, and M. V. Nemoshkalenko, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 2: 106 (2017).
15. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
16. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
17. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and Laurence D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria, Wien: Techn. Universität: 2001).
18. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/
19. B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**: 7307 (2003).
20. V. N. Uvarov and N. V. Uvarov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 3: 309 (2017) (in Russian).
21. J. Murrel, S. Kettle, and J. Tedder, *Teoriya Valentnosti* (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).
22. B. L. Aleksandrov and M. B. Rodchenko, *Patent RF RU2273058C1* (Published 27.03.2006, Bull. 9) (in Russian).

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 62.20.F-, 62.20.fk, 62.20.Hg, 81.05.Bx, 81.70.Bt, 81.70.-q

Впорядковані стопи цирконію з інтерметалідним зміцненням

О. М. Малка, П. М. Романко, В. Г. Ткаченко, О. І. Кондрашев

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

В даній роботі обґрунтовані хемічні склади і режими оброблення нових експериментальних стопів в системі Zr–8Al–1Nb з інтерметалідним (Zr₃Al) зміцненням для подальшого підвищення механічних властивостей цирконійових стопів на основі формування впорядкованої надструктури L1₂. Представлені результати вимірювань за температур 293 і 673–973 К різних параметрів короткочасних і тривалих механічних властивостей цирконійових стопів Zr–8Al і Zr–8Al–1Nb, істотно впорядкованих на основі фази Zr₃Al. Встановлено, що їх механічні характеристики визначаються в основному властивостями впорядкованої за типом L1₂ структури інтерметаліду Zr₃Al (до 92%). Легування Ніобієм додатково підвищує жароміцність, релаксаційну стійкість і опір дислокаційній повзучості стопу Zr–8Al–1Nb. Макроскопічна межа пластичності стопу практично не змінюється з підвищенням температури, а високотемпературні механічні властивості цирконійового стопу з інтерметалідним Zr₃Al зміцненням більш ніж в два рази вище аналогічних показників цирконійових стопів з твердорозчинним зміцненням (Zircaloy). Досліджені модифікації істотно впорядкованих цирконійових стопів з інтерметалідним зміцненням розглядаються як перспективні матриці для композиційних матеріалів нового покоління з найбільш високими експлуатаційними характеристиками в ядерній енергетиці.

Ключові слова: цирконійовий стоп, Zr₃Al впорядкування, міцність, пластичність, механізм повзучості.

Corresponding author: Oleksandr Mykolayovych Malka
E-mail: omalka7049@gmail.com

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

Citation: O. M. Malka, P. M. Romanko, V. G. Tkachenko, and O. I. Kondrashev, Ordered Zirconium Alloys with Intermetallic Hardening, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 4: 443–457 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0443](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0443)

This research article outlines a detailed study of mechanical properties of zirconium alloys in the Zr–8Al and Zr–8Al–1Nb systems using strain rate change measurements and tensile tests in a wide temperature range, to optimize their specific properties such as dislocation creep resistance, high temperature strength and low temperature ductility. In this approach, suitable combination of the innovative are melting, hot-working and annealing treatment of the Zr–8Al–1Nb alloy to produce a substantially continuous matrix of the $L1_2$ ordered intermetallic compound Zr_3Al (up to 92%). A series of mechanical tests has been carried out with the Zr_3Al based alloys which should consider as discontinuously reinforced composite materials by the very nature themselves. Post thermomechanical treatment of as-cast Zr_3Al based alloys indicates owing to their unchangeable yield stress at 293 and 673–973 K. Mechanical properties of the essentially ordered Zr_3Al based alloys are at least two times higher than that observed for solution hardened zirconium alloys (Zircalloys). The Zr_3Al induced structure developed by thermomechanical treatments with subsequent annealing improves the chemical and structural homogeneity of the composite material as a whole. The formation of inhibitory jog type obstacles on the screw dislocations is assumed to be the rate controlling deformed mechanism of Zr_3Al ordered alloy strengthening which is dependent on the dislocation density. The excellent combination of short-term mechanical properties at 293 K and relaxation strength at 673–773 K revealed in the Zr_3Al based alloys leads to their ability for high performance applications in nuclear energetic.

Key words: zirconium alloy, Zr_3Al ordering, strength, plasticity, creep mechanism.

(Отримано 2 жовтня 2021 р.; остаточн. варіант — 21 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Тепловиділяючі елементи у вигляді сформованого порошку оксиду урану розміщують в трубних оболонках зі стопу цирконію з добавками Nb і Sn і потім використовують в енергетичних ядерних реакторах на теплових нейтронах з водяним теплоносієм [1]. У зв'язку з технологічними вимогами підвищення температури для ефективної роботи теплоносія до 723 К відомі промислові стопи в цих умовах не можуть бути використані через їх недостатню міцність і опір повзучості. У зв'язку з цим зростаючий інтерес фахівців викликає ряд перспективних систем цирконійових стопів на основі інтерметаліду Zr_3Al з впорядкованою надструктурою типу $L1_2$ [2–4]. На відміну від металевих стопів, наприклад, з твердорозчинним зміцненням, де спостерігається різке зниження межі плинності з підвищенням температури, хемічна сполука Ni_3Al характеризується аномальним ходом її температурної залежності завдяки більш високому термічному опору його впорядкованої структури. Є всі підстави припустити подібну температурну залежність межі плинності

для впорядкованої сполуки Zr_3Al . Оскільки Zr_3Al відрізняється малим перетином захоплення теплових нейтронів, корозійною стійкістю і потенційно високим опором повзучості, роботи в області досліджень структури і властивостей цирконійових стопів на основі Zr_3Al проводяться протягом багатьох років [5–7].

Цирконійові стопи з матрицею з впорядкованого інтерметаліду Zr_3Al запатентовані в США [2]. Ці стопи в литому стані піддавались гарячій деформації за температури 1273 К в двофазній області β_{Zr} – Zr_2Al і відпалені за температури 1265 К. Були виявлені помітні поліпшення короткочасної міцності, опору повзучості і корозійної стійкості в стопах цирконію, що містять від 7,5 до 9,5% мас. Al. В даних стопах інтерметалідне зміцнення здійснювалось по перитектоїдній реакції $\beta_{Zr} + Zr_2Al \leftrightarrow Zr_3Al$ (8,97% Al). Причому, інтерметалід Zr_3Al , що має впорядковану ГЦК-структуру кристалу типу Cu_3Au , стає основною фазою в зазначених литих стопах, якщо її кількість перевищує 50% за обсягом. Такі стопи, на жаль, мають обмежену пластичність δ (~3% за температури 293 К і ~10% за температури 573 К) і низьку технологічність. Їх поки що не можна використовувати в якості конструкційних матеріалів в реакторах нового покоління не тільки внаслідок недостатньої пластичності за кімнатної температури, але і через аморфізацію, викликану нейтронним опроміненням. Деякі обнадійливі результати було одержано на литих стопах в системі Zr – Al – Nb після тривалого термооброблення (відпалу) [8]. При цьому морфологія фаз і розподіл фази Zr_3Al пов'язується з активацією контролюваного далекодіяного (дифузійного) механізму.

Таким чином, короткочасні і тривалі механічні властивості цирконійових стопів з Zr_3Al інтерметалідним зміцненням вивчені недостатньо, особливо в діпазоні напруг і температур, які відповідають їх потенційному застосуванню. У цьому контексті стає доцільним вибір хемічних складів стопів в системі Zr – Al – Nb , які забезпечать завдяки використанню нового технологічного циклу, тобто їх термомеханічного і термічного оброблення, оптимальне поєднання високих значень міцності та пластичності за температури 293 К і підвищених температурах не нижче 673 К.

2. МАТЕРІАЛ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Зливки стопів Zr –8Al і Zr –8Al–1Nb були одержані з використанням йодидного цирконію, алюмінію марки А-99 і ніобію марки НбШОО. Витоплення відливок проводилось в електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом в середовищі чистого аргону з кількістю перетопів 7 разів. Хемічні та фазові склади цих стопів були визначені з використанням рентгенівської флюоресцентної та рентгенівської фазової аналіз. Одержані зливки були підготовлені

для досліджень в литому, деформованому і відпаленому станах за режимами, наведеними в табл. 1.

Відповідно до діаграми фазових рівноваг (рис. 1) стоп Zr–8Al знаходиться в двофазній області $\alpha_{\text{Zr}} + \text{Zr}_3\text{Al}$. Тугоплавкий інтерметалід Zr_3Al за температур вище 1261 К утворюється по перитектоїдній реакції $\beta_{\text{Zr}} + \text{Zr}_2\text{Al} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}$, а нижче 1213 К — по перітектоїдній реакції $\alpha_{\text{Zr}} + \text{Zr}_2\text{Al} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Al}$. Цим пояснюється вибір режимів термо-механічного і термічного оброблення (табл. 1). Сам інтерметалід Zr_3Al є впорядкованою надструктурою з ГЦК-ґратницею типу Cu_3Al ($L1_2$, $cP4$) з періодом ґратниці $a = 0,4372$ нм за кімнатної температури (рис. 2). Цей тип упорядкованого інтерметаліду Zr_3Al утворюється за термообробленні (відпал за температури 1153 К протягом 4-х годин) в процесі перитектоїдної реакції.

Після ТО1 структура стопу, що складається з 10% об. α_{Zr} і 90% фази Zr_3Al стає недеформованою вже після деформації ~30% з підвищеною чутливістю до локальної концентрації окрихчувальних напружень. Після інтенсивної деформації ϵ від 0,34 до 0,56 стопи піддавали термообробленню за температури 1153 К для виділення максимальної кількості фази Zr_3Al . Через низьку технологічність Zr_3Al в матриці α_{Zr} частина режимів термооброблення була проведена за температур $1237 \text{ К} \rightarrow 1173 \text{ К}$, які відповідають більш висо-

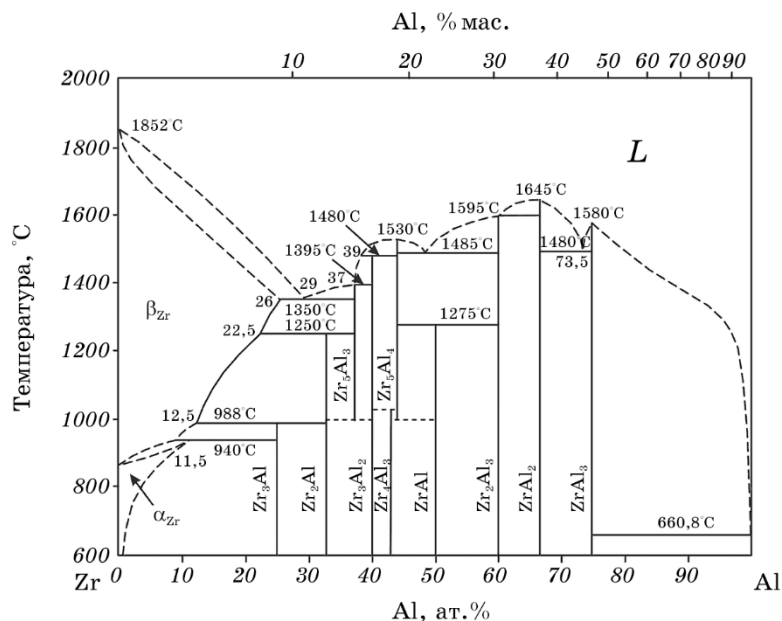


Рис. 1. Діаграма стану Zr–Al.

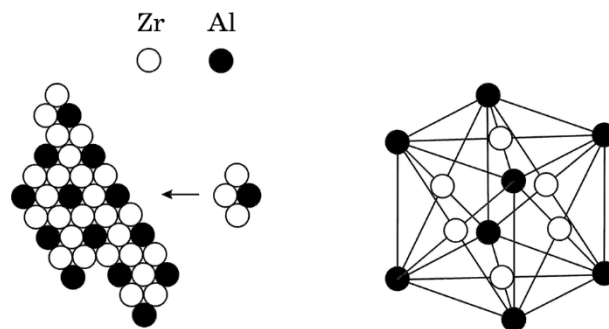
Fig. 1. Zr–Al equilibrium phase diagram.

ТАБЛИЦЯ 1. Режими термічного і термомеханічного оброблення цирконійових стопів.**TABLE 1.** Processing modes of thermal and thermomechanical treatment of zirconium alloys.

Стой	Вид оброблення	Позначення
Zr-8Al Zr-8Al-1Nb	Відпал за температури 1153 К 4 години	ТО1
Zr-8Al	Гаряче кування на $\epsilon = 0,34$ за температури 1237 К $\rightarrow$ 1173 К; відпал 1173 К 10 хв; відпал за температури 1153 К 4 години	ТМО + ТО2 + ТО1
Zr-8Al-1Nb	Гаряче кування на $\epsilon = 0,34$ за температури 1237 К $\rightarrow$ 1173 К; відпал за температури 1273 К 10 хв	ТМО + ТО3
Zr-8Al-1Nb	Гаряче кування на $\epsilon = 0,34$ за температури 1237 К $\rightarrow$ 1173 К; відпал за температури 1273 К 10 хв; відпал за температури 1153 К 4 години	ТМО + ТО3 + ТО1

кій пластичності β_{Zr} .

Стандартні механічні випробування на розтяг проводили на циліндричних зразках $\varnothing 3$ мм і довжиною робочої частини $l_0 \approx 18,5$ мм на машині 1246Р-2/2300 конструкції НИКИМІП за швидкості деформації $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ у відповідності до ДСТУ EN 10002-1:2006 за кімнатної температури на повітрі і ДСТУ EN 10002-5:2006 за підвищених температур у вакуумі не вище 0,013 Па. При цьому швидкість зростання напруження в зразку складала ~ 3 МПа/с. Подовження фіксували тензOMETричним датчиком безпосередньо з робочої частини зразка. Зразки вирізали з центральної частини відли-

**Рис. 2.** Порядок укладання атомів і кристалічна ґратниця Zr_3Al .**Fig. 2.** The stacking order of the atoms and the crystal lattice Zr_3Al .

вок. Випробування на релаксацію також проводили на цій же машині і ідентичних зразках.

Для того, щоб встановити величину опору повзучості цирконійових стопів в широкому інтервалі температур, було проведено випробування на релаксацію напружень за температур 623–923 К на машині 1246Р-2/2300 у вакуумі не вище 0,013 Па. Точність підтримки температури складала $\pm 0,25$ К. Методика проведення експерименту приведена в [9]. Сам експеримент проводився з тією лише різницею, що за температур 673 і 773 К навантаження проводилось до деформації 8% через те, що дані стопи за температур менших ~ 800 К за швидкості активного навантаження 10^{-4} с $^{-1}$ і навіть при дуже високих ступенях деформації не виходять на стадію усталеної течії, а деформуються з практично лінійним деформаційним зміцненням (коефіцієнт деформаційного зміцнення $d\sigma/d\varepsilon \approx 2,5$ ГПа) до руйнування.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгенівської фазової аналізи стопів Zr–8Al і Zr–8Al–1Nb наведені в табл. 2.

За цими даними об'ємна частка фази Zr_3Al в деформованих і відпалених стопах Zr–8Al–1Nb становить 80,6–84,5%. Інший об'єм займає твердий розчин на основі α_{Zr} . Зменшення періоду ґратниці α_{Zr} стопу Zr–8Al–1Nb (в порівнянні з періодом ґратниці стопу Zr–8Al означає, що ніобій розчиняється в α_{Zr} , при цьому практично не розчиняється в Zr_3Al , оскільки період ґратниці Zr_3Al практично не змінюється за даними рентгеноструктурної аналізи. До цього слід додати, що додаткове легування Zr–8Al Ніобієм уповільнює процес перитектоїдного перетворення, знижуючи об'ємну частку Zr_3Al і збільшуючи об'ємну частку α_{Zr} .

Досліджені литі стопи систем Zr–Al і Zr–Al–Nb володіють обмеженою пластичністю, що не перевищує декількох відсотків за температури 293 К (табл. 3). Подальше термомеханічне оброблення (ТМО) цих стопів з подальшим відпалом за температури 1153 К протягом 4 годин приводить до істотного збільшення міцності та пластичності. За термомеханічного оброблення стопів різко підвищується концентрація вакансій, що приводить до підвищення дифузійної рухливості атомів і пришвидшує процеси утворення фази Zr_3Al в процесі перитектоїдного перетворення. Певна роль у формуванні механічних властивостей стопів в системі Zr–Al–Nb належить твердим розчинам на основі цирконію. Зокрема, зі збільшенням об'ємної частки α_{Zr} при переході від стопу Zr–8Al до Zr–Al–Nb зростає і залишкова деформація (табл. 3 і 4).

Деформація стопів на основі інтерметаліду Zr_3Al (надструктура $L1_2$) має свої особливості в широкому інтервалі температур. 1) В ін-

ТАБЛИЦЯ 2. Фазовий склад деформованих стопів.

TABLE 2. Phase composition of deformed alloys.

Стоп	α_{Zr} (ГПУ)		Zr_2Al (гексагональна)	
	Параметри ґратниці, нм	Об'ємна доля, %	Параметри ґратниці, нм	Об'ємна доля, %
Деформований стан				
Zr-8Al	$a = 0,32070$ $c = 0,51072$ $c/a = 0,15925$	71,63	$a = 0,49003$ $c = 0,59511$	28,37
Zr-8Al-1Nb	$a = 0,32091$ $c = 0,51145$ $c/a = 1,5937$	80,39	$a = 0,49003$ $c = 0,59498$	19,61
Деформований і відпалений стан				
	α_{Zr} (ГПУ)		Zr_3Al (ГЦК)	
Zr-8Al	$a = 0,32250$ $c = 0,51575$ $c/a = 0,15937$	7,36	$a = 0,43761$	92,64
Zr-8Al-1Nb	$a = 0,32156$ $c = 0,51369$ $c/a = 1,5975$	16,22	$a = 0,43751$	83,78

тервалі температур 293–773 К ці стопи зберігають рівномірне подовження від початку деформації до повного руйнування, тобто не виявляють схильності до локалізації деформації з утворенням шийки, а їх пластичність збільшується з підвищенням температури (до 873 К). 2) Характерною особливістю досліджених стопів на основі Zr_3Al є фактична відсутність виразної температурної залежності межі плинності, наприклад, для стопу Zr-8Al (92% Zr_3Al) (табл. 3 і 4). Цей результат є ознакою більш ефективного термічного опору впорядкованої структури $L1_2$ інтерметаліду Zr_3Al в порівнянні зі стопами з твердорозчинним зміцненням в системі Zircaloy, у яких межа плинності зменшується з підвищенням температури (рис. 3).

Збереження межі плинності стопу Zr-8Al з підвищенням температури (606 МПа за температури 293 К і 604 МПа за температури 673 К (табл. 3 і 4) ймовірно пов'язано з появою загальмованих комплексів Кіра-Вільсдорфа та бар'єрів Ломера-Коттрелла [3, 4] за даних умов швидкості зростання напруження в зразку (~3 МПа/с). Більш того, всі механічні властивості досліджених цирконієвих стопів на основі Zr_3Al істотно вище, ніж аналогічні властивості стопів в системі Zr-Nb-Sn [1] і промислових стопів Э-110, Э-635. 3) Криві розтягу цирконієвих стопів з різною матрицею показують

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні властивості цирконійових стопів з матрицею на основі Zr_3Al за температури 293 К.**TABLE 3.** Mechanical properties of zirconium alloys with a matrix based on Zr_3Al at 293 K.

№	Стоп	HV_{30} , МПа	E , ГПа	$\sigma_{0,002}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Литий стан + ТО1								
1	Zr-8Al	2607	126	445	606	607	0,3	2,0
2	Zr-8Al-1Nb	2821	122	345	601	845	3,6	6,4
Литий стан + ТМО + ТО1								
3	Zr-8Al	2,72	122	477	526	807	5,8	10,4
4	Zr-8Al-1Nb	2,74	106	510	618	950	7,9	13,0
5	Zr-8Al-1Nb*	2,56	122	377	519	962	8,2	7,5

* — між ТМО і ТО1 проводилося ТОЗ.

ТАБЛИЦЯ 4. Механічні властивості цирконійових стопів з матрицею на основі Zr_3Al за температури 673 К.**TABLE 4.** Mechanical properties of zirconium alloys with a matrix based on Zr_3Al at 673 K.

№	Стоп	E , ГПа	$\sigma_{0,002}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Литий стан + ТО1							
1	Zr-8Al	106	383	604	776	14,4	24,8
2	Zr-8Al-1Nb	99	394	540	874	24,2	19,6

(рис. 3), що за характеристиками міцності та пластичності стопів на основі Zr_3Al більш ніж в два рази перевершують аналогічні характеристики стопу з твердорозчинним зміцненням матриці на основі α_{Zr} . Ніобій додатково підвищує пластичність упорядкованих стопів після термооброблення за температури 1153 К, яка змінює співвідношення твердої Zr_3Al і м'якої α_{Zr} фаз і збільшує об'ємну частку м'якої складової α_{Zr} в стопі Zr-8Al-1Nb. Наявність зуба плинності при проміжних розвантаженнях пов'язується з розмноженням дислокацій і розвитком деформаційного старіння, обумовленого утворенням кисневих атмосфер на ядрах дислокацій.

На рисунку 4 приведені результати досліджень залежності швидкості усталеної повзучості від величини діючого напруження за результатами випробувань на релаксацію напружень цих стопів. На графіках точки на кривих відповідають експериментальним даним, а лінії — екстраполяційним та прогнозованим залежностям швидкості усталеної повзучості.

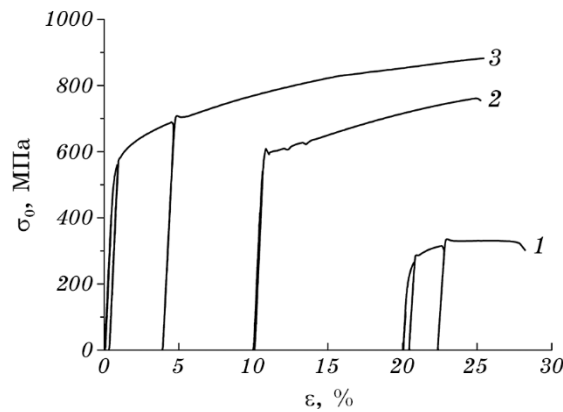


Рис. 3. Криві розтягу для цирконійових стопів з нанофазним і твердорозчинним зміцненням (1) та відповідно стопів на основі Zr_3Al за температури 673 К для стопів $Zr-1Nb-1.5Sn-0.17Fe-1.5Y_2O_3$ (<40 нм) (1); $Zr-8Al + TO1$ (2) і $Zr-8Al-1Nb + TO1$ (3).

Fig. 3. Tensile curves for a zirconium alloy with nanophase and solid solution strengthening (1) and essentially ordered Zr_3Al based alloys at temperature 673 K for alloys $Zr-1Nb-1.5Sn-0.17Fe-1.5Y_2O_3$ (<40 нм) (1); $Zr-8Al + TO1$ (2) and $Zr-8Al-1Nb + TO1$ (3).

Для термоактиваційної аналізи і побудови екстрапольованих і прогнозованих функцій на рис. 4 користувалися узагальненим співвідношенням (1) [10], яке було використано в попередній роботі авторів [9]. При розрахунках було використано значення вектора Бюргерса надчасткової дислокації $b = 0,4372$ нм і коефіцієнта Пуассона $\mu = 0,34$ для α_{Zr} . Результати його приведені безпосередньо на рис. 4. Термоактиваційну аналізу було проведено по тих експериментальних точках кривих, які відповідають одному й тому ж значенню активаційного об'єму.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\tau}{G} \right)^m \exp \left(- \frac{H_0 - V\tau}{kT} \right), \quad (1)$$

де $\dot{\epsilon}_0$ — константа швидкості повзучості; $\tau = \sigma/2$ — напруження зсуву; G — модуль зсуву; m — ступінь деформаційного зміцнення, пов'язана з залежністю густини рухомих дислокацій від напруження (зазвичай $m = 2$); H_0 — удавана енергія активації (е.а.); V — удаваний активаційний об'єм (а.о.); k — константа Больцманна; T — абсолютна температура.

Для додаткової аналізи особливо в області малих напружень за температури 973 К було використано залежність (2):

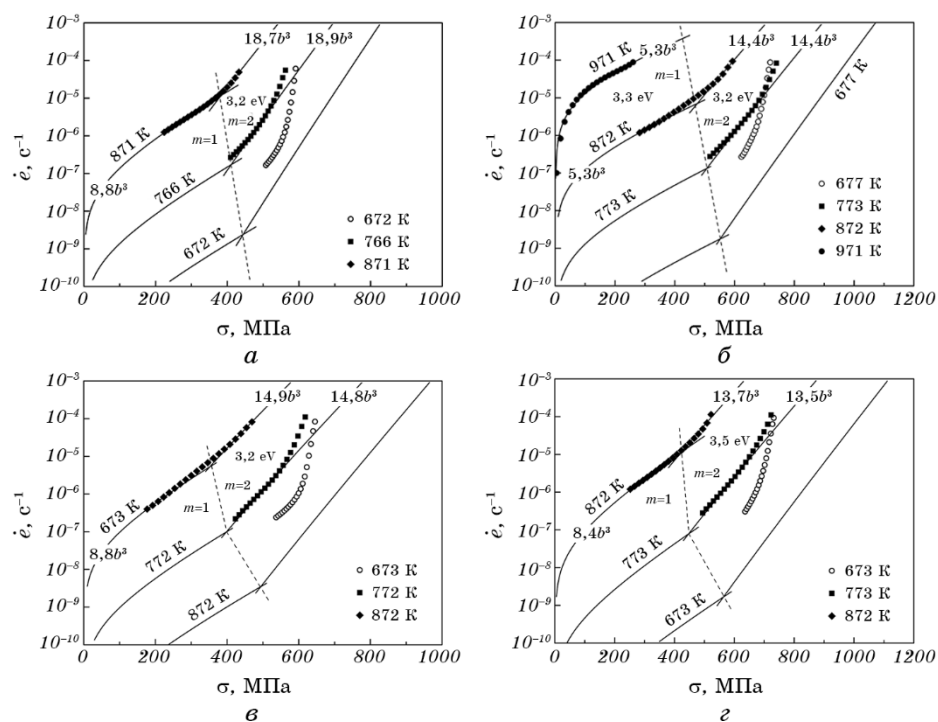


Рис. 4. Залежність швидкості повзучості від напруження і температури для сплавів Zr-8Al + TO1 (а), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (б), Zr-8Al-1Nb + TO1 (в), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (г).

Fig. 4. The dependence of creep strain rate on stress and temperature for alloys Zr-8Al + TO1 (a), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (б), Zr-8Al-1Nb + TO1 (в), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (г).

$$\dot{\epsilon} = A\tau^n \exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right), \quad (2)$$

де $n = m + 1$. Результати аналізу за формулою (2) приведені в табл. 5.

Аналіза даних табл. 5 за температури 973 К показала, що величина n в районі 2 вказує на вклад дислокаційної повзучості переважно в приграничній області зерен, тоді як при більших напруженнях (правіше штрихової лінії) скоріш за все переважає матричний внутрішньозеренний дислокаційний механізм повзучості.

При розрахунках модуля зсуву використовувалась температурна залежність модуля Юнга (рис. 5).

Експериментальні точки, які одержані за температури 673 К і частині даних за температури 773 К (високі напруження) при виконанні термоактиваційної аналізи не брали. Причина — зразок не

ТАБЛИЦЯ 5. Розраховані значення параметру n за виразом (2).TABLE 5. The calculated value of the parameter n according to formula (2).

Стоп	Температура випробувань, К			
	673	773	873	973
Zr-8Al + TO1	13-97	9-35	3,4-13	—
Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1	16-71	9-31	3-14	1,6-2,8
Zr-8Al-1Nb + TO1	9-77	10-35	2,9-10	—
Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1	19-69	10-31	3,4-16	—

В табл. 5 менші значення n відносяться до найменших напружень дослідження, більші — до найбільших.

доведений до стадії течії оскільки навіть при 8% деформації він продовжував майже лінійно зміцнюватися з невеликим коефіцієнтом деформаційного зміцнення $d\tau_{\max}/d\gamma_{\max} \sim 0,03G$ за температури 672 К. З літератури [11, 12] відомо, що друга майже лінійна стадія зміцнення (нагартування) за теоріями Мотта і Гірша для ГЦК-металів за коефіцієнта деформаційного зміцнення $0,03G$ пов'язана з утворенням на гвинтових дислокаціях сходинок. На утворення кожної сходинок необхідна енергія αGb^3 , де $\alpha \sim 0,2-0,5$ — коефіцієнт Мотта. Дані сходинок можуть консервативно рухатися вздовж дислокацій і неконсервативно переміщуватися разом з дислокаціями в напрямку їх руху. При цьому такий рух супроводжується утворенням або вакансій, або міжвузлових атомів в залежності від напрямку руху сходинок. Неконсервативний рух можливий тільки за рахунок дуже сильної термічної активації з енергією $\sim 0,5-1Gb^3$. Саме величина концентрації цих сходинок і визначає величину деформаційного зміцнення. І оскільки усталена повзучість, згідно уявлень Мотта, виникає коли швидкість деформаційного зміцнення поступово знижуючись досягає величини, яка дорівнює швидкості термічно активованого повернення, то логічно припустити, що термічно активованими бар'єрами є сходинок на гвинтових дислокаціях, а найбільш ймовірним контролюючим термічно активованим механізмом є їх неконсервативний рух. Це також підтверджується величинами енергії активації 3,2-3,5 еВ ($0,5-0,74Gb^3$).

До того ж, як показано в літературі [13], на подібному стопі (Ni_3Al) з тією ж структурою $L1_2$, що при малих швидкостях деформації 10^{-6} с^{-1} порівняно з високими 10^{-3} і 10^{-2} с^{-1} аномальної залежності величини $\sigma_{0,2}$ не спостерігається внаслідок того, що наддислокації за механізмом поперечного ковзання встигають повністю переходити з октаедричних до кубічних площин ковзання і навпаки, і загальмовані комплекси майже відсутні. Тож пов'язати одер-

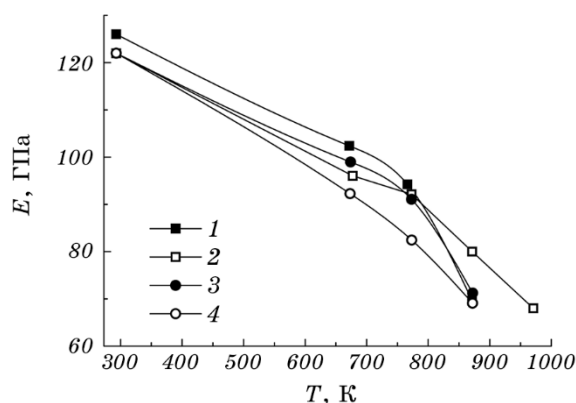


Рис. 5. Температурна залежність модуля Юнга для стопів Zr-8Al + TO1 (1), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (2), Zr-8Al-1Nb + TO1 (3), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (4).

Fig. 5. The temperature dependence of the Young's modulus for alloys Zr-8Al + TO1 (1), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (2), Zr-8Al-1Nb + TO1 (3), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (4).

жану нами величину е.а. з доданням бар'єрів Кіра-Вільсдорфа в експериментах на релаксацію з малими швидкостями деформації неможливо.

Також з експериментів на гаряче кування стопу Zr-8Al переведеного термообробленням TO1 в надструктуру Zr_3Al (90%) можна зробити висновок, що при великих швидкостях зростання напруження в матеріалі відбувається дуже інтенсивне утворення загальмованих комплексів Кіра-Вільсдорфа і можливо сидячих дислокацій типу Ломера-Коттрелла. Причому інтенсивність накопичення і термічна міцність цих бар'єрів така, що після деформації куванням 30% навіть за температури 1273 К кування вже не можливе. При збільшенні енергії удару зразки крихко руйнуються. Внаслідок цього інтенсивне термомеханічне оброблення стопів на основі надструктури $L1_2$, зокрема Zr_3Al , проводити недоцільно. Доцільно проводити ТМО з малими швидкостями деформації, наприклад екструзією. Це витікає з експериментів на релаксацію (рис. 4, б). Там видно, що вже за температури 971 К, яка на 300 К нижче ніж температура кування, пластична течія металу відбувається відносно легко (10^{-6} s^{-1}) за малих напружень (20 МПа).

Таким чином очікується, що представлені обнадійливі результати досліджень будуть сприяти подальшій розробці цирконієвих стопів з потенціалом їх технологічного використання за більш високих температур і напруженнях в якості оболонкових стопів для твелів в ядерній енергетиці.

4. ВИСНОВКИ

1. Результати короточасних випробувань литих, деформованих і відпалених цирконійових стопів в системі Zr–Al–Nb за температур 293 і 673 К, а також випробувань на релаксацію напружень в інтервалі температур 673–973 К переконують в тому, що основна роль у формуванні механічних властивостей цих стопів визначається інтерметалідом Zr_3Al з упорядкованою надструктурою $L1_2$, який займає до 92% об'єму матеріалу. Причому у порівнянні з цирконійовим стопом типу Zircaloy з α_{Zr} матрицею, що був зміцнений нанорозмірними частинками Y_2O_3 , цирконійові стопи з впорядкованою надструктурою Zr_3Al відрізняються набагато вищими характеристиками жароміцності в інтервалі температур 673–873 К і пластичності в інтервалі температур 293–673 К.
2. Литі стопи на основі впорядкованого інтерметаліду Zr_3Al з ГЦК-ґратницею характеризуються порівняно низькою пластичністю за температури 293 К і обмеженою деформованістю навіть за підвищених температур. Для підвищення деформованості і механічних властивостей литих стопів на основі Zr_3Al їх необхідно піддавати термомеханічному обробленню вище 1260 К з наступним термообробленням до 1210 К в умовах, що забезпечують максимальну кількість фази Zr_3Al .
3. Додаткове легування двофазного стопу Zr–8Al з ніобієм (до 1%), який розчиняється в первинному α_{Zr} і не взаємодіє з Zr_3Al , істотно збільшує межу міцності і опір дислокаційній релаксації деформованого стопу з оптимальним поєднанням високих технологічних значень їх міцності та пластичності за температури 293 К.
4. Встановлено, що межа плинності цих стопів на основі фази Zr_3Al практично не залежить від температури, що свідчить про високий термічний опір їх двофазної структури за температур 673–773 К. При цьому межа плинності жароміцних стопів на основі Zr_3Al більш ніж в два рази перевищує аналогічні показники цирконійових стопів з твердорозчинним зміцненням (типу Zircalloy), які відрізняються сильною її температурною залежністю.
5. Побудовано діаграми опору дислокаційній повзучості Zr–8Al і Zr–8Al–1Nb стопів в широкому діапазоні нормованих напруг $(0,02-7) \cdot 10^{-3} \sigma/E$ і температур 673–973 К. В залежності від величин напруження і температури показано межі зміни механізмів з матричної на зерномежову повзучість. Причому ймовірним термічно активованим механізмом повзучості є неконсервативний рух порогів на гвинтових дислокаціях з е.а. 3,2–3,5 еВ ($\sim 0,5Gb^3$).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Т. Решетников, *Циркониевые сплавы*

- в ядерной энергетике (Москва: Энергоатомиздат: 1994).
2. E. M. Schulson and D. J. Cameron, *Preparation of Zirconium Alloys* (United States Patent US4226647, Jun. 12, 1978).
 3. E. M. Schulson, *J. Nuclear Materials*, **57**, No. 1: 98 (1975).
 4. В. А. Гринберг, М. А. Иванов, *Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение* (Екатеринбург: УРО РАН: 2002).
 5. R. Tewari, G. K. Dey, S. Banerjee, and N. Prabhu, *Metall. Mater. Transactions A*, **37**: 49 (2006).
 6. R. Tewari, G. K. Day, S. Banerjee, and T. R. G. Kutty, *BARC Newsletter*, No. 309: 90 (2009).
 7. J. H. Li, Y. Gao, S. Li, L. Mao, F. S. Lhang, and Q. Li, *Materials Research Innovations*, **19**, No. 9: 55 (2015).
 8. R. Tewari, G. K. Dey, T. R. G. Kutty, A. K. Sengupta, N. Prabhu, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**: 205(2004).
 9. В. Г. Ткаченко, О. И. Кондрашев, О. М. Малка, П. М. Романко, О. И. Дехтяр, В. И. Бондарчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 10: 1321 (2017).
 10. Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби, *Карты механизмов деформации* (Челябинск: Металлургия: 1989).
 11. E. W. K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* (London–Baltimore: E. Arnold Ltd.: 1984).
 12. Ж. П. Пуарье, *Высокотемпературная пластичность кристаллических тел* (Москва: Металлургия: 1982).
 13. P. H. Thornton, R. G. Davies, and T. L. Johnston, *Metall. Mater. Trans. B*, **1**: 207 (1970).

REFERENCES

1. A. S. Zaymovskiy, A. V. Nikulina, and N. T. Reshetnikov, *Tsirkonievye Splavy v Yadernoy Energetike* [Zirconium Alloys in Nuclear Power] (Moscow: Energoatomizdat: 1994) (in Russian).
2. E. M. Schulson and D. J. Cameron, *Preparation of Zirconium Alloys* (United States Patent US4226647, Jun. 12, 1978).
3. E. M. Schulson, *J. Nuclear Materials*, **57**, No. 1: 98 (1975).
4. V. A. Grinberg and M. A. Ivanov, *Intermetallidy Ni_3Al i $TiAl$: Mikrostruktura, Deformatsionnoe Povedenie* [Intermetallics Ni_3Al and $TiAl$] (Ekaterinburg: URO RAN: 2002) (in Russian).
5. R. Tewari, G. K. Dey, S. Banerjee, and N. Prabhu, *Metall. Mater. Transactions A*, **37**: 49 (2006).
6. R. Tewari, G. K. Day, S. Banerjee, and T. R. G. Kutty, *BARC Newsletter*, No. 309: 90 (2009).
7. J. H. Li, Y. Gao, S. Li, L. Mao, F. S. Lhang, and Q. Li, *Materials Research Innovations*, **19**, No. 9: 55 (2015).
8. R. Tewari, G. K. Dey, T. R. G. Kutty, A. K. Sengupta, N. Prabhu, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**: 205(2004).
9. V. G. Tkachenko, O. I. Kondrashev, O. M. Malka, P. M. Romanko, O. I. Dekhtyar, and V. I. Bondarchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 10: 1321 (2017) (in Ukrainian).

10. G. Dzh. Frost and M. F. Ashby, *Karty Mehanizmov Deformatsii* [Maps Mechanisms of Deformations] (Chelyabinsk: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
11. E. W. K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* (London–Baltimore: E. Arnold Ltd.: 1984).
12. J. P. Puaret, *Vyisokotemperaturnaya Plastichnost Kristallicheskih Tel* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
13. P. H. Thornton, R. G. Davies, and T. L. Johnston, *Metall. Mater. Trans. B*, **1**: 207 (1970).

PACS numbers: 07.20.Ka, 47.80.Fg, 61.05.C-, 61.82.Bg, 62.20.Qp, 62.20.-x

Температура солідусу та гаряча твердість стопів Ti–Nb–Mo

О. М. Мисливченко, А. А. Бондар, В. М. Вобліков, Н. І. Циганенко,
Т. А. Сілінська, О. П. Гапонова*

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

**Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

Методом дугового перетопу одержано 8 стопів системи Ti–Nb–Mo. Показано, що вони мають типові для лиття дендритні мікроструктури. Визначено фазовий склад та встановлено періоди ґратниць утворених фаз. Використовуючи методу диференціальної термічної аналізи (ДТА) досліджено фазові перетворення у твердому стані, а також визначено температуру початку топлення та кристалізації. Для стопів температура солідусу яких вище 2000°C разом з ДТА була також використана пірометрична метода Пірані–Альтермуна. На основі експериментальних даних побудовані температурні залежності твердості стопів та розраховано енергії активації деформування матеріялу під індентором. Проведено аналізу кривих залежності твердості стопів та визначена температура різкого зменшення матеріялу. Показано, що $\alpha \rightarrow \beta$ -перехід в стопах системи Ti–Nb–Mo з нестабільною бета фазою не призводить до суттєвої зміни твердості за даної температури переходу.

Ключові слова: температура солідусу, гаряча твердість, жароміцність,

Corresponding author: Oleksandr Myslyvchenko
E-mail: zvyagina47@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problem of Materials Sciences, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

**Sumy State University,
2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

Citation: O. M. Myslyvchenko, A. A. Bondar, V. M. Voblikov, N. I. Tsyganenko, T. A. Silinska, and O. P. Gaponova, Solidus Temperatures and Hot Hardness of Ti–Nb–Mo Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 459–469 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0459](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0459)

титанові стопи, кристалічна структура.

Eight alloys of the Ti–Nb–Mo system are synthesized by the arc remelting method. As shown, they have dendritic microstructures typical of casting. The phase composition and lattice periods of the formed phases are determined. Using the method of differential thermal analysis (DTA), phase transformations in the solid state are investigated, and the temperatures of the onset of melting and crystallization are determined. For alloys, the solidus temperature of which is above 2000°C, together with DTA, the Pirani–Althermum pyrometric method is also used. Based on the experimental data, the temperature dependences of the hardness of the alloys are constructed and the activation energies of deformation of the material under the indenter are calculated. The analysis of the curves of the dependence of the hardness of the alloys is carried out and the temperature of the sharp softening of the material is determined. As shown, that the $\alpha \rightarrow \beta$ transition in titanium alloys with an unstable β -phase does not lead to a significant change in hardness.

Key words: solidus temperature, hot hardness, high-temperature strength, titanium alloys, crystal structure.

(Отримано 2 жовтня 2021 р.; остаточн. варіант — 18 січня 2022 р.)

1. ВСТУП

Титанові стопи знаходять широке застосування, зокрема, як конструкційний матеріал в аерокосмічній техніці та інших транспортних засобах, у хемічній промисловості та в медицині. Відомо, що значно розширити галузі застосовування титанових стопів можна шляхом керованого легування та подальшої термічної обробки, що забезпечують зміну структури та властивостей у заданому напрямку. Хоча Ніобій та Молибден часто вживані легувальні добавки до титанових стопів, на даний момент фазові рівноваги і фазові перетворення у системі Ti–Nb–Mo вивчені недостатньо [1, 2]. Досліджені експериментально та представлені в літературі фазові рівноваги за низьких температур 500 і 1100°C [3] в області твердофазних рівноваг. В роботі [4] представлений термодинамічний опис системи Ti–Nb–Mo на основі першопринципних розрахунків і побудовано ізотермічний переріз за температури 600°C. Ізотермічні перерізи за температури 500°C [3] і за температури 600°C [4] суттєво відрізняються за протяжністю ОЦК-твердого розчину (Ti, Nb, Mo). Діаграми стану обмежувальних подвійних систем Ti–Nb, Ti–Mo та Nb–Mo побудовані надійно і представлені в роботах [5–7] відповідно.

Теоретично поверхня солідуса потрійної системи Ti–Nb–Mo описана в [8] за допомогою методи симплексних ґратниць. Поліном четвертого ступеня для системи Ti–V–Nb–Mo одержали на основі опорних вимірів температур початку топлення за методом Пірані–Альтертума, використовуючи пірометр ОП-48. Поміряно три стопи

потрійної системи Ti–Nb–Mo (склад у % за масою): 50% Ti–25% Nb–25% Mo (1940°C); 25% Ti–50% Nb–25% Mo (2180°C) і 25% Ti–25% Nb–50% Mo (2075°C).

Оскільки стопи системи Ti–Nb–Mo мають здебільшого високі температури топлення, то ймовірно, що рівень високої міцності вони можуть зберігати до високих температур і варто провести оцінку їх жароміцності. Одною із методів вивчення температурної залежності міцнісних характеристик матеріалів є визначення їх гарячої твердості [9, 10]. Твердість добре відображає рівень такої характеристики як міцність [11–14], а аналіз залежності твердості від температури дає температуру початку різкого знеміцнення металу, яка мало відрізняється від верхньої температурної межі можливого використання [15].

Враховуючи, що фазові рівноваги та температури початку топлення є важливими характеристиками при розробці нових жароміцних стопів, а також метод їх одержання та термічної обробки, за мету даної роботи взято одержання експериментальних даних по визначенню температур поверхні солідуса стопів системи Ti–Nb–Mo, а також оцінку жароміцності досліджених стопів за результатами вимірювання гарячої твердості.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Стопи витоплювали із чистих компонентів (із їх вмістом не менше 99,90%) в електродуговій печі у захисному середовищі аргону, очищеного топкою титанового гетера тривалістю не менше 5 хв. Зразки перетоплювали не менше 6 разів для забезпечення їх однорідності. Як визначено хроматографічно, зразки містили 0,04–0,07% мас. Оксигену, а вміст Нітрогену і Гідрогену не перевищував межі чутливості методи — $1 \cdot 10^{-3}$ % мас.

Дифрактограми одержано за допомогою дифрактометру Proto AXRD, використовуючи $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання та широкополосний кремнієвий детектор DECTRIS. Крок сканування складав $0,02^\circ$, множник кроку 4, при експозиції в точці 0,5. Дослідження мікроструктури та локальна хемічна аналіза проведена на растровому електронному мікроскопі Superprobe 8200 методом хвиледисперсійної мікроаналізи (WDX).

Температуру початку топлення стопів визначали методом Пірані–Альтермума за допомогою оптичного пірометра ЭОП-66 [16, 17] та методом високотемпературної диференційної термічної аналізи (метода Кочержинського та співавторів [18]) із струнною термопарою вольфрам/ВР20). При використанні методи Пірані–Альтермума були зроблені поправки на поглинання випромінювання віконечком і недосконалість моделі чорного тіла (глухого отвору) [17].

Густина досліджуваних матеріалів визначали гідростатичною методою. Вимірювання твердості в інтервалі температур від кімнатної до 800°C проводили на ексклюзивному обладнанні при навантаженні 9,8 Н і витримці під корундовим індентором (піраміда Віккерса) 1 хв. Для запобігання окисненню зразка експеримент проводили у вакуумі близько $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Температуру робочого простору контролювали за допомогою термopари, гарячий спай якої поміщали безпосередньо на зворотну поверхню випробовуваного зразка.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Витоплені та досліджені нами стопи 8-ми складів можна розбити на дві групи згідно прийнятої класифікації титанових стопів [19, 20]: 1) стабільні бета і 2) стопи із нестабільною бета-фазою. Склад досліджених стопів, їх густина та температура солідусу представлено в табл. 1.

3.1. Стабільні бета титанові стопи

Мікроструктура перших трьох литих стопів однакова і представляє собою типові для литого матеріалу дендрити округлої форми (рис. 1, а). У литому стопі № 4 дендрити мають іншу форму з голкоподібними гілками (рис. 1, б). Осі дендриту третього порядку не спостерігаються. Хоча мікроструктури даних стопів виглядають як двофазні, згідно даних рентгеноструктурної аналізи (рис. 2) вони однофазні і

ТАБЛИЦЯ 1. Густина та температура солідусу визначена методом Пірані–Альтертума (№ 1–4) та ДТА (№ 5–8) досліджених стопів.

TABLE 1. The density and temperature of the solidus were determined by the Pirani–Alterthum method (Nos. 1–4) and DTA (Nos. 5–8) of the studied alloys.

№	Склад стопу, ат. %	Густина, г/см ³	Температура солідуса, °C
1	Ti ₃₁ Nb ₂₃ Mo ₄₆	8,393	2300 ± 15
2	Ti ₆₁ Nb ₁₃ Mo ₂₆	7,097	1927 ± 8
3	Ti ₃₁ Nb ₄₆ Mo ₂₃	7,944	2215 ± 17
4	Ti ₆₁ Nb ₂₆ Mo ₁₃	6,785	1907 ± 11
5	Ti ₉₄ Nb ₄ Mo ₂	5,018	1726 ± 2
6	Ti _{95,5} Nb _{1,5} Mo ₃	4,946	1683 ± 2
7	Ti _{92,5} Nb ₅ Mo _{2,5}	5,093	1725 ± 2
8	Ti ₉₄ Nb ₂ Mo ₄	5,084	1718 ± 2

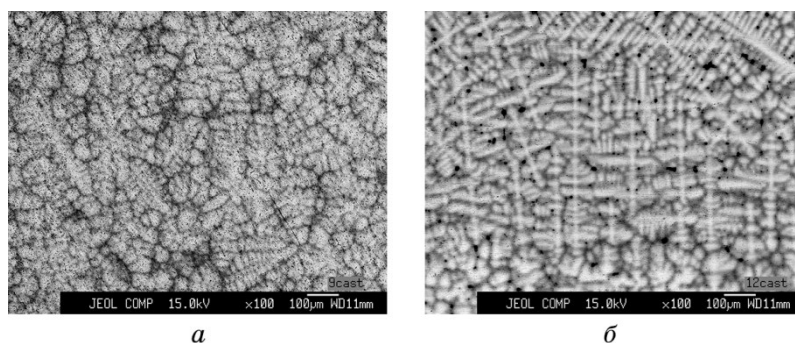


Рис. 1. СЕМ-мікроструктура стопів № 1 $\text{Ti}_{31}\text{Nb}_{23}\text{Mo}_{46}$ (а); № 4 $\text{Ti}_{61}\text{Nb}_{26}\text{Mo}_{13}$ (б).

Fig. 1. Microstructures of No. 1 $\text{Ti}_{31}\text{Nb}_{23}\text{Mo}_{46}$ (a); No. 4 $\text{Ti}_{61}\text{Nb}_{26}\text{Mo}_{13}$ alloys by SEM (b).

представляють собою твердий розчин заміщення з ОЦК-кристалічною ґратницею. Результати локальної рентґеноспектральної аналізи, вказують на те, що дендрити збагачені Ніобієм та Молібденом (більш тугоплавкими елементами), а міждендритна область — Титаном. Оскільки рентґеноструктурна аналіза є інтегральною, а не локальною методом (площа аналізу складала від 5 до 10 мм^2 в залежності від кута дифракції), то варто звернути увагу на те, що дендрити та міждендритна область кожного стопу, не дивлячись на помітну різницю в хемічному складі, утворюють ОЦК-ґратницю. Період даної ОЦК-ґратниці зростає зі збільшенням номеру стопу. Таке зростання періодів ґратниці можна пояснити тим, що Титан має найбільший атомний радіус 146,2 пм, Ніобій — близький до 142,9 пм, а Молібден суттєво менший — 136,3 пм [21]. Тому зміна вмісту молібдену і є основною причиною зміни періоду ґратниці.

В таблиці 1 наведено результати пірометричного вимірювання температур початку топлення. Стопи № 2 та № 4 мають температуру топлення менше 2000°C і були додатково досліджені методом високотемпературної диференційної термічної аналізи (рис. 3). Згідно цих даних ніяких термічних ефектів в твердому стані не спостерігається. Температури початку топлення визначені методом ДТА всього на 11 та 6°C вище від встановлених пірометрично, тобто, виміри узгоджуються в рамках похибки експериментів. Кінець топлення складає 2028 та 1990°C для стопів № 2 та 4, відповідно. Варто звернути увагу, що процес кристалізації даних стопів (рис. 3) іде в 2 етапи: 1) кристалізація центральної частини дендритів (гострий пік на кривій ДТА охолодження); 2) кристалізація периферії дендриту (полога крива).

Температурні залежності твердості стопів у звичайних коорди-

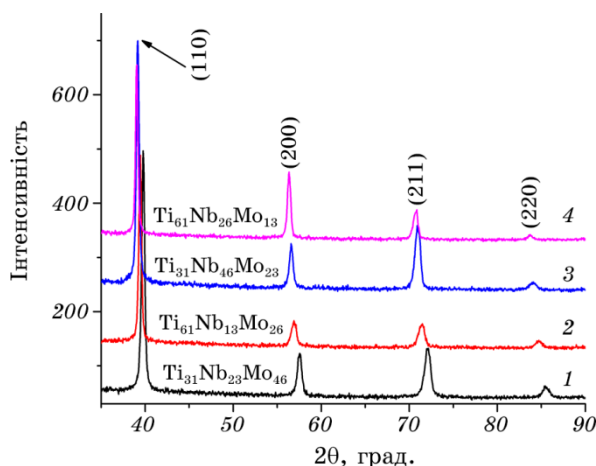


Рис. 2. Дифрактограми литих стопів системи Ti–Nb–Mo.

Fig. 2. XRD patterns of as-cast Ti–Nb–Mo stable beta titanium alloys.

натах і в координатах Арреніуса $\ln(HV) - (-1/T)$ [12, 22], представлені на рис. 4.

Найвищу твердість за кімнатної температури мають стопи з високим вмістом ніобію та молібдену (№ 1 та № 3). В координатах Арреніуса одержані залежності для стопів № 1, № 2 та № 4 складаються з трьох лінійних ділянок, які відповідають трьом рівням ефективних енергій активації деформування матеріалу під індентором і, очевидно, різним механізмам. Фізична природа процесів в кожній області розглянута в роботах [15, 22]. В інтервалі низьких температур, від кімнатної до 270–475°C, енергія активації становить від 1,5 до 4,7 кДж/моль. Це вказує на те, що механізм деформації контролюється впливом далекодіючих полів пружності дислокацій. За середніх температур від 270–475°C до 580–725°C ця енергія становить близько 9–13 кДж/моль, що відповідає взаємодії дислокацій з атомами проникнення (Карбон, Оксиген). За вищих температур (понад 580–725°C) енергія активації становить від 35 до 64 кДж/моль. Для стопу № 3 логарифмічна залежність від температури не описується ламаною лінією, а має складний характер. Ділянка різкого знеміцнення (стрімке падіння твердості за високої температури) чітко прослідковується у всіх досліджених стопах (на рис. 4 позначена штрих-пунктирною лінією). Найбільш тугоплавкий стоп (№ 1) має найнижчу температуру знеміцнення (580°C), а найвищу — стоп № 3 — 725°C. У стопах № 2 та № 4 температура різкого знеміцнення становить 675°C. Також варто звернути увагу, що в стопі № 4 перший перелом прямої настає за найвищої температури (450°C).

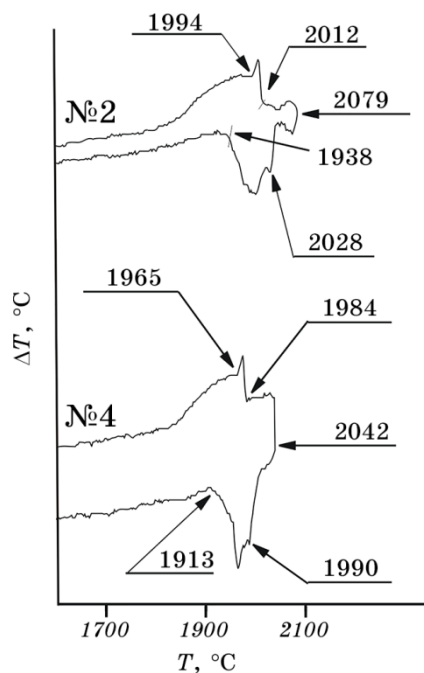


Рис. 3. ДТА криві сплавів № 2 $\text{Ti}_{61}\text{Nb}_{13}\text{Mo}_{26}$ і № 4 $\text{Ti}_{61}\text{Nb}_{26}\text{Mo}_{13}$ зняті зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ в тиглях з Sc_2O_3 (криві зсунуті вертикально).

Fig. 3. DTA curves of alloys No. 2 $\text{Ti}_{61}\text{Nb}_{13}\text{Mo}_{26}$ and No. 4 $\text{Ti}_{61}\text{Nb}_{26}\text{Mo}_{13}$, taken at a rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in crucibles with Sc_2O_3 (curves are shifted vertically).

3.2. Стопи із нестабільною бета-фазою

Мікроструктура, розподіл елементів між структурними складовими, фазовий склад, температуру фазових перетворень, твердість та модуль пружності даних сплавів досліджено нами раніше [23, 24].

Температурні залежності твердості сплавів із нестабільною бета-фазою представлені на рис. 5. Вони мають схожий між собою хід кривих, які в координатах $\ln(HV)-(-1/T)$ чітко проявляють три лінійних ділянки. В цих же координатах явно виражені температури початку різкого зменшення. В інтервалі низьких температур від кімнатної до $300\text{--}325^\circ\text{C}$ ефективна енергія активації становить від 1,3 до 2,6 кДж/моль. За середніх температур від $300\text{--}325^\circ\text{C}$ до $525\text{--}570^\circ\text{C}$ ця енергія становить близько 16–31 кДж/моль. За вищих температур (вище $525\text{--}570^\circ\text{C}$) енергія активації становить в середньому 185 кДж/моль (від 170 до 210 кДж/моль), що близько до енергії активації самодифузії у чистому титані (160 кДж/моль) [15]. Отже, температура початку різкого зменшення сплавів із нестабільною бета-фазою відповідає початку превалювання процесів

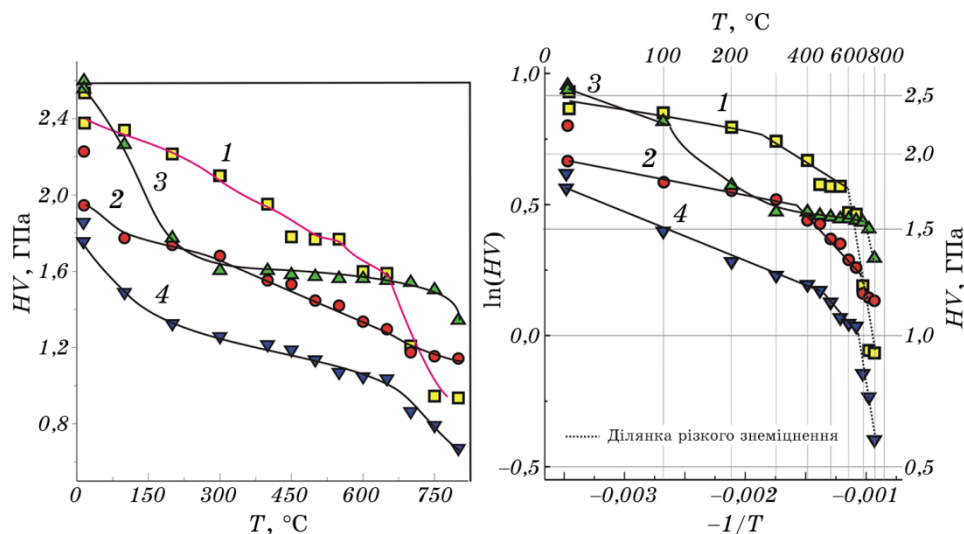


Рис. 4. Температурна залежність твердості литих стабільних бета-сплавів системи Ti–Nb–Mo в координатах HV – T та $\ln(HV)$ – $(-1/T)$.

Fig. 4. Temperature dependence of the hardness of cast stable beta alloys of the Ti–Nb–Mo system in the coordinates HV – T and $\ln(HV)$ – $(-1/T)$.

дифузії над іншими механізмами деформації.

Складний характер залежності для сплавів № 3 та № 8 може бути обумовлений фазовими перетвореннями, які відбуваються під впливом деформації матеріалу під індентором в певному температурному інтервалі (~150–300°C). Різниця між ефективними енергіями активації альфа та бета модифікацій (температури фазового переходу вказано в роботах [23, 24]) практично не проявляється на одержаних нами залежностях для сплавів із нестабільною бета-фазою.

4. ВИСНОВКИ

На основі досліджень сплавів потрійної системи титан–ніобій–молібден методами сканувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурної аналізу, пірометрії, диференційної термічної аналізу та виміру твердості за температур вище кімнатної було встановлено:

1. При кристалізації у досліджених сплавах утворюються дендрити збагачені Ніобієм і Молібденом та міждендридна область, яка має підвищений вміст Титану. Дані структурні складові мають однако-ву кристалічну ґратницю, хоч і відрізняються за хемічним складом.

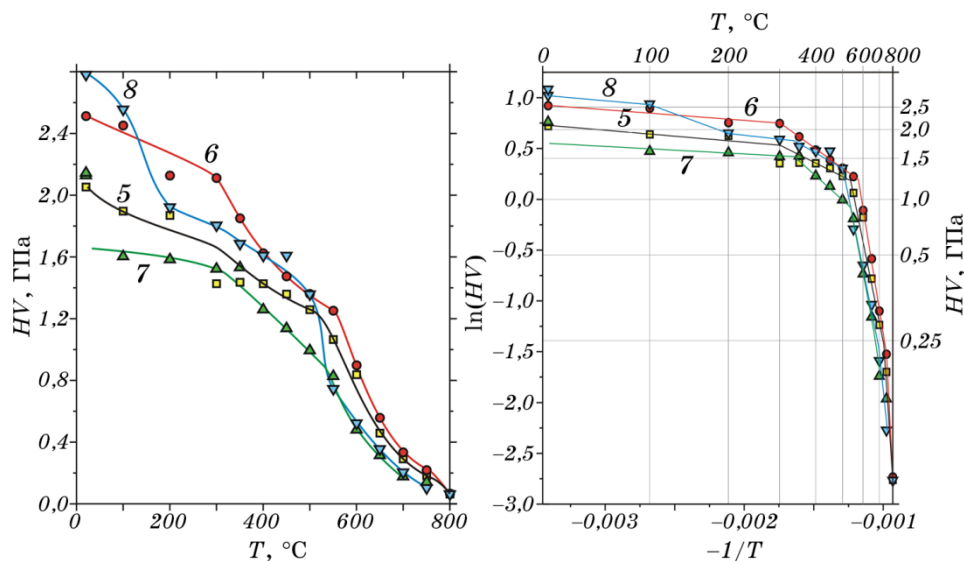


Рис. 5. Температурна залежність твердості литих нестабільних бета-стопів системи Ti–Nb–Mo в координатах $HV-T$ та $\ln(HV)-(-1/T)$.

Fig. 5. Temperature dependence of the hardness of cast near-beta Ti alloy of the Ti–Nb–Mo system in the coordinates $HV-T$ and $\ln(HV)-(-1/T)$.

2. У титанових стопах зі стабільною бета-фазою період гратниці суттєво залежить від вмісту Молібдену, а процес їх кристалізації йде в два етапи.

3. Залежності між температурами солідусу та різкого знеміцнення не спостерігається.

4. Титанові стопи з нестабільною бета-фазою за температур різкого знеміцнення мають енергію активації близьку до чистого титану, в стабільних бета-стопах за цих температур енергія активації має значно менші значення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Н. Еременко, Л. А. Третьяченко, *Тройные системы титана с переходными металлами IV–VI групп* (Киев: Наукова думка: 1987).
2. V. Cheverikin, G. Ghosh, A. Makudera, and J. C. Tedenac, *Mo–Nb–Ti Ternary Phase Diagram Evaluation* (Stuttgart: Materials Science International: 2015), Document ID 10.21856.1.1.
3. I. I. Корнілов, П. С. Полякова, *Журнал неорганической химии*, **3**, № 4: 879 (1958).
4. C. Marker, S. L. Shang, J. C. Zhao, and Z. K. Liu, *Calphad*, **61**: 72 (2018).
5. A. K. Thakur, V. K. Pandey, and V. Jindal, *J. Phase Equil. Diffusion*, **41**, No. 6: 846 (2020).

6. J. H. Shim, C. S. Oh, and D. N. Lee, *Metall. Mater. Trans. B*, **27**, No. 6: 955 (1996).
7. W. Xiong, Y. Du, Y. Liu, B. Y. Huang, H. H. Xu, H. L. Chen, and Z. Pan, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **28**: 133 (2004).
8. Н. Н. Соболев, В. И. Леваков, О. П. Елютин, В. С. Михеев, *Известия АН СССР: Металлы*, **2**: 217 (1974).
9. H. D. Merchant, G. S. Murty, S. N. Bahadur, L. T. Dwivedi, and Y. Mehrotra, *J. Mater. Sci.*, **8**, No. 3: 437 (1973).
10. G. A. Geach, *International Metall. Rev.*, **19**, No. 1: 255 (1974).
11. R. Hill, *The Mathematical Theory of Plasticity* (Oxford: Clarendon Press: 1950).
12. D. Tabor, *Rev. Phys. Technol.*, **1**, No. 3: 145 (1970).
13. M. O. Lai and K. B. Lim, *J. Mater. Sci.*, **26**: 2031 (1991).
14. D. Tabor, *Philos. Magazine A*, **74**, No. 5: 1207 (1996).
15. O. M. Ivasishin, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, P. M. Okrainets, and V. K. Pishchak, *Metal Phys. Advanced Technol.*, **19**, No. 2: 397 (2001).
16. M. Pirani and H. Alterthum, *Z. Elektrochem. Bd.* **29**, No. 1/2: 5 (1923).
17. T. Ya. Velikanova, A. A. Bondar, and A. V. Grytsiv, *J. Phase Equil. Diffusion*, **20**, No. 2: 125 (1999).
18. Ju. A. Kocherzhinsky, *Proc. Third ICTA* (Basel: Birkhäuser Verlag: 1971), vol. 1.
19. C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications* (John Wiley and Sons: 2003).
20. H. A. Kishawy and A. Hosseini, *Materials Forming, Machining and Tribology* (Springer: 2019), p. 55.
21. W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley-Inter-Science: 1972).
22. H. D. Merchant, G. S. Murty, S. N. Bahadur, L. T. Dwivedi, and Y. Mehrotra, *J. Mater. Sci.*, **8**: 437 (1973).
23. O. M. Myslyvchenko, A. A. Bondar, V. F. Horban, Yu. F. Luhovskyi, V. B. Sobolev, and I. B. Tikhonova, *Mater. Sci.*, **56**, No. 2: 224 (2020).
24. O. M. Myslyvchenko, A. A. Bondar, N. I. Tsyganenko, V. M. Petyukh, Yu. F. Lugovskyi, and V. F. Gorban, *Mater. Sci.*, **56**, No. 4: 481 (2021).

REFERENCES

1. V. N. Yeremenko and L. A. Tret'yachenko, *Troynnyye Sistemy Titana s Perekhodnymi Metallami IV–VI Grupp* (Kyiv: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
2. V. Cheverikin, G. Ghosh, A. Makudera, and J. C. Tedenac, *Mo–Nb–Ti Ternary Phase Diagram Evaluation* (Stuttgart: Materials Science International: 2015), Document ID 10.21856.1.1.
3. I. I. Kornilov and P. S. Polyakova, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, **3**, No. 4: 879 (1958) (in Ukrainian).
4. C. Marker, S. L. Shang, J. C. Zhao, and Z. K. Liu, *Calphad*, **61**: 72 (2018).
5. A. K. Thakur, V. K. Pandey, and V. Jindal, *J. Phase Equil. Diffusion*, **41**, No. 6: 846 (2020).
6. J. H. Shim, C. S. Oh, and D. N. Lee, *Metall. Mater. Trans. B*, **27**, No. 6: 955

- (1996).
7. W. Xiong, Y. Du, Y. Liu, B. Y. Huang, H. H. Xu, H. L. Chen, and Z. Pan, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **28**: 133 (2004).
 8. N. N. Sobolev, V. I. Levakov, O. P. Yelyutin, and V. S. Mikheyev, *Izvestiya AN SSSR: Metall*, **2**: 217 (1974) (in Russian).
 9. H. D. Merchant, G. S. Murty, S. N. Bahadur, L. T. Dwivedi, and Y. Mehrotra, *J. Mater. Sci.*, **8**, No. 3: 437 (1973).
 10. G. A. Geach, *International Metall. Rev.*, **19**, No. 1: 255 (1974).
 11. R. Hill, *The Mathematical Theory of Plasticity* (Oxford: Clarendon Press: 1950).
 12. D. Tabor, *Rev. Phys. Technol.*, **1**, No. 3: 145 (1970).
 13. M. O. Lai and K. B. Lim, *J. Mater. Sci.*, **26**: 2031 (1991).
 14. D. Tabor, *Philos. Magazine A*, **74**, No. 5: 1207 (1996).
 15. O. M. Ivasishin, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, P. M. Okrainets, and V. K. Pishchak, *Metal Phys. Advanced Technol.*, **19**, No. 2: 397 (2001).
 16. M. Pirani and H. Alterthum, *Z. Elektrochem. Bd.* **29**, No. 1/2: 5 (1923) (in German).
 17. T. Ya. Velikanova, A. A. Bondar, and A. V. Grytsiv, *J. Phase Equil. Diffusion*, **20**, No. 2: 125 (1999).
 18. Ju. A. Kocherzhinsky, *Proc. Third ICTA* (Basel: Birkhäuser Verlag: 1971), vol. 1.
 19. C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications* (John Wiley and Sons: 2003).
 20. H. A. Kishawy and A. Hosseini, *Materials Forming, Machining and Tribology* (Springer: 2019), p. 55.
 21. W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley-Inter-Science: 1972).
 22. H. D. Merchant, G. S. Murty, S. N. Bahadur, L. T. Dwivedi, and Y. Mehrotra, *J. Mater. Sci.*, **8**: 437 (1973).
 23. O. M. Myslyvchenko, A. A. Bondar, V. F. Horban, Yu. F. Luhovskyi, V. B. Sobolev, and I. B. Tikhonova, *Mater. Sci.*, **56**, No. 2: 224 (2020).
 24. O. M. Myslyvchenko, A. A. Bondar, N. I. Tsyganenko, V. M. Petyukh, Yu. F. Lugovskyi, and V. F. Gorban, *Mater. Sci.*, **56**, No. 4: 481 (2021).

PACS numbers: 07.90.+c, 61.82.Bg, 62.20.Fe, 68.35.Dv, 89.20.Bb

Вплив технології прокатування на властивості трансформаторної сталі

А. А. Нестер, О. С. Дробот, О. О. Нікітін

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

На металургійних заводах трансформаторну сталь одержують переважно методом дворазового чи триразового прокатування. Для спрощення технології одержання сталі можна використовувати одноразове прокатування. Електромагнетні властивості готового листа трансформаторної сталі залежать від структури після первинної рекристалізації. Однак технологія проведення такого процесу вимагає експериментальних досліджень. В зв'язку з цим виникла потреба дослідити вплив стабілізації матриці після одноразового прокатування слябів з попереднім томленням слябів на формування ребрової текстури. Досліджені зразки трансформаторної сталі з слябів, які не проходили гомогенізацію та такі, що піддавались гомогенізаційному відпалу. Аналіза мікроструктури холоднодеформованих зразків після первинної рекристалізації показала, що гомогенізуючий відпал сприяє формуванню більш однорідної та дрібнозернистої структури сталі. Зразки, які піддавали одноразовому прокатуванню мають менший розмір зерна, ніж після дво- та триразового прокатування. Згідно проведених досліджень можна рекомендувати одноразове прокатування для отримання готового листа трансформаторної сталі.

Ключові слова: трансформаторна сталь, прокатування, рекристалізація, сляби, гомогенізаційний відпал, зерно.

At metallurgical plants, transformer steel is produced mainly by double or

Corresponding author: Anatoliy Antonovych Nester
E-mail: nesteranatol111@gmail.com

*Khmelnyskyi National University,
11 Instytutska Str., UA-29016 Khmelnytskyi, Ukraine*

Citation: A. A. Nester, O. S. Drobot, and O. O. Nikitin, Influence of Rolling Technology on the Properties of Transformer Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 471–481 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0471](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0471)

triple rolling. One-time rolling can be used to simplify the technology of steel production. The electromagnetic properties of the finished transformer steel sheet depend on the structure after primary recrystallization. However, the technology of such a process requires experimental research. Therefore, there is a need to investigate the effect of matrix stabilization after a single rolling of slabs with previous slacking of slabs on the formation of rib texture. Samples of transformer steel from slabs that did not undergo homogenization and those that are subjected to homogenization annealing are studied. Analysis of the microstructure of cold-deformed samples after primary recrystallization shows that homogenizing annealing promotes the formation of a more homogeneous and fine-grained structure of steel. Samples that have been rolled once have a smaller grain size than after two and three rolls. According to research, it is possible to recommend a single rolling to obtain a finished sheet of transformer steel.

Key words: transformer steel, rolling, recrystallization, slabs, homogenization annealing, grain.

(Отримано 11 січня 2022 р.)

1. ВСТУП

Україна має декілька потужних трансформаторних заводів (Запоріжжя, Хмельницький), які постачають свою продукцію як в Україну, так і за кордон. Для виготовлення магнетопроводів електротехнічного обладнання використовується спеціальна електротехнічна сталь з товщиною 0,23, 0,28, 0,3, 0,35 мм з особливою структурою, що дозволяє забезпечити при відповідній технології високі характеристики (особливо це важливо для потужних трансформаторів). Постачальниками таких сталей для підприємств України є заводи Росії, Польщі, ФРН, Південної Кореї, Китаю.

Для виготовлення ефективних та з мінімальними втратами холостого ходу трансформаторів електротехнічній промисловості потрібні сталі високої якості, які дозволяють забезпечити ці мінімальні втрати холостого ходу. Однією з основних вимог, що висуваються до властивостей електротехнічної сталі, є мінімальна величина суми втрат, віднесена до одиниці маси електротехнічної сталі. Ці втрати вимірюють у Вт/кг і їх називають питомими або ватними втратами. Виготовлення магнетопроводів (сердечників) з рафінованих сталей з чітко текстурованою структурою та усунення наклепу після складальних робіт дозволяє значно зменшити габарити та масу трансформаторів, а також зменшити втрати та підвищити коефіцієнт корисної дії.

При одержанні трансформаторної сталі будь-яким способом (в електропечах, мартенівських печах, чи кисневих конверторах) має бути забезпечений хемічний склад сталі, яка повинна містити мі-

німальну кількість домішок. Корисним елементом трансформаторної сталі є тільки Силіцій, вміст якого знаходиться в межах 2,9–3,3%.

Важливими чинниками технології плавлення сталі є використання шихтових матеріалів з низьким вмістом Хрому, Ніклю, Купруму, одержання металу з низьким вмістом Карбону (менше 0,035%), Нітрогену, Фосфору, Мангану та інших елементів, а також ретельне розкислення сталі. В готовому листі трансформаторної сталі вміст домішок мінімальний: 0,003–0,010% Карбону (C), менше 0,12 (0,05–0,10)% Мангану (Mn), менше 0,003–0,005% Сульфуру (S), менше 0,010% Фосфору (P), менше 0,04% Хрому (Cr), менше 0,001–0,002% Нітрогену (N), менше 0,002–0,003% Оксигену (O) [1].

Існують різні варіанти технології виробництва трансформаторної сталі, але незалежно від варіанту сприятливо впливають на електромагнетні властивості такі фактори: висока чистота готового металу від шкідливих домішок і неметалевих включень, висока температура нагрівання злитків і слябів (1300–1350°C) при тривалому нагріванні 3–4 години і томлення більше 1 години.

Томлення сприяє гомогенізації металу та покращенню його властивостей в листі. Під час гомогенізуючого відпалу концентрація Силіцію (ліквація якого може сягати 250%) в прокаті вирівнюється швидше ніж в литій сталі. Після такої обробки питомі втрати зменшуються, а індукція збільшується. Гомогенізація відбувається швидше при високих температурах нагрівання слябів (1280–1300°C і вище), тому збільшення тривалості витримки та підвищення температури під час томлення при нагріванні слябів сприяє покращенню електромагнетних властивостей.

Підвищена температура стрічки при прокатуванні з температурою змотування рулонів біля 600°C, високий ступінь знеуглецювання в прохідних печах в атмосфері зволоженого Гідрогену чи зволоженої азотно-водневої суміші при 800–900°C також сприяють покращенню його властивостей [2, 3].

Особливу увагу потрібно приділяти отриманню досконалої ребрової текстури (110) [001], що залежить від достатнього ступеня деформації при першому та другому прокатуванні (50–70%), тривалою витримкою при первинній (450–550°C) і вторинній рекристалізації (900–1000°C). Для одержання досконалої ребрової структури потрібно забезпечити в сталі перед високотемпературним відпалом вміст Карбону не більше 0,010%, а вміст Карбону в готовому листі має бути близько 0,005%.

Високотемпературний відпал потрібно проводити в ковпакових електричних печах в чистому сухому Гідрогені з точкою роси 50–60°C чи в глибокому вакуумі ($p_{\text{зал}} = 10^{-3}$ мм рт. ст.) при температурах та тривалості, які забезпечують достатньо повне видалення Нітро-

гену, Сульфур та інших елементів. З метою прискорення нагрівання стрічки та процесів, які відбуваються під час високотемпературного відпалу, доцільно використовувати розпушені рулони.

Перед відпалом і нанесенням покриття на стрічку обов'язково потрібно проводити очистку поверхні від окислів, окалини, жирів, бруду, а перед фосфатуванням — від надлишків окису Магнію. Перелічені рекомендації дозволять одержати сталь з високими електромагнетними властивостями [3].

Високі електричні характеристики сталь має, якщо лист текстурований і має орієнтацію кристалітів в напрямку (100) [001]. Така текстура утворюється під час первинної і вторинної рекристалізації та визначається вихідною структурою металу. Такі чинники як склад сталі, ступінь деформації листа при холодному прокатуванні, а також вплив домішок суттєво впливають на критичну температуру рекристалізації. Як свідчать дослідження для утворення досконалої ребрової текстури в процесі вторинної рекристалізації необхідним є наявність дисперсних включень другої фази. Роль включень проявляється в тім, що вони перешкоджають під час вторинної рекристалізації нормальному росту зерен вихідної структури, за рахунок якої ростуть окремі зерна з орієнтацією (100) [001], що утворюються під час первинної рекристалізації.

Основне призначення високотемпературного відпалу (при 1100–1150°C) — одержання досконалої ребрової текстури та рафінування сталі від шкідливих домішок (Карбону, Нітрогену, Оксигену, Сульфур тощо).

Внаслідок деформації стрічки після другого холодного прокатування формується текстура (111) $\langle 112 \rangle$, з якої після первинної (500–600°C) і вторинної (900–950°C) рекристалізації та витримки металу при більш високих температурах одержують реброву текстуру (110) [001].

На металургійних заводах трансформаторну сталь одержують переважно методом дворазового чи триразового прокатування. Для спрощення технології та зменшення витрат одержання сталі можна використовувати одноразове прокатування. Однак технологія проведення такого процесу вимагає експериментальних досліджень, які недостатньо описані в літературі. В літературі не обґрунтовані причини погіршення досконалості текстури при одноразовому прокатуванні, автори не дають відповіді на питання, що є причиною цього: ступінь деформації, чи попередні та наступні після прокатування технологічні операції, яким піддають метал. Можливо погіршення досконалості текстури після одноразового прокатування спричинене не самим процесом прокатування, а залежить від попередньої обробки, якій піддавали метал [4, 5].

Значна кількість експериментів показала, що досконала реброва текстура в трансформаторній сталі утворюється в тих випадках,

коли після первинної рекристалізації метал має дрібнозернисту однорідну структуру. Отже, структура первинної рекристалізації визначає електромагнетні властивості готового листа трансформаторної сталі.

Формуванню однорідної дрібнозернистої структури сприяє високотемпературне томлення слябів і зменшення вмісту Карбону в литому мартенівському металі [6].

На основі викладеного виникла потреба дослідити вплив стабілізації матриці після одноразового прокатування слябів з попереднім томленням на формування ребрової текстури.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для визначення текстури рекристалізації трансформаторної сталі після різних варіантів прокатування були досліджені зразки двох плавок — мартенівської та електроплавки з вихідною товщиною металу 2,5 мм. Зразки в лабораторних умовах піддавали холодному прокатуванню одноразовому, дворазовому та триразовому для одержання товщини сталі 0,35 мм. Відпал після прокатування проводили при температурі 820–860°C в лабораторній вакуумній печі.

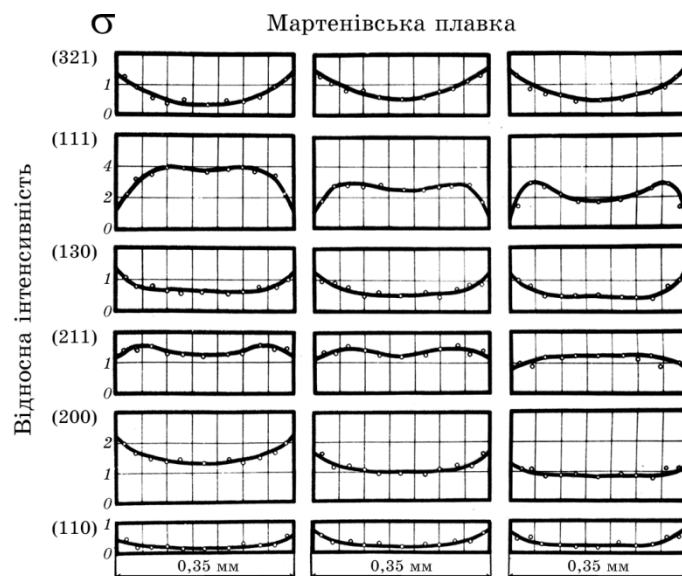


Рис. 1. Текстурні криві, зняті з зразків металу, виплавленого в мартенівській печі.

Fig. 1. Texture curves are taken from samples of metal smelted in an open-hearth furnace.

Для металографічних досліджень готували поверхню шліфа, яка перпендикулярна до площини і напрямку прокатування.

Аналіза мікроструктури холоднодеформованих зразків після первинної рекристалізації, які попередньо піддавали гомогенізуючому відпалу та без відпалу, показала, що метал після відпалу має більш однорідну структуру, ніж без відпалу. Зразки, які піддавали одноразовому прокатуванню, мають після первинної рекристалізації середній розмір зерен менший ніж після дворазового і триразового прокатування. Слід зауважити, що розмір зерен в поверхневому шарі менший, ніж в середині листа.

Дослідження розміру зерна після одноразового, дворазового та триразового прокатування свідчить, що друге прокатування проведене з малими ступенями сумарного обтискання (менше 22%) сприяє формуванню дрібного зерна — 0,3–0,5 мм і великому куту розсіювання текстури ($12,6\text{--}13^\circ$), внаслідок чого сталь має низькі електромагнетні властивості ($P_{15} = 2,02 \text{ Вт/кг}$, $B_{25} = 1,65 \text{ Гс}$) [3]. Ступінь обтискання під час другого прокатування в межах 36–59% забезпечує крупне зерно 6–11 мм та найменший кут розсіювання текстури ($5\text{--}6^\circ$). Сталь з такою структурою має дуже високі електромагнетні характеристики ($P_{15} = 1,39 \text{ Вт/кг}$, $B_{25} = 1,92 \text{ Гс}$). Різниця

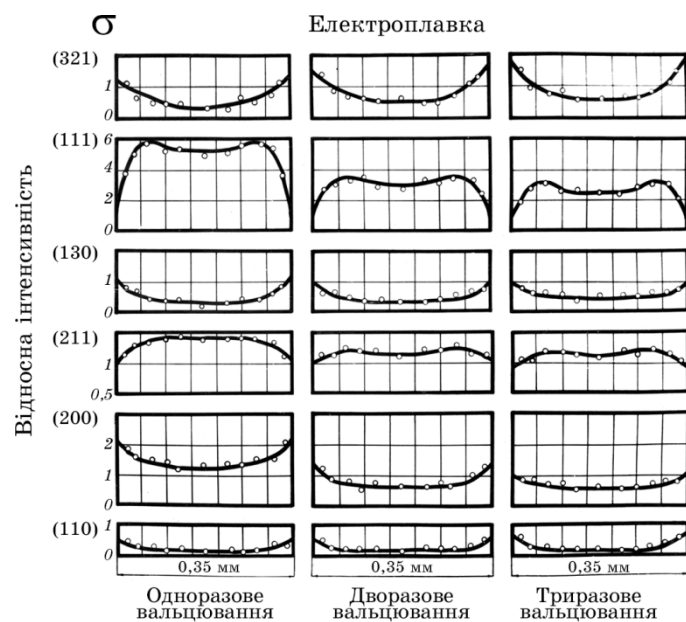


Рис. 2. Текстурні криві, зняті з зразків металу, виплавленого електроплавкою.

Fig. 2. Texture curves are taken from samples of metal smelted by electric melting.

середнього розміру зерен по товщині листа має значний вплив на процеси текстуроутворення.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення текстури первинної рекристалізації були зняті з холоднодеформованих зразків текстурні криві інтерференції (100), (200) у випромінненні FeK_α на рентгенівському дифрактометрі УРС-50 ИМ з використанням текстурної приставки ГП-2.

Текстурні криві зняті з зразків металу виплавленого в мартенівській печі та в індукційній електричній печі. Зміна інтенсивності дифракційного відбивання від зразків трансформаторної сталі по товщині листа після різних видів прокатування — одноразового, дворазового та триразового представлена на рис. 1, 2.

Зйомка цих самих зразків на просвічування на установці ДРОН-1 у випромінненні MoK_α уможливила побудувати повні полюсні фіг-

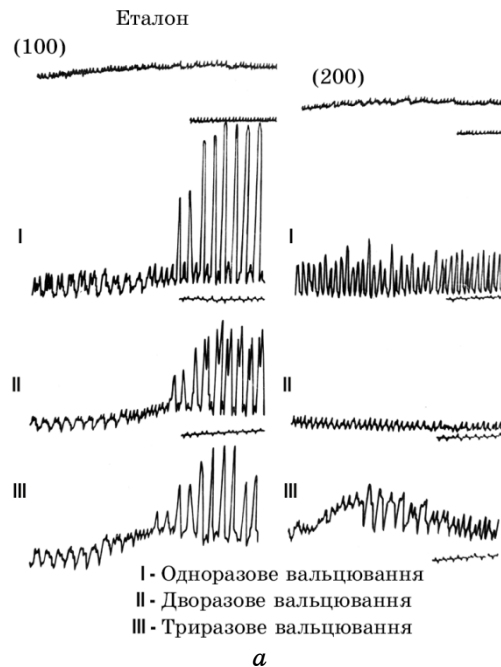
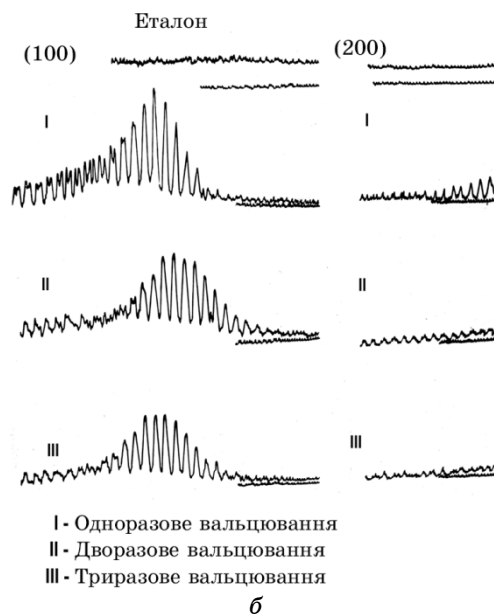


Рис. 3. Текстурні криві інтерференції холоднодеформованих зразків при відбиванні від площин (100) та (200) для листів, що піддавались томленню (а) та без томлення (б).

Fig. 3. Texture interference curves of cold-deformed samples when reflected from planes (100) and (200) for sheets subjected to languor (a) and without languor (b).



Продовження рис. 3.

Continuation of Fig. 3.

ури (рис. 4).

Дифрактометричні криві інтерференції (200) та (110) рекристалізованих зразків знято після 1-разового, 2-разового та 3-разового прокатування з використанням фокусування за Бреґгом-Брентано в випромінненні MoK_α (рис. 3). Дослідження зміни текстури по перерізу листа трансформаторної сталі проводили з дифрактометричних кривих інтерференції (200), (211), (321), (111), (130), (110) рекристалізованих зразків після одноразового, дворазового та триразового прокатування.

На рисунку 3 показано результати пошарового дослідження відношення інтегральної інтенсивності відбитків від досліджуваних площин зразків рекристалізованої сталі до інтенсивності відповідних ліній відпаленого порошку карбонільного заліза (безструктурного еталону).

За умовами експерименту зразки стравлювали по 0,02 мм і по 0,03 мм з одного боку до середини. Для запобігання травлення зворотної сторони зразки покривали спеціальним лаком. Для щавлення зразків використовували розчин такого складу: перекис Гідрогену — 4,0 ч., плавикова кислота — 1,0 ч., вода — 5,0 ч.

Співставлення інтенсивності цих ліній з інтенсивністю відповідних ліній безструктурного еталону дозволяє виявити розподіл по

товщині листа кристалів, у яких площини (100), (112), (110), (310), (111), (321) орієнтовані паралельно площині прокатування.

Кількість кристалів, орієнтованих площиною (321) паралельно поверхні листа, змінюється по перерізу листа від 120% на поверхні листа до 40% в середній його частині.

Для кристалів, орієнтованих площиною (111) паралельно поверхні листа виявлена така залежність: на поверхні кількість кристалів з таким орієнтуванням сягає 40%, на відстані 0,04 мм від поверхні листа — 300%, в середині листа — 250%.

Кількість кристалів, орієнтованих площиною (130) змінюється по перерізу листа не так суттєво (від 100% на поверхні листа та до 50% до середини).

Аналіза повних полюсних фігур, побудованих для зразків, що піддавались одноразовому, дворазовому та триразовому прокатуванню, показав, що після дворазового прокатування максимум поблизу напрямку прокатування розщеплюється надвоє, наближаючись до полюсів (111) [112]. Компонент текстури (111) [112] прояв-

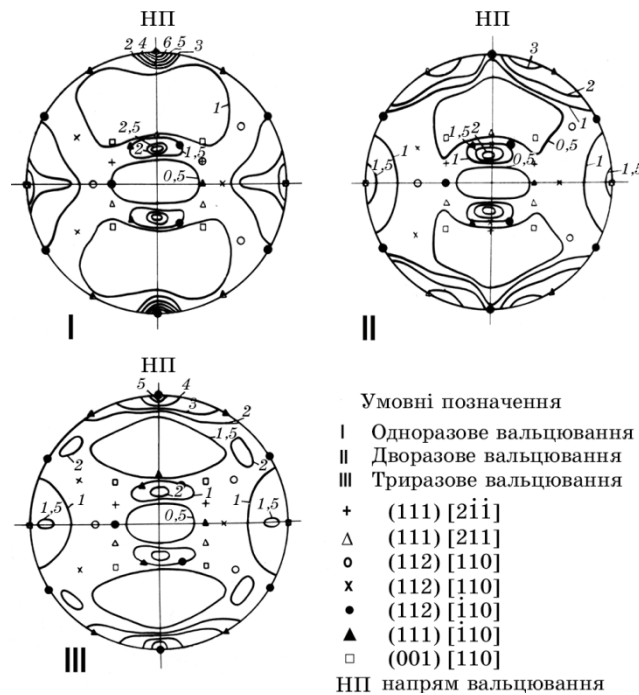


Рис. 4. Прямі полюсні фігури для зразків, одержаних одноразовим, дворазовим та триразовим прокатуванням.

Fig. 4. Straight pole shapes for samples obtained by single, double, and triple rolling.

ляється сильніше, отже кількість зерен з орієнтацією, близькою до ребрової більша (рис. 4).

На полюсних фігурах видно, що після дворазового прокатування текстурний максимум поблизу напрямку прокатування розщеплюється надвоє, наближаючись до полюсів (110) орієнтації (111) (211), а після одноразового прокатування він розміщений поблизу напрямку прокатування.

4. ВИСНОВКИ

1. Наші результати показали, що структура первинної рекристалізації є визначальною в формуванні високих електромагнетних властивостей готового листа трансформаторної сталі.
2. Згідно проведених досліджень можна рекомендувати одноразове прокатування для одержання готового листа трансформаторної сталі. В цьому випадку також формується досконала текстура так як кількість зерен з орієнтуванням близьким до ребрового є значною. Необхідною умовою формування заданої структури є проведення гомогенізуючого відпалу.
3. Гомогенізуючий відпал забезпечує виділення більш дисперсних неметалевих включень з твердого розчину. Це сприяє зменшенню середнього розміру зерен в структурі первинної рекристалізації, кращій стабілізації матриці неметалевими включеннями і формуванню більш досконалої ребрової текстури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. А. Кудрин, *Теория и технология производства стали* (Москва: Мир, АСТ: 2003).
2. Б. В. Молотиллов, Л. В. Миронов, А. Г. Петренко, *Холоднокатаные электротехнические стали* (Москва: Металлургия: 1989).
3. Л. Б. Казаджан, *Магнитные свойства электротехнических сталей и сплавов* (Москва: ООО «Наука и технологии»: 2000).
4. А. Н. Иванов, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Ч. 3. Конспект лекций для потока ФХ* (Москва: 2009).
5. М. Л. Лобанов, А. С. Юровских, Н. И. Кардонина, Г. М. Русаков, *Методы исследования текстур в материалах* (Екатеринбург: Издательство Уральского университета: 2014).
6. А. А. Кононов, М. А. Матвеев, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 1: 55 (2018).

REFERENCES

1. V. A. Kudrin, *Teoriya i Tekhnologiya Proizvodstva Stali* [Theory and Technology of Steel Production] (Moscow: Mir, АСТ: 2003) (in Russian).

2. B. V. Molotilov, L. V. Mironov, and A. G. Petrenko, *Kholodnokatanye Elektrotekhnicheskie Stali* [Cold Rolled Electrical Steels] (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
3. L. B. Kazadzhan, *Magnitnye Svoystva Elektrotekhnicheskikh Staley i Splavov* [Magnetic Properties of Electro-Technical Steels and Alloys] (Moscow: OOO 'Nauka i tekhnologii': 2000) (in Russian).
4. A. N. Ivanov, *Kristallografiya, Rentgenografiya i Elektronnaya Mikroskopiya. Vol. 3. Konspekt Lektsiy dlya Potoka FKk* [Crystallography, Radiography and Electron Microscopy. Vol. 3. Lecture Notes for the PC] (Moscow: 2009) (in Russian).
5. M. L. Lobanov, A. S. Yurovskikh, N. I. Kardonina, and G. M. Rusakov, *Metody Issledovaniya Tekstur v Materialakh* [Methods for Studying Textures in Materials] (Yekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo Universiteta: 2014) (in Russian).
6. A. A. Kononov and M. A. Matveev, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 1: 55 (2018) (in Russian).

PACS numbers: 43.35.Ae, 43.35.Bf, 43.35.Cg, 61.72.-y, 62.80.+f, 93.30.Tr

Velocity and Absorption of Longitudinal Ultrasound in an Extruded Mg–5% Sc Alloy

O. S. Bulatov, V. S. Klochko, A. V. Korniyets, V. I. Spitsyna,
I. I. Papirov, A. I. Pikalov, and A. V. Shokurov

*National Scientific Center
'Kharkov Institute of Physics and Technology', N.A.S. of Ukraine,
1 Academic Str.,
UA-61108 Kharkiv, Ukraine*

The behaviour of the velocity and the change in the absorption of longitudinal ultrasound in the process of structural relaxation is investigated at a frequency of 50 MHz using ultrasonic spectroscopy in the temperature range 77–300 K in the Mg–5% Sc alloy deformed by equal-channel angular extrusion. Peaks of acoustic absorption with localization temperatures of ~232 and 190 K are found. An estimate of the activation energy (~0.5 and ~0.16 eV) indicates that these relaxation processes are due to dislocation relaxation resonance. The influence of the kinetics of the processes of structural relaxation in the extruded alloy on the investigated acoustic characteristics is shown. As found, that the evolution of the temperature spectrum of acoustic absorption in the Mg–5% Sc alloy is caused by the return of the structure after severe plastic deformation.

Key words: longitudinal ultrasound, acoustic absorption, severe plastic deformation, non-equilibrium grain boundary, dislocations, relaxation.

На частоті у 50 МГц методом ультразвукової спектроскопії в області температур 77–300 К у деформованому шляхом рівноканальної кутової екструзії стопі Mg–5% Sc досліджено поведінку швидкості та зміни поглинання поздовжнього ультразвуку в процесі структурної релаксації. Виявлено піки акустичного поглинання з температурою локалізації ~232 та 190 К. Оцінка енергії активації (~0,5 та ~0,16 еВ) вказує на те, що ці процеси релаксації

Corresponding author: Anatoly Vasilievich Korniyets
E-mail: korniets@kipt.kharkov.ua

Citation: O. S. Bulatov, V. S. Klochko, A. V. Korniyets, V. I. Spitsyna, I. I. Papirov, A. I. Pikalov, and A. V. Shokurov, Velocity and Absorption of Longitudinal Ultrasound in an Extruded Mg–5% Sc Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 483–491 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0483](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0483)

зумовлені дислокаційним релаксаційним резонансом. Показано вплив кінетики структурної релаксації в екструдованому стопі на досліджувані акустичні характеристики. Встановлено, що еволюція температурного спектру акустичного поглинання у стопі Mg–5% Sc викликана поверненням структури після інтенсивної пластичної деформації.

Ключові слова: поздовжній ультразвук, акустичне поглинання, інтенсивна пластична деформація, нерівноважні границі зерен, дислокації, релаксація.

(Received October 2, 2021; in final version, January 18, 2022)

1. INTRODUCTION

Magnesium and its alloys are of great interest both for engineering applications in many industries and for theoretical issues of fundamental research due to the unique combination of properties they have low specific density (lightness) and good strength [1].

Among many magnesium alloys, Sc-containing alloys are of particular interest, since they have structural stability and improved high-temperature properties [2–5], which expands their functionality in many industries, including medicine, *e.g.*, for the manufacturing of coronary stents. At the same time, it is relatively difficult to use them to create products due to the limited alloy plasticity caused by the low symmetry of the h.c.p. structure. One of the possible solutions of the problem is to use the equal channel angular extrusion (ECAE) method [6], where the plastic deformation is close to simple shear and the smaller number of slip systems is involved in comparison with other deformation methods. At the same time, in the process of severe plastic deformation (SPD) by means of such extrusion, a homogeneous microcrystalline granular structure is formed in the material that additionally increases its strength and plasticity. In addition, the grains have some structural features. Their grain-boundary atomic structure is substantially non-equilibrium and has a high density of grain-boundary dislocations (GBD). In fact, the GBD system is a non-equilibrium combination of chaotic dislocations, while the grains contain few or almost no dislocations. It should be noted that the volume fraction of the intergranular space is quite high and can reach up to ten percent or more. The non-equilibrium of grain boundaries is clearly manifested in the effect of accelerated diffusion during annealing of SPD materials. For example, the energy of grain-boundary diffusion value can be half of the equilibrium energy and in some cases, it is even close to the value of diffusion activation in the melt [7].

In this regard, it is of particular interest to study relaxation processes in SPD materials in the early period of exposure at room temperature (~300 K) immediately after the completion of plastic deformation. This

phenomenon has not been sufficiently studied. In this work, this issue is considered using severe plastic deformed promising magnesium and 5% (weight) scandium (hereinafter Mg–Sc–5) alloy by ultrasonic spectroscopy. Low-temperature (77–300 K) measurements of the V_L velocity and the change in the absorption $\Delta\alpha_L$ of longitudinal ultrasound at 50 MHz frequency makes it possible to trace the relaxation processes development during a holding time at ~ 300 K temperature.

2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS

Binary Mg–Sc–5 alloy is produced by fusion of magnesium with 99.999% purity and scandium—99.95% in a pure argon atmosphere. It is a solid solution with h.c.p. lattice parameters $a = 0.3212 \pm 0.0002$, $c = 0.5205 \pm 0.0007$ nm which has 1.5 mm average grain size.

The SPD of the alloy was carried out in two technological stages. The first stage includes a shrinkage at 633 K temperature to preliminary grind the grain, at the second stage the ECAE is implemented at 573 K temperature for eight cycles along the B_A route (with an alternative rotation of $+90$ and -90) using a mold which has 90° angle between equal on cross section by cylindrical channels. The extrusion speed remained constant at 1 mm/s.

A sample $\varnothing 7 \times 6.85$ mm size and 3.5 μm average grain was investigated. X-ray studies observed axial texture [10.0] along the cylinder axis with a crystallographic grains fraction of this orientation about 18%. The axial texture of deformation [10.0] is retained in the alloy for the entire time of acoustic measurements. The study of the substructural characteristics (D is the size of the coherent scattering regions and ε is the level of microstrains) of the alloy samples was carried out by the Williams–Hall method using the integral half-width of {10.0} diffraction reflections. Silicon powder with ~ 30 μm particle size was taken as a standard to take into account the instrumental broadening. High-frequency technology using a bridge measuring circuit was used to determine the values of the velocity V_L and absorption α_L of a longitudinal ultrasonic wave at 50 MHz frequency in one experiment at a given temperature. The relative measurement error of V_L and α_L is 10^{-6} and 10^{-3} , respectively. Excitation and detection of sound was carried out by broadband (± 2 MHz) piezoelectric transducers made of a lithium niobate single crystal, and the acoustic contact was carried out with silicone oil. Excitation by a high-frequency pulse generator with constant amplitude (~ 1.5 V) realized the mode of amplitude-independent ultrasonic attenuation. The measurements were carried out with $\Delta T = 1\text{--}2$ K temperature interval in the samples warming up mode at a rate of 0.5 K/min. The temperature stabilization of the sample was kept at a level of ± 0.05 K.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the dependence of the longitudinal sound velocity on temperature for the Mg–Sc–5 alloy in the deformed ($V_L^d(T)$) and original ($V_L^0(T)$) states. A regular decrease in the sound speed in the deformed sample is observed, it is due to the structure distortion as a result of SPD. The texture effect is negligible due to the low velocity anisotropy (the axial ratio $c/a \sim 1.621$, which is close to the uniform packing density of the h.c.p. lattice ($c/a \sim 1.633$)). In addition, in the temperature range from 210 to 235 K the $V_L^d(T)$ dependence exhibits a singularity of the stretched step type. In the alloy holding time at 300 K temperature, it smoothes out and after 150 hours it is not detected. At the same time, an essential overall result is the invariability of both the characteristic form of the series of dependences and the absolute values of the sound velocities of the deformed alloy during the holding time. A specific example of the sound speeds stability $V_L^d(T)$ (at 77 K) and $V_L^0(T)$ (at 300 K) for the extruded Mg–Sc–5 alloy after a holding period at 300 K temperature is shown in Table 1. The measurement error is ± 25 m/s. This fact indicates that the absolute values difference remains constant, which corresponds to the stability of the dislocation density in the SPD alloy throughout the entire time of the alloy research. In this regard, attention is drawn to researches [8–10], where elastic ultrasonic waves are considered in the approximation of a homogeneous isotropic three-dimensional elastic medium with a dislocation density Λ where, in fact, the Granato–Lukke model is considered with account of the vector nature of multiple scattering. As a result, a relationship is proposed between the change in the vector sound speed,

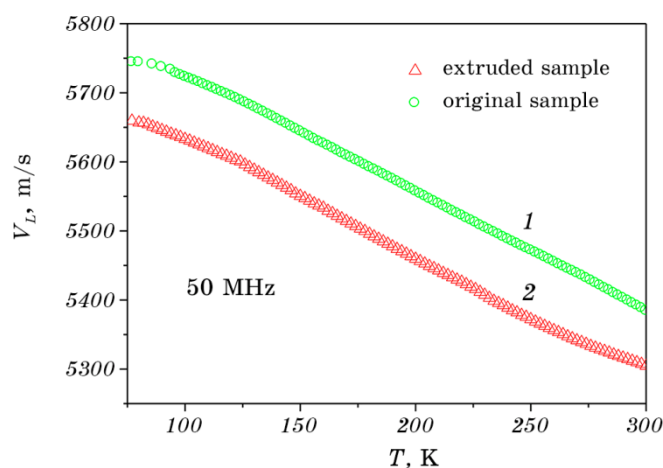


Fig. 1. Temperature dependence of the longitudinal ultrasound velocity at 50 MHz frequency in the Mg–Sc–5 alloy. 1—the original state, 2—after ECAE.

TABLE 1. Values of the longitudinal ultrasound velocity at the reference points 77 and 300 K depending on the holding time τ .

τ , h	V_L , m/c	
	77 K	300 K
25	5659.6	5304.7
168	5666.6	5311.9
195	5668.9	5297.3
360	5686.5	5342.2
432	5661.9	5249.8
846	5657.3	5259.5
1440	5657.5	5244.5

scalar dislocation density Λ and the dislocation segment length L . For our case of a longitudinal sound wave the ratio is

$$\frac{\Delta V_L}{V_L^0} = 0.034 \frac{1}{(\gamma^2 - 1)} \frac{\Lambda L^2}{6 \ln 10}, \quad (1)$$

where $\gamma = \frac{V_L}{V_t}$, V_t is the speed of the shear sound wave. If $\lambda = 1.7$ is for a pure Mg metal [11], the effective length of the dislocation segment L is

about 50 nm and the $\frac{\Delta V_L}{V_L^0} = 4 \cdot 10^{-2}$ research data, then the numerical

estimate gives the value of the dislocation density in the SPD alloy at the level of 10^{12} cm^{-2} . Since the density of grain-boundary dislocations in SPD materials is much higher than in intragranular ones, their predominant contribution to dislocation absorption of sound is also noted. It is the losses due to internal friction when dislocation segments vibrate in the field of propagating elastic waves. Pinning elements can be impurity atoms, point defects (and their complexes) and the intersection of mobile dislocations formatting a dislocation network.

Figure 2 shows the dependence of the change in the absorption of longitudinal sound at 50 MHz frequency on temperature for the SPD Mg–Sc–5 alloy after a period of exposure τ at room temperature. Fig. 2, *a*, *b* presents the dependence of original $\Delta\alpha_L^0(T)$ and deformed $\Delta\alpha_L^d(T)$ alloy after holding for 25 hours, respectively. The absorption spectrum of the deformed alloy is characterized by the presence of peaks P_1 and P_2 , respectively, at 232 K and 190 K. The P_1 absorption peak at 232 K temperature and a characteristic ‘step’ in the dependence (Fig. 3) in the vicinity of this extreme determine the Hasiguti

type relaxation resonance. An estimate of the activation energy from the width of the peak at half its height, determined according to the equation [12]:

$$E_a = 2.63R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (2)$$

where R is the molar gas constant, T_1 and T_2 are the temperatures of the peak at half height, is ~ 0.5 eV. The activation energy of the P_2 peak is ~ 0.16 eV, which is characteristic of a relaxation resonance of the Bordoni type, which is also observed in the original sample (Fig. 2, *a*). The complex shape of the absorption spectrum indicates that the revealed relaxation processes are characterized by more than one relaxation time. SPD materials are known to have an extended, deformation-modified non-equilibrium (metastable) grain-boundary region contain-

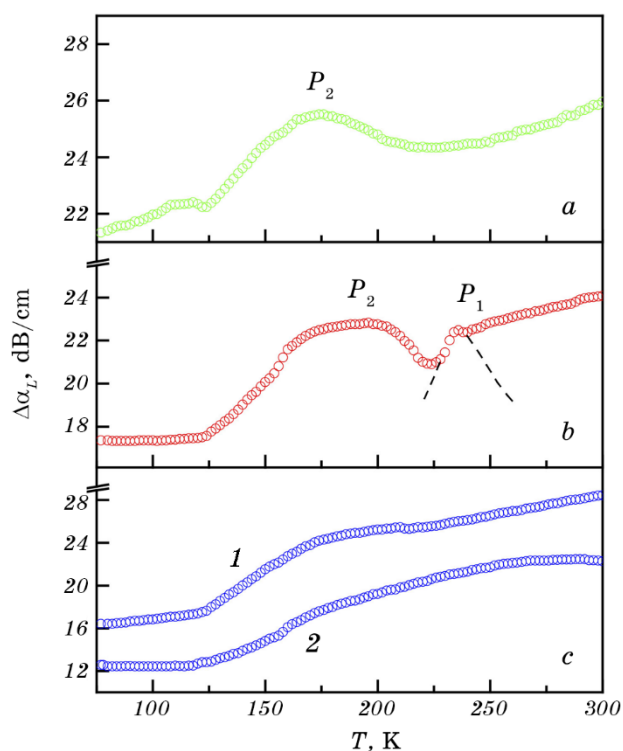


Fig. 2. Temperature dependence of the change in the absorption of longitudinal ultrasound at 50 MHz frequency in the Mg-Sc-5 alloy. *a*—the original state, *b*—in the deformed state, after holding at 300 K for 25 hours; *c*—in deformed state, after holding at 300 K 1440 hours (*c*, curve 1) and 0.5 years (*c*, curve 2).

ing an excess density of oriented misfit dislocations and products of their delocalization [13–15]. Such defects have a significant effect on the boundaries properties, changing their free volume, energy, and diffusion permeability. In addition, being distributed along the grain boundaries, they create short-range and long-range fields of internal stresses, which affect the kinetics of the evolution of the structure when the temperature is maintained. The measure of the boundaries disequilibrium is the free volume value. After further exposure at room ($\sim 0.3T_m$, T_m —melting temperature) temperature, the $\Delta\alpha_L^d(T)$ dependence undergoes a disordered transformation and, after 2 months, gains characteristic, Fig. 2, *c*, curve 1, view.

This behaviour is caused by a noticeable decrease in the relaxants density, which may be associated with the manifestation of the onset of boundaries migration with grain growth and a decrease in the internal stresses level. Non-equilibrium dislocation systems of boundaries are known to be characterized by the presence of long-range fields of elastic stresses and excess elastic energy, that is, the interaction forces between dislocations are not balanced. Stressed ensembles of boundary dislocations are metastable and upon exposure to temperature relax through annihilation (which happened in the first hours after ECAE) and the formation of equilibrium structures. This process goes in the direction of decreasing energy, lowering the level of stress. In addition, the contribution of a decrease in the intragranular relaxants density due to the completion of polygonization and migration of unstable point defects (their complexes) interacting with dislocations to sinks is

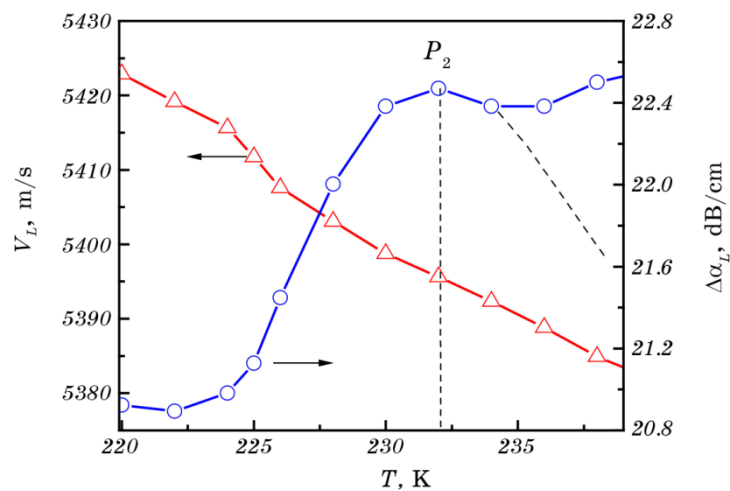


Fig. 3. Temperature dependence of the velocity V_L and the change in absorption $\Delta\alpha_L$ of longitudinal ultrasound at 50 MHz frequency in the vicinity of the relaxation peak of acoustic absorption.

not excluded. The study of the substructural characteristics of the alloy showed that a structure with a coherent scattering region $D \sim 213$ nm and a level of microstrains $\varepsilon \sim 3.4 \cdot 10^{-3}$ was formed in a freshly deformed sample. After a 2 month exposure at room temperature, an increase in D to 415 nm and a decrease in ε to $\leq 7 \cdot 10^{-4}$ are found. At the same time, there was a return and a corresponding decrease in the free volume value, and hence the level of non-equilibrium of the boundaries. The high rate of return processes—the removal of non-equilibrium, is mainly due to the small length of the accommodative diffuse mass transfer. After 6 months of exposure the initial level of non-equilibrium is completely lost and takes on a stable (see Fig. 2, c, curve 2) S-shaped dependence, characteristic of anharmonic phonon–phonon interaction.

4. CONCLUSIONS

As a result of low-temperature (77–300 K) studies of the behaviour of the velocity and changes in the absorption of longitudinal ultrasound at 50 MHz frequency in the Mg–5% Sc alloy deformed by equal-channel angular extrusion, the following was established.

1. The decrease in the value of the longitudinal sound velocity in the extruded sample is due to the distortion of the structure. The effect of texture is insignificant due to the low degree of anisotropy of the sound speed in the alloy (the axial ratio of the h.c.p. lattice $c/a \sim 1.621$).
2. The peaks of acoustic absorption at 232 and 190 K temperatures in the extruded alloy are caused by the development of relaxation processes of the Hasiguti ($E_a \sim 0.5$ eV) and Bordoni ($E_a \sim 0.16$ eV) type.
3. Exposure of the extruded alloy at room temperature ($\sim 0.3T_m$) leads to disordered transformation of the peaks and, after 0.5 years, to disappearance due to a decrease in the density of relaxants in the process of return after SPD.

REFERENCES

1. Z. Yang, J. P. Li, J. X. Zhang, G. W. Lorimer, and J. Robson, *Acta Metall. Sinica (English Letters)*, **21**, Iss. 5: 313 (2008).
2. A. X. Amal Rebin, S. Kumaran, and T. Srinivasa Rao, *Mater. Sci. Forum*, **710**: 132 (2012).
3. V. A. Shalomoev, N. A. Lysenko, E. I. Tsivirko, V. V. Lukinov, and V. V. Klochikhin, *Metal Sci. Heat Treatment*, **50**, No. 1: 34 (2008).
4. Sri Lathabai and P. G. Lloyd, *Acta Mater.*, **50**, Iss. 17: 427 (2002).
5. C. J. Silva, A. Kula, R. K. Mishra, and M. Niewczas, *J. Alloys Compd.*, **687**, No. 5: 548 (2016).

6. Somjeet Biswas, Satyaveer Singh Dhinwal, and Satyam Suwas, *Acta Mater.*, **58**: 3247 (2010).
7. F. I. Nohrin, *Pis'ma v ZhETF*, 13, No. 38: 71 (2012).
8. A. Maurel, V. Pagneux, D. Boyer, and F. Lund, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **462**: 2607 (2006).
9. A. Maurel, V. Pagneux, F. Barra, and F. Lund, *Phys. Rev. B*, **72**: 174111 (2005).
10. A. Maurel, V. Pagneux, F. Barra, and F. Lund, *J. Acoust. Soc. Am.*, **121**: 3418 (2007).
11. A. K. Gupta, A. Gupta, S. Tripathi, V. Bhalla, and J. M. Singh, *Universal J. Mater. Sci.*, **1**, No. 2: 63 (2013).
12. V. S. Postnikov, *Vnutrenneye Treniye v Metallakh* [Internal Friction in Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1974), p. 301 (in Russian).
13. V. N. Chuval'deev, *Neravnovesnyye Granitsy Zeren v Metallakh. Teoriya i Prilozheniya* [Nonequilibrium Grain Boundaries in Metals. Theory and Application] (Moscow: Fizmatlit: 2004) (in Russian).
14. V. N. Chuval'deev, *Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta*, **5**, No. 2: 124 (2010) (in Russian).
15. G. Wilde and S. Divinski, *Mater. Transactions*, **60**, Iss. 7: 1302 (2019).

MATERIALS IN EXTREMAL CONDITIONS

PACS numbers: 46.15.-x, 46.55.+d, 68.35.bd, 81.15.Pq, 81.40.Pq, 82.45.Bb

Effect of Incomplete Replacement of Cr for Cu in the Deposited Alloy of Fe–C–Cr–B–Ti Alloying System with a Medium Boron Content (0.5% wt.) on its Corrosion Resistance

B. O. Trembach*, M. G. Sukov*, V. A. Vynar**, I. O. Trembach*, ***,
V. V. Subbotina****, O. Yu. Rebrov****, O. M. Rebrova****,
and V. I. Zakiev****, *****

*Private Joint Stock Company ‘Novokramatorsky Mashinostroitelny Zavod’,
5 Oleksa Tikhoy Str.,
UA-84305 Kramatorsk, Ukraine

**G. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine,
5 Naukova Str.,
UA-79060 Lviv, Ukraine

***Donbass State Engineering Academy,
72 Akademichna Str.,
UA-84313 Kramatorsk, Ukraine

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

*****National Aviation University,
1 Lyubomyr Huzar Ave.,
UA-03058 Kyiv, Ukraine

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

In this research, the corrosion behaviour of the Fe–C–Cr–B–Ti alloying system deposited alloys applied by flux-cored arc welding are studied. Samples of deposited alloy with a high content of chromium (13% by weight of Cr) received

Corresponding author: Bohdan O. Trembach
E-mail: btrembach@ukr.net

Citation: B. O. Trembach, M. G. Sukov, V. A. Vynar, I. O. Trembach, V. V. Subbotina, O. Yu. Rebrov, O. M. Rebrova, and V. I. Zakiev, Effect of Incomplete Replacement of Cr for Cu in the Deposited Alloy of Fe–C–Cr–B–Ti Alloying System with a Medium Boron Content (0.5% wt.) on its Corrosion Resistance, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 493–513 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0493](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0493)

with self-shielded flux-cored wire electrode without exothermic additions are investigated. For comparison, the deposited alloy received from self-shielded flux-cored wire with exothermal addition (CuO–Al) introduced to the core filler is also analyzed. It provides a low content of chromium (4% wt.) and a high content of copper (7% wt. Cu). The corrosion resistance of the deposited alloys layers is measured based on the results of potentiostatic polarization testing. After comparison of the corrosion current density I_{corr} and the corrosion electrode potential value E_{corr} , measured for the 140Cr13Si1MnBTi and 110Cr4Cu7TiVBAI deposited alloys layers as found, these values varied from 1.525 mA/cm² to 0.166 mA/cm² and from 0.359 mV to 0.631 mV depending on the alloyed layers composition. Results of the studies are shown that the introduction of exothermic addition (CuO–Al) to the core filler of the flux-cored wire provides the highest resistance of the deposited alloy to corrosion due to additional alloying by copper. Thus, the proposed partial replacement of chromium with an equivalent amount of copper has a positive effect on the corrosion resistance increasing of Fe–C–Cr–B–Ti alloying system deposited alloy.

Key words: hardfacing, Fe–C–Cr–B–Ti alloys, self-shielded flux-cored arc welding, copper, exothermic addition, CuO–Al, SEM, corrosion resistance, potentiodynamic polarization.

У роботі представлено результати експериментальних досліджень корозійної поведінки нагрітих стопів системи легування Fe–C–Cr–B–Ti, нанесених із використанням самозахисного порошкового дроту. Досліджено зразки нагрітого стопу з високим вмістом Хрому (13% маси Cr), одержаного із самозахисного порошкового дроту без екзотермічного додатку. Для порівняння також досліджували нагрітий стоп, одержаний із самозахисного порошкового дроту з вмістом екзотермічного додатку (CuO–Al) до наповнювача, що забезпечило низький вміст Хрому (4% маси) та високий вміст Купруму (7% маси Cu). Корозійну стійкість легованих шарів нагрітого стопу оцінювали за результатами поляризаційних вимірювань. Порівнюючи густину струму корозії I_{corr} та величину електродного потенціалу корозії E_{corr} , виміряних для шарів нагрітих стопів 140Cr13Si1MnBTi та 110Cr4Cu7TiVBAI встановили, що ці показники змінювалися відповідно від 1,525 mA/cm² до 0,166 mA/cm² та від 0,359 мВ до 0,631 мВ залежно від компонентного складу легованих шарів. Результати досліджень показали, що введення екзотермічного додатку (CuO–Al) до наповнювача порошкового дроту забезпечує вищу корозійну стійкість нагрітого стопу за рахунок додаткового його легування Купрумом. Таким чином, запропонована часткова заміна Хрому на еквівалентну кількість Купруму чинить позитивний вплив на підвищення корозійної стійкості нагрітого стопу системи легування Fe–C–Cr–B–Ti.

Ключові слова: нагріювання, стоп Fe–C–Cr–B–Ti, самозахисний порошковий дріт, Купрум, екзотермічний додаток, CuO–Al, СЕМ, потенціодинамічна поляризація, корозійна стійкість.

(Received February 24, 2022)

1. INTRODUCTION

Critical components of machines used in the mining and mineral processing industries are subject to intensive wear in corrosive environments during operation in extreme conditions. Energy loss due to wear in mining comprises 43% of friction. Wear-related energy loss include energy used to produce new parts for the worn-out parts and spare worn equipment replacement [1]. The cost of worn parts in mining is approximately the same as the cost of maintenance. In addition, wearing of some equipment in mining industry can lead to catastrophic failures and emergency stops, which can have a bad influence to equipment efficiency and therefore to the cost. It even can cause non-fulfilment of customer's obligations.

There are many types of wearing, such as abrasive, impact, friction of metal with metal, corrosion, erosion, *etc.* Abrasive, corrosive, and abrasive-corrosive wear is a particularly important problem in the mining industry. In these conditions machines and machine parts are heavily scratched by the abrasives such as minerals and earth [2, 3]. Metal loss due to abrasive wear can be significantly increased in the presence of aggressively corrosive environment. Corrosive environment in the mining industry is defined by technological purposes due to the use of water or aqueous solutions, as well as due to high humidity of extracted, processed raw materials, or corrosive activity of raw materials.

The parts abrasion resistance can be increased due to the right selected materials. However, the parts of a wear-resistant alloy in the most cases are unreasonable because of two reasons. The first is its high cost. The second is the further machining process complication. Moreover, the working surface of the part is only partially destroyed. As the replacement of worn parts causes high operating costs, the service life can be extended by means of the process of the part working surface coating. In this case, it is more economically sufficient and technologically easier to use the wear-resistant coating locally. The use of surfacing technologies allows to combine rationally the properties of coating materials and bases [4–6], providing the necessary accuracy of the parts manufacture [7]. Coating materials are used to increase the wear resistance, corrosion resistance and crack resistance of products [8–10].

Different technologies are used for coatings application. Reinforcement of the parts working surfaces is carried out by friction [11] and ultrasonic impact treatment [12–14]. Chemical-thermal methods of hardening became widely used: sulfidation [15], boriding [16], ionic deposition [17–20], cementation [21] and eutectic coatings receiving [22]. Functional single-layer oxide coatings [23], double-layer [24–26], and multilayer oxide coatings [27], nanocomposite coatings with metal bond and diamond content [28], with non-metallic bond and diamond content [29], and nanooxides [30, 31], as well as discrete coatings are used [32].

Nowadays by means of electrospark deposition (ESD) [33–36], electrochemical chromium plating [37], thermal spraying [38–40], including the use of alloyed powders [41, 42], laser hardfacing [43], SHS-process [44, 45], vacuum-arc hardfacing [46, 47], and electric-arc pulse hardfacing [48, 49] form coatings on the working surfaces of machine parts and equipment made of different metals and alloys.

The strategy of coatings development includes not only the choice of component composition and methods of application, but also the evaluation of the discrete atomic structure of the crystal lattice of materials [50, 51], corrosion and electrochemical properties [52–54] and stress-strain state to predict the bearing capacity. Methods for the layered coatings behaviour are subject to development under an influence of local loads [55–57] and non-stationary thermopower factors [58–60]. Engineering approaches for coatings and patches influence on the boundary balance of cracked plates [61–63] and shells [64–66] are worth of attention.

The use of hardfacing, which provides the formation of multilayer coatings with a thickness of 10–15 mm, is considered to be a progressive direction for the machine parts hardening. Prediction of the high entropy alloys phase composition perspective for wide application as a material for hardfacing coatings was performed in theoretical studies [67, 68]. Results of computer modelling of thermodynamic and mechanical properties of reinforcing phases in the deposited metals are provided in works [69–70].

It should be noted that hardfacing is a key technology because it is more economically sufficient. Moreover, it allows to obtain surface layers of greater thickness compared to other methods of coatings formation. One of the most common among many hardfacing methods to increase wear resistance is the use of hardfacing with a self-shielded flux-cored wire (FCAW-S) [71–74]. FCAW-S are characterized by simplicity of welding equipment, high hardfacing productivity, ability to achieve a high degree of alloying of the weld metal, the arc visibility [74].

However, the selected of deposited metal alloying system plays a significant role. Cast iron with a high content of chromium was used as the most widely used wear-resistant material, provided with a high content of hard carbides for a long time. However, despite its wide use in these alloys, there are some disadvantages, such as high cost, low ductility, and susceptibility to cracking of the weld metal [75]. In recent years, the innovation of Fe–B alloys is considered a break through due to their excellent wear resistance and good corrosion resistance with moderate impact strength, higher chemical and mechanical stability compared to alloy with high chromium content Cr [76]. However, the addition of boron instead of expensive alloying elements reduces the filler material cost [77]. Not with standing, it is unavoidable that boron-containing Fe–B alloys will be increasingly susceptible to localized corrosion due to the existence of numerous boride precipitates. Therefore, there is a great need in the alloy development to achieve high abrasion resistance and

corrosion resistance. Moreover, the corrosion resistance of Fe–B alloys will enlarge the further applications in various fields, increasing the resistance to abrasion and corrosion wear, hydroabrasive wear, corrosion wear and erosion wear.

In this case, this system alloying with elements improving its plastic properties and corrosion resistance is very interesting. Modern researchers mostly focused on alloying boron-containing alloys with a chromium [78], titanium [79–81], aluminium [76], vanadium and molybdenum [82–84]. However, the formation of chromium-rich borides, such as $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$, reduces the content of corrosion-resistant alloying elements in the matrix, and therefore reduces corrosion resistance [85]. In this case, it will be interesting to add to the alloy of the Fe–C–Cr–B–Ti alloying system the alloying elements increasing the corrosion resistance and almost insoluble in borides, such as copper. Cu is a well-known alloying element used to increase the overall corrosion resistance [86–90]. It is known the copper does not form compounds with boron (B) and remains mostly in the matrix [91], dissolving mostly in austenite [78]. Studies of alloys of the alloying system with a high boron content of 3.5% wt. [92] proved the efficiency of the copper introduction as an alloying element. However, today the use of alloys with lower boron content (up to 1% wt.) is more interesting. Yoo *et al.* [93] showed that steels with relatively low boron content (less than 0.6%) have better wear resistance. This is due to the formation of a brittle phase of FeB and a small amount of residual austenite [93].

Provision of required content of alloying elements in the weld metal is possible by introducing them into the alloy metal wire sheath or in powder form as the core filler. As known, during welding and hardfacing, as well as FCAW in general and FCAW-S particularly, there is irregular melting of the metal wire sheath and core filler. During the melting of flux-cored wires, due to the lag of the melting of the core filler from the metal wire sheath, a protrusion of the core filler is formed at the end of the flux-cored wire electrode [94]. These lags can be broken if they are formed in the form of large particles. If they fall into the molten welding pool, they can cause contamination of the weld metal with exogenous inclusions [94]. One of the ways to improve the uniformity of melting is to increase the contact tip work distance. This preheating enables the electrode to burn off faster and increases deposition rate. However, the excessive increase in contact tip to work distance (CTWD) is limited, due to the spin of the electrode resulting from the wire spooling [95].

The consequences are the unstable arc behaviour, increased spattering, or weld seam irregularities such as lack of fusion [96]. In this case, the introduction of an exothermic addition of CuO–Al system to the core filler of flux-cored wire electrode is more advantageous. According to our previous studies results [90, 97], the introduction of CuO–Al exothermic addition to the core filler provides the weld metal alloying with

copper. In addition, the exothermic additions CuO–Al, caused grain fragmentation and an increase in the volume of ferrite in matrix of the deposited metal, increasing such mechanical properties as the elasticity modulus and microhardness [97]. Therefore, the wear resistance and corrosion resistance increasing at the stage of new parts manufacturing and during the worn parts restoration is an actual problem.

However, today the use of alloys with lower boron content (up to 0.6% wt.) is more interesting [93] due to the better wear resistance. The latter is explained by formation of FeB brittle phase and a small amount of residual austenite [93]. In this case, it is very interesting to study the effect of copper introduction in the boron-containing alloy Fe–C–Cr–

TABLE 1. Composition of core filler FCAW-S (diameter 4 mm) (% wt.).

The name of the component		Content of the components in core filler of FCAW-S (% wt.)	
		FCAW-S 140Cr13Si1MnBTi	FCAW-S 110Cr4Cu7TiVBAI
Gas slag-forming components	Fluorite concentrate ГОСТ 4421-73	11	11
	Rutile concentrate ГОСТ 22938-78	7	7
	Calcium carbonate ГОСТ 8252-79	4	4
	Ferromanganese ФМН-88А ГОСТ 4755-91	6	5
	Ferrosilicon ФС-92 ГОСТ 1415-78	2	4
Alloying and deoxidizers	Ferrovandium ФВд-40 ГОСТ 27130-94	–	2
	Metal Chrome Х99 ГОСТ 5905-79	40	10.4
	Titanium powder ИТМ-3 ТУ 14-22-57-92	2	5
	Graphite is silver	8	5.3
Exothermic addition	Boron carbide ГОСТ 5744-85	5	6.2
	Oxide of copper powder ГОСТ 16539-79	–	26
	Aluminium powder ПА1 ГОСТ 6058-73	–	7
	Iron powder PZWR-1 ГОСТ 9849-86	15	7

B–Ti alloying system.

The purpose and objective of the research. The purpose of this work is to perform comparative testing of corrosion behaviour of boron-containing alloy Fe–C–Cr–B–Ti with high chromium content (Cr 13% wt.), and an alloy with equivalent substitution of chromium for copper (Cu 7% wt.). At that the required level of copper alloying, was received by recovery from the exothermic addition CuO–Al, which was introduced to the core filler.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Fe–C–Cr–B–Ti deposited alloys with a high chromium content (13% wt.) and a low chromium content (4% wt.) and a high copper content (7% wt.) were obtained in order to conduct comparative tests for corrosion behaviour in an industrial solution, flux-cored wire arc welding was used. The electrodes were coated with different compositions of the powder mixtures. A marble-fluorspar-rutile was used as the slag basis, the gas slag-forming component. For hardfacing, flux-cored wires electrode manufacturing of 08кп metal tape were used, the composition of the core filler was given in Table 1. The percent fill (or filling factor) of the flux-cored wire electrode is 0.35–0.36. Hardfacing was carried out with reverse polarity by A-874 automatic machine from a power source with rigid external characteristics. In Table 2 is shows the modes of hardfacing with self-shielding flux-cored wires electrode. At the same time, the process of hardfacing on metal plates from S235J2G2 EN10025-2 (ст3пс) with dimensions 10 × 100 × 200 mm was carried out in a flat position. After deposition, the welding samples were slow cooled in the drying box to 200°C and then cooled in the air.

In order to have the sufficient thickness of the layer and consider the

TABLE 2. Hardfacing modes used in hardfacing process.

Parameters	Filler materials	
	FCAW-S 140Cr13Si1MnBTi	FCAW-S 110Cr4Cu7TiVBAI
Average welding current, A	410	340
Arc voltage U_a , V	32	28
Travel speed, m/min	0.3	
Contact tip to work distance CTWD, mm	50	40
Polarity	DCRP	
Preheating T_p , °C	200	
Inter-pass temperature T_{ip} , °C	350	

TABLE 3. Chemical composition of substrate and hardfacing metals in 3th layers tested.

Metal	Content of alloying element in deposited metal, % wt.									
	C	B	Cr	Cu	V	Ti	Mn	Si	S	P
S235JRG2 EN 10025-94	0.17	–	–	–	–	–	1.55	0.55	0.045	0.045
140Cr13Si1MnB Ti	1.42	0.22	12.72	0.15	0.13	0.43	1.39	1.8	0.037	0.016
110Cr4Cu7TiVB Al	1.08	0.45	3.51	7.2	0.26	1.49	1.18	1.23	0.031	0.017

results shown previously, the samples were welded into two layers and have been used for testing. The chemical composition of both hardfacing layers and the substrate is presented in Table 3.

The potentiodynamic polarization tests were carried out at a scanning rate of 1 mV/s in a solution from -1.500 mV to $+2.500$ mV *via* standard calomel reference electrode (SCE) and graphite as the counter electrode. We used a solution corresponding to the chemical composition of technical water, used at the Central GOK (Kryvyi Rih) during iron ore grinding (in mg/l: 252 Ca, 281 Mg, 0.34 Fe, 672 Cl, 2366 SO₄, 13.5 nitrates, 225 bicarbonates, 4823 dry residue, total hardness—36 mg-eq/l, pH = 7.7) to test the corrosion wear. The tests were carried out at atmospheric conditions (25°C) and humidity level of 31%. To optimizing the results each corrosion tests was repeated three times using the constant conditions such as solution weight, was performed at room temperature $T = (19 \pm 2)^\circ\text{C}$, and the solution pH = 6. The values of the corrosion current (I_{corr}) and the corrosion potential (E_{corr}) were determined by extrapolating the anodic and cathodic Tafel regions to the results of potentiodynamic studies.

The characteristics of corrosion processes were investigated in the potentiodynamic mode, using the voltammetric system CBA-1B-M. The reference electrode is ЭБЛ-1М1 type silver chloride.

3. RESULTS

3.1. Open Circuit Potential Curves

The change in open circuit potential (OCP) can indicate the corrosion behaviour of the samples surface. EOCp measured in an ionic solution is an equilibrium potential of anodic and cathodic reactions. The measured OCP of a deposited metal in a corrosive solution can be regarded as its corrosion potential. The more negative the potential, the lower the

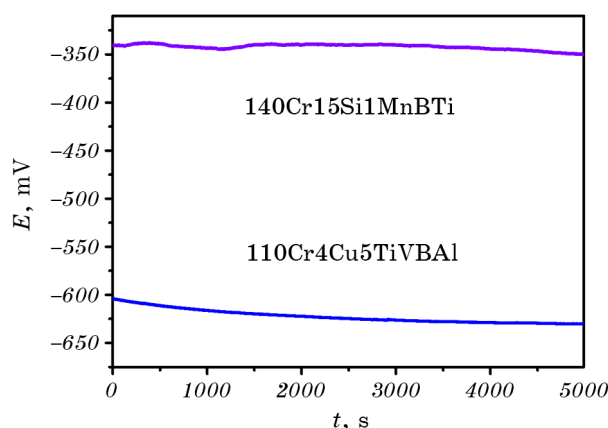


Fig. 1. Open circuit potential versus time plots deposited metal hardfacing: FCAW-S 140Cr15Si1TiMnB (a), FCAW-S 110Cr4Cu7Ti1VB (b).

corrosion resistance of the surface.

Open circuit potential potentiodynamic polarization measurements were made in solution corresponding to the chemical composition of technical water, to compare the corrosion performances of the test specimens (Fig. 1).

When the open-circuit potentials of the samples were compared, it is seen that the open circuit potentials of the samples deposited metal by FCAW-S 110Cr4Cu7Ti1VBAl are positioned (-0.62 V) at more stable values compared to deposited metal by FCAW-S 140Cr15Si1MnBTi at around -0.375 V (Fig. 1).

Sample deposited metal with high content chrome (12% wt.), which does not fit the general trend, displays a stable value during the first 1000 s, while the average value of the corrosion potential is -404 mV. However, in the time period of 1000–1500 s there is an increase in initial in open circuit potential from -0.404 to -0.355 V, followed by a steady increase to wards -0.377 V. The increasing OCP after some exposure after immersion is due to the growth of the corrosion film. At the same time, the subsequent increase in the potential indicates the formation of a less stable oxide film on the surface of the sample with a low content of chromium (4% wt.) and a high content of copper (7% wt.), which is destroyed, exposing the underfilm surfaces of the alloy. This tendency to change the corrosion potential persists with continued testing.

According to Figure 1, an alloy with a low content of chromium (4% wt.) and a high content of copper (7% wt.) has a very stable curve of corrosion potential change. The curve has a gradual curve of potential change with a slight angle of inclination, which indicates the passivation of the surface of the samples and the slowing down of corrosion processes. Thus, the relatively stable value of OCP is a consequence of

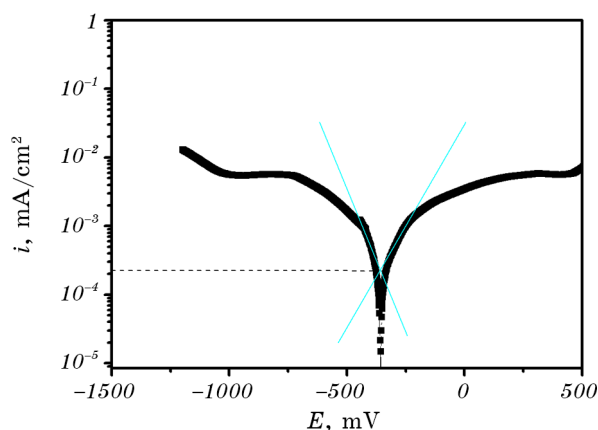


Fig. 2. Polarization curves of deposited metal hardfacing by FCAW-S 140Cr13Si1TiMnB.

the dynamic balance between the advance of corrosion and the deposit of corrosion products.

In addition, the comparative values of the potentials of the samples can be concluded about a much higher OCP (-0.625 V) of the alloy with partially substituted chromium for copper (110Cr4Cu7TiVBAI), compared with the OCP (-0.35 V) of alloy with high content chrome (140Cr15Si1TiMnB).

3.2. Potentiodynamic Polarization Test

But to determine the corrosion resistance is not enough to consider the potential of the open circuit mainly after a short time of immersion in the solution. Therefore, in the second stage of the study, anode-cathode potentiodynamic curves were recorded. Analysis of polarization curves obtained in potentiodynamic tests allows assessing the material's corrosion behaviour. Figures 2 and 3 shows the Tafel plots derived from the potentiodynamic polarization curves of deposited metals.

The curve is nonlinear at low currents as the current flowing consists of both anodic and cathodic components, but it starts to behave linearly at high currents on a semi-logarithmic plot. This is due to the predomination of cathodic current (or anodic current) to the other one at high current density and the corresponding hydrogen evolution. This linear region is referred to as the Tafel region [98]. Tafel region, characterized by a slope, which contains mechanistic information about the corrosion reaction.

Detailed analysis of anode-cathode potentiodynamic curves allowed the determination of the electrochemical parameters, which are

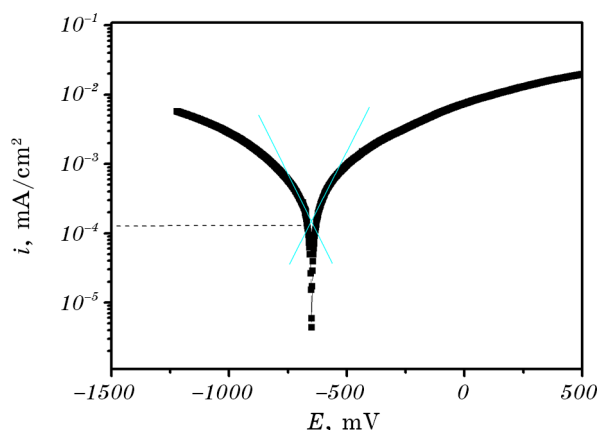


Fig. 3. Polarization curves of deposited metal hardfacing by FCAW-S 110Cr4Cu5Ti1VB.

summarized in Table 4.

Analysis of the sample surface with a high content of chromium 140Cr13Si1MnBTi showed the area in which a sudden change in the slope of the cathodic polarization curve occurs with a plateau in the cathodic current, this may be attributed to the growth of the film previously formed [99]. This behaviour of the Tefal curve may be indicative of the possibility of the separation of the protective layer from the surface.

Analysis of the received polarization curves showed that the alloy with a low content of chromium (4% wt.) and a high content of copper (7% wt.) has the equally changing curves (Fig. 3). This type of the curve shows the stable growth of the oxide film, which gradually increases its thickness and reduces the corrosion rate. This means that the oxide film on the sample surface during corrosion testing is dense.

The stable potential (E_{corr}) reflects the thermodynamic properties of the material and the surface state of the electrode. According to the principle of thermodynamics, the lower E_{corr} indicates the greater corrosion tendency, while the higher E_{corr} indicates the lower corrosion tendency. According to the calculated values, the corrosion potential (E_{corr}) of deposited metal with a high content of chromium (13% wt. Cr) is

TABLE 4. Average electrochemical parameters obtained from the linear polarization curves for each of the coatings: current corrosion (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), and the anodic (β_a) and cathodic (β_c) Tafel slopes.

Type of filler materials	E_{corr} , mV	j_k , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	b_c , mV	b_a , mV
FCAW-S 140Cr13Si1MnBTi	-359	0.524807	-358	119
FCAW-S 110Cr4Cu7TiVBAI	-631	0.165959	-146	120

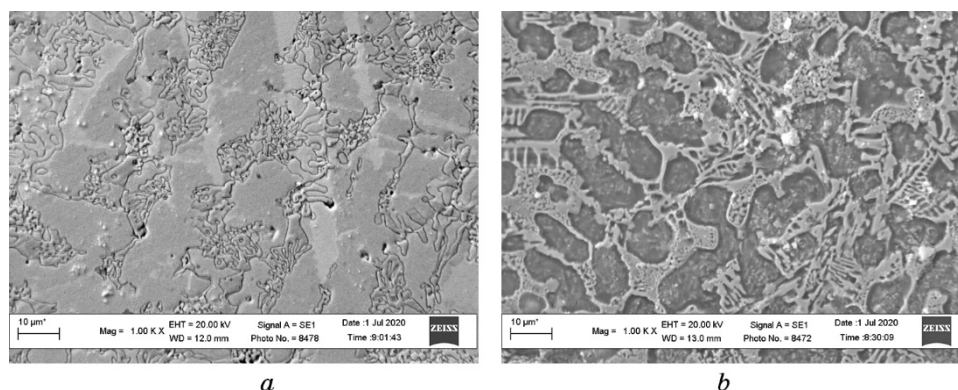


Fig. 4. SEM image of the deposited metal following the corrosion test hadfacing by: FCAW-S 140Cr15Si1MnBTi (*a*), FCAW-S 110Cr4Cu7TiVBAI (*b*).

–359 mV whilst, a nobler E_{corr} of –631 mV determined for the alloy with a low content of chromium (4% wt.) and a high content of copper (7% wt. Cu).

3.3. Macroscopic and Microscopic SEM Examination of the Surface after Electrochemical Corrosion Tests

Figure 4 presents the SEM image of the surface morphologies after potentiostatic tests at the applied potential of –1.5 and 0.5 V SCE of the deposited metal sample of hardfacing by FCAW-S 140Cr13Si1TiMnB and the experimental FCAW-S 110Cr4Cu5TiVBAI with the introduction of exothermic addition (CuO–Al) in the core filler.

Microscopic examination of the surface of samples conducted after electro-chemical tests showed that initiated corrosion leads to local changes (Fig. 4). Some residues have appeared on the surfaces of Fig. 4. This can be explained that the fluctuations in the anodic parts of the Tafel curves occur due to the separation of the protective layer from the surface.

3.4. Examination of Corroded Surfaces

After corrosion tests, the corrosion surfaces of 140Cr15Si1MnBTi alloys with high chromium content (13% wt. Cr) and experimental alloy 110Cr4Cu5TiVBAI with low chromium content and high copper content were subjected to SEM and EDS analyses, the results of which are presented in Figs. 5 and 6.

Analysis of the chemical composition of FCAW-S 140Cr15Si1MnBTi deposited metal surface after corrosion testing (Fig. 5) proved that this

surface is not uniform. We can determine three specific areas on the surface.

The first areas (Fig. 5, Spectrum 1) corresponded to Fe_2B borides. It should be noted that these areas were additionally doped with chromium, including their chemical formula corresponding to $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$. The area (Fig. 5, Spectrum 2) corresponded to the eutectic of chromium carbides with a corroded matrix ($\text{Cr}_2\text{C}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Areas with pits formed as a result of corrosion and flat areas were revealed at the surface. The barrier compound chemical composition of which is similar to the magnetite (oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ to Fe_3O_4) enriched with chromium

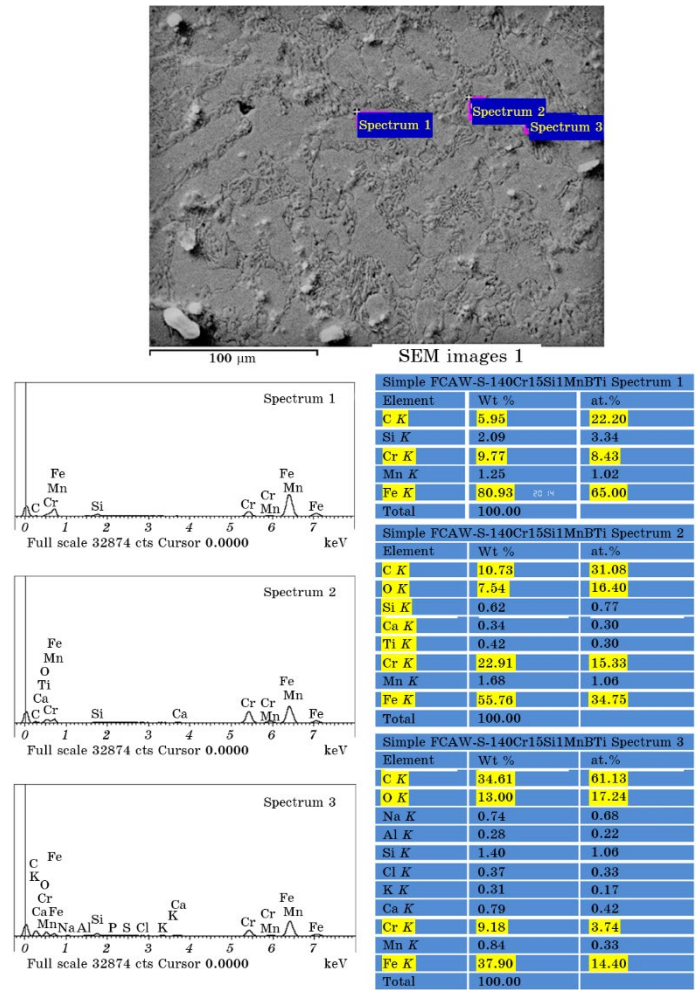


Fig. 5. SEM image and EDS analysis of the sample hardfacing by FCAW-S 140Cr15Si1MnBTi following the corrosion test.

compounds, is formed at higher potentials ($E > 0.7$ V). It is notable that on the surface of the sample applied with FCAW-S 140Cr13Si1MnBTi flux-cored wire electrode, enrichment of the end surface oxide by Cr was not observed. We suppose that the Cr_2O_3 layer does not increase the corrosion resistance of these alloys, the concentration of Cr in the matrix reached 13% wt.

Addition of big enough quantity of Cu to the Fe–C–B–Cr–Ti system alloy significantly changed the corrosion film properties. The rate and homogenization of corrosion film formation, consisting of iron oxides and chromium oxides, was increased by introduction of copper. This increasing can be explained by copper oxides appearance.

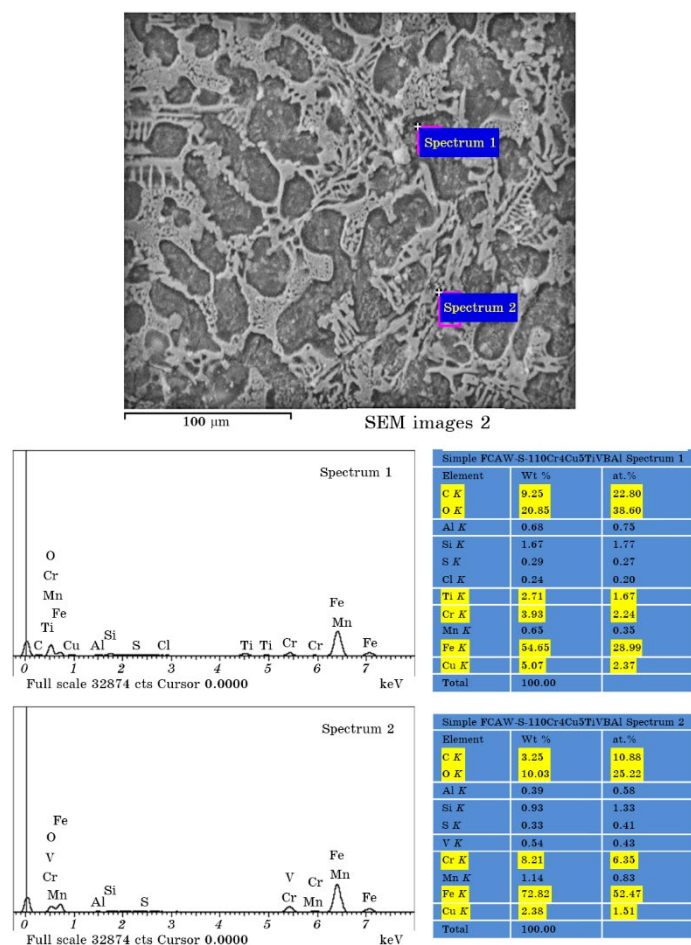
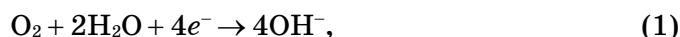


Fig. 6. SEM image and EDS analysis of the sample hardfacing by FCAW-S 110Cr4Cu7TiVBAI following the corrosion test.

4. DISCUSSION

The oxidation reaction is an anodic reaction in which metal lost occur and the renewal reaction is a cathodic reaction take place. Both of these reactions are electrochemical in nature and are necessary for corrosion [100]. The aqueous environment in the corrosion process is an electrolyte, therefore the electrons move from the anode to the cathode. The corrosion process involves metal electrons removal (oxidation). The part with negative potential serves as an anode to initiate reaction of the metal solution. Part with a positive potential serve as a cathode for cathodic reactions, such as renewal of water or hydrogen and renewal of oxygen.

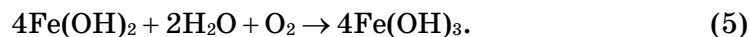
In process solutions, the cathodic process is mainly the depolarization process of oxygen [101]:



The main electrochemical reaction that is expected in the matrix structure is the oxidation reaction, and the corrosion reactions of iron-based alloys at pH containing dissolved oxygen, almost neutral, can be written as:



In process solutions, Fe^{2+} continues to react with OH and O_2 in the soil to form insoluble hydroxides:



The following anodic reaction expected for the high chromium alloy:



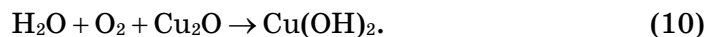
In case of low-chromium alloy with high content of copper (7% wt.) on anode the following reaction (7) will take place:



In the case of an alloy with a high copper content the main anodic reactions are as follows:



It is possible that Cu_2O further reacts with O_2 and H_2O , in the environment:



Notably, the enrichment of Cr in the outermost surface oxide was not observed on the surface of the sample deposited with flux-cored wire electrode FCAW-S 140Cr13Si1MnBTi. This indicates that the Cr_2O_3 layer does not contribute to the corrosion resistance of these alloys, although the Cr concentration of the matrix was as high as 13% mass (Table 1). The latter can be explained by the fact that greater part of the chromium forms own carbides and replaces Fe in borides $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$. In corrosion film, it's not enough for the chromium oxides Cr_2O_3 formation, which increase the corrosion resistance. In addition, the places of the alloy matrix around the carbides are even more exhausted by Cr and serve as the local corrosion places. Such microscopic separation, according to Chaker [102] promotes the formation of anodes and cathodes between the exhausted matrix and hardening particles. Therefore, causing the corrosion inside the grains plays a dominant role in corrosion of the alloys subject to study [103]. Thus, the corrosive wear will be described according to the microcorrosion cell mechanism.

Corrosion rate decrease with increasing Cu concentration may be connected with precipitation of renewed Cu on the steel surface, which forms a protective barrier against further steel oxidation. Oxidation-reduction reaction with a presence of Cu^{2+} on the steel surface was proposed by Mobin and Shabnam [104]:



The amount of Cu in the matrix is increased [91] with the addition of Cu, as an anodes substance during corrosion, because the standard potential for the redox couple Cu^{2+}/Cu is positive. Cu alloy elements are separated on the sample surface and formed a compact Cu-rich passive film [105] in the atomic scale. This effect is connected with the presence of cathode element Cu dispersed in the ferrite matrix, stimulating the anodic polarization of the ferrite, and increasing the passivation process. Probably some atoms of Cu are also oxidized to Cu^{2+} , while the most part of dissolved Cu^{2+} is precipitated on outer surface, forming a compact layer of Cu [106]. The latter will help to increase the corrosion resistance of deposited alloy. Rapid formation, increased by a higher content of copper 110Cr4Cu7TiVBAI, led to formation of more homogeneous crystalline layer of the corrosion product (except iron oxides and chromium oxides) enriched additionally by copper oxides CuO. Thus, the partial replacement of Cr with copper (Cu) contributes to the

increase of the copper content in the oxide film on the alloy surface after corrosion tests, which can be explained by the formation of a more continuous oxide film CuO. This film effectively protects alloy surface and reduces the corrosion rate.

5. CONCLUSIONS

The main purpose of this work was to explore the effect of partial replacement of Cr on Cu during FCAW-S process on corrosion behaviour of deposited metal of the boron-containing alloy Fe–C–Cr–B–Ti alloying system. The following conclusions were drawn from this investigation:

1. The results of our experiments showed that, despite the high content of Cr (13% wt.), boron-containing high-carbon alloy without Cu have a marked tendency to corrosion in industrial solution. However, on the surface of the sample of the deposited metal FCAW-S 140Cr13Si1MnBTi typical Cr₂O₃ film, which usually implements passivity in these alloys, often do not work effectively.
2. Potentiodynamic polarization curves revealed lower I_{corr} values for 140Cr15Si1MnBTi alloy having a high content of chromium (Cr 13% wt.) compared to 110Cr4Cu7TiVBAI alloy with a low content of chromium (4% by weight) and a high content of copper (7% by weight of Cu).
3. In addition, a small increase in the copper amount in solid solution in the remelted layer can also play a moderate but useful role, forming more corrosion-resistant protective films.

REFERENCES

1. K. Holmberg and A. Erdemir, *Friction*, **5**: 263 (2017).
2. J. Selech, D. Ulbrich, D. Romek, J. Kowalczyk, K. Włodarczyk, and K. Nadolny, *Materials*, **13**, No. 21: 4950 (2020).
3. D. Romek, J. Selech, D. Ulbrich, A. Felusiak, P. Kieruj, E. Janeba-Bartoszewicz, and D. Pieniak, *Tribologia*, **2**: 55 (2020).
4. T. Shihab, P. Prysyazhnyuk, R. Andrusyshyn, L. Lutsak, O. Ivanov, and I. Tsap, *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, **1**, No. 12: 38 (2020).
5. L. Y. Ropyak, T. O. Pryhorovska, and K. H. Levchuk, *Prog. Phys. Met.*, **21**, No. 2: 274 (2020).
6. T. Shihab, P. Prysyazhnyuk, I. Semyanyk, R. Anrusyshyn, O. Ivanov, and L. Troshchuk, *Management Systems in Production Engineering*, **28**, No. 2: 84 (2020).
7. O. Bazaluk, A. Velychkovych, L. Ropyak, M. Pashechko, T. Pryhorovska, and V. Lozynskyi, *Energies*, **14**, No. 14: 4198 (2021).
8. T. A. Shihab, L. S. Shlapak, N. S. Namer, P. M. Prysyazhnyuk, O. O. Ivanov, and M. J. Burda, *J. Physics: Conference Series*, **1741**, No. 1: 012031 (2021).
9. M. Dutkiewicz, T. Dalyak, I. Shatskyi, T. Venhrynyuk, and A. Velychkovych, *Appl. Sci.*, **11**, No. 22: 10676 (2021).
10. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko,

- J. Mater. Eng. and Perform.*, **30**: 1780 (2021).
11. O. V. Maksymiv, V. I. Kyryliv, V. P. Chaikovskiy, B. R. Tsizh, A. M. Kostruba, and V. I. Hurei, *Mater. Sci.*, **56**, No. 4: 523 (2021).
12. M. O. Vasyliiev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and M. V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 545 (2016).
13. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiyev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1499 (2019) (in Ukrainian).
14. M. A. Vasylyev, B. N. Morduk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 3: 381 (2020) (in Ukrainian).
15. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelnyk, and S. Gorovoy, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **233**, No. 1: 012049 (2017).
16. S. Knyazev, R. Rebroya, V. Riumin, V. Nikichanov, and A. Rebroya, *Funct. Mater.*, **28**, No. 1: 76 (2021).
17. Z. A. Duryagina, S. A. Bepalov, A. K. Borysyuk, and V. Ya. Pidkova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 615 (2011).
18. H. Postelnyk, S. Knyazev, A. Meylekhov, V. Stolbovoy, and D. Kovteba, *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, **1**, No. 5: 34 (2017).
19. A. Taran, I. Garkusha, V. Taran, R. Muratov, V. Starikov, A. Baturin, and A. G. Mamalis, *Nanotechnol. Percept.*, **16**, No. 1: 56 (2020).
20. V. I. Kutsevliak, S. L. Starikova, A. V. Taran, I. O. Misiruk, V. V. Starikov, A. A. Baturin, N. V. Konotopska, L. M. Dushyk, and N. V. Cherkova, *PAST, Series: Plasma Physics*, **1**, No. 27: 127 (2021).
21. R. S. Yakym, and D. Y. Petryna, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 5: 731 (2020).
22. M. I. Pashechko and J. Montusiewicz, *Mater. Sci.*, **47**, No. 6: 813 (2012).
23. V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuck, M. M. Student, and B. D. Vasylyv, *Arch. Mater. Sci. Eng.*, **105**, No. 2: 49 (2020).
24. O. Bulbuk, A. Velychkovych, V. Mazurenko, L. Ropyak, and T. Pryhorovska, *Eng. Solid Mechanics*, **7**, No. 3: 193 (2019).
25. A. Velychkovych, L. Ropyak, and O. Dubei, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2021**: 4517657 (2021).
26. L. Y. Ropyak, A. S. Velychkovych, V. S. Vytvytskyi, and M. V. Shovkopliash, *J. Physics: Conference Series*, **1741**, No. 1: 012039 (2021).
27. L. Ya. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskiy, *Funct. Mater.*, **27**, No. 3: 638 (2020).
28. V. S. Antonyuk, *Sverkhtverdye Materialy*, No. 4: 72 (1998).
29. A. V. Buketov, N. A. Dolgov, A. A. Sapronov, and V. D. Nigalatii, *Strength Mater.*, **50**, No. 3: 425 (2018).
30. Z. A. Duryahina, T. M. Kovbasyuk, S. A. Bepalov, and V. Y. Pidkova, *Mater. Sci.*, **52**, No. 1: 50 (2016).
31. O. Y. Popadyuk, O. S. Malyshevska, L. Y. Ropyak, V. S. Vytvytskyi, and M. M. Droniak, *Novosti Khirurgii*, **27**, No. 1: 16 (2019).
32. V. S. Antonyuk, E. B. Soroka, B. A. Lyashenko, and A. V. Rutkovskii, *Strength Mater.*, **39**, No. 1: 99 (2007).
33. S. I. Kryshchtopa, D. Y. Petryna, I. M. Bogatchuk, I. B. Prun'ko, and V. M. Mel'nyk, *Mater. Sci.*, **53**, No. 3: 351 (2017).

34. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**, No. 9–10: 585 (2017).
35. O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, Ie. V. Konoplianchenko, V. I. Melnyk, V. M. Vlasovets, O. A. Sarzhanov, N. V. Tarelnyk, M. O. Mikulina, A. D. Polyvanyi, G. V. Kirik, and A. B. Batalova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1121 (2021).
36. O. P. Gaponova, B. Antoszewski, V. B. Tarelnyk, P. Kurp, O. M. Myslyvchenko, and N. V. Tarelnyk, *Materials*, **4**, No. 21: 6332 (2021).
37. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskyy, *Energies*, **15**, No. 1: 83 (2022).
38. M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, K. R. Zadorozhna, H. H. Veselivs'ka, V. M. Hvozdet's'kyi, and Ya. Ya. Sirak, *Mater. Sci.*, **54**: 535 (2019).
39. É. F. T. Olivio, P. S. Olivio Filho, L. A. de Aguiar, J. R. S. Moreno, and R. S. C. Paredes, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **104**, No. 9: 4559 (2019).
40. B. Güney, Y. Dilay, M. M. Solomon, H. Gerengi, A. Özkan, and M. Yıldız, *Corros. Rev.*, **40**, Iss. 1: 51 (2021).
41. O. V. Sukhova, *PAST*, No. 4: 77 (2020).
42. M. S. Storozhenko, O. P. Umanskyi, G. A. Baglyuk, Yu. I. Evdokimenko, V. P. Brazhevskyy, O. O. Chernyshov, O. A. Bondarenko, I. S. Martsenyuk, V. B. Tarelnyk, O. Ye. Terentiev, and O. V. Melnyk, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **60**: 1 (2021).
43. A. Guzanova, M. Džupon, D. Draganovská, J. Brezinová, J. Viňáš, D. Čmorej, E. Janoško, and P. Maruschak, *Acta Metall. Slovaca*, **26**, No. 2: 37 (2020).
44. S. A. Luzan, A. I. Sidashenko, and A. S. Luzan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 541 (2020).
45. S. A. Luzan, A. I. Sidashenko, and A. S. Luzan, *Weld. Int.*, **33**, No. 7–9: 249 (2019).
46. O. Volkov, S. Knyazev, A. Vasilchenko, and E. Doronin, *Mater. Sci. Forum*, **1038**: 68 (2021).
47. H. Postelnyk, O. Sobol, O. Chocholaty, and S. Knyazev, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, I. Pavlenko, J. Zajac, and D. Peraković) (Springer: 2020), p. 532.
48. I. O. Ryabtsev, A. A. Babinets, I. P. Lentjuhov, I. L. Bohaychuk, and A. V. Yevdokimov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1667 (2021).
49. M. R. Chuchman, I. O. Ryabtsev, H. M. Krutsa, E. F. Perepl'otchykov, A. I. Dyachuk, and R. M. Yurkevych, *Mater. Sci.*, **45**, No. 5: 746 (2009).
50. V. A. Tatarenko, S. M. Bokoch, V. M. Nadutov, T. M. Radchenko, and Y. B. Park, *Defect Diffusion Forum*, **280–281**: 29 (2008).
51. I. M. Melnyk, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 9: 1191 (2010).
52. L. S. Saakiyan, A. P. Efremov, L. Ya. Ropyak, and A. V. Gorbatskii, *Mater. Sci.*, **23**: 267 (1987).
53. L. S. Saakiyan, A. P. Efremov, and L. Ya. Ropyak, *Zashchita Metallov*, **25**, No. 2: 185 (1989).
54. P. Szroeder, I. Y. Sagalianov, T. M. Radchenko, V. A. Tatarenko, Y. I. Pryluts'kyy, and W. Strupiński, *Applied Surface Science*, **442**: 185 (2018).
55. N. A. Dolgov and E. B. Soroka, *Strength Mater.*, **36**, No. 6: 636 (2004).
56. L. Ya. Ropyak, I. P. Shatskyi, and M. V. Makoviichuk, *Metallofiz. Noveishie*

- Tekhnol.*, **41**, No. 5: 647 (2019).
57. I. P. Shatskyi, V. V. Perepichka, and L. Y. Ropyak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 69 (2020).
 58. V. A. Shevchuk, *J. Math. Sci.*, **184**, No. 2: 215 (2012).
 59. R. M. Tatsii, O. Yu. Pazen, and S. Ya. Vovk, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, No. 1: 36 (2020).
 60. R. M. Tatsiy, O. Yu. Pazen, S. Ya. Vovk, and D. V. Kharyshyn, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, No. 1: 60 (2021).
 61. I. P. Shatskii, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **30**, No. 5: 828 (1989).
 62. I. P. Shats'kii, *J. Sov. Math.*, **67**, No. 5: 3355 (1993).
 63. S. Mohammadi, M. Yousefi, and M. Khazaei, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **40**, No. 1–2: 3 (2021).
 64. I. P. Shatskyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *Shell Structures: Theory and Applications* (CRC Press: 2017), p. 165.
 65. I. P. Shats'kyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *J. Math. Sci.*, **238**, No. 2: 165 (2019).
 66. I. P. Shatskyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 484 (2020).
 67. O. B. Melnick, V. K. Soolshenko, and K. H. Levchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 10: 1387 (2020).
 68. K. H. Levchuk, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 1: 1 (2021).
 69. P. Prysyazhnyuk, L. Shlapak, O. Ivanov, S. Korniy, L. Lutsak, M. Burda, I. Hnatenko, and V. Yurkiv, *Eastern-European J. Enterp. Technol.*, **4**, No. 12: 46 (2020).
 70. P. Prysyazhnyuk, R. Bishchak, S. Korniy, M. Panchuk, and V. Kaspruk, *CEUR Workshop Proc.*, **3039**: 300 (2021).
 71. J. Viňáš, J. Brezinová, and M. Greš, *Mater. Sci. Forum*, **862**: 33 (2016).
 72. A. C. Neves, J. R. Sartori Moreno, C. A. Corrêa, and E. F. Trevisani Olívio, *Weld. Int.*, **35**, No. 4–6: 158 (2021).
 73. M. Gucwa, J. Winczek, R. Bęczkowski, and M. Dośpiał, *Arch. Foundry Eng.*, **6**, No. 3: 39 (2016).
 74. B. Trembach, A. Grin, M. Turchanin, N. Makarenko, O. Markov, and I. Trembach, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **114**, No. 3: 1099 (2021).
 75. Y. Cao, J. T. Zhang, F. X. Yin, and X. H. Liu, *Trans. Mater. Heat. Treat.*, **33**, No. 7: 50 (2012).
 76. J. Zhang, J. Liu, H. Liao, M. Zeng, and S. Ma, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, No. 6: 6308 (2019).
 77. A. Rottger, J. Lentz, and W. Theisen, *Mater. Des.*, **88**: 420 (2015).
 78. S. Ma, J. Xing, G. Liu, D. Yi, H. Fu, J. Zhang, and Y. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**, No. 26: 6800 (2010).
 79. E. V. Sukhova, *East Eur. J. Phys.*, No. 2: 115 (2021).
 80. Y. Liu, B. Li, J. Li, L. He, S. Gao, and T.G. Nieh, *Mater. Lett.*, **64**, No. 11: 1299 (2010).
 81. E. Kocaman, B. Kılınç, Ş. Şen, and U. Şen, *J. Alloys Compd.*, **900**: 163478 (2022).
 82. O. V. Sukhova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 3: 355 (2021).
 83. Z. Ling, W. Chen, W. Xu, X. Zhang, T. Lu, and J. Liu, *Materials*, **12**, No. 2: 256 (2019).

84. B. Kılınç, E. Kocaman, Ş. Şen, and U. Şen, *Mater. Charact.*, **179**: 111324 (2021).
85. N. Upadhyay, M. G. Pujar, C. R. Das, C. Mallika, and U. K. Mudali, *Corrosion*, **70**: 781 (2014).
86. D. Itzhak and P. Peled, *Corros. Sci.*, **26**, No. 1: 49 (1986).
87. T. Ujiri, S. Satoh, R. W. Staehle, and W. H. Smyrl, *Corros. Sci.*, **43**, No. 11: 2185 (2001).
88. Z. Ling, W. Chen, X. Yang, B. Li, and T. Lu, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 4: 046557 (2019).
89. C. Zhang, K. Yamanaka, H. Bian, and A. Chiba, *npj Mater. Degrad.*, **3**: 30 (2019).
90. K. Yamanaka, M. Mori, K. Yoshida, Y. Onuki, S. Sato, and A. Chiba, *npj Mater. Degrad.*, **5**, No. 1: 1 (2021).
91. O. V. Sukhova, *Phys. Chem. Solid State*, **22**, No. 1: 110 (2021).
92. Y. Yi, J. Xing, M. Wan, L. Yu, Y. Lu, and Y. Jian, *Mater. Sci. Eng. A*, **708**: 274 (2017).
93. J. W. Yoo, S. H. Lee, C. S. Yoon, and S. J. Kim, *J. Nucl. Mater.*, **352**, No. 1–3: 90 (2006).
94. B. Trembach, A. Grin, N. Makarenko, S. Zharikov, I. Trembach, and O. Markov, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, No. 5: 10520 (2020).
95. P. Henckell, M. Gierth, Y. Ali, J. Reimann, and J. P. Bergmann, *Materials*, **13**, No. 11: 2491 (2020).
96. L. Zhang, G. Okudan, A.-D.-C. Basantes-Defaz, R. M. Gneiting, S. Subramaniam, D. Ozevin, and E. Indacochea, *Materials*, **13**, No. 10: 2307 (2020).
97. B. Trembach, A. Grin, V. Subbotina, V. Vynar, S. Knyazev, V. Zakiev, I. Trembach, and O. Kabatskyi, *Tribology in Industry*, **43**, No. 3: 452 (2021).
98. M. G. Fontana, *Corrosion Engineering* (McGraw-Hill: 1986).
99. D. Féron, *Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater* (CRC Press: 2007), p. 195.
100. R. Singh, *Corrosion Control for Offshore Structures. Cathodic Protection and High-Efficiency Coating* (Gulf Professional Publishing: 2014).
101. B. Lu, J. Luo, and S. Chiovelli, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**: 3029 (2006).
102. V. Chaker, *Corrosion Forms and Control for Infrastructure* (Philadelphia: ASTM: 1992).
103. Y. Huang and J. Zhang, *Materials Corrosion and Protection* (Berlin: De Gruyter: 2018).
104. M. Mobin and H. Shabnam, *J. Minerals Materials Characterization and Eng.*, **9**, No. 12: 1113. (2010).
105. Y. Li, X. D. Xu, Y. H. Hou, C. Zhang, F. L. Wang, K. Omura, Y. Koizumi, and A. Chiba, *Corros. Sci.*, **98**: 119 (2015).
106. B. Yang, C. Shi, J. Teng, X. Gong, X. Ye, Y. Li, Q. Lei, and Y. Nie, *J. Alloys Comp.*, **791**: 215 (2019).

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 29.25.Bx, 61.46.–w, 61.80.Fe, 62.20.–x, 68.37.Hk

Морфологія поверхні та властивості поверхневого шару алюмінійового стопу 6111 після оброблення імпульсним пучком релятивістських електронів

В. В. Брюховецький*, В. Ф. Клепиков*, В. В. Литвиненко*,
Д. Є. Мила**, С. І. Петрушенко**, В. А. Бичко***, Ю. Ф. Лонін****,
А. Г. Пономарьов****

**Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України,
вул. Чернишевського, 28,
61002 Харків, Україна*

***Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4,
61022 Харків, Україна*

****Національний університет «Чернігівська політехніка»,
вул. Шевченка, 95,
14035 Чернігів, Україна*

*****Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України,
вул. Академічна, 1,
61108 Харків, Україна*

Corresponding author: Vasyl Volodymyrovych Bryukhovetsky
E-mail: ntcefo@yahoo.com

**Institute of Electrophysics and Radiation Technologies, N.A.S. of Ukraine,
28 Chernyshevsky Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

***V. N. Karazin Kharkiv National University,
4 Svobody Sqr., UA-61022 Kharkiv, Ukraine*

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

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

Citation: V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. Ye. Myla,
S. I. Petrushenko, V. A. Bychko, Yu. F. Lonin, and A. H. Ponomarev, Surface Mor-
phology and Properties of the Surface Layer of AA6111 Aluminium Alloy Treated by a
Pulsed Beam of Relativistic Electrons, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 515–
530 (2022) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.44.04.0515](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0515).

Досліджено морфологію поверхні та особливості мікроструктури поверхневого шару алюмінійового стопу 6111, опроміненого імпульсним пучком релятивістських електронів. Інтенсивний тепловий нагрів, створюваний пучком електронів, призводить до отоплення поверхневого шару стопу. Внаслідок надшвидкого застигання розтопу утворюється поверхневий шар з модифікованою субмікрокристалічною зеренною мікроструктурою. Вплив імпульсного пучка електронів супроводжується формуванням розвинутого поверхневого рельєфу з мікротріщинами і кратерами. Профіль поверхні має хвилястий тип з напівсферичними виступами. За даними про мікротвердість визначено показники міцності та пластичності модифікованого імпульсним пучком електронів поверхневого шару.

Ключові слова: імпульсний пучок релятивістських електронів, алюмінійовий стоп, мікротріщини, кратери.

The surface morphology and properties of the microstructure of the surface layer of aluminium alloy 6111 irradiated by a pulsed beam of relativistic electrons are studied. Intense thermal heating, which is created by the electron beam, melts the surface layer of the alloy. A surface layer with a modified sub-microcrystalline grain microstructure is formed as a result of the ultra-fast melt solidification. The effect of the pulsed electron beam is accompanied by the formation of a developed surface relief with micro-cracks and craters. The surface profile has a wavelike type with hemispherical protrusions. The strength and plasticity of the surface layer modified by the pulsed electron beam are determined according to the micro-hardness data.

Key words: pulsed beam of relativistic electrons, aluminium alloy, micro-cracks, craters.

(Отримано 25 січня 2022 р.)

1. ВСТУП

Властивості поверхневих прошарків металів і стопів дуже часто відіграють визначальну роль за умови використання їх як конструкційних матеріалів. Оброблення ж поверхні виробів концентрованими потоками енергії дає можливість цілеспрямовано модифікувати її властивості. Серед багатьох метод модифікації поверхні, що включають оптимізацію мікроструктури, значна увага приділяється опроміненню йонними, лазерними та електронними пучками [1]. Однак серед різних технологій поверхневого оброблення останнім часом викликає все більшу зацікавленість імпульсний електронний пучок з високим струмом, який може досягати сотень кА [2–9]. Ця методика має більше переваг перед методикою оброблення лазерними та йонними пучками в аспекті простоти та надійності. Вона також може розглядатись як інструмент диспергування поверхневого шару матеріалу, що дозволить удосконалювати методу електроіскрового легування [10, 11]. Енергоефективність оброблення ім-

пульсним електронним пучком (ІЕП) є набагато вищою, ніж у лазерного пучка. Також в разі опромінення ІЕП відсутня проблема впливу йонних домішок, спричинених опроміненням йонним пучком. Під час опромінення ІЕП висока енергія (10^8 – 10^9 Вт/см²) може виділятися у поверхневому шарі протягом дуже короткого часу (менше десятків мікросекунд), викликаючи швидкий нагрів, нагрівання, навіть випаровування, а потім надшвидке застигання та охолодження. Надзвичайно швидкі термоцикли можуть викликати подрібнення зерна у поверхневому шарі. Крім того, у модифікованому шарі можуть утворюватися різні нерівноважні мікроструктури, такі як дислокації, двійники, вакансії, пересичений твердий розчин тощо. Наслідком таких змін може бути підвищення мікротвердості, корозійної стійкості та зносостійкості поверхні матеріалів, зменшення коефіцієнта тертя, підвищення динамічної міцності виробів. Фактично, різноманітні модифікації мікроструктури та покращені властивості матеріалів, які є недосяжними за звичайних методів термомеханічного оброблення, можуть бути одержані шляхом опромінення ІЕП [2–9].

Слід зазначити, що модифікація поверхні ІЕП супроводжується утворенням топографічного рельєфу на поверхні мішені. Вплив на топографію рельєфу поверхні після оброблення електронним пучком здійснює низка факторів, основними серед яких є інтенсивне випаровування, що створює тиск віддачі пари та горизонтальний потік пари; викид матеріалу мішені та розчинення включень у навколишньому матеріалі розтопу, що створює неоднорідний хемічний склад; температурні градієнти та потік розтопу. Складна взаємодія зазначених процесів відповідає за профіль поверхні, що спостерігається на металевих мішенях після оброблення ІЕП. Тому важливим і актуальним завданням є вивчення морфології поверхні, яка утворюється після дії на матеріал ІЕП. Велике значення також мають знання про вплив параметрів ІЕП на характер топографічного малюнку, який утворюється на поверхнях мішеней після їх оброблення. У цій роботі детально охарактеризовано морфологію поверхні та еволюцію мікроструктури модифікованого шару алюмінійового стопу 6111 після опромінення ІЕП.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Для опромінення виготовляли пластини з розмірами 100×100 мм² з листів алюмінійового стопу 6111, товщиною 1,1 мм. Перед опроміненням поверхневий шар плакіровки пластини був відшліфований, а поверхня пластини була відполірована. Опромінення підготовлених таким чином пластин проводилося ІЕП на прискорювачі ТЕМР-А в ННЦ «ХФТІ» НАН України [2, 3, 9]. Густина потоку енергії на мішені W становила приблизно 10^9 Вт/см² (енергія пучка

$E \sim 0,35$ MeV, струм $I \sim 2000$ А, тривалість імпульсу $\tau_I \sim 5 \cdot 10^{-6}$ с, діаметр пучка $D \sim 3$ см). Опромінення здійснювалося одним імпульсом у вакуумі при $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Дослідження мікроструктури і фрактограми зламів опромінених зразків проведені за допомогою сканувального електронного мікроскопу Tescan VEGA 3 LMN. Енергодисперсійна рентгенівська мікроаналіза локальних мікрооб'ємів опромінених шарів стопу проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа Tescan VEGA 3 LMN з приставкою для рентгенівської енергодисперсійної мікроаналізи системи «Bruker XFlash 5010». Розподіл легуючих елементів на площині шліфа визначали в режимі картування на растровому електронному мікроскопі Tescan VEGA 3 LMN методом енергодисперсійної рентгенівської аналізи.

Мікротвердість вимірювали при кімнатній температурі на повітрі з використанням мікротвердоміра ПМТ-3М за методом Віккерса (HV) при навантаженні 50 г.

3. МАТЕРІЯЛ

Матеріалом, дослідженим у цій роботі, був комерційний алюмінійовий стоп 6111-T4 з хемічним складом, наведеним у табл. 1. Слід зазначити, що окрім основних легуючих елементів (Si і Mg), що забезпечують твердорозчинне і дисперсійне зміцнення, стопи серії 6xxx додатково легують Купрумом (з метою подальшого підвищення механічних властивостей), Хромом (з метою компенсації несприятливого впливу Купруму на корозійні властивості), а також марганцем, який спільно з хромом перешкоджає сегрегації кремнію на межах зерен [12].

Алюмінійовий стоп 6111 був розроблений компанією Alcan в 1983 році [13]. Він застосовується в автомобілебудуванні, оскільки поєднує в собі хорошу здатність до формовки і високий потенціал до зміцнення [13]. Для того, щоб збільшити міцність литих напівфабрикатів алюмінійового стопу 6111 застосовують стандартне термічне оброблення T4 (гартування та природне старіння). Подальше підвищення міцності стопу 6111 досягається за рахунок виділення фази Mg_2Si під час штучного старіння в поєднанні з введенням деякої додаткової густини дислокацій за рахунок незначної

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад (% мас.) алюмінійового стопу 6111.

TABLE 1. Chemical composition (% wt.) of AA6111 aluminium alloy.

Mg	Si	Cu	Mn	Fe	Cr	Al
0,5–0,9	0,7–1,1	0,5–0,7	0,1–0,4	0,1–0,4	0,1	Основа

попередньої деформації [13, 14].

Середній розмір зерна стопу 6111, досліджуваного у цій роботі, було визначено як 40 мкм. Механічні випробування при кімнатній температурі дозволили визначити, що межа міцності стопу складає 340 МПа, а межа плинності — 152 МПа. Максимальне видовження до зруйнування при кімнатних температурах складає 21%. При високих гомологічних температурах, незважаючи на досить крупний розмір зерен, стоп демонструє надпластичну поведінку [15]. При температурі $T = 793 \text{ K}$ і швидкості істинної деформації $\dot{\epsilon} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ видовження зразків цього стопу до зруйнування складає 180%.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вивчення поверхневого рельєфу, що утворюється на мішені після дії на неї ІЕП, має дуже велике значення як з наукової точки зору, оскільки це дає нові знання про низку фізичних процесів, що відбуваються під час дії ІЕП, так і з практичної точки зору для розуміння можливості застосування на практиці такого виду опромінення для оброблення поверхонь деталей і напівфабрикатів. Оскільки ма-

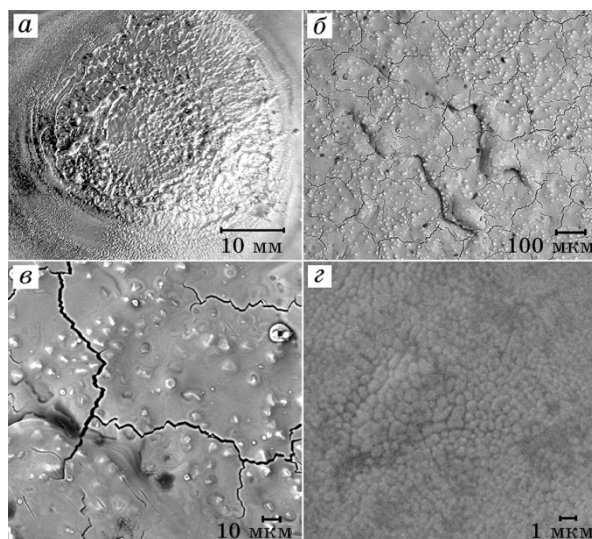


Рис. 1. Загальний вид опроміненої пластини з алюмінійового стопу 6111 (а) та види ділянок опроміненої поверхні стопу 6111 за різної величини збільшення (б, в, г).

Fig. 1. General view of the irradiated plate of aluminium alloy 6111 (a) and types of areas of the irradiated surface of the alloy 6111 at different ranges of magnification (б, в, г).

ксимальне поглинання енергії ІЕП доводиться на підповерхневу область, відбувається мікрОВИбух поверхні, що супроводжується ударно-пластичною хвилею в напрямку мішені та викидом матеріалу в сторону дії пучка [2–9]. Розтоплений шар матеріалу мішені кристалізується внаслідок теплообміну з нерозтопленою частиною мішені. На рисунку 1, *а* показано загальний вигляд поверхні пластини, виготовленої зі стопу 6111, яка була опромінена ІЕП. Дослідний зразок на цьому рисунку є не шліфованими і зберігає звичайний поверхневий рельєф, в якому записана історія кристалізації його розтопленої ІЕП поверхні. Видно, що інтенсивний тепловий нагрів пластини, створюваний пучком електронів, призвів до отоплення її поверхневого шару. Частина продуктів абляції, ежектована у вигляді рідкої фази, сконденсувалася неоднорідним крапельним покривом на поверхні мішені. На рисунках 1, *б–г* наведено збільшений вид ряду фрагментів поверхні пластини стопу 6111 після опромінення ІЕП. Дія ІЕП спричинила формування на мішені розвинутого рельєфу поверхні, де присутні мікротріщини і кратери (рис. 1, *б, в*). За допомогою растрової електронної мікроскопії можна спостерігати чітку рівновісну зеренну структуру з розміром зерен приблизно 0,7 мкм (рис. 1, *г*), яка, очевидно, утворюється внаслідок надшвидкого застигання розтопу зі швидкістю 10^7 – 10^9 К/с. Як видно з цього рисунку, після оброблення ІЕП на поверхні мішені чіткість меж зерен є досить очевидною навіть без щавлення. Тобто після опромінення електронним пучком межі зерен виникали на поверхні без щавлення, про подібне явище повідомлялося раніше в [16]. Появу меж зерен пов'язують з надшвидким нагріванням та охолодженням при опроміненні електронним пучком. Про те, що мікроструктуру оброблених електронним променем зразків можна спостерігати безпосередньо без процесу хемічного щавлення, було вказано ще в [17]. Цей висновок був підтверджений і в цьому дослідженні. Таким чином, встановлено, що безпосередньо в поверхневих прошарках стопу 6111 оброблення ІЕП сприяє диспергуванню зеренної структури, при цьому розмір зерен у порівнянні з вихідним станом зменшується майже на два порядки.

Слід зазначити, що при візуальній аналізі помітне суттєве потемніння поверхні опроміненої пластини (рис. 1, *а*). Це може пояснюватися окисненням поверхні модифікованого ІЕП шару під час взаємодії з залишком атмосферних газів у вакуумній камері. Опромінення здійснюється усередині вакуумної камери прискорювача при тиску $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. За такого тиску процеси окиснення все ще відбуватимуться через наявність Оксигену в залишковому вакуумному середовищі. Результати кількісної енергодисперсійної аналізи ділянки на поверхні отопленого шару (рис. 2, *а*), які приведені в таблиці 2, показують, що, окрім основних легувальних елементів, на поверхні є присутнім Оксиген. На рисунках 2, *б, в* наведено резуль-

тати дослідження розподілу атомів Mg і Al на поверхні тієї ж ділянки перетопленого шару, проведених у режимі картування. Магній на поверхні має острівцевий розподіл, тоді як атоми Алюмінію мають більш однорідний розподіл. Як відомо [18], окиснення Магнію у повітряній атмосфері йде значно енергійніше, ніж окиснення Алюмінію. Оксид Магнію утворюється швидше, ніж Al_2O_3 , через вищу реакційну здатність Магнію, ніж у Алюмінію. За окиснення розтопу алюмінійового стопу, що містить Магній, спочатку утворюється MgO [18, 19]. Під час подальшого окиснення може утворюватися оксид Al_2MgO_4 а вже потім утворюється суцільний тонкий прошарок з Al_2O_3 , який робить неможливим подальше проникнення Оксигену в стоп і окиснення припиняється.

Враховуючи характерне співвідношення масових часток Оксигену і Магнію (табл. 2) можна говорити, що на поверхні перетопленого шару існує неоднорідна острівцева оксидна плівка, що складається з MgO. Дещо вища на модифікованій поверхні у порівнянні з середнім значенням у складі стопу концентрація Магнію (див. табл. 1, 2), ймовірно, обумовлена тим, що у формування енергетичного спектру при проведенні енергодисперсійної мікроаналізи поверхневі оксидні прошарки дають завищений питомий внесок.

На рисунку 3 приведено види поперечного перерізу отопленої поверхні, дивлячись на які можна охарактеризувати неоднорідності поверхневого рельєфу і шерсткість поверхні стопу, модифікованої дією ІЕП. Поверхня має хвилястий тип з локальними виступами, висота яких сягає понад 100 мкм (рис. 3, а). Наявність таких напівсферичних виступів зумовлена розбризуванням розтопу з осередку максимального енерговиділення та надшвидким загартування розтопу після опромінення. Слід зазначити, що локальна шерсткість поверхні не перевищує 1,7 мкм (рис. 3, б).

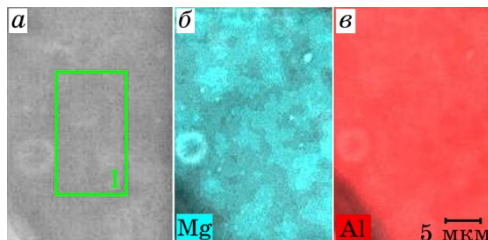


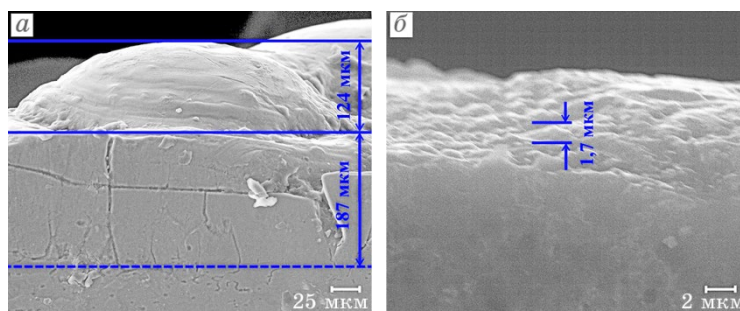
Рис. 2. Мікроструктура поверхні опроміненої пластини стопу 6111: вибрана ділянка для проведення енергодисперсійної аналізи (а), розподіл хімічних елементів в режимі картування (б, в).

Fig. 2. The microstructure of the surface of the irradiated plate of the 6111 alloy: selected area for carrying-out EDS analysis (a), distribution of chemical elements in the mapping mode (b, c).

ТАБЛИЦЯ 2. Результати енергодисперсійної аналізи виділеної ділянки на рис. 2, *a*.**TABLE 2.** EDS analysis results of zone 1 in Fig. 2, *a*.

№ ділянки	Вміст елементів, % мас.						
	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
1	3,41	1,77	94,14	0,35	0,04	0,06	0,22

Як було видно з рисунків 1, *б*, *в* поверхнева структура прошарку, що закристалізувався після опромінення, розсічена тріщинами на конгломерати, середній розмір яких складає близько 200 мкм. Середня відстань між краями тріщин складає приблизно 2 мкм. Наявність таких тріщин є характерною і для інших алюмінієвих стопів, опромінених ІЕП з такими ж параметрами [2, 3, 5, 9]. На рисунку 4 показано збільшений фрагмент такої тріщини. Розтріскування поверхневого шару свідчить про наявність значних внутрішніх напружень, що виникають в отопленому шарі в момент його затвердіння. Як видно з рис. 3, *a*, тріщин мають зигзагоподібні ділянки. Зигзагоподібне поширення тріщин, ймовірно, пов'язане з локальною неоднорідністю характеристик міцності та пластичності перетопленого шару в різних його мікрооб'ємах і, зокрема, з локальною неоднорідністю розподілу легувальних елементів в матеріалі поверхневого шару під час його затвердіння. Очевидно, релаксація внутрішніх напружень, що виникли в результаті впливу опромінення на поверхню пластини зі стопу 6111, була не повною мірою здійснена в ході кристалізації отопленого поверхневого шару, тому внутрішні напруження, що залишилися, стали причиною утворення тріщин. Аналіза виду внутрішньої поверхні тріщин (рис. 4,

**Рис. 3.** Топографія ділянок поверхні стопу 6111, що утворилася під час опромінення ІЕП.**Fig. 3.** Topography of the surface areas of the 6111 alloy that are formed during the pulsed electron beam irradiation.

б) дає підстави говорити про те, що утворення тріщини в поверхневому модифікованому шарі відбувалося по межах зерен.

Вважається, що одним з основних негативних ефектів, викликаних обробленням імпульсним енергетичним пучком, є утворення кратерів на поверхні, яке зазвичай розцінюється як погіршення поверхні [20, 21]. Зазначається, що наслідками утворення кратерів є збільшення шерсткості поверхні та утворення в приповерхневому шарі локальних областей із сильно нерівномірними деформаційно-напруженими станами. Однак за належних умов оброблення утворення кратерів можна використати для видалення домішок у поверхневому шарі за допомогою так званого ефекту «селективного очищення» [22], що може покращити корозійну стійкість. Таким чином, вивчення цього явища є надзвичайно важливим для отримання максимального потенціалу від використання техніки ІЕП. На рисунку 5 приведено вид типового кратеру на опроміненій ІЕП поверхні алюмінійового стопу 6111. Кратер має воронкоподібну кільцеву форму з дном параболическої форми. Діаметр приведенного на рис. 5 кратера приблизно складає величину 60 мкм. Слід зазначити, що діаметри кратерів на модифікованій ІЕП поверхні стопу 6111 є різними, але їх діапазон лежить в інтервалі приблизно від 10 до 100 мкм. Наразі серед дослідників основною гіпотезою утворення кратерів за оброблення ІЕП є неоднорідне локальне топлення в приповерхневих прошарках матеріялу мішені під час опромінення та наступне за ним виверження розтопленого матеріялу через тверду зовнішню поверхню [20]. Є і інші думки відносно механізму утворення кратерів [23]. Для більш глибокого розуміння цього явища потрібні нові більш детальні дослідження.

Хемічний склад є одним з основних показників структури металу після оброблення його поверхні ІЕП. Розподіл хемічних елементів (Al, Si, Mg, Mn) в режимі картування в структурних складових поперечного перерізу опроміненої мішені з стопу 6111 показано на

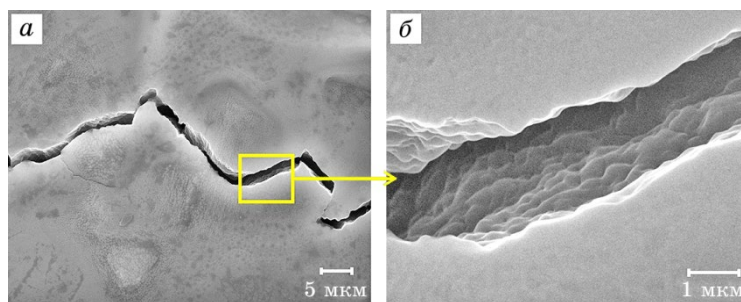


Рис. 4. Тріщина на поверхні перетопленого шару стопу 6111.

Fig. 4. Crack on the surface of the remolten layer of the 6111 alloy.

рис. 6. Для виявлення впливу опромінення ІЕП на концентрацію легуючих елементів у твердому розчині на основі алюмінію стопу 6111 було проведено кількісну енергодисперсійну аналізу вибраних ділянок на поперечному перерізі отопленої зони і для порівняння в зоні, яка не була перетоплена дією ІЕП.

На рисунку 6, а показані ці ділянки. Як для основного металу, так і для перетопленого електронним пучком поверхневого шару, ділянки для проведення енергодисперсійної аналізу вибиралися випадковим чином. Хімічні склади зазначених на рис. 6, а ділянок, наведені в табл. 3. Кожне значення, представлене в табл. 2, є середнім значенням для випадково вибраних ділянок. Аналізуючи і порівнюючи дані з табл. 3, можна зробити ряд висновків про перерозподіл легувальних елементів в твердому розчині на основі алюмінію в результаті дії ІЕП. В першу чергу звертає увагу на себе факт зменшення в опроміненому шарі кількості атомів Mg. Мабуть, це сталося з тієї причини, що поверхня нагрітого в вакуумі розтопу в процесі випаровування збіднюється найбільш летючими компонентами, до яких, в першу чергу, належить Mg. В обраних ділянках обробленого ІЕП шару кількість атомів Si, Cu, Fe і Mn, навпаки, дещо зростає. Це, мабуть, обумовлено частковим або повним розчиненням або отопленням, а потім перемішуванням в розтопі присутніх в початковому стані стопу частинок інтерметалідних фаз. Таким чином, після оброблення ІЕП в перетопленому шарі утворюється новий твердий розчин на основі алюмінію. Звертає на себе увагу факт значного збільшення в новому твердому розчині атомів Si. Однією з причин такого збільшення може бути топлення великих частинок кремнію за оброблення ІЕП. Як видно з рисунку 6, в, для структурного стану стопу 6111 характерним є наявність крупних частинок Si. Діаметр частинок кремнію досягає 30 мкм, а розташу-

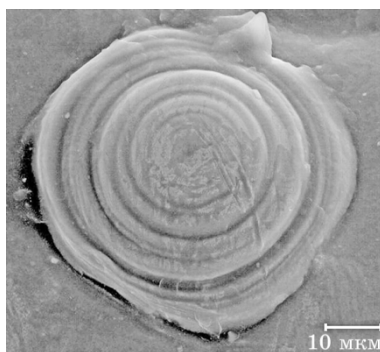


Рис. 5. Кратер на поверхні перетопленого шару стопу 6111.

Fig. 5. SEM image of crater on the surface of the remolten layer of the 6111 alloy.

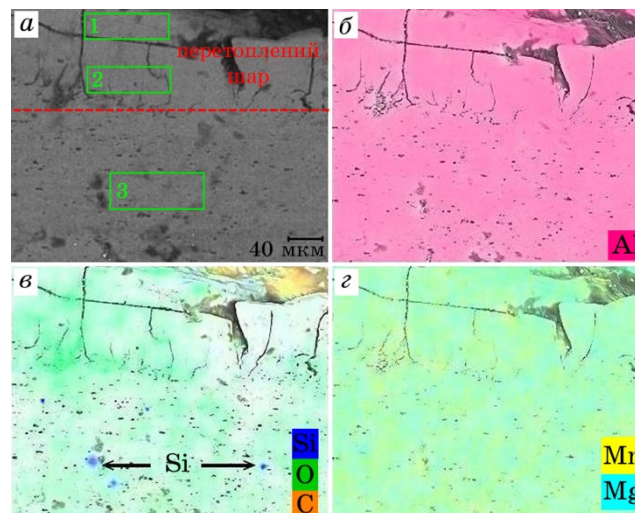


Рис. 6. Мікроструктура поперечного перерізу опроміненої пластини стопу 6111: ділянки для проведення енергодисперсійної аналізи (а), розподіл хемічних елементів в режимі картування (б, в, г).

Fig. 6. Microstructure of the cross section of the irradiated plate of the 6111 alloy: selected area for carrying-out energy-dispersive analysis (a), distribution of chemical elements in the mapping mode (б, в, г).

вання цих частинок на площі шліфа є неоднорідним. В перетопленій зоні такі частинки вже не спостерігаються і Силіцій має вже однорідний розподіл.

Встановлено, що внаслідок впливу ІЕП відбувається зміцнення поверхневого шару алюмінійового стопу 6111, що характеризується збільшенням мікротвердості цього шару більш ніж на 30%. Так мікротвердість пластин стопу 6111 у початковому стані становить величину $70HV_{0,50}$. Мікротвердість перетопленого ІЕП поверхневого шару збільшується і складає величину $101HV_{0,50}$. Знаючи мікротвердість стопу, можна робити висновки і про інші його механічні властивості. Існують способи наближеного визначення межі плинності матеріялу та величини його пластичності за даними про мікротвердість. Поєднання твердості, міцності та пластичності повніше характеризує механічну поведінку матеріялу, ніж тільки твердість. Так стосовно стопів системи Al–Mg–Si, до яких належить і досліджений в роботі стоп 6111, перетворення з межі плинності σ_y (у МПа) до мікротвердості HV (у VPN) може бути здійснено за допомогою формули [24]:

$$HV = 0,33\sigma_y + 16,0. \quad (1)$$

ТАБЛИЦЯ 3. Результати енергодисперсійної аналізи вибраних ділянок (рис. 6, а).**TABLE 3.** EDS analysis results of the zones selected in Fig. 6, a.

№ ділянки	Вміст елементів, % мас.					
	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
1	0,57	98,56	0,40	0,07	0,13	0,31
2	0,61	98,53	0,37	0,07	0,11	0,31
3	0,85	98,71	0,13	0,03	0,07	0,21

Відповідно до (1) мікротвердість модифікованого шару $101HV_{0,50}$ повинна відповідати значенню межі плинності приблизно 257 МПа. Як було вказано вище, межа плинності зразків цього стопу у початковому стані була 152 МПа.

В роботі [24] були розвинені уявлення та методики визначення характеристики пластичності при вимірюванні мікротвердості. Пластичність розглядається як частина пластичної деформації у загальній пружно-пластичній деформації. Вона відповідає фізичному визначенню пластичності як здатності матеріалу до пластичної деформації. Визначити таку характеристика у вигляді безрозмірного параметра δ_H можна шляхом проведення розрахунків за формулою [25]

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2)HV / E, \quad (2)$$

де ν — коефіцієнт Пуассона, E — модуль Юнга.

Величина вказаної характеристика пластичності δ_H змінюється від 0 при суто пружній деформації до 1 для повністю пластичної деформації. Згідно (2) пластичність стопу 6111 у початковому стані складає величину 0,92. Після опромінення ІЕП пластичність поверхневого модифікованого шару змінюється і складає величину 0,89. Тобто пластичність перетопленого ІЕП поверхневого шару зменшується. Згідно [25], необхідною умовою для виявлення пластичності різних матеріалів є значення $\delta_H \approx 0,9$ або більше за цю величину. При менших значеннях δ_H матеріал вже буде крихким. Тобто значення $\delta_H \approx 0,9$ відповідає в'язкокрихкому переходу для більшості матеріалів. Тому, згідно цих результатів, перетоплений ІЕП шар буде вже крихким, на відміну від його стану до опромінення.

На рисунку 7 приведено фрагменти фрактограми зламу опроміненого зразка стопу 6111. Порівнюючи вид фрагментів зламів неопроміненої і опроміненої частини зразка, можна зазначити, що для опроміненого поверхневого шару характер зламу є крихким, а у неопроміненої частини зразку домінують механізмом руйну-

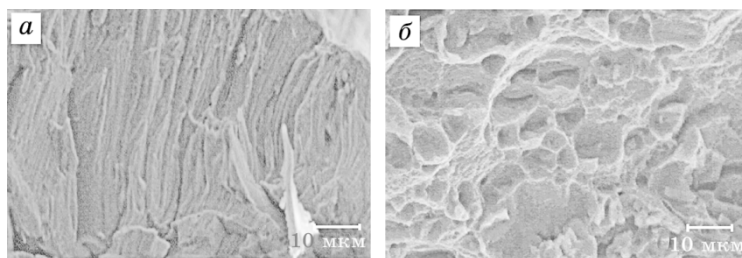


Рис. 7. Фрактограми зламу ступу 6111, модифікованого дією ІЕП: перетоплений прошарок (а), неперетоплена частина опроміненої пластини (б).

Fig. 7. Fracture patterns of cross-sectional view of the 6111 alloy, which was modified under the influence of pulsed electron beam: remelted intercalated layer (a), non-melted part of the irradiated plate (b).

вання є в'язке руйнування. Ці спостереження добре узгоджуються з даними про безрозмірний параметр пластичності δ_H . Таким чином, опромінений поверхневий шар ступу 6111 стає значно міцнішим але пластичність його зменшується.

5. ВИСНОВКИ

В цій роботі були вивчені особливості морфології поверхневого рельєфу алюмінійового ступу 6111 після модифікації його дією імпульсного пучка електронів. Основні висновки можна сформулювати так.

Дія імпульсного пучка електронів на пластину ступу 6111 призводить до отоплення його поверхневого прошарку і зміни топографічного малюнку поверхні. Новоутворена поверхня має хвилястий тип з напівсферичними виступами, висота яких сягає понад 100 мкм. Локальна шерсткість поверхні не перевищує 1,7 мкм. На поверхні перетопленого прошарку формується рельєф із сіткою мікротріщин і кратерами. Тріщини ділять поверхню на конгломерати, середній розмір яких складає близько 200 мкм. Середня відстань між внутрішніми краями тріщин складає приблизно 2 мкм. Кратери мають воронкоподібну кільцеву форму з дном параболическої форми. Діапазон діаметрів кратерів знаходиться в інтервалі від 10 до 100 мкм.

В результаті дії ІЕП в перетопленому прошарку спостерігається зменшення кількості атомів Mg, а кількість атомів Si, Cu, Fe і Mn, навпаки, дещо зростає. Такий перерозподіл легуючих елементів спричинений випаровуванням в вакуумі найбільш летючих компонентів та розчиненням і перемішуванням в розтопі частинок інтерметалідних фаз.

За даними про мікротвердість визначені межа плинності та величина пластичності модифікованого дією ІЕП поверхневого шару стопу 6111. Встановлено, що опромінений шар стає значно міцнішим, але пластичність його зменшується.

Роботу виконано за підтримки держбюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (КПКВК 6541230).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. D. I. Proscurovsky and A. D. Pogrebnjak, *phys. status solidi (a)*, **145**, No. 1: 9 (1994).
2. V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B*, **499**: 25 (2021).
3. V. V. Bryukhovetsky, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. A. Bychko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *Physics and Chemistry of Solid State*, **22**, No. 4: 655 (2021).
4. Y. Hao, B. Gao, G. F. Tu, S. W. Li, C. Dong, and Z. G. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **269**: 1499 (2011); B. Gao, S. Hao, J. Zou, W. Wu, G. Tu, and C. Dong, *Surf. Coatings Technology*, **201**: 6297 (2007).
5. D. E. Myla, V. V. Bryukhovetsky, V. V. Lytvynenko, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. F. Klepikov, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2 (126): 33 (2020).
6. Y. Qin, C. Dong, Z. Song, S. Hao, X. Me, J. Li, X. Wang, J. Zou, and Th. Grosdidier, *J. Vacuum Science and Technology A*, **27**, Iss. 3: 430 (2009).
7. V. V. Bryukhovetsky, A. V. Poyda, V. P. Poyda, and D. E. Milaya, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2 (120): 67 (2019).
8. V. V. Bryukhovetskiy, N. I. Bazaleev, V. F. Klepikov, V. V. Litvinenko, O. E. Bryukhovetskaya, E. M. Prokhorenko, V. T. Uvarov, and A. G. Ponomar'ov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2 (72): 28 (2011).
9. V. V. Bryukhovetsky, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *J. Nano- and Electronic Physics*, **13**, No. 6: 06025 (2021).
10. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chemical and Petroleum Engineering*, **53**, No. 1–2: 114 (2017).
11. V. Tarel'nyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**, No. 1: 012048 (2017).
12. W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge, *Mater. Sci. Eng. A*, **280**: 37 (2000).
13. P. E. Fortin, M. J. Bull, and D. M. Moore, *SAE International Congress Exposition*: 830096 (1983).
14. S. Esmaeili, X. Wang, D. J. Lloyd, and W. J. Poole, *Metall Mater. Trans. A*, **34**: 751 (2003).

15. В. В. Брюховецкий, В. П. Пойда, А. В. Пойда, Д. Р. Аврамец, Р. И. Кузнецова, А. П. Крышталь, А. Л. Самсонник, К. А. Махмуд, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 9: 1289 (2009).
16. D. Zaguliaev, Y. Ivanov, S. Konovalov, V. Shlyarov, D. Yakupov, and A. Leonov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*: **488**: 23 (2021).
17. S. Hao, P. Wu, J. Zou, T. Grosdidier, and C. Dong, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 5349 (2007).
18. L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 3: 1649 (2002).
19. А. В. Пойда, В. В. Брюховецкий, Д. Л. Воронов, Р. И. Кузнецова, В. Ф. Клепиков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 3: 319 (2005).
20. Y. Qin, Ch. Dong, X. Wang, Sh. Hao, A. Wu, J. Zou, and Y. Liu, *J. Vacuum Science Technology A*, **21**: 1934 (2003).
21. K. M. Zhang, J. X. Zou, T. Grosdidier, and C. Dong, *J. Vacuum Science Technology A*, **27**: 1217 (2009).
22. J. X. Zou, T. Grosdidier, K. M. Zhang, and C. Dong, *Acta Mater.*, **54**: 5409 (2006).
23. H. Zhong, J. Zhang, J. Shen, G. Liang, S. Zhang, M. Xu, X. Yu, S. Yan, G. E. Remnev, and X. Le, *Vacuum*, **179**: 109541 (2020).
24. O. R. Myhr, Ø. Grong, and S. J. Andersen, *Acta Mater.*, **49**, No. 1: 65 (2001).
25. Yu. V. Milman, B. A. Galanov, and S. I. Chugunova, *Acta Met. Mater.*, **41**, No. 9: 2523 (1993).

REFERENCES

1. D. I. Proscurovsky and A. D. Pogrebnjak, *phys. status solidi (a)*, **145**, No. 1: 9 (1994).
2. V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B*, **499**: 25 (2021).
3. V. V. Bryukhovetsky, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. A. Bychko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *Physics and Chemistry of Solid State*, **22**, No. 4: 655 (2021).
4. Y. Hao, B. Gao, G. F. Tu, S. W. Li, C. Dong, and Z. G. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **269**: 1499 (2011); B. Gao, S. Hao, J. Zou, W. Wu, G. Tu, and C. Dong, *Surf. Coatings Technology*, **201**: 6297 (2007).
5. D. E. Myla, V. V. Bryukhovetsky, V. V. Lytvynenko, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. F. Klepikov, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2 (126): 33 (2020).
6. Y. Qin, C. Dong, Z. Song, S. Hao, X. Me, J. Li, X. Wang, J. Zou, and Th. Grosdidier, *J. Vacuum Science and Technology A*, **27**, Iss. 3: 430 (2009).
7. V. V. Bryukhovetsky, A. V. Poyda, V. P. Poyda, and D. E. Milaya, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2 (120): 67 (2019).
8. V. V. Bryukhovetskiy, N. I. Bazaleev, V. F. Klepikov, V. V. Litvinenko, O. E. Bryukhovetskaya, E. M. Prokhorenko, V. T. Uvarov, and A. G. Ponomar'ov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2 (72): 28 (2011).

9. V. V. Bryukhovetsky, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *J. Nano- and Electronic Physics*, **13**, No. 6: 06025 (2021).
10. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chemical and Petroleum Engineering*, **53**, No. 1–2: 114 (2017).
11. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**, No. 1: 012048 (2017).
12. W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vieregge, *Mater. Sci. Eng. A*, **280**: 37 (2000).
13. P. E. Fortin, M. J. Bull, and D. M. Moore, *SAE International Congress Exposition*: 830096 (1983).
14. S. Esmaeili, X. Wang, D. J. Lloyd, and W. J. Poole, *Metall Mater. Trans. A*, **34**: 751 (2003).
15. V. V. Bryukhovetskiy, V. P. Poyda, A. V. Poyda, D. R. Avramets, R. I. Kuznetsova, A. P. Kryshchal', A. L. Samsonnik, and K. A. Makhmud, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 9: 1289 (2009) (in Russian).
16. D. Zaguliaev, Y. Ivanov, S. Konovalov, V. Shlyarov, D. Yakupov, and A. Leonov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*: **488**: 23 (2021).
17. S. Hao, P. Wu, J. Zou, T. Grosdidier, and C. Dong, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 5349 (2007).
18. L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 3: 1649 (2002).
19. A. V. Poyda, V. V. Bryukhovetskiy, D. L. Voronov, R. I. Kuznetsova, and V. F. Klepikov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**, No. 3: 319 (2005) (in Russian).
20. Y. Qin, Ch. Dong, X. Wang, Sh. Hao, A. Wu, J. Zou, and Y. Liu, *J. Vacuum Science Technology A*, **21**: 1934 (2003).
21. K. M. Zhang, J. X. Zou, T. Grosdidier, and C. Dong, *J. Vacuum Science Technology A*, **27**: 1217 (2009).
22. J. X. Zou, T. Grosdidier, K. M. Zhang, and C. Dong, *Acta Mater.*, **54**: 5409 (2006).
23. H. Zhong, J. Zhang, J. Shen, G. Liang, S. Zhang, M. Xu, X. Yu, S. Yan, G. E. Remnev, and X. Le, *Vacuum*, **179**: 109541 (2020).
24. O. R. Myhr, Ø. Grong, and S. J. Andersen, *Acta Mater.*, **49**, No. 1: 65 (2001).
25. Yu. V. Milman, B. A. Galanov, and S. I. Chugunova, *Acta Met. Mater.*, **41**, No. 9: 2523 (1993).

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Gy, 68.55.Jk, 81.20.-n, 81.40.Pq, 82.33.Vx

**Трибологічні властивості композиційного покриття
Ni–Cr–B–Si–боровмісні дисперсні фази, одержаного
дуговим натоплюванням, за абразивної дії та тертя ковзання**

С. О. Лузан, В. А. Бантковський*, А. С. Лузан*

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2,
61002 Харків, Україна*

**Харківський національний технічний університет
сільськогосподарства імені Петра Василенка,
вул. Алчевських, 44,
61002 Харків, Україна*

Проведено порівняльну аналізу структурно-фазового стану, мікротвердості, зносостійкості та механізмів зношування при випробуваннях по закріпленому абразиву і нежорстко закріплених абразивних частках, а також в умовах тертя ковзання, нагрітих дуговим способом покриттів композиційним матеріалом (КМ) на основі порошкового матеріалу системи Ni–Cr–B–Si, модифікованого матеріалом, що містить бориди Титану, Хрому, і одержаного з застосуванням процесу самопоширюваного високо-температурного синтезу. Встановлено, що в умовах зношування по закріплених абразивних частках зносостійкість КМ (10% модифікувального композиційного матеріалу (МКМ) + 90% ПГ-10Н-01) в 1,5 рази, а КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) в 1,7 разів перевищує показник в порівнянні із стопом ПГ-10Н-01. Це обумовлено введенням МКМ, який сприяє утворенню нових центрів кристалізації при нагріті нагріті і в результаті

Corresponding author: Serhiy Oleksiyovych Luzan
E-mail: khadi.luzan@gmail.com

*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
2 Kyrpychova Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine
*Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture,
44 Alchevskykh Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

Citation: S. O. Luzan, V. A. Bantkovskiy, and A. S. Luzan, Tribological Properties of Composite Coating Ni–Cr–B–Si–Boron-Containing Dispersed Phases Obtained by Arc Surfacing, at Abrasive Action and Sliding Friction, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 531–546 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0531](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0531)

призводить до подрібнення структури. Пластична матриця на основі Нікелю ПГ-10Н-01 перерозподіляє напруги, забезпечуючи умови, в яких тверді складові займають сприятливе положення. Завдяки цьому усувається локальне підвищення контактного тиску і знижується ймовірність відриву твердих зносостійких частинок. Встановлено, що при терті в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок підвищена зносостійкість (в 1,2 рази при вмісті 10% МКМ та в 1,4 рази при 20% МКМ більше в порівнянні зі стопом ПГ-10Н-01) обумовлена більш високою здатністю КМ чинити опір процесам мікрорізання за рахунок формування структури на основі нікелевої матриці, в якій містяться рівномірно розподілені тверді включення у вигляді дибориду Титану (TiB_2), боридів Нікелю (Ni_3B) і Хрому (CrB), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4). На основі одержаних експериментальних результатів зроблено висновок, що наявність в натопленому покритті дибориду Титану (TiB_2), боридів Хрому (CrB) і Нікелю (Ni_3B), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4) призводить до зниження інтенсивності зношування в різних умовах тертя.

Ключові слова: композиційний матеріал, борид, СВС-процес, натоплювання, зносостійкість.

A comparative analysis of the structural-phase state, microhardness, wear resistance and wear mechanisms is carried out during tests on fixed abrasive and non-rigid fixed abrasive particles, as well as in sliding friction conditions, arc-deposited coatings with a composite material (CM) based on the powder material of the Ni-Cr-B-Si system, modified with a material containing titanium and chromium borides and obtained using the self-propagating high temperature synthesis. It is found that under wear conditions for fixed abrasive particles, the wear resistance of CM (10% modifying composite material (MCM) + 90% ПГ-10Н-01) is 1.5 times higher, and CM (20% microns + 80% ПГ-10Н-01) is 1.7 times higher than that of the ПГ-10Н-01 alloy. This is due to the introduction of MCM, which contributes to the formation of new crystallization centres during surfacing and as a result leads to grinding of the structure. The ПГ-10Н-01 nickel-based plastic matrix redistributes stresses, providing conditions in which solid components occupy a favourable position. This eliminates the local increase in contact pressure and reduces the probability of separation of solid wear-resistant particles. It is found that under friction under the influence of non-rigid abrasive particles, the increased wear resistance (1.2 times at a content of 10% MCM and 1.4 times at 20% MCM more compared to the ПГ-10Н-01 alloy) is due to the higher ability of CM to resist micro-cutting processes due to the formation of a structure based on a nickel matrix, which contains evenly distributed solid inclusions in the form of titanium diboride (TiB_2), nickel borides (Ni_3B) and chromium (CrB), titanium (TiO) and iron (Fe_3O_4) oxides. Based on the obtained experimental results, it is concluded that the presence of titanium diboride (TiB_2), chromium borides (CrB) and nickel (Ni_3B), titanium oxides (TiO) and iron (Fe_3O_4) in the deposited coating leads to a decrease in the intensity of wear under various friction conditions.

Key words: composite material, boride, SHS-process, overlaying welding, wear resistance.

(Отримано 10 серпня 2021 р.; остаточн. варіант — 19 грудня 2021 р.)

1. ВСТУП

Підвищення конструкційної міцності, надійності та довговічності деталей механізмів і машин, продовження ресурсу експлуатації, а також її реновація шляхом застосування сучасних матеріалів і технологій для відновлення працездатності вузлів до рівня нових виробів — пріоритетні напрями розвитку техніки. Причина низького ресурсу деталей машин пов'язана переважно зі зносом і корозійним пошкодженням їх поверхневих шарів. Абразивний знос превалює над усіма іншими: близько 40% деталей засобів транспорту і сільськогосподарських машин мають чисто абразивний знос і більш 50% — абразивний знос в комбінації з іншими видами зносу і руйнувань поверхневого шару. Застосування відомих конструкційних матеріалів вже не забезпечує необхідний ресурс при підвищенні інтенсифікації експлуатації. Відомі традиційні методи зміцнення: термічна, хеміко-термічна, поверхнева пластична деформація також не завжди, як свідчить досвід експлуатації деталей, забезпечують вимоги, що пред'являються до них, і, крім того, відсутня можливість їх ремонту цими ж методами.

Серед метод натоплення зносостійкого шару найбільше застосування одержали ручне дугове зварювання (ММАВ) і дугове зварювання самозахисним порошковим дротом (FCAW-S) [1]. При цьому відомо, що в натопленому металі способами ММАВ і FCAW-S існує проблема нерівномірного розподілу мікротвердості по товщині натопленого металу. Одною з метод підвищення однорідності натопленого металу є введення екзотермічної добавки [1, 2]. Проте необхідність введення відносно великої кількості екзотермічної суміші (до 40%) зменшує міру легування натопленого металу, і робить малопридатним для одержання композиційних стопів з високим вмістом твердих включень.

Однією з ефективних метод рішення цієї проблеми є натоплювання зносостійких композиційних покриттів. Для одержання композиційних матеріалів в даний час досить активно використовується метода одержання порошкових матеріалів шляхом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) з попередньою механоактивувальним обробленням складових компонентів. Така механічна активація порошкових реагуювальних сумішей є ефективним способом управління реакцією твердофазного горіння для синтезу неорганічних матеріалів. Ця технологія одержала розвиток в передових зарубіжних країнах: США, Японії, Китаї, Польщі, Росії, Білорусі та ін. [3].

2. АНАЛІЗА ПУБЛІКАЦІЙ

В даний час одержав розвиток новий напрям — застосування для відновлення деталей нагрітих покриттів, модифікованих композиційними матеріалами, з метою підвищення їх зносостійкості. Проте, поряд з широкими дослідженнями процесів тертя і зношування матеріалів з гомогенною і мікрогетерогенною структурою [3, 4], зношування композиційних матеріалів (КМ), що містять карбід Титану та інші зносостійкі матеріали досліджені недостатньо.

Результати значної кількості експериментальних робіт свідчать про перспективність синтезу зміцнюючої фази безпосередньо в присутності металу [5]. При проведенні реакції в металевій матриці вдається отримати дрібнодисперсні частинки продукту і забезпечити їх рівномірний розподіл в матриці.

Розроблено багатокарбідні СВС-механокомпозити, що представляють собою нові композиційні матеріали зі структурою типу «зміцнююча фаза-матриця». Застосування складів «TiC + (Ni-Cr)», «TiC + SiC + (Ni-Cr)», «TiC + WC + (Ni-Cr)», «TiC + SiC + WC + (Ni-Cr)» дозволяє за допомогою порошкового електроду сформувати зносостійке покриття на деталях машин [6].

Відомо, що сполуки металів з Бором (бориди) мають високу твердість з пластичними властивостями і високу хемічну інертність, вони є одним з найбільш ефективних і економічних мікролегувальних елементів сталі. У більшості випадків мінімальна концентрація Бору в металі для одержання позитивного результату становить близько однієї тисячної масової частки відсотка. Унікальність Бору полягає в тому, що при такому малому вмісті в сталі, він здатний надавати на її властивості вплив, еквівалентний дії значно більшої кількості таких легувальних елементів, як Cr, Mo, Ni та ін. [7].

В роботі [8] одержували боровмісні композиційні покриття на легованій вуглецевій сталі 65Г, яка застосовується для виготовлення ґрунтообробних органів машин. Як боровальні компоненти застосовували технічний карбід Бору B_4C і реактивний аморфний бор. Боровальну суміш у вигляді паст наносили на зразки, які в індукторі нагрівались струмами високої частоти до температури 1570–1620 К протягом 1–2 хв. Необхідність застосування для нагріву індукторів обмежує номенклатуру зміцнювальних деталей.

Основною ідеєю пропонованого підходу є збільшення зносостійкості нагрітих покриттів на основі стопу системи Ni-Cr-B-Si шляхом введення в шихту дибориду Титану і бориду Хрому, синтезованих із застосуванням СВС-процесу. Як матеріал матриці пропонується використовувати порошок на ніклевій основі, що промислово випускається в Україні, марки ПГ-10Н-01 ТУУ 322-19-004-96, покриття з якого після нагрівання мають високу міцність і твердість, однак їх зносостійкість в умовах сухого тертя недостат-

ньо висока і тому потрібні модифікування нагрітого матеріалу. Введення до складу стопу системи Ni–Cr–B–Si значної кількості боридів може привести до окрихчування покриття при значних контактних навантаженнях, зокрема при сухому терті ковзання. При абразивному впливі в залежності від співвідношення твердості боридних включень і абразивних частинок можна припустити, що буде одержаний різний результат з точки зору ефективності застосування дибориду Титану і бориду Хрому для підвищення зносостійкості покриття на основі стопу Ni–Cr–B–Si, одержаного дуговим нагріванням. Тому необхідно для запропонованих складів композиційних матеріалів провести дослідження структури і зносостійкості нагрітих покриттів в різних умовах зношування.

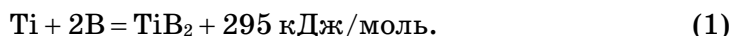
3. МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Мета роботи полягає в проведенні порівняльної аналізи структурно-фазового стану, мікротвердості, трибологічних властивостей і механізмів зношування при випробуваннях в умовах тертя ковзання, впливу закріплених і нежорстко закріплених абразивних частинок нагрітих дуговим способом покриттів композиційним матеріалом (КМ) на основі порошкового матеріалу системи Ni–Cr–B–Si, модифікованого матеріалом, що містить бориди Титану, Хрому і одержаного з застосуванням СВС-процесу.

4. МАТЕРІАЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Традиційним матеріалом, використовуваним для борного легування сталі, є феробор. Багаторічна практика застосування феробору показала, що здійснити мікролегування сталі Бором з його допомогою досить складно. Пов'язано це, в першу чергу, з високою реакційною здатністю Бору в сталевому розтопі і його високою хемічною спорідненістю по відношенню до Оксигену і Нітрогену. Крім того, в більшості випадків потрібно забезпечити в металі вкрай малу концентрацію розчиненого Бору.

Тому при отриманні композиційного матеріалу синтезуватимемо диборид Титану із застосуванням СВС-процесу (1) [9]:



В результаті тепла, що виділяється, температура твердих і розтоплених продуктів реакції досягає 2500–3500 К, тому реакція не залежить від зовнішніх джерел нагріву і може поширюватися як хвиля горіння, що сама виробляє енергію для свого поширення.

У рамках досліджень, що проводяться, відпрацьовувалися скла-

ди початкових порошкових сумішей і режими їх механоактивації для отримання композиційних матеріалів для натоплювання.

В якості початкових матеріалів для одержання модифікувального композиційного матеріалу (МКМ) використали порошки Титану марки ВТ1-0, Бору В і Карбону марки ПМ-15. Крім того, для збільшення теплового ефекту СВС-процесу в механічну суміш вводили термореагуювальний порошок алюмініду Ніклю ПТ-НА-01, алюмінієву пудру (порошок) ПАП-1 ГОСТ 5494-95 і оксид Феруму Fe_2O_3 . Фракційний склад усіх початкових порошкових компонентів знаходився в межах (63–100) мкм. Співвідношення компонентів в суміші було еквімолярним, щоб в результаті подальшої СВС-реакції відбувався синтез бориду стехіометричного складу.

Обрані компоненти змішувалися і одержана порошкова суміш піддавалась механічній активації, яка здійснювалася в планетарних кульових млинах АГО-2. У проведених експериментах об'єм барабанів — 160 см^3 , діаметр куль — 4–5 мм, маса куль — 200 г. Час процесу механоактивації варіювався в діапазоні від 2 до 6 хв.

Одержання КМ здійснювалося в два етапи: 1) змішування порошків Ti , B , C , Fe_2O_3 , Al , ПТ-НА-01 і їх спільна механоактивація, додавання зв'язувального — клей марки «Метилан», формування циліндра і сушка, ініціація СВС-процесу, в ході якого синтезуються частки бориду Титану, Хрому та ін., 2) дроблення, одержаного при спіканні матеріалу, і змішування одержаного порошку з промисловим порошком марки ПГ-10Н-01 ТУУ 322-19-004-96, механоактивація одержаної порошкової суміші; додавання в механоактивовану порошкову суміш рідкого скла ГОСТ 13078-81 до одержання нею пастоподібного стану.

Приготовану пасту наносили на підготовлену для натоплювання поверхню сталевієї пластини (сталь 20), і після просушування здійснювали натоплювання графітовим електродом діаметром 10 мм, струм натоплювання 80-120 А, полярність — пряма. Дугове натоплювання виконували з використанням інверторного джерела живлення Патон ВДІ-200Р DC TIG.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура натоплених покриттів порошком ПГ-10Н-01 має дендритний характер (рис. 1, а), композиційним матеріалом є матричний матеріал із самофлюсівного стопу ПГ-10Н-01, в якому рівномірно розподілені тверді включення, причому зі збільшенням змісту МКМ їх кількість збільшується (рис. 1, б і 1, в).

Як показали результати рентгенофазової аналізи цими частками є диборид Титану (TiB_2), борид Ніклю (Ni_3B), оксиди Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4) для КМ, що містить 10% МКМ (рис. 2, б), і дибориду Титану (TiB_2), бориду Хрому (CrB), бориду Ніклю (Ni_3B) і оксиду

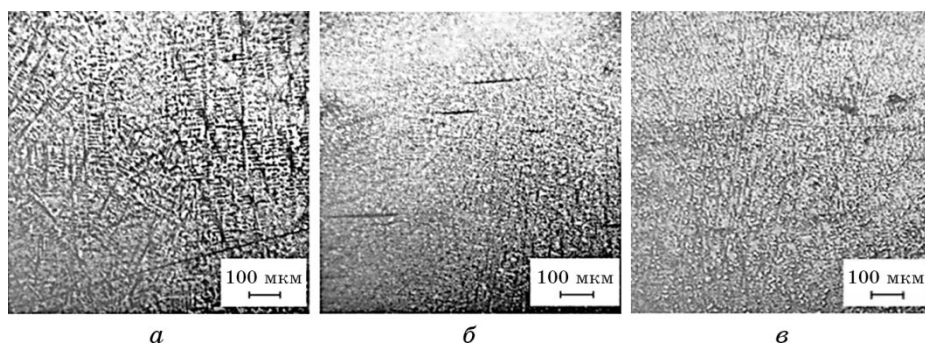


Рис. 1. Мікроструктура наотплених покриттів: ПГ-10Н-01 (а), КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) (б), КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) (в).

Fig. 1. Microstructure of deposited coatings: ПГ-10Н-01 (а), СМ (10% МСМ + 90% ПГ-10Н-01) (б), СМ (20% МСМ + 80% ПГ-10Н-01) (в).

Титану (TiO) для КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) (рис. 2, в) [3, 4].

У виконаних раніше роботах [5, 6], показано, що основною структурною складовою ніклевих самофлюсівних стопів є γ -твердий розчин на основі Нікелю (γ -Ni), який має ГЦК-ґратницю, і евтектика, що складається з γ -Ni і фази бориду Ni_3B , що відповідає отриманим результатам рентгенофазової аналізи (рис. 2, а).

При додаванні 10, 20% мас. МКМ до складу порошку ПГ-10Н-01 при наотплюванні формується композиційне покриття. На рентгівських дифрактограмах цих покриттів видно додаткові піки (див. рис. 2, б і в), що свідчать про формування нових фаз в порівнянні з фазовим складом Ni-Cr-B-Si покриття (див. рис. 2, а). Особливо слід виділити диборид Титану TiB_2 , який має високу твердість (34 ГПа) і високі абразивні властивості [7]. Високий рівень його

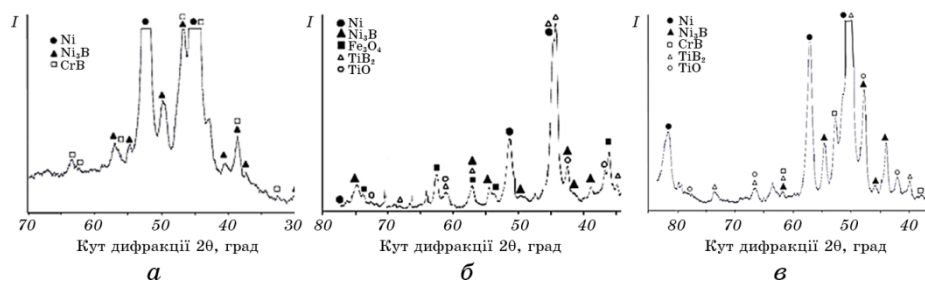


Рис. 2. Рентгівська дифрактограма наотплених шарів: ПГ-10Н-01 (а), КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) (б), КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) (в).

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of deposited layers: ПГ-10Н-01 (а), СМ (10% МСМ + 90% ПГ-10Н-01) (б), СМ (20% МСМ + 80% ПГ-10Н-01) (в).

твердості пояснюється особливостями будови, щільністю упаковки і жорсткістю кристалічної ґратниці (гексагональна сингонія, структурний тип $P6/mmm$) [8].

Мікротвердість нагрітих покриттів, заміряна у напрямку від поверхні основи до поверхні шару, змінювалась нерівномірно (рис. 3). Середня мікротвердість покриття КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) становить 740 HV, покриття КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) — 978 HV, що перевищує середню мікротвердість покриття ПГ-10Н-01, яка дорівнює 520 HV. З розподілу мікротвердості КМ видно, що існує тенденція до її підвищення в напрямку до поверхні нагрітого шару (рис. 3, лінії 2, 3), що пояснюється підвищенням концентрації твердих включень в матричному матеріалі ПГ-10Н-01.

Розподіл мікротвердості КМ, що містить 20% МКМ, більш стабільний в порівнянні з покриттям, яке містить 10% МКМ. Це можна пояснити більш рівномірним розподілом в матричному матеріалі ПГ-10Н-01 твердих частинок зі збільшенням їх концентрації. Мікротвердість нагрітого шару ПГ-10Н-01 стабілізується в напрямку від основи до його поверхні, що пояснюється ефектом самофлюсування стопу в процесі нагрівання і більш рівномірному розподілі в ніклевій матриці твердих включень Ni_3B [9].

Таким чином результати дослідження мікротвердості покриттів

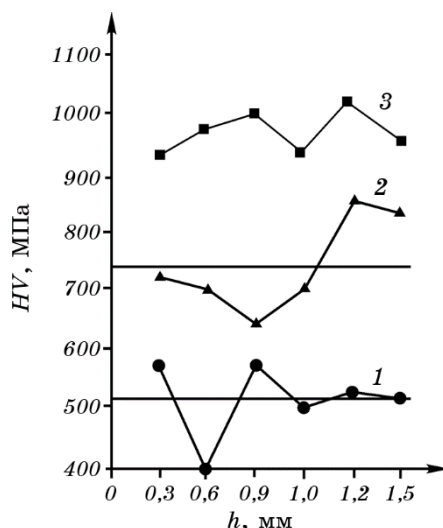


Рис. 3. Зміна мікротвердості HV нагрітого металу в напрямку від поверхні основи до поверхні шару: 1 — ПГ-10Н-01, 2 — КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01), 3 — КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01).

Fig. 3. Change in the microhardness HV of the deposited metal in the direction from the base surface to the layer surface: 1—ПГ-10Н-01, 2—СМ (10% МСМ + 90% ПГ-10Н-01), 3—СМ (20% МСМ + 80% ПГ-10Н-01).

підтверджують висновки про те, що в дендритній структурі немодифікованого натопленого шару значення мікротвердості нестабільні і абсолютні показники знаходяться в межах 396–578 МПа, що представлено на рис. 3 (лінія 1). При натоплюванні КМ забезпечується формування боронасиченої структури, що має приблизно в 1,4 для КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) і в 1,9 разів для КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) більш високі показники середньої мікротвердості, рис. 3 (лінії 2, 3). Також важливо відзначити, що показники мікротвердості в модифікованих покриттях з вмістом 20% МКМ, мають менший розкид значень по всій товщині натопленого шару, що є критерієм стабільності показників високої абразивної зносостійкості.

Дослідження мікроструктури натоплених шарів на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390LV показали, що вона має типову морфологію, яка формується на поверхні металу в процесі кристалізації з спрямованим відведенням тепла (рис. 4, а, б) [4].

Хемічний склад 1–3 свідчить про присутність в покритті елементів В, О, Тi, Cr, Ni (рис. 4, в). Це підтверджує результати рентгенофазової аналізи, яким було встановлено наявність фаз, TiB_2 , CrB, Ni_3B , TiO (рис. 2, в).

Фотографії натопленого покриття, зняті в рентгенівському характеристичному випромінненні Ti, Cr, Ni, C, B, O, Si, Fe, свідчать про

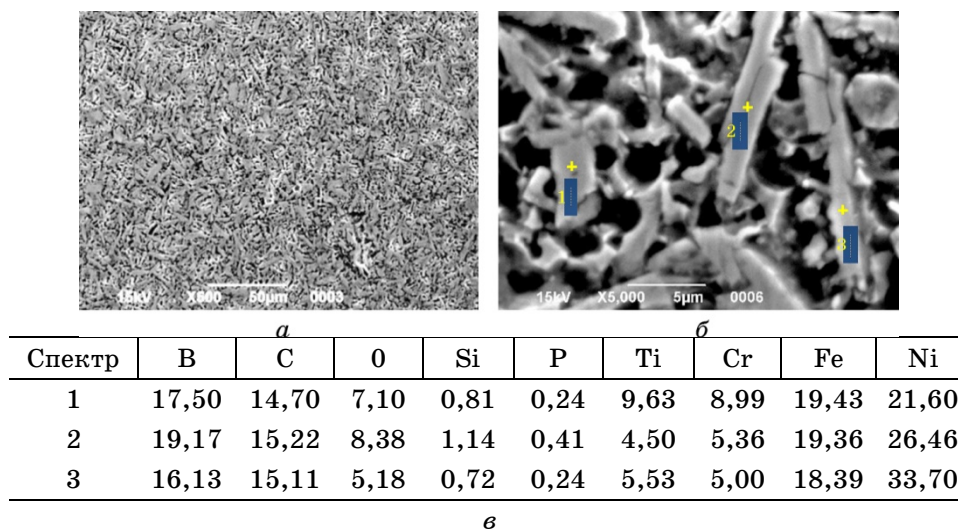


Рис. 4. Мікроструктура (а, б) і хемічний склад (% мас.) (в) натопленого покриття КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01).

Fig. 4. Microstructure (а, б) and chemical composition (% wt.) (в) deposited coating CM (20% MCM + 80% ПГ-10Н-01).

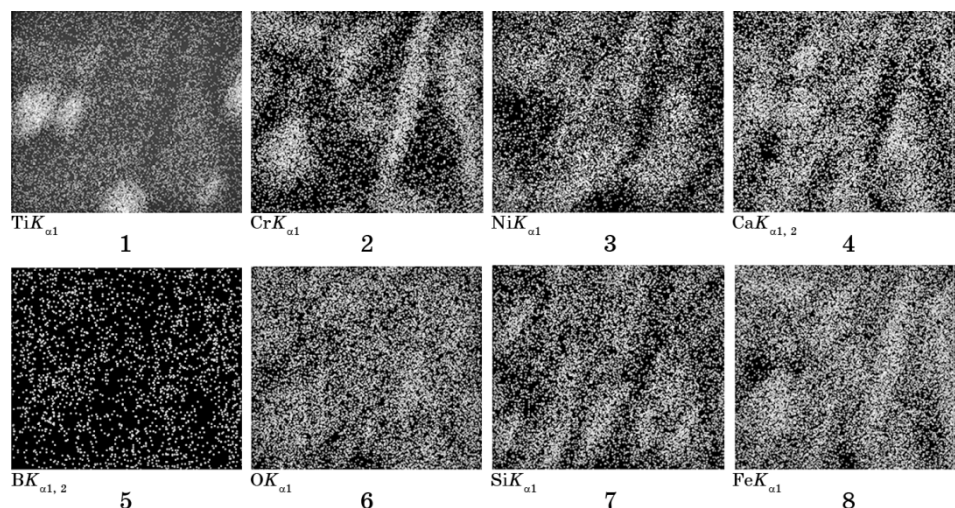


Рис. 5. Розподіл елементів в покритті: 1 — Ti, 2 — Cr, 3 — Ni, 4 — C, 5 — B, 6 — O, 7 — Si, 8 — Fe.

Fig. 5. Distribution of elements in coverage: 1—Ti, 2—Cr, 3—Ni, 4—C, 5—B, 6—O, 7—Si, 8—Fe.

досить рівномірний розподіл цих елементів (рис. 5).

Трибологічні властивості композиційних покриттів, одержаних дуговим нагріванням, досліджувалися в умовах абразивного зношування і тертя ковзання.

На рисунку 6, а представлені результати випробувань нагрітих покриттів на зносостійкість за допомогою машини тертя МІ за схемою диск-колодка при питомому навантаженні 8 МПа та швидкості ковзання 0,7 м/с в середовищі індустріальної олії.

Тривалість випробувань $200 \cdot 10^3$ циклів або 16,6 годин, перед початком випробувань здійснювалась їхня приробка в кількості $N = 30 \cdot 10^3$ циклів для забезпечення контакту по всій поверхні тертя. Виміри зносу шляхом зважування здійснювалися через кожні $20 \cdot 10^3$ циклів. Як показали результати випробувань, у порівнянні зі самофлюсованим стопом марки ПГ-10Н-01 зносостійкість КМ складу (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) збільшилась в 2,1 рази ($0,0038 \cdot 10^{-3}$ і $0,008 \cdot 10^{-3}$ мм³/(см²·с) відповідно), а зносостійкість КМ складу (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) в 2,35 рази ($0,0034 \cdot 10^{-3}$ і $0,008 \cdot 10^{-3}$ мм³/(см²·с) відповідно) відповідно (рис. 6).

Випробування на абразивне зношування досліджуваних матеріалів в умовах при терті о закріплені абразивні частинки оцінювали відповідно до ГОСТ 17367. Результати випробувань на терті о закріплені частки представлені на рис. 6, б. В якості контрольного матеріалу використовувався стоп ПГ-10Н-01, його зносостійкість

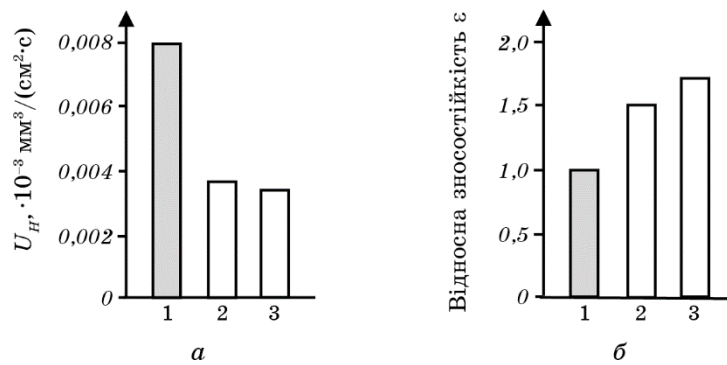


Рис. 6. Зносостійкість натоплених дуговим методом матеріалів в процесі нормального тертя (а) і умовах впливу закріплених частинок абразиву (б): 1 — стоп ПГ-10Н-01, 2 — КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01), 3 — КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01).

Fig. 6. Wear resistance of materials deposited by the arc method in the process of normal friction (a) and under the influence of fixed abrasive particles (б): 1—ПГ-10Н-01, 2—КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01), 3—КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01).

була прийнята за одиницю.

Як свідчать результати випробувань на зносостійкість натоплених дуговою методою матеріалів (рис. 6, б), абразивна зносостійкість КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) в 1,5 разів, а КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) в 1,7 разів перевищує показник для самофлюсівного стопу ПГ-10Н-01.

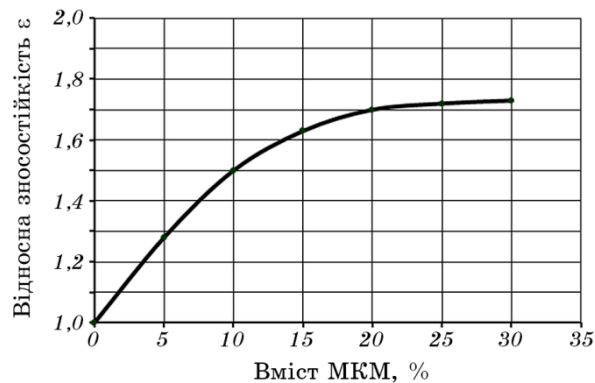


Рис. 7. Відносна зносостійкість покриттів КМ в залежності від вмісту МКМ.

Fig. 7. Relative wear resistance of coatings CM depending on the content of MKM.

Отже, наявність в натопленому покритті дибориду Титану (TiB_2), боридів Хрому (CrB) і Ніклю (Ni_3B), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4) призводить до зниження інтенсивності зношування.

На підставі експериментальних даних була побудована залежність відносної зносостійкості при терті о закріплені частки від кількісного вмісту МКМ в КМ (рис. 7).

Згідно з результатами випробувань, наведеними на графіку, зносостійкість натопленого покриття підвищується зі збільшенням вмісту МКМ в КМ. Необхідно відзначити, що в інтервалі вмісту МКМ від 0 до 15% зносостійкість зростає більш інтенсивно, ніж в подальшому інтервалі від 15 до 30%. У той же час слід зазначити, що перевищення вмісту в КМ синтезованого МКМ більше 20% погіршує його наплавочно-технологічні властивості.

Морфологія поверхонь тертя також добре узгоджується з результатами випробувань на тертя о закріплені частки натоплених покриттів ПГ-10Н-01 і КМ (рис. 8). При зношуванні в умовах впливу закріплених частинок абразиву виявлені досить глибокі паралельні канавки на покритті зі стопу ПГ-10Н-01 (рис. 8, *а*).

Також зустрічаються і більш глибокі борозенки від твердих частинок боридів, що відкололися від ніклевої матриці. Рельєф поверхні зношування має нерівномірний характер. На поверхнях натоплених покриттів з КМ спостерігаються неглибокі, дрібні і рівномірно розташовані подряпини від тертя (рис. 8, *б* і *в*), причому зі збільшенням вмісту МКМ подряпини стають більш дрібними. Це пояснюється введенням МКМ, який сприяє утворенню нових центрів кристалізації при натоплюванні і в результаті призводить до подрібнення структури. Пластична матриця на основі Ніклю ПГ-10Н-01

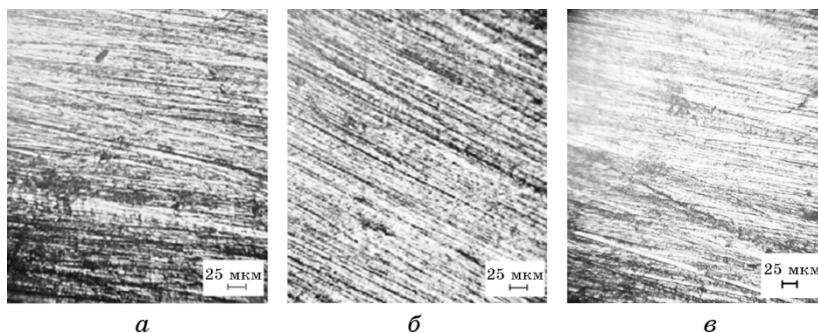


Рис. 8. Морфологія поверхонь тертя при зношуванні о закріплені частинки абразиву натоплених матеріалів: ПГ-10Н-01 (*а*), КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) (*б*), КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) (*в*).

Fig. 8. Morphology of friction surfaces during wear on fixed abrasive particles of deposited materials: ПГ-10Н-01 (*a*), CM (10% MCM + 90% ПГ-10Н-01) (*б*), CM (20% MCM + 80% ПГ-10Н-01) (*в*).

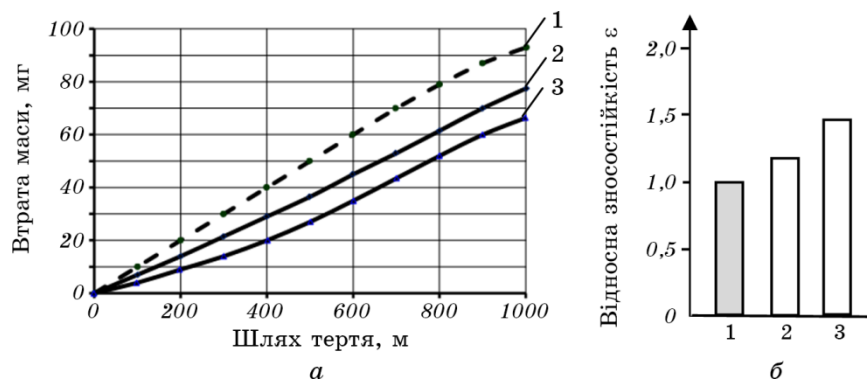


Рис. 9. Втрати маси нагнаних покриттів (а) та їх відносна зносостійкість (б) при терті в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок: 1 — ПГ-10Н-01, 2 — КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01), 3 — КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01).

Fig. 9. Mass loss of deposited coatings (a) and their relative wear resistance (б) under friction conditions under the influence of non-rigid abrasive particles: 1—ПГ-10Н-01, 2—СМ (10% МСМ + 90% ПГ-10Н-01), 3—СМ (20% МСМ + 80% ПГ-10Н-01).

перерозподіляє напруги, забезпечуючи умови, в яких тверді складові займають сприятливе положення. Завдяки цьому усувається локальне підвищення контактного тиску і знижується ймовірність відриву твердих зносостійких частинок при введенні модифікувального матеріалу в кількості до 20% [10, 11].

Для дослідження зносостійкості поверхневих шарів при терті в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок використовували річковий пісок з розміром частинок ~ 200 мкм. На рисунку 9, а представлені залежності втрати маси досліджуваних нагнаних покриттів від шляху тертя. З аналізу одержаних залежностей можна зробити висновок, що характер зношування матричного ПГ-10Н-01 і КМ (2, 3) однаковий. Абразивна стійкість у КМ вища, ніж у самофлюсівного стопу ПГ-10Н-01, причому зі збільшенням вмісту в КМ МКМ його зносостійкість збільшується.

На рисунку 9, б представлені результати дослідження відносної зносостійкості нагнаних шарів в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок за методикою відповідно до ГОСТ 23.208 за формулою:

$$K_3 = \frac{\bar{g}_e \rho_d N_d}{\bar{g}_d \rho_e N_e}, \quad (2)$$

де $\bar{g}_e$, $\bar{g}_d$ — значення втрат маси при випробуваннях еталонних зразків і зразків досліджуваного матеріалу, ρ_e , ρ_d — густини еталон-

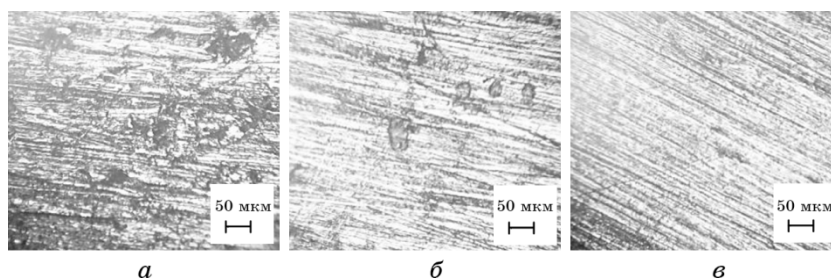


Рис. 10. Поверхні зношування матеріалів після випробувань в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок: ПГ-10Н-01 (а), КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) (б), КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) (в).

Fig. 10. Wear surfaces of materials after testing under the influence of non-rigid abrasive particles: ПГ-10Н-01 (a), СМ (10% МСМ + 90% ПГ-10Н-01) (б), СМ (20% МСМ + 80% ПГ-10Н-01) (в).

ного та досліджуваного матеріалів, г/см^3 , N_e , N_d — кількість обертів ролика при випробуваннях еталонного та досліджуваного матеріалів. З аналізу рисунку 9, б видно, що відносна зносостійкість нагрітого композиційного матеріалу, що містить 10% МКМ в 1,2 рази, а 20% МКМ в 1,4 рази більше в порівнянні зі стопом ПГ-10Н-01.

Такі результати обумовлені більш високою здатністю КМ чинити опір процесам мікрорізання за рахунок формування структури на основі нікелевої матриці, в якій містяться рівномірно розподілені тверді включення у вигляді дибориду Титану (TiB_2), боридів Нікелю (Ni_3B) і Хрому (CrB), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4).

Поверхня тертя в лунці зносу нагрітих зразків стопом ПГ-10Н-01 характеризується наявністю глибоких подряпин (рис. 10, а), що свідчать про розвиток процесу інтенсивного зношування. Покриттю, отриманому при нагріванні стопу ПГ-10Н-01, відповідає високий рівень шорсткості матеріалу, який складає $R_a = 1,32$ мкм. Поверхні тертя в лунках зносу нагрітих зразків КМ характеризуються також наявністю подряпин, але менших за розміром. Так шорсткість КМ складу (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) і складу (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) складає $R_a = 0,82$ та $0,38$ мкм відповідно (рис. 10, б і в). Викришування твердих частинок (боридів, оксидів) не встановлено.

Порівняльна аналіза свідчить про те, що в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок нагріті шари КМ характеризуються більш високою стійкістю.

6. ВИСНОВКИ

Нагріті дуговим способом покриття композиційними матеріа-

лами складів 10–20% МКМ + 90–80% ПГ-10Н-01, містять в структурі тверді включення у вигляді дибориду Титану (TiB_2), боридів Ніклю (Ni_3B) і Хрому (CrB), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4), що забезпечує середню мікротвердість покриття 740–978 НВ і підвищену зносостійкість в умовах абразивного середовища в порівнянні з характеристиками базового покриття ПГ-10Н-01 з основною зміцнюючою фазою Ni_3B , що має середню мікротвердість 520 НВ. Для одержання МКМ із застосуванням СВС-процесу використали порошки Титану марки ВТ1-0, Бору В і Карбону марки ПМ-15, порошок алюмініду Ніклю ПТ-НА-01, алюмінієву пудру (порошок) ПАП-1 і оксид Феруму Fe_2O_3 .

В умовах зношування по закріплених абразивних частках зносостійкість КМ (10% МКМ + 90% ПГ-10Н-01) в 1,5 разів, а КМ (20% МКМ + 80% ПГ-10Н-01) в 1,7 разів перевищує показник в порівнянні із стопом ПГ-10Н-01.

Це обумовлено введенням МКМ, який сприяє утворенню нових центрів кристалізації при нагріванні і в результаті призводить до подрібнення структури. Пластична матриця на основі Ніклю ПГ-10Н-01 перерозподіляє напруги, забезпечуючи умови, в яких тверді складові займають сприятливе положення. Завдяки цьому усувається локальне підвищення контактного тиску і знижується ймовірність відриву твердих зносостійких частинок при введенні модифікувального матеріалу в кількості до 20%.

Підвищена зносостійкість (в 1,2 рази при вмісті 10% МКМ і в 1,4 рази при 20% МКМ більше в порівнянні зі стопом ПГ-10Н-01) нагрітого композиційного матеріалу при терті в умовах впливу нежорстко закріплених абразивних частинок обумовлена більш високою здатністю КМ чинити опір процесам мікрорізання за рахунок формування структури на основі ніклевої матриці, в якій містяться рівномірно розподілені тверді включення у вигляді дибориду Титану (TiB_2), боридів Ніклю (Ni_3B) і Хрому (CrB), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4).

Зносостійкість нагрітих дуговим методом КМ, що містять 10 і 20% МКМ, в процесі нормального тертя в 2,1 і 2,35 рази перевищує зносостійкість самофлюсівного стопу марки ПГ-10Н-01.

Таким чином, наявність в нагрітому покритті дибориду Титану (TiB_2), боридів Хрому (CrB) і Ніклю (Ni_3B), оксидів Титану (TiO) та Феруму (Fe_3O_4) призводить до зниження інтенсивності зношування в різних умовах тертя.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. B. Trembach, A. Grin, M. Turchanin, N. Makarenko, O. Markov, and I. Trembach, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **114**, No. 3: 1099 (2021).
2. B. Trembach, A. Grin, N. Makarenko, S. Zharikov, I. Trembach, and O. Mar-

- kov. *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, No. 5: 10520 (2020).
3. S. A. Luzan, A. I. Sidashenko, and A. S. Luzan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 541 (2020).
4. S. O. Luzan and A. S. Luzan, *Materials Science*, **56**, No. 3: 381 (2020).
5. A. V. Makarov, N. N. Soboleva, I. Yu. Malygina, and A. L. Osintseva, *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, Iss. 3: 83 (2015).
6. F. Otsubo, H. Era, and K. Kishitake, *J. Thermal Spray Technology*, **9**, Iss. 1: 107 (2000).
7. Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, Г. Д. Пешева, *Высокотемпературные бориды* (Москва: Металлургия: 1991).
8. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды* (Москва: Атомиздат: 1975).
9. W. Żyrawski and S. Skrzypek, *J. Surface and Coatings Technology*, **220**: 282 (2013).
10. В. Е. Семененко, Н. Н. Пилипенко, *Вопросы атомной науки и техники*, № 6: 140 (2004).
11. Г. Н. Лукина, М. В. Большаков, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, № 5: 63 (1999).

REFERENCES

1. B. Trembach, A. Grin, M. Turchanin, N. Makarenko, O. Markov, and I. Trembach, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **114**, No. 3: 1099 (2021).
2. B. Trembach, A. Grin, N. Makarenko, S. Zharikov, I. Trembach, and O. Markov, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, No. 5: 10520 (2020).
3. S. A. Luzan, A. I. Sidashenko, and A. S. Luzan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 541 (2020).
4. S. O. Luzan and A. S. Luzan, *Materials Science*, **56**, No. 3: 381 (2020).
5. A. V. Makarov, N. N. Soboleva, I. Yu. Malygina, and A. L. Osintseva, *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, Iss. 3: 83 (2015).
6. F. Otsubo, H. Era, and K. Kishitake, *J. Thermal Spray Technology*, **9**, Iss. 1: 107 (2000).
7. Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, и Г. Д. Пешева, *Vysokotemperaturnye Boridy* [High Temperature Borides] (Moscow: Metallurgiya: 1991) (in Russian).
8. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, и В. А. Неронов, *Boridy* [Borides] (Moscow: Atomizdat: 1975) (in Russian).
9. W. Żyrawski and S. Skrzypek, *J. Surface and Coatings Technology*, **220**: 282 (2013).
10. В. Е. Семененко и Н. Н. Пилипенко, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 6: 140 (2004) (in Russian).
11. Г. Н. Лукина и М. В. Бол'шаков, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 5: 63 (1999) (in Russian).

PHYSICAL AND TECHNICAL BASIS OF EXPERIMENT AND DIAGNOSTICS

PACS numbers: 07.07.Tw, 68.60.-p, 81.07.-b, 81.15.-Aa, 81.15.-z, 89.20.Bb

Модернізація технології вакуумно-дугового нанесення багатошарових наноструктурних покриттів

I. В. Сердюк, В. О. Столбовий, А. В. Доломанов, В. М. Домнич

*Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України,
вул. Академічна, 1,
61108 Харків, Україна*

Проведена модернізація технології вакуумно-дугового нанесення багатошарових покриттів. Розроблено дослідний зразок пристрою, призначеного для управління роботою вакуумно-дугових випарників (плазмових джерел) та напускачів для напуску газів у вакуумну камеру в процесі нанесення простих і складних комплексних багатошарових наноструктурних вакуумно-дугових покриттів. Цей пристрій являє собою 2-х каналний програмований цифровий пристрій, один з каналів якого керує роботою вакуумно-дугових випарників, а інший канал — роботою напускачів. Таким чином, є можливість одночасної роботи двох вакуумно-дугових випарників і двох напускачів газів. Товщину шарів вакуумно-дугового покриття, а також порядок їх нанесення можна регулювати режимами і тривалістю роботи каналів пристрою управління. Застосування даного пристрою дозволило одержати багатошарові вакуумно-дугові WNbN/WNbC покриття з мікротвердістю 27–31 ГПа.

Ключові слова: вакуумно-дугове нанесення, багатошарові покриття, вакуумно-дуговий випарник, напускач газу, програмований цифровий пристрій, наноструктурні покриття.

Corresponding author: Vyacheslav Oleksandrivich Stolbovyi
E-mail: stolbovoy@kipt.kharkov.ua

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

Citation: I. V. Serdiuk, V. O. Stolbovyi, A. V. Dolomanov, and V. M. Domnich, Modernization of Vacuum-Arc Deposition Technology of Multilayer Nanostructured Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 547–563 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0547](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0547)

The modernization of the vacuum-arc deposition technology of multilayer coatings is carried out. A prototype of a device designed to control the operation of cathodes and gas inlets in the process of applying simple and complex multilayer nanostructured vacuum-arc coatings is developed. This device is a 2-channel programmable digital device, one of the channels of which controls the operation of the cathodes, and the other channel controls the operation of the gas inlets. Thus, there is a possibility of simultaneous operation of two cathodes and two gas inlets. The thickness of the layers of the vacuum-arc coating, as well as the order of their application, can be regulated by the modes and duration of the operation of the control device channels. The use of this device makes it possible to obtain multilayer vacuum-arc WNbN/WNbC coatings with a microhardness of 27–31 GPa.

Key words: vacuum-arc deposition, multilayer coatings, cathode, gas inlet, programmable digital device, nanostructured coatings.

(Отримано 17 травня 2021 р.; остаточн. варіант — 11 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Серед різних метод одержання покриттів на основі хемічних сполук металів з неметалами особливий інтерес представляє конденсація потоків плазми, що генерується вакуумно-дуговим розрядом в присутності хемічно активних газів. Вивчення закономірностей формування нанокристалічних покриттів, одержуваних методом вакуумно-дугового осадження, представляє великий науковий і практичний інтерес у зв'язку з високим рівнем йонізації компонентів осаджених потоків [1].

При осадженні покриттів вакуумно-дуговою методом фазовий склад, структурний стан, а, отже, і властивості покриттів змінюються в широких межах в залежності від тиску активного газу і енергії йонів потоку плазми. Метастабільність властивостей вакуумно-дугових покриттів визначається нерівноважними умовами процесу формування їх структури (високі ступені переохолодження при конденсації, радіаційний вплив високоенергетичних часток конденсованого потоку плазми, складні багатокомпонентні види міжатомних зв'язків в синтезованих сполуках, вплив домішок і т.п.) [2–5].

В даний час відома велика різноманітність багат шарових вакуумно-дугових покриттів, вивченню яких присвячено багато наукових робіт [6–10]. Тенденція до ускладнення складу одержуваних покриттів проглядається протягом останнього десятиліття. Додавання нових металевих і газових компонентів в вакуумно-дугове покриття, а також введення в покриття додаткових шарів з унікальними фізико-механічними характеристиками приводить до необхідності модернізації існуючого обладнання, створення нових

програмованих пристроїв, що забезпечують розширення номенклатури одержуваних покриттів.

Метою цієї роботи є розробка пристрою управління, що дозволяє розширити можливості отримання простих і складних багат шарових вакуумно-дугових покриттів за один технологічний цикл (процес) осадження.

2. МЕТОДОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ БАГАТОШАРОВИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ

Багат шарові наноструктурні вакуумно-дугові покриття мають ряд переваг перед одно шаровими покриттями, зокрема, мають підвищену тріщиностійкість, нанорозмірність, поліпшену стійкість до окислення та ін.

Міжзеренні та міжфазні границі кристалічної структури багат шарового покриття є трьохвимірними дефектами цієї структури. Саме висока щільність границь перетворює мікрокристалічну структуру в наноструктуру. Наноструктурні покриття можуть бути визначені як покриття, що мають більш високу щільність границь зерен або міжфазних меж, при цьому розмірність структурних елементів (середній розмір зерен хоча б в одному напрямку, товщина шарів і т.п.) повинна знаходитись в наномасштабному діапазоні (менше 100 нм) [11].

Багат шарові наноструктурні покриття складаються з декількох сотень шарів, що чергуються (товщиною до 100 нм) із з'єднань металів з газами, що мають різні фізико-механічні, електричні, хімічні та інші властивості. Загальна товщина повторюваних двох і більше шарів, що відрізняються за складом, називається пакетом шарів, тобто бішаром для двох шарів або періодом для декількох шарів відповідно. Для досягнення високої твердості такого покриття потрібні оптимальні співвідношення товщини окремих шарів, що складають загальну товщину пакета, чітка межа між при-

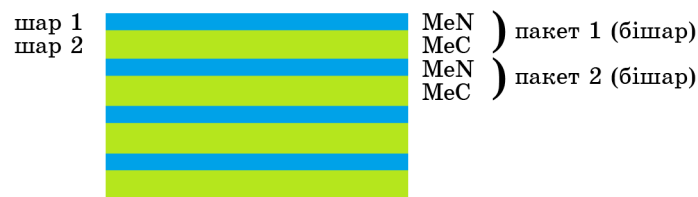


Рис. 1. Схематичне зображення простого багат шарового вакуумно-дугового покриття, що складається з пакетів (бішарів) (MeN/MeC).

Fig. 1. Schematic representation of a simple multilayer vacuum-arc coating that consists of groups (bilayers) (MeN/MeC).

леглими нанощарами, а також високі значення твердості окремих складових покриття шарів. Дифузія між прилеглими нанощарами має дуже великий вплив на властивості багатошарового покриття.

Умовно багатошарові вакуумно-дугові покриття можна розділити на прості і складні комплексні покриття. На рисунку 1 представлено схематичне зображення простого багатошарового покриття, що складається з k -ої кількості пакетів (бішарів) $(\text{MeN}/\text{MeC})_k$ ($k = 1, m$) з двох різних шарів (MeN і MeC) в пакеті. А на рисунку 2 — схематичне зображення складного комплексного багатошарового покриття, що містить k -ту кількість пакетів (періодів) $(\text{Me1N}/\text{Me1C}/\text{Me2N}/\text{Me2C})_k$ ($k = 1, m$) з чотирьох різних шарів (Me1N, Me1C, Me2N та Me2C).

Нанесення багатошарових вакуумно-дугових покриттів зазвичай здійснюється в середовищі одного або декількох реакційних газів при обертанні підкладки зі зразками, розташованої між декількома вакуумно-дуговими випарниками різних металів [12–13]. Розроблена нами раніше система управління нанесенням надтвердих нанощарових вакуумно-дугових покриттів [14] використовувалася для отримання простих багатошарових покриттів [15–17], таких як, TiN/ZrN , MoN/CrN , ZrN/MoN , $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$, $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{WN}$, $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{MoN}$ та інші.

Дослідження одержаних багатошарових покриттів показали, що такі покриття мають значно більш високі фізико-механічні характеристики, термостабільність, мікротвердість та інші властивості, якщо вони одержані у вигляді багатошарової структури, при цьому шари обов'язково повинні мати товщину менше 100 нм і відрізнятися між собою хімічним складом, мікротвердістю, структурою, параметром кристалічної ґратниці, розміром зерна і т.п.

Такі покриття мають дрібнозернисту структуру по товщині, а також границі між нанощарами, які заважають руху дислокацій та зменшують внутрішні мікронапруги в покриттях при збільшенні



Рис. 2. Схематичне зображення складного комплексного багатошарового вакуумно-дугового покриття, що складається з пакетів (періодів) $(\text{Me1N}/\text{Me1C}/\text{Me2N}/\text{Me2C})$.

Fig. 2. Schematic representation of a complex multilayer vacuum-arc coating that consists of groups (periods) $(\text{Me1N}/\text{Me1C}/\text{Me2N}/\text{Me2C})$.

мікротвердості та зносостійкості. Зменшення товщини шарів від 100 нм до 20 нм призводить до збільшення мікротвердості, поліпшенню адгезійних властивостей і зносостійкості при різних температурах. Максимальне значення мікротвердості багат шарових композицій спостерігається при товщині шарів близько 20 нм.

3. РОЗРОБКА ДВОКАНАЛЬНОГО ПРИСТРОЮ УПРАВЛІННЯ «ВИПАРНИК–НАПУСКАЧ»

Різноманіття розроблених та використовуваних в промисловості вакуумно-дугових покриттів призвело до необхідності створення пристрою, який не тільки дозволив би розширити номенклатуру таких покриттів, але й істотно знизити часові та енергетичні витрати на їх одержання. Це питання в даний час має незаперечну актуальність та практичне значення. Для удосконалення існуючого обладнання, а також підвищення його конкурентоспроможності в порівнянні з зарубіжними аналогами було розроблено пристрій, призначений для управління роботою вакуумно-дугових випарників та

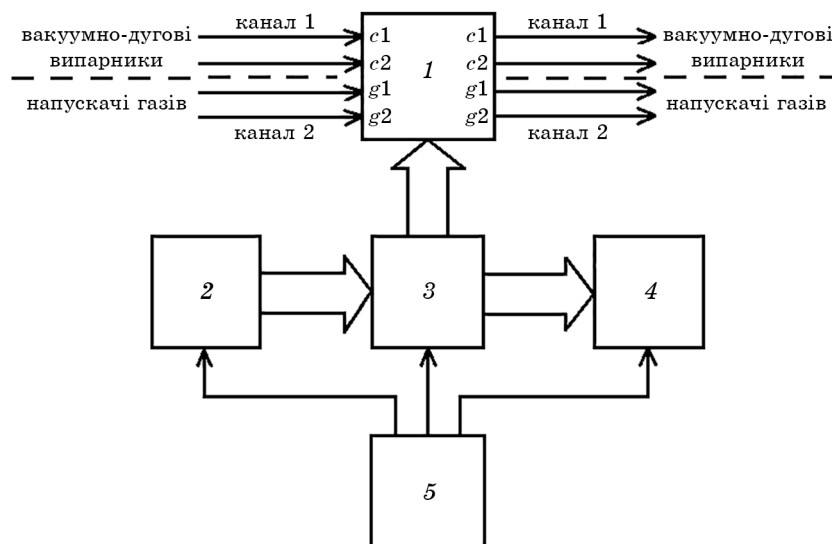


Рис. 3. Структурна схема двоканального пристрою управління: 1 — схема релейних перемикачів, 2 — панель введення вхідних параметрів роботи пристрою, 3 — блок керування на базі Atmega8A, 4 — панель індикації роботи пристрою, 5 — блок живлення.

Fig. 3. Block scheme of a two-channel control device: 1—relay switch circuit, 2—panel for entering the input parameters of the device, 3—control block (Atmega8A), 4—device operation indication panel, 5—power supply.

напускачів для напуску газів у вакуумну камеру установки в процесі нанесення простих та складних комплексних багат шарових наноструктурних вакуумно-дугових покриттів.

3.1. Функціональна будова пристрою

Прилад являє собою двоканальний програмований цифровий пристрій, структурна схема якого представлена на рис. 3. Канал 1 керує роботою вакуумно-дугових випарників, а канал 2 — роботою напускачів газів. Таким чином, є можливість одночасної роботи двох випарників та двох напускачів газів.

Пристрій складається з п'яти блоків, розташованих на окремих платах: блок керування роботою пристрою, схема релейних перемикачів, панель введення даних, панель індикації та блок живлення. Головною частиною приладу є блок управління, побудований на малопотужному 8-бітному мікроконтролері Atmel з 8 Кбайтами внутрісистемної програмованої флеш-пам'яті (Atmega8A), в якому програмно закладені алгоритми роботи пристрою. Для написання програми прошивки використовувалася мова програмування C++. Вибір мікропроцесора Atmega8A обумовлений його широкими технічними можливостями, а також відносно невисокою вартістю, що, в свою чергу, дає можливість його швидкої заміни при написанні нової прошивки з розширенням можливостей роботи пристрою управління.

Схема релейних перемикачів призначена для включення або відключення кожного каналу в заданий проміжок часу. Встановлення часових параметрів роботи каналів пристрою, вибір режиму та циклу роботи пристрою управління здійснюється вручну за допомогою елементів управління, розташованих на передній панелі пристрою. Панель індикації роботи пристрою являє собою блок цифрового відображення BCB1602-10-LY-SPTWU. Передача даних на рідкокристалічний індикатор здійснюється по чотирьохбітного каналу передачі даних.

Технічні характеристики пристрою: напруга живлення — 220 В, точність внутрішньої секунди — ± 1 с, дискретний крок встановлення часових параметрів — 1 с, тривалість відпрацювання перемикача — від 1 до 20 мс, тривалість роботи кожного з каналів пристрою — від 1 до 99 с, максимальний обсяг лічильника шарів — 999.

Таким чином, товщину шарів вакуумно-дугового покриття, а також порядок їх нанесення можна регулювати режимами та тривалістю роботи каналів пристрою управління «випарник-напускач».

Блок-схема включення пристрою в вакуумно-дугову установку «Булат-6» представлена на рис. 4.

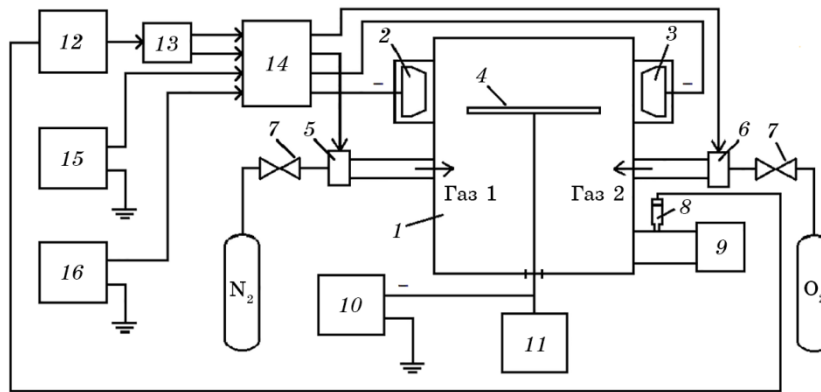


Рис. 4. Блок-схема включення пристрою в вакуумно-дугову установку «Буллат-6»: 1 — вакуумна камера, 2 — вакуумно-дуговий випарник металу (Me2), 3 — вакуумно-дуговий випарник металу (Me1), 4 — підкладничко-тримач зі зразками, 5 — напускач газу (газ 2), 6 — напускач газу (газ 1), 7 — вентилі, 8 — перетворювач манометричний іонізаційний ПМІ-10-2, 9 — система вакуумної відкачки, 10 — джерело високої негативної напруги $U_{\text{пн}}$, 11 — механізм обертання, 12 — вакуумметр ВІТ-3, 13 — зовнішній блок управління напускачами газів, 14 — двоканальний пристрій управління «випарник-напускач», 15 — джерело живлення вакуумно-дугового випарника 2, 16 — джерело живлення вакуумно-дугового випарника 3.

Fig. 4. A block-scheme of the device is switched to the vacuum-arc installation 'Bulat-6': 1—vacuum chamber, 2—vacuum-arc metal cathode (Me1), 3—vacuum-arc metal cathode (Me2), 4—substrate holder with samples, 5—gas inlet (gas 2), 6—gas inlet (gas 1), 7—faucets, 8—gauge transducer PMI-10-2, 9—vacuum pumping system, 10—high negative voltage source $U_{\text{пн}}$, 11—rotation mechanism, 12—vacuum gauge VIT-3, 13—external gas inlet control unit, 14—two-channel control device 'cathode-gas inlet', 15—power supply of cathode 2, 16—power supply of cathode 3.

На рисунку 5 представлено фотографію дослідного зразка пристрою. Робота пристрою забезпечується наступними елементами керування, розташованими на передній панелі пристрою:

- тумблер ввімкнення/вимкнення пристрою,
- кнопки «←» (вліво) та «→» (вправо), призначені для переміщення курсору на табло пристрою,
- кнопки «+» (збільшення) та «-» (зменшення), призначені для зміни числового значення часового параметра, що задається, а також для вибору одного з режимів роботи та циклу роботи,
- кнопка «старт/стоп», призначена для запуску роботи пристрою або тимчасової зупинки в режимі «пауза» з можливістю продовження подальшої роботи без скидання заданих параметрів,
- кнопка «екран/перезагрузка», яка призначена для очищення екрана від реліктів (знаків),

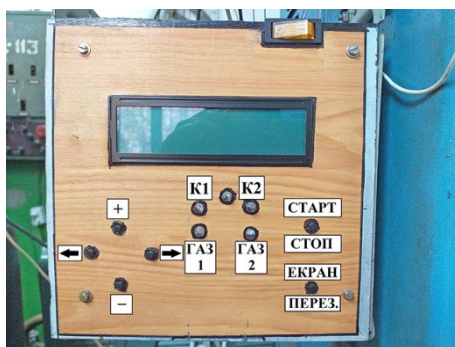


Рис. 5. Фотографія дослідного зразка пристрою.

Fig. 5. Photo of a prototype device.

– світлодіоди K1 та K2, що відображають роботу вакуумно-дугових випарників K1 (катод 1) і K2 (катод 2),

– світлодіоди ГАЗ1 та ГАЗ2, що відображають роботу напускачів газів ГАЗ1 (газ 1) і ГАЗ2 (газ 2).

На рисунку 6 представлені фотографія передньої панелі пристрою у робочому стані та схематичне зображення табло пристрою.

На табло пристрою (рисунк 6, б) відображаються шість параметрів роботи пристрою, що задаються (верхній ряд), та кількість отриманих шарів (пакетів шарів) покриття, записане в лічильнику (нижній ряд).

3.2. Режими роботи пристрою та варіанти одержуваних вакуумно-дугових багат шарових покриттів

Пристрій управління («випарник–напускач») має 10 режимів роботи (режими 0–9), які відображаються першою цифрою на табло пристрою, і 3 цикли роботи (S, R, P), які вказуються останньою буквою на табло. Часові інтервали роботи вакуумно-дугових випарників і напускачів газів задаються параметрами t_1 – t_4 .

Пристрій може працювати з використанням наступних режимів роботи.

1) Режим 0 — режим «світлофор». По черзі вмикаються два вакуумно-дугових випарника (катод 1 — метал Me1, катод 2 — метал Me2), газ (Г) у вакуумну камеру подається безперервно по одному з напускачів газів. Управління одним із напускачів газу здійснюється від зовнішнього блоку управління напускачами газів, який має три режими роботи: 1 — працює перший напускач, 2 — працює другий напускач, 3 — одночасно працюють обидва напускача газів.

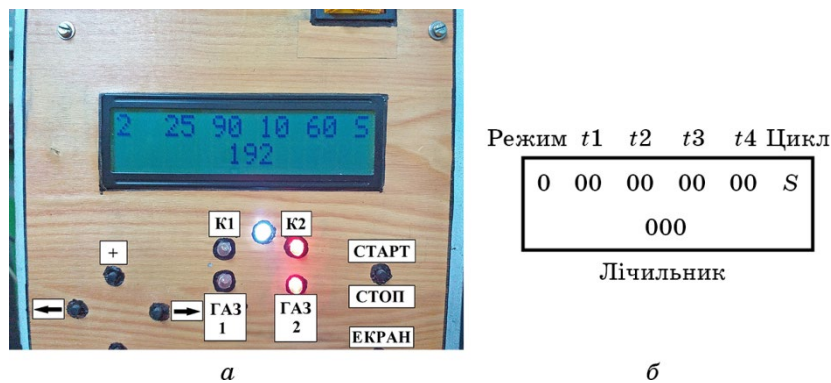


Рис. 6. Фотографія передньої панелі пристрою у робочому стані (а) та схематичне зображення табло пристрою (б).

Fig. 6. Photo of the front device panel in the switched on state (a) and a schematic representation of the device display (б).

Час роботи випарників задається часовими параметрами $t1$ (катод 1 — Me1) та $t2$ (катод 2 — Me2).

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати прості багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г/Me2Г, наприклад, TiN/MoN або TiC/MoS.

2) Режим 1. Перший вакуумно-дуговий випарник (катод 1 — Me1) працює безперервно. Час роботи другого випарника (катод 2 — Me2) задається часовими параметрами: $t1$ — тривалість вимкненого стану випарника, $t2$ — тривалість ввімкненого стану випарника. Газ (Г) в вакуумну камеру подається безперервно по одному із напусків газу, управління яким здійснюється від зовнішнього блоку управління.

Таким чином, товщина шару Me1Г h_1 залежить від параметра $t1$, а товщина шару Me1Me2Г h_2 задається параметром $t2$ (рис. 7).

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати прості багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г/Me1Me2Г, наприклад, TiN/TiMoN або TiC/TiMoS.

3) Режим 2 (синхронний режим 0). У цьому режимі обидва канали (канал управління вакуумно-дуговими випарниками і канал управління напусками газів) працюють синхронно: катод 1 (Me1) — газ 1 (Г1) і катод 2 (Me2) — газ 2 (Г2). Тривалість роботи випарників і напусків газу задається часовими параметрами $t1$ (катод 1 — Me1, газ 1 — Г1) і $t2$ (катод 2 — Me2, газ 2 — Г2).

Використання даного режиму роботи пристрою дозволяє одержати прості багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me2Г2, наприклад, TiN/MoS.

4) Режим 3 (синхронний режим 1). Перший вакуумно-дуговий випарник (катод 1 — Me1) працює безперервно, газ (Г1) постійно подається через перший напускател газу. Час роботи другого випарника (катод 2 — Me2) і тривалість подачі газу (Г2) через другий напускател задається часовими параметрами: t_1 — тривалість вимкненого стану вакуумно-дугового випарника і напускателя, t_2 — тривалість ввімкненого стану випарника і напускателя.

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати прості багатошарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me1Me2Г1Г2, наприклад, TiN/TiMoNC.

5) Режим 4 (синхронна робота першого та другого каналів). Канал 1 (катод 1 — Me1 і катод 2 — Me2) працює в режимі 0 (світлофора), тобто вакуумно-дугові випарники вмикаються по черзі. Тривалість роботи випарників задається часовими параметрами: t_1 — тривалість ввімкненого стану першого випарника, t_2 — тривалість ввімкненого стану другого випарника. Канал 2 (напускател 1 — газ 1 (Г1) і напускател 2 — газ 2 (Г2)) працює в режимі 1, тобто газ 1 (Г1) подається постійно через перший напускател газу, а газ 2 (Г2) подається на час t_2 роботи другого випарника (катод 2 — Me2).

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати прості багатошарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me2Г1Г2, наприклад, TiN/MoCN.

6) Режим 5 (зворотний режиму 4). Канал 1 (катод 1 — Me1 та катод 2 — Me2) працює в режимі 1, тобто перший вакуумно-дуговий випарник (катод 1 — Me1) працює постійно, а другий вакуумно-дуговий випарник (катод 2 — Me2) вмикається на час t_2 . Канал 2 (напускател 1 — газ 1 (Г1) і напускател 2 — газ 2 (Г2)) працює в режимі 0 (світлофора), тобто напускателі вмикаються по черзі. Тривалість роботи кожного напускателя газу задається часовими параметрами: t_1 — тривалість ввімкненого стану першого напускателя газу (газ 1 — Г1), а t_2 — тривалість ввімкненого стану другого напускателя газу



Рис. 7. Схематичне зображення багатошарового покриття, одержаного при роботі пристрою в режимі 1, що складається з двох пакетів (всього 4 шари).

Fig. 7. Schematic representation of a multilayer coating obtained when the device is operating in mode 1, consisting of two groups (4 layers in total).

Режим	$t1$	$t2$	$t3$	$t4$	Цикл
6	04	01	05	10	S
247					

Лічильник

Рис. 8. Схематичне зображення цифрового табло пристрою з заданими часовими параметрами $t1-t4$.

Fig. 8. Schematic representation of the digital device display with the given time parameters $t1-t4$.

(газ 2 — Г2).

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати прості багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me1Me2Г2, наприклад, TiC/TiMoN.

7) Режим 6. Починаючи з цього режиму роботи у пристрої додатково використовуються два таймера: $t3$ і $t4$. При цьому обидва канали (канал управління вакуумно-дуговими випарниками і канал управління напускателями газів) працюють в режимі 0 (світлофора). Тривалість роботи кожного вакуумно-дугового випарника і напускателя газу задається часовими параметрами: $t1$ — тривалість ввімкненого стану першого випарника (катод 1 — Me1), $t2$ — тривалість ввімкненого стану другого випарника (катод 2 — Me2), $t3$ — тривалість ввімкненого стану першого напускателя газу (газ 1 — Г1), $t4$ — тривалість ввімкненого стану другого напускателя газу (газ 2 — Г2). Для наочності на рис. 8 представлено схематичне зображення цифрового табло пристрою з заданими часовими параметрами $t1-t4$ (наприклад, $t1 = 4$ с, $t2 = 1$ с, $t3 = 5$ с, $t4 = 10$ с).

Часові параметри роботи пристрою вибираються наступним чином:

$$t3 = t1 + t2,$$

$$t4 = n(t1 + t2) = nt3,$$

де $n = 1, L$ — кратність шарів покриття з різними газами.

Лічильник кількості шарів показує кількість перемикань вакуумно-дугових випарників. На рисунку 9 представлено пошарове зображення одержаного покриття.

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати складні багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me2Г1/[Me1Г2/Me2Г2/Me1Г2/Me2Г2/...], наприклад, TiC/MoC/[TiN/MoN/TiN/MoN/...].

8) Режим 7. Обидва канали (канал управління вакуумно-дуговими випарниками і канал управління напускателями газів) пра-

цюють синхронно. Канал 1 (катод 1 — Me1 і катод 2 — Me2) працює в режимі 0 (світлофора), тобто вакуумно-дугові випарники вмикаються по черзі. Тривалість роботи випарників задається часовими параметрами: $t1$ — тривалість ввімкненого стану першого випарника, $t2$ — тривалість ввімкненого стану другого випарника. Канал 2 (напускач 1 — газ 1 (Г1) і напускач 2 — газ 2 (Г2)) працює в режимі 1, тобто газ 1 (Г1) подається постійно через перший напускач газу, а тривалість роботи другого напускача газу 2 (Г2) задається часовими параметрами: $t3$ — тривалість вимкненого стану другого напускача, $t4$ — тривалість ввімкненого стану другого напускача.

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати складні багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me2Г1/[Me1Г1Г2/Me2Г1Г2/Me1Г1Г2/Me2Г1Г2/...], наприклад, TiC/MoC/[TiCN/MoCN/TiCN/MoCN/...].

9) Режим 8 (зворотний режиму 7). Обидва канали (канал управління вакуумно-дуговими випарниками та канал управління напускачами газів) працюють синхронно. Канал 1 (катод 1 — Me1 і катод 2 — Me2) працює в режимі 1, тобто перший вакуумно-дуговий випарник (катод 1 — Me1) працює постійно, а тривалість роботи другого випарника (катод 2 — Me2) задається часовими параметрами: $t1$ — тривалість вимкненого стану другого випарника, $t2$ — тривалість ввімкненого стану другого випарника. Канал 2 (напускач 1 — газ 1 (Г1) і напускач 2 — газ 2 (Г2)) працює в режимі 0 (світлофора), тобто напускачі вмикаються по черзі. Тривалість роботи кожного напускача газу задається часовими параметрами: $t3$ — тривалість ввімкненого стану першого напускача (газ 1 — Г1), а $t4$ — тривалість ввімкненого стану другого напускача (газ 2 — Г2).

Використання даного режиму роботи дозволяє одержувати складні багат шарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me1Me2Г1/[Me1Г2/Me1Me2Г2/Me1Г2/Me1Me2Г2/...], наприклад, TiC/TiMoC/[TiN/TiMoN/TiN/TiMoN/...].

10) Режим 9. Обидва канали (канал управління вакуумно-дуговими випарниками та канал управління напускачами газів)

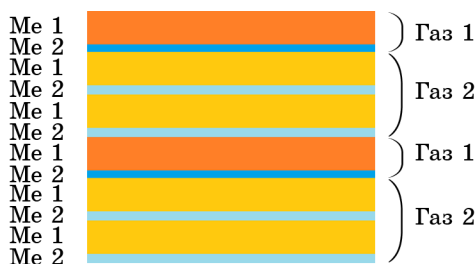


Рис. 9. Пошарове зображення одержаного покриття.

Fig. 9. Layer-by-layer image of the obtained coating.

працюють синхронно в режимі 1. Канал 1 (катод 1 — Me1 та катод 2 — Me2) працює в режимі 1, тобто перший вакуумно-дуговий випарник (катод 1 — Me1) працює постійно, а тривалість роботи другого випарника (катод 2 — Me2) задається часовими параметрами: t_1 — тривалість вимкненого стану другого випарника, t_2 — тривалість ввімкненого стану другого випарника. Канал 2 (напускач 1 — газ 1 (Г1) і напускач 2 — газ 2 (Г2)) також працює в режимі 1, тобто газ 1 (Г1) подається постійно через перший напускач газу, а тривалість роботи другого напускача газу задається часовими параметрами: t_3 — тривалість вимкненого стану другого напускача, t_4 — тривалість ввімкненого стану другого напускача.

В цьому режимі роботи пристрою можливо реалізувати кілька алгоритмів управління шляхом завдання часових параметрів. Наведемо для прикладу два найбільш наочних алгоритма:

а) Перший варіант: $t_1 = t_3$ та $t_2 = t_4$. Використання даного алгоритму роботи дозволяє одержувати багатошарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me1Me2Г1Г2, наприклад, TiC/TiMoCN.

б) Другий варіант. Часові параметри роботи пристрою вибираються наступним чином:

$$t_3 = t_1 + t_2, t_4 = n(t_1 + t_2) = nt_3.$$

Використання даного алгоритму роботи дозволяє одержувати складні багатошарові покриття зі з'єднань типу Me1Г1/Me1Me2Г1/[Me1Г1Г2/Me1Me2Г1Г2/Me1Г1Г2/Me1Me2Г1Г2/...], наприклад, TiC/TiMoC/[TiCN/TiMoCN/TiCN/TiMoCN/...].

Принципово вище перерахованими видами покриттів робота пристрою не обмежена і може бути розширена шляхом введення додаткових режимів при необхідності.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Застосування двоканального пристрою управління дозволило одержати багатошарові вакуумно-дугові WNbN/WNbC покриття, режимами нанесення яких наведені в табл. 1.

Одержання покриттів здійснювалося вакуумно-дуговим випаруванням двох катодів з вольфраму W та ніобію Nb, розташованих на одному горизонтальному рівні під кутом 90° відносно один одного в установці типу «Булат-6» [1]. Технологічні параметри нанесення покриттів, такі як: струм дуги катодів I_d , негативна напруга на підкладинці $U_{\text{пн}}$, тиск реакційних газів у вакуумній камері P_i , часові параметри t_i , що задаються, кількість пакетів шарів (WNbN/WNbC) L , загальна тривалість нанесення покриття T , а також режим роботи двоканального пристрою управління відображені в табл. 1. В якості зразків використовувалися поліровані пласти-

ТАБЛИЦЯ 1. Технологічні параметри нанесення вакуумно-дугових багат шарових WNbN/WNbC покриттів.**TABLE 1.** Technological deposition parameters of vacuum-arc multilayer WNbN/WNbC coatings.

№ зразка	Склад покриття	$I_d(W), A$ $I_d(Nb), A$	$U_{пп}, B$	Газ	$P_i, Па$	t_j, c	L	$T, хв.$	№ режиму
1422	WNbN/ WNbC	150	200	N ₂	0,4	~ 50	50	50	8
		115		C ₂ H ₂	0,4	~ 10			
1428	WNbN/ WNbC	150	200	N ₂	0,4	~ 55	50	50	8
		115		C ₂ H ₂	0,4	~ 5			
1431	WNbN/ WNbC	150	120	N ₂	0,4	~ 90	38	60	8
		115		C ₂ H ₂	0,4	~ 5			

ни з нержавійної сталі 12Х18Н9Т розміром 20×20×3 мм. Після відкачування вакуумної камери до тиску $P = 0,001$ Па на підкладчинкотримач зі зразками подавали негативний потенціал 1000 В та проводили очищення й активацію їх поверхні бомбардуванням йонами металів, що емітуються з катодних плям катоду випарника, протягом 5 хв.

Використовувана вакуумна камера дугової установки «Булат-6» має циліндричну форму з внутрішнім діаметром 600 мм і висотою 800 мм, таким чином об'єм вакуумної камери складає приблизно 0,22 м³ (220 л). Як показав експеримент, відкачні засоби установки забезпечували відкачування робочих газів від 0,4 Па до значення залишкового вакууму $1 \cdot 10^{-3}$ Па за 1 с. Точність задання внутрішнього терміну перемикання каналів розробленого двоканального пристрою управління «випарник–напускач» складає ± 1 с, тобто проміжок часу між відключенням одного з газів і вмиканням другого з газів складає приблизно одну секунду. Цього достатньо для відкачування вакуумної камери установки до граничного залишкового тиску 0,001 Па. Таким чином, завдяки перерахованим вище параметрам сусідства обох газів у камері в процесі нанесення покриття мало ймовірно. При одержанні багат шарового вакуумно-дугового покриття WNbN/WNbC швидкість відкачування вакуумної камери установки відстежувалася по поточному значенню тиску у камері за допомогою вакуумметра ВІТ-3.

Для одержання карбідного шару багат шарового вакуумно-дугового покриття WNbN/WNbC застосовувався ацетилен (C₂H₂), який напускався до вакуумної камери та дисоціювався у процесі одержання покриття. Хемія цього процесу наразі вивчається.

Вплив Гідрогену, що з'являється у процесі дисоціації, на властивості вакуумно-дугових покриттів нині мало вивчено через специфіку технології одержання покриттів, оскільки раніше для створення вакуумно-дугових покриттів використовувався реакційний газ азот. Використання як альтернативних газів — Оксигену та ацетилену лише починається. Аналіз характеристик одержаних покриттів приводить до висновку, що можливий вплив Гідрогену на їх властивості в наших експериментах є досить незначним.

Відомо, що присутність Гідрогену навіть у малих концентраціях може суттєво змінити фізико-хімічні властивості матеріалів, привести до появи дефектів, тріщин, погіршення пластичних властивостей металів. Кількісна оцінка вмісту Гідрогену в покритті ускладнюється через низьку чутливість традиційних метод визначення концентрації Гідрогену в твердій пробі. Найчастіше для дослідження застосовуються метода спектрометрії ядерного зворотного розсіювання, метода Резерфордського зворотного розсіювання, волюмометрична метода. Для створення моделю, що описує вплив малих концентрацій Гідрогену, необхідний великий масив нових експериментальних даних про вплив малих концентрацій Гідрогену на властивості та структуру різних вакуумно-дугових покриттів, що є окремим експериментальним завданням. Адже необхідно не тільки точно виміряти концентрації Гідрогену, але й дослідити, як такі малі концентрації Гідрогену впливають на властивості покриттів. Це завдання є дуже актуальним і перспективним на даний час та вимагає системного підходу до його вивчення.

Результати перших досліджень вакуумно-дугових багат шарових WNbN/WNbC покриттів показали, що мікротвердість таких покриттів лежить в діапазоні 27–31 ГПа. На рисунку 10 представ-

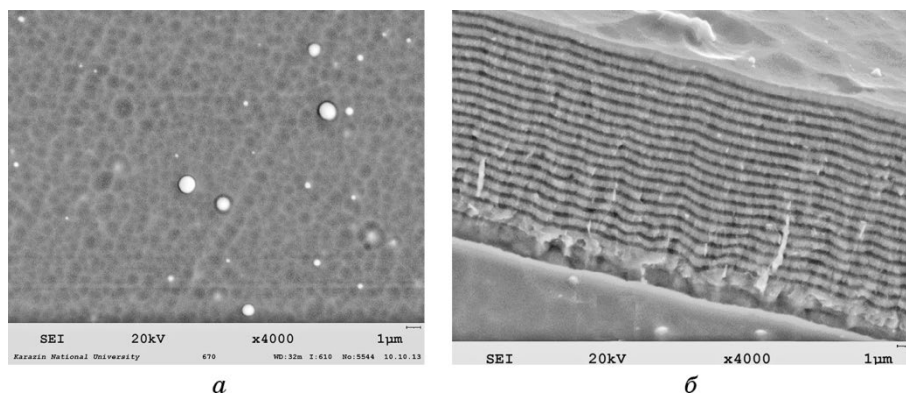


Рис. 10. Знімки поверхні покриття (а) та морфології зламу покриття (б).

Fig. 10. Photos of the coating surface (a) and fracture morphology of the coating (b).

лені знімки поверхні одержаного покриття (рис. 10, *а*) та морфології зламу покриття (рис. 10, *б*).

Особливістю вакуумно-дугового способу нанесення покриттів є наявність крапельної фази у покритті (рис. 10, *а*). Але ці краплі спостерігаються лише на поверхні вакуумно-дугового багат шарового покриття. Відсутність (рис. 10, *б*) або суттєве зниження крапельної фази у шарах покриття стало можливим завдяки використанню в якості катодів випарників тугоплавких металів (W та Nb) з високими температурами плавлення (3420°C та 2500°C, відповідно) та підбору мінімально можливих робочих значень струму дуги катодів вольфраму та ніобію.

Застосування розробленого пристрою керування з використанням малої тривалості роботи каналів (5–10 с) дозволило одержати нанорозмірні шари з чіткою межею між ними (рис. 10, *б*).

5. ВИСНОВКИ

Для розширення можливостей одержання простих і складних багат шарових вакуумно-дугових покриттів за один технологічний цикл (процес) осадження був розроблений двоканалний програмований цифровий пристрій для керування роботою вакуумно-дугових випарників та напускачів для напуску газів в вакуумну камеру установки.

Для одержання багат шарових вакуумно-дугових покриттів з різною конфігурацією шарів ($Me_i\text{--}G_j$) застосовуються дев'ять режимів роботи пристрою, які можуть бути розширені у подальшому використанні.

Керування процесом нанесення шарів різної товщини виконується за допомогою регулювання тривалості роботи кожного каналу пристрою управління (часові параметри $t_1\text{--}t_4$) від 0 до 99 с.

Головною частиною приладу є блок управління, побудований на малопотужному мікроконтролері Atmega8A, в якому програмно закладені алгоритми роботи пристрою. Використання мікропроцесора Atmega8A обумовлено його широкими технічними можливостями, а також відносно невисокою вартістю, що, в свою чергу, дає можливість його швидкої заміни при написанні нової прошивки з розширенням можливостей роботи пристрою управління.

Перші результати експлуатації розробленого пристрою в лабораторії розробки та дослідження інтенсивних йонно-плазмових технологій ННЦ «ХФТІ» НАН України підтвердили його технічні характеристики. Використання цього приладу дало змогу одержати багат шарові вакуумно-дугові WNbN/WNbC покриття з мікротвердістю 27–31 ГПа.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. A. Andreev, L. P. Sablev, and S. N. Grigoriev, *Vakuumno-Dugovye Pokrytiya* [Vacuum-Arc Coatings] (Kharkiv: NSC KIPT: 2010) (in Russian).
2. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev, V. F. Gorban', V. A. Stolbovoy, I. V. Serdiuk, and V. E. Filchikov, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 5: 4 (2011) (in Russian).
3. I. V. Serdiuk, A. A. Andreev, V. F. Gorban', O. V. Sobol', and V. A. Stolbovoy, *J. Surf. Phys. Eng.*, **13**: 1 (2015) (in Russian).
4. A. A. Andreev, O. V. Sobol', I. V. Serdiuk, S. V. Federov, N. Ju. Cherkasova, and N. V. Solis, *Perspektivnye Materialy*, No. 3: 46 (2014) (in Russian).
5. O. V. Sobol', A. A. Andreev, R. P. Mygushchenko, V. M. Beresnev, A. A. Meylekhov, A. A. Postelnyk, S. A. Kravchenko, Taha A. Tabaza, Safwan M. Al-Qawabah, Ubeidulla F. Al-Qawabeha, V. A. Stolbovoy, D. A. Kolesnikov, and M. G. Kovaleva, *PAST. Series: Vacuum, Pure Materials, Superconductors*, **1**: 113 (2018).
6. O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. F. Gorban', V. A. Stolbovoy, N. V. Pinchuk, and A. A. Meylekhov, *PAST. Series: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science*, **2**: 96 (2015).
7. A. A. Andreev, V. I. Kovalenko, V. G. Marinin, L. I. Martinenko, and V. A. Stolbovoy, *ScienceRise*, **5**, No. 2: 22 (2016) (in Russian).
8. V. A. Stolbovoy, *J. Surf. Phys. Eng.*, **1**: 3 (2016) (in Russian).
9. V. Y. Novikov, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, O. N. Ivanov, S. V. Lytovchenko, V. A. Stolbovoy, I. V. Kolodiy, A. O. Kozachenko, M. G. Kovaleva, E. V. Kritsyna, and O. V. Glukhov, *PAST. Series: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science*, **2**: 120 (2019).
10. V. F. Gorban', A. O. Andreev, V. A. Stolbovoi, A. M. Myslyvchenko, and A. D. Kostenko, *J. Superhard Materials*, **42**: 25 (2020).
11. E. Sheinman, *Met. Sci. Heat Treat.*, **50**: 600 (2008).
12. C. Ducros, C. Cayron, and F. Sanchette, *Surf. Coat. Tech.*, **201**: 1 (2006).
13. Iu. Sisoiev, I. Serdiuk, A. Dolomanov, and D. Kovteba, *PAST. Series: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science*, **2**: 109 (2017).
14. V. P. Rudenko, V. A. Stolbovoy, I. V. Serdiuk, and K. G. Kartmazov, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 1: 48 (2010) (in Russian).
15. O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. F. Gorban', V. A. Stolbovoy, N. V. Pinchuk, and A. A. Meylekhov, *PAST. Series: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science*, **2**: 96 (2015).
16. U. S. Nyemchenko, V. M. Beresnev, O. V. Sobol', S. V. Lytovchenko, V. A. Stolbovoy, V. Ju. Novikov, A. A. Meylekhov, A. A. Postelnyk, and M. G. Kovaleva, *PAST. Series: Vacuum, Pure Materials, Superconductors*, **1**: 101 (2016).
17. V. O. Stolboviy, *J. Nano-Electron. Phys.*, **9**: 5 (2017).

Інформація про передплату на журнал
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»

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

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

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві
Код банку: 820172

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

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

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

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и),

рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України»:

«ОДЕРЖУВАЧУ»: Філіал АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

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

ПРИЗНАЧЕННЯ ОПЛАТИ: за журнал «Металофізика та новітні технології» для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%

За третім способом передплати необхідно повідомити редакцію МНТ за поштовою адресою:

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

бульв. Академіка Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

(e-mail: mfint@imp.kiev.ua, факс: +380 44 4242561, телефон: +380 44 4249042)

дату сплати, назву підприємства або ім'я передплатника, адресу для поштової доставки, а за необхідності — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 12 випусків у рік.

З урахуванням пересилання поштою для передплатників в Україну передплатна вартість: одного

примірника випуску — 170 грн., тому — 2040 грн.;

для іноземних передплатників передплатна вартість: одного примірника випуску — 13 USD (11 EUR), тому — 156 USD (132 EUR).

Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики НАН України

«ОДЕРЖУВАЧ»: Філіал АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067,

МФО 322313

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» для РВВ ІМФ НАНУ

«ПЛАТНИК»:

ПІДСТАВА: передплата 100%

№	Найменування	Од. вим.	Кількість у комплекті	Ціна	Сума
1	журнал «Металофізика та новітні технології» (включно із доставкою поштою)	прим.	12	13 USD (11 EUR)	156 USD (132 EUR)
Сума до сплати					156 USD (132 EUR)