

Vol. 44, No. 10
October 2022

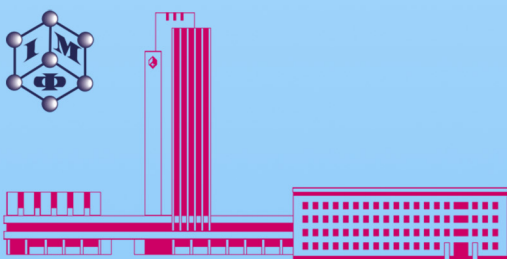
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 44, № 10 (2022)



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

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: 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. Є. 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 Ук- раїни, 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>
Є. 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. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY <i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
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>
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 10; October, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Characteristics of Josephson Nb/Al/AlO _x /Nb Contacts Formed by Simplified Method <i>A. A. KALENYUK and A. P. SHAPOVALOV</i>	1239
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Concentration and Temperature Dependences of Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Hybrid Composites Graphite Nanoplatelets/Fe/Epoxy <i>Yu. S. PERETS, O. S. YAKOVENKO, L. L. VOVCHENKO, T. A. LEN, O. V. TURKOV, and L. Yu. MATZUI</i>	1255
	Thermal and Ion Treatment Effect on Nanoscale Thin Films Scratch Resistance <i>V. YANCHUK, I. KRUHLOV, V. ZAKIEV, A. LOZOVA, B. TREMBACH, A. ORLOV, and S. VOLOSHKO</i>	1275
Metallic Surfaces and Films	Features of Studying Coating Strength and Methods Increasing Its Indicators with Plasma Spraying Working Bodies of Gas Turbine Engines and Plants <i>V. A. LEBEDEV, O. M. DUBOVYY, S. A. LOI, and S. V. NOVYKOV</i>	1293
	Application of AlB ₁₂ -Al Electric Spark Coatings to Protect Titanium Alloys During Wear Under Fretting Corrosion <i>A. P. UMANSKYI, A. I. DUKHOTA, V. E. SHELUDKO, M. S. STOROZHENKO, V. B. MURATOV, and M. A. VASILKOVSKA</i>	1313

	Properties of Surfaces Parts from X10CrNiTi18-10 Steel Operating in Conditions of Radiation Exposure Retailored by Electrosark Alloying. Pt. 3. X-ray Spectral Analysis of Retailored Coatings <i>V. B. TARELNYK, O. P. GAPONOVA, Ye. V. KONOPLIANCHENKO, N. V. TARELNYK, M. A. MIKULINA, V. A. GERASIMENKO, O. O. VASYLENKO, V. M. ZUBKO, and V. I. MELNYK</i>	1323
Crystal-Lattice Defects	Formation of Ordered Structure of Vacancies inside the Two-Dimensional Rectangular Plate <i>O. Eh. ZASIMCHUK, V. I. ZASIMCHUK, and O. S. GATSENKO</i>	1335
Physics of Strength and Plasticity	On Peculiarities of Influence of Chemical Composition on Formation of Structure and Properties of Alloyed Cast Irons in the As-Cast State <i>M. A. KOVZEL, O. I. BABACHENKO, E. V. PARUSOV, and O. V. PARUSOV</i>	1347
	Titanium-Based Layered Armour Elements Manufactured with 3D-Printing Approach <i>P. E. MARKOVSKY, O. M. IVASISHIN, D. G. SAVVAKIN, O. O. STASIUK, V. I. BONDARCHUK, D. V. ORYSHYCH, D. V. KOVALCHUK, S. H. SEDOV, V. A. GOLUB, and V. V. BUZNYTSKYI</i>	1361
	Brittleness of Steels under Stress Concentration (Report 2) <i>Yu. Ya. MESHKOV, S. O. KOTRECHKO, and K. F. SOROKA</i>	1377

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.44.10>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 10; жовтень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	IX
Електронні структура та властивості	Характеристики Джозефсонових контактів Nb/Al/AlO _x /Nb, сформованих за спрощеною методикою <i>А. О. КАЛЕНЮК, А. П. ШАПОВАЛОВ</i>	1239
	Концентраційні та температурні залежності тепло- та електропровідності епоксидних гібридних композитів графітові нанопластинки/Fe/епоксидна смола <i>Ю. С. ПЕРЕЦ, О. С. ЯКОВЕНКО, Л. Л. ВОВЧЕНКО, Т. А. ЛЕНЬ, О. В. ТУРКОВ, Л. Ю. МАЦУЙ</i>	1255
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Вплив йонно-термічного оброблення на зносостійкість нанорозмірних багатопшарових плівок <i>В. ЯНЧУК, І. КРУГЛОВ, В. ЗАКІЄВ, Г. ЛОЗОВА, Б. ТРЕМБАЧ, А. ОРЛОВ, С. ВОЛОШКО</i>	1275
	Особливості дослідження міцності покриття та методи підвищення його показників за допомогою плазмового напорошення робочих органів газотурбінних двигунів і установок <i>В. О. ЛЕБЕДЄВ, О. М. ДУБОВИЙ, С. А. ЛОЙ, С. В. НОВИКОВ</i>	1293
Металічні поверхні та плівки	Застосування електроіскрових покриттів AlB ₁₂ -Al для захисту титанових стопів у разі зношування в умовах фретинг-корозії <i>О. П. УМАНСЬКИЙ, О. І. ДУХОТА, В. Є. ШЕЛУДЬКО, М. С. СТОРОЖЕНКО, В. Б. МУРАТОВ, М. А. ВАСИЛЬКІВСЬКА</i>	1313

	Властивості поверхонь деталей із криці 12X18H10T, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, відновлених методом електроіскрового легування. Ч. 3. Рентгеноспектральна аналіза відновлених покриттів <i>В. Б. ТАРЕЛЬНИК, О. П. ГАПОНОВА, Є. В. КОНОПЛЯНЧЕНКО, Н. В. ТАРЕЛЬНИК, М. О. МІКУЛІНА, В. О. ГЕРАСИМЕНКО, О. О. ВАСИЛЕНКО, В. М. ЗУБКО, В. І. МЕЛЬНИК</i>	1323
Дефекти кристалічної ґратниці	Утворення впорядкованих структур з вакансій у двовимірній прямокутній пластині <i>О. Е. ЗАСИМЧУК, В. І. ЗАСИМЧУК, О. С. ГАЦЕНКО</i>	1335
Фізика міцності та пластичності	Про особливості впливу хемічного складу на формування структури та властивостей легованих чавунів у литому стані <i>М. А. КОВЗЕЛЬ, О. І. БАБАЧЕНКО, Е. В. ПАРУСОВ, О. В. ПАРУСОВ</i>	1347
	Шаруваті броньові елементи на основі титану, виготовлені із застосуванням 3D-друку <i>П. Є. МАРКОВСЬКИЙ, О. М. ІВАСИШИН, Д. Г. САВВАКІН, О. О. СТАСЮК, В. І. БОНДАРЧУК, Д. В. ОРИШИЧ, Д. В. КОВАЛЬЧУК, С. Г. СЕДОВ, В. А. ГОЛУБ, В. В. БУЗНИЦЬКИЙ</i>	1361
	Крихкість криць в умовах концентрації напружень (Повідомлення 2) <i>Ю. Я. МЄШКОВ, С. О. КОТРЕЧКО, К. Ф. СОРОКА</i>	1377

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 31.10.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 13,33. Обл.-вид. арк. 12,26.

Тираж 55 пр. Зам. № 6783 від 06.12.2022 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.44.10>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

PACS numbers: 73.50.-h, 74.25.fc, 74.25.Na, 74.50.+r, 74.55.+v, 85.25.Cp

Характеристики Джозефсонових контактів Nb/Al/AlO_x/Nb, сформованих за спрощеною методикою

А. О. Каленюк^{*,**}, А. П. Шаповалов^{*,**}

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

^{**}Київський академічний університет НАН та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

Джозефсонові переходи широко застосовуються у якості головного елемента різних чутливих приладів, наприклад, у СКВІДах, кубітах, у цифрових надпровідних елементах. Тому розробка технології масового виготовлення таких переходів є актуальною проблемою сучасної мікроелектроніки. Головними вимогами до технології є простота її реалізації, повторюваність та стабільність характеристик переходів. В роботі представлено дві спрощені та наближені до стандартної напівпровідникової КМОН технології виготовлення плівкових ніобійових Джозефсонових переходів з діелектричним прошарком з оксиду алюмінію, які здійснені без використання дорогих прецизійних за глибиною щавлення. Показана можливість формування якісного переходу навіть з порушенням вакууму між осадженнями першого шару ніобію і наступного шару алюмінію. Знайдено, що застосування додаткового шару ізолятора SiO₂ з вікном у точці контакту виключає пряме протікання струму між верхньою та нижньою ніобійовою електродами на краях переходу і тим саме дає змогу повністю виключити трудомісткий процес анодування краю. Виявлені Шапірові сходи на вольт-амперних характеристиках та придушення критичного струму не-

Corresponding author: A. A. Kalenyuk
E-mail: oleksii.kalenyuk@gmail.com

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

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

Citation: A. A. Kalenyuk and A. P. Shapovalov, Characteristics of Josephson Nb/Al/AlO_x/Nb Contacts Formed by a Simplified Method, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 10: 1239–1253 (2022) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.44.10.1239](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1239)

великим паралельним до площини контактів магнетним полем 7 мТл підтверджують високу якість виготовлених Джозефсонових переходів. Одержані температурні залежності величини енергетичної щільності добре узгоджуються з моделлю БКШ, що вказує на формування класичного *SIS*-контакту. Одержано також температурні залежності критичного струму та опору переходів, з яких випливає неоднакова критична температура верхньої та нижньої електроди, що пояснюється значною різницею в їх товщині. За допомогою проведених вимірів виконано розрахунки величини параметра Маккамбера–Стюарта, ємності, нормального опору та товщини діелектричного прошарку контакту. Розроблені технології можуть бути застосовані для масового виготовлення *SIS*-Джозефсонових переходів з метою застосування їх у сучасній мікроелектроніці.

Ключові слова: Джозефсонів перехід, теорія БКШ, Шاپірові сходинки, ніобій, енергетична щільність.

The Josephson junctions are widely used as the main elements in various sensitive devices, such as SQUIDS, qubits, and digital superconducting appliances. Therefore, the development of technology for the large-scale fabrication of such junctions is an urgent problem of modern microelectronics. The main requirements for the technology are simplicity of its implementation, repeatability, and stability of transition characteristics. The paper presents two simplified CMOS-like technologies for manufacturing thin film niobium Josephson junctions with an aluminium oxide dielectric layer, which are implemented without the use of expensive precision etching systems. As shown, a high-quality Josephson junction can be formed even when the vacuum between deposition of the first niobium layer and the subsequent aluminium layer is violated. It was found that the use of an additional SiO₂ insulating layer with a window at the junction point excludes the direct current flow between the upper and lower niobium electrodes at the junction edges and thus allows completely exclude the laborious process of the edge anodizing. The revealed Shapiro steps on the current-voltage characteristics and suppression of the critical current by a small magnetic field of 7 mT parallel to the junction plane confirm the high quality of the fabricated Josephson junctions. The obtained temperature dependence of the superconducting gap is in a good agreement with the BCS model that indicates formation of the conventional *SIS* type junction. Temperature dependences of the critical current and resistive transition of fabricated junctions are also obtained. From these dependencies, it follows that the critical temperatures of the upper and lower electrodes are unequal that can be explained by a significant difference in their thicknesses. From the carried-out measurements, the calculations of the McCumber–Stewart parameter, capacitance, normal resistance values, and also the dielectric layer thickness in the junction were performed. The developed technologies can be used for the large-scale production of *SIS* Josephson junctions for applications in modern microelectronics.

Key words: Josephson junction, BCS theory, Shapiro steps, niobium, energy gap.

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

1. ВСТУП

З часу винаходу перших інтегральних схем у 1960-х роках, напівпровідникова цифрова електроніка продемонструвала майже експоненційне зростання масштабу інтеграції схем. Кількість транзисторів на мікросхемі зростає більше ніж на вісім порядків, досягаючи величин в сучасних процесорах понад 10^9 . У той же час розміри елементів інтегральних схемах зменшилися з десятків мікрон до 7 нм і майже досягли своїх фізичних меж (коли квантові ефекти є перешкодою нормальної роботи). Мало сумнівів, що напівпровідникова промисловість буде продовжувати упаковувати ще більше транзисторів на мікросхему за допомогою тривимірної (3D) інтеграції та інших підходів протягом принаймні ще десятиліття. Але головна перешкода в цьому — досягнення межі розсіювання енергії ~ 100 Вт/см². Чинник, з яким пов'язане розсіювання енергії, обмежує тактову частоту сучасних процесорів на рівні ~ 4 ГГц [1]. Тому не дивно, що сьогодні йде інтенсивний пошук принципово нових підходів для заміни напівпровідникової елементної бази. Наприклад, була реалізована спроба створити прототип транзистору з вуглецевої нанотрубки з розмірами 1 нм [2].

Застосування елементів надпровідної електроніки дає змогу досягти квантової межі і забезпечити високу енергоефективність обчислювальної техніки. Наприклад, найбільш швидкодійні напівпровідникові аналого-цифрові перетворювачі (АЦП), що досягають тактової частоти 4 ГГц, мають низьку розрядність (6–8 розрядів). Надпровідникові АЦП на основі шунтованих Джозефсонових переходів *SIS*-типу (надпровідник–ізолятор–надпровідник), можуть працювати на частотах десятки ГігаГерц і мати значно більшу розрядність та енергоефективність [3]. З використанням Джозефсонових переходів розроблено унікальні прилади, такі як стандарти вольт [4], генератори безперервного випромінювання терагерцового діапазону [5], [6], квантові комірки пам'яті на основі СКВІДу [7], системи квантових обчислень (кубіти) [8]. Струм крізь Джозефсонів перехід являє собою фазочутливий інструмент для визначення надпровідної симетрії параметру порядку. Тому спостереження транспорту крізь Джозефсонів перехід відіграє важливу роль у вивченні самого явища надпровідності у новітніх надпровідних матеріалах [9].

Одним з стримувальних чинників розвитку надпровідної електроніки є невелика густина інтеграції у надпровідних цифрових схемах, що на п'ять порядків нижче ніж цей показник у типових напівпровідникових схемах [10]. Також виникають складності при виготовленні базових елементів надпровідної електроніки — Джозефсонових переходів, характерна товщина діелектричного шару між надпровідними електродами в яких ~ 1 –2 нм.

Класична технологія виготовлення Джозефсонових переходів була розроблена ще в 1983 році [11]. За цією технологією, формування Джозефсонових SIS-контактів базується на створенні тришарової структури з тонких плівок Nb–Al/AlO_x–Nb в одному вакуумному циклі (рис. 1, *а*). Надалі, за допомогою серій літографій і прецизійних процесів щавлення (за глибиною) в атмосфері йонної плазми, а також з обов'язковим використанням процесу анодизації ніобію для уникнення формування дефектів ізоляції на краях контакту одержують контакти високої якості (рис. 1, *а–в*). На фінальній стадії формування контакту осаджують верхній шар Nb (рис. 1, *г*). Сучасний стан розвитку цієї технології створення Джозефсонових контактів йде шляхом пошарової інтеграції та зменшення розмірів контакту до субмікронних [1]. Суттєвим недоліком такого формування контакту є необхідність етапу анодизації ніобію для запобі-

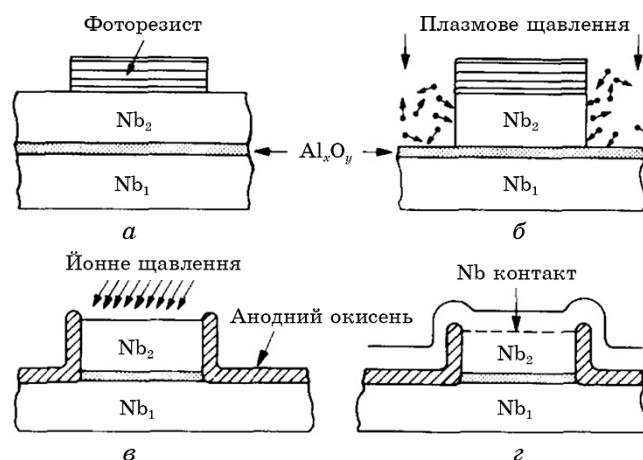


Рис. 1. Традиційна схема формування Nb–Al–AlO_x–Nb Джозефсонових контактів: осадження тришарової структури Nb–Al–AlO_x–Nb без розриву вакууму та нанесення фоторезисту (*а*); прецизійне щавлення верхнього шару ніобію для формування необхідної геометрії контакту (*б*); формування оксидного шару в процесі анодизації ніобію для уникнення формування дефектів ізоляції на краях контакту, видалення шару фоторезисту та очистка поверхні контакту перед нанесенням верхнього шару ніобію (*в*); формування верхньої електроди контакту [11] (*г*).

Fig. 1. Traditional scheme of the Nb–Al–AlO_x–Nb Josephson junction fabrication: sputtering of three-layer Nb–Al–AlO_x–Nb structure without vacuum breaking with photoresist setting (*a*); precision etching of the upper layer of niobium to form the required junction geometry (*б*); forming an oxide layer in the process of anodizing niobium to avoid the formation of insulation defects at the edges of the junction, removing the photoresist layer and cleaning the junction surface before applying the top layer of niobium (*в*); the formation of the upper junction electrode [11] (*г*).

гання небажаних закоротко. Використання анодизації не дає можливості зменшити контакт до нанорозмірів.

Останнім часом також набуло популярності виготовлення поодиноких плоских [7] або 3D контактів [12] з використанням сфокусованого йонного пучка (FIB) та одно стадійної фотолітографії. Всі ці процеси вимагають коштовного обладнання зі стабільними робочими параметрами.

У даній роботі розглянуто два способи одержання Nb–Al/AlO_x–Nb контактів без використання процесів анодизації та прецизійного йонного щавлення.

2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Виготовлення зразків

Зразки були одержані за допомогою послідовних процесів осадження тонких плівок, фотолітографії і щавлення. Для одержання тонких плівок була використана установка магнетронного осадження із залишковим тиском в камері 10⁻⁸ Торр. Зразок містився на обертову платформу на відстані 24 см від мішені. Параметри осадження наведені в табл. 1. На першому етапі була одержана плівка Nb товщиною 40 нм на сапфіровій підкладинці з розмірами 5×5 мм. Структурні дослідження плівок з Nb, що були одержані з аналогічними параметрами осадження, наведено у [13]. Після цього, за допомогою стандартної фотолітографії з подальшим не прецизійним за глибиною та швидкістю реактивним йонним щавленням у атмосфері CF₄ + O₂ були одержані 6 нижніх електрод (F1–F6). Слід зауважити, що йонне щавлення можна замінити звичайним рідинним. Надалі такі заготовки були використані для одержання зразків

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри осадження та окиснення плівок, що були використані для формування Nb–Al–AlO_x–Nb-переходів.

TABLE 1. Parameters of films deposition and oxidation for Nb–Al–AlO_x–Nb junctions' fabrication.

Тип плівки/позначення	Тип/потужність живлення, Вт	Тиск газу, мТорр	Тип газу/швидкість його потоку, см ³ /хв	Швидкість осадження, нм/хв	Час, хв	Товщина шару плівки, нм
Nb/F1–F6	DC/250	3	Ar/25	1,9	21	40
SiO ₂ /I	RF/150	3	Ar/25	0,67	90	60
Al	RF/104	3	Ar/25	2,5	8	20
AlO _x	—	30	O ₂ /10 + Ar/20	—	40	1–2
Nb/FG	DC/250	3	Ar/25	1,9	54	100

двох типів з додатковим шаром SiO_2 і без нього.

Обидві технології показано на рис. 2 у вигляді схематичної послідовності технологічних процесів. При першому спрощеному способі на зразок з нижніми Nb електродами (рис. 2, а) наносилася маска з фоторезисту з вікном для діелектричного шару і верхньої електроди. Надалі зразок містився в вакуумну камеру для магнетронного осадження плівок Al та Nb. Перед осадженням шару з Al була проведена ВЧ чистка в плазмі аргону з видаленням верхнього забрудненого шару (~ 5 нм) з поверхні нижньої Nb-електроди. Після цього, було послідовно здійснено осадження та окиснення шару Al та осадження шару Nb (рис. 2, б). Параметри осадження та окис-

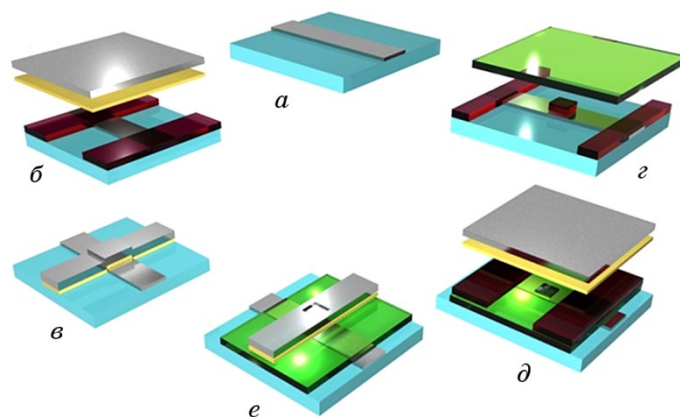


Рис. 2. Схематичне зображення послідовності технологічних процесів для одержання $S-I-S$ -контактів двома способами. Перший спрощений спосіб: зразок з нижньою електродою (а); осадження шару Al з оксидацію до AlO_x і наступного шару Nb на вікно з фоторезиста (б); видалення верхньої плівки з місць, покритих фоторезистом з утворенням $S-I-S$ -контакту (в). Другий спосіб: осадження плівки SiO_2 на маску з фоторезисту та утворення вікна в SiO_2 в центрі і на краях нижньої електроди (г); нанесення маски з фоторезисту з наступним осадженням шару Al з оксидацію до AlO_x і шару Nb (д); видалення плівки разом з маскою фоторезисту, формування $S-I-S$ контакту у вікні з SiO_2 (е).

Fig. 2. Schematic of the technological processes for obtaining $S-I-S$ junctions in two ways. The first simplified method: a sample with a lower electrode (a); deposition of a layer of Al with oxidation to AlO_x and the next layer of Nb on the window in the photoresist (б); removing the top film from the places covered with photoresist with the formation of $S-I-S$ junction (в); the second method: deposition of the SiO_2 film on the photoresist mask and the formation of a window in SiO_2 in the centre and at the edges of the lower electrode (г); applying a mask of photoresist, followed by deposition of a layer of Al with oxidation to AlO_x and a layer of Nb (д); removing the film together with the photoresist mask, forming $S-I-S$ junction in the SiO_2 window (е).

нення вказані в табл. 1. У подальшому, зразок поміщався в ультразвукову ванну з розігрітим до 40°C ацетоном. Завдяки процесу вибухової літографії, відбувалося видалення зайвих шарів плівки, що була осаджена на фоторезист (рис. 2, *в*). В результаті було одержано контакт, що знаходиться в місці перетину верхньої та нижньої електроди з прошарком з Al–AlO_x. Таким чином, використовуючи заготовку з шістьма електродами, було утворено 6 переходів по спрощеній схемі (рис. 3, *а, в*).

Виготовлення зразків з діелектричним шаром SiO₂ між нижньою і верхньою електродами здійснювалось шляхом додаванням додаткового початкового етапу для формування ізоляційного діелектричного прошарку SiO₂ і вікна у ньому (розташованого в центрі нижньої електроди) методом вибухової літографії, (рис. 2, *з*). Надалі

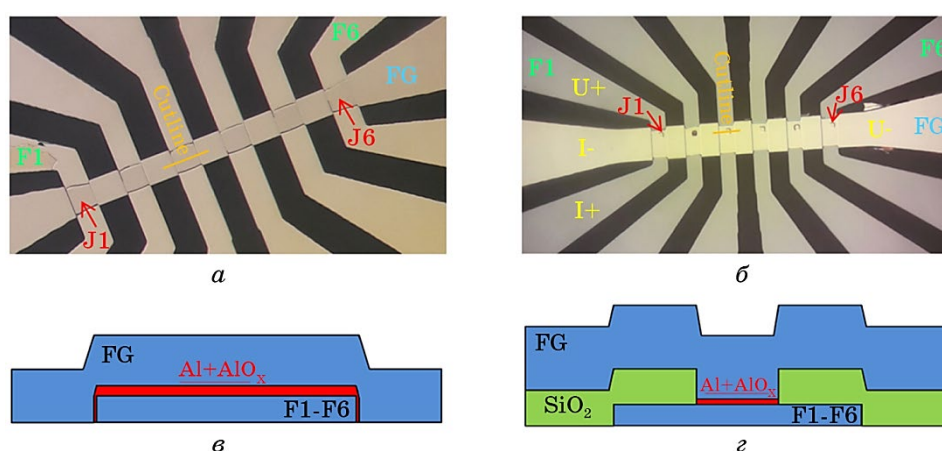


Рис. 3. Мікроскопічні зображення двох типів контактів Nb–Al–AlO_x–Nb і їх схематичний вигляд в перерізі. Контакти по спрощеній технологічній схемі, що утворені на прямому перетині Nb електрод через бар'єр AlO_x (*а*), (*в*) з розмірами 8×8 мкм. Контакти Nb–Al–AlO_x–Nb з додатковим шаром ізолятору SiO₂ та з вікнами в місцях контактів (*б*), (*з*) з розмірами 7,5×7,5 мкм. Позначення на малюнках: FG — верхня Nb-електрода, F1–F6 — нижні Nb-електроди, шар ізолятору SiO₂, J1–J6-контакти, Cutline — умовна лінія зрізу контакту, якій відповідають рисунки (*в*) та (*з*).

Fig. 3. Microscopic images of two types of Nb–Al–AlO_x–Nb junctions and their schematic cross-sectional view. Junctions according to the simplified technological scheme, was formed on the direct intersection of Nb electrodes through the barrier AlO_x (*a*), (*в*) with dimensions of 8×8 μm. Junctions Nb–Al–AlO_x–Nb with an additional layer of SiO₂ insulator and with windows in the junctions (*б*), (*з*) with dimensions of 7.5×7.5 μm. Designations in the figures: FG—upper Nb electrode, F1–F6—lower Nb electrodes, an insulator layer SiO₂, J1–J6-junctions, Cutline—conditional cut line of junction, which corresponds to Figs. (*в*) and (*з*).

було сформовано перехресне з нижньою електродою вікно в фоторезисті і також осаджено плівку Al з окисненням до AlO_x і, потім, плівку Nb (рис. 2, *д*). На заключному етапі проведено процедуру вибухової літографії з утворенням контакту Nb–Al– AlO_x –Nb між верхньою та нижньою електродами крізь вікно в SiO_2 (рис. 2, *е*). Параметри осадження для цих процесів також приведено у табл. 1.

В результаті роботи було одержано структури, що містять перехресні переходи, мікроскопічне зображення яких приведене на рис. 3, *а, б*.

2.2. Методика вимірювань

Одержані зразки з контактами Nb–Al– AlO_x –Nb були приклеєні до текстолітової вставки і підключені до неї тонкими 65 мкм алюмінієвими проводами за допомогою ультразвукового мікрозварювання. Після цього вставка зі зразком була поміщена в кріостат замкнутого циклу з можливістю зміни температури в діапазоні 300–0,3 К.

З генератора, через систему квазіоптичних лінз і прозоре вікно в кріостаті, на зразок подавалося надвисокочастотне (НВЧ) випромінювання з частотою ~ 75 ГГц. В процесі одержання вольт-амперних характеристик (ВАХ) крізь зразок йшов синусоїдальний струм з частотою 1 Гц, і вимірювались величини струму та падіння напруги в реальному часі, з роздільною здатністю 10000 вимірів за секунду.

У режимі вимірювання опору $R_J = U_{ac}/I_{ac}$, було виставлено фіксоване значення амплітуди змінного струму I_{ac} на рівні 10 мкА, і методом синхронного детектування визначалася амплітуда змінної напруги U_{ac} на зразку. Вимірювання проводились на частоті 23 Гц. Таким чином, досягалася висока чутливість вимірювань, і повністю виключався вплив контактної різниці потенціалів в схемі. Один з варіантів підключення контактів струму та напруги для вимірів параметрів контакту J1 зображено на рис. 3, *б*. Застосована методика показала свою високу ефективність у одержанні транспортних характеристик надпровідних зразків [5, 9, 14].

2.3. Результати досліджень

Температурні залежності опору контактів Nb–Al– AlO_x –Nb спрощеного типу демонструють два надпровідні переходи. Температура переходу верхньої електроди Nb 8,75 К та безпосередньо самого контакту 8,1 К (рис. 4, *а*). Нормальний опір контактів склав близько 0,2 Ом. Значення критичного струму за температури 6 К склали від 8 до 3 мА. Вольт-амперні характеристики контактів демонструють гістерезисну поведінку (рис. 4, *б*).

Температурні залежності опору контактів Nb–Al– AlO_x –Nb з до-

датковим шаром ізолятору SiO_2 показані на рис. 5. Найвищу температуру переходу продемонструвала верхня електрода 8,5 К (рис. 5). Це значення нижче, ніж температура переходу зразка без прошарку (8,75 К). Температура переходу нижньої електроди склала 7,25 К. Істотна відмінність в критичній температурі можна пояснити невеликою товщиною нижньої електроди 40 нм в порівнянні з верхньою електродою 100 нм. Критична температура переходів склала 6,8 К (рис. 5). Всі переходи продемонстрували хорошу відтворюваність транспортних властивостей. Розкид нормального опору контактів 1,6–2,5 Ом і нормованого опору 90–141 Ом·мкм². В процесі виготовлення зразка на контакті J2 не відкрилося вікно у діелектричному шарі SiO_2 (рис. 3, б). Опір цього контакту склав 21 МОм. Таке велике значення вказує на хорошу ізоляцію між верхньою і нижньою електродами і виключає протікання струму повз вікно з переходом.

ВАХ мають вигляд звичайних *SIS*-контактів з характерною вертикальною сходинкою при напрузі більше ніж 2 мВ і низьких температурах. Величина сходинки трохи менша за подвійну надпровідну щілину Nb (рис. 6, а). При переході від щілини до нормального опору на ВАХ спостерігається коліно-подібна особливість, яка характерна для *SNIS*-контактів, що вказує на те, що після процесу оксидизації залишився суттєвий шар Al.

Прикладене зовнішнє паралельне до площини контактів невелике магнетне поле (7,5 мТл) майже повністю пригнічує критичний струм (рис. 6, а). Це поле значно менше $H_{c2\parallel}$ для Nb (~1 Тл) [15]. Це вказує на те, що в контакті відсутні надпровідні закоротки між верхньою та нижньою електродами через шар окисненого алюмінію.

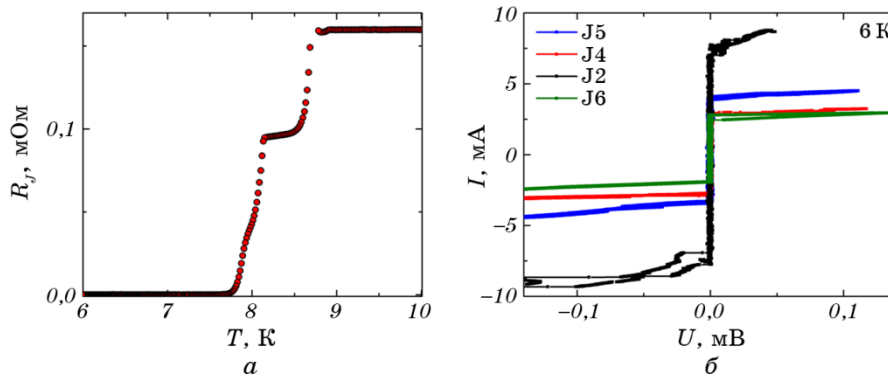


Рис. 4. Температурні залежності опору R_J (а) та вольт-амперні характеристики (б) контактів, що були виготовлені без ізоляційного шару SiO_2 .

Fig. 4. Temperature dependences of R_J resistance (а) and volt-ampere characteristics (б) of junctions without SiO_2 insulating layer.

Інакше були би сформовані так звані «пінхоли» (закоротки між електродами через невеликі отвори в шарі AlO_x), які приводять до низького нормального опору (що спостерігався у зразках зроблених по спрощеній схемі) та відсутності залежності критичного струму від невеликого магнетного поля. Пінхоли породжують струми зміщення із множинними гістерезисами на ВАХ, що мають природу перемикання таких тонких каналів в нормальний стан і виникнення андреевського відбиття на межі надпровідник–метал–надпровідник. Наявність всіх цих ознак на ВАХ першого зразка, який було виготовлено без ізоляційного шару SiO_2 (рис. 4, б), вказує на присутність таких пінхолів в ньому.

Мікрохвильове опромінення зразка на частоті 75 ГГц приводило до появи відповідних цій частоті по напрузі вертикальних Шапірових сходинок. Потужність була підібрана таким чином, що критичний струм повністю пригнічувався, а Шапірова сходишка досягала максимуму (рис. 6, б). Падна мікрохвильова потужність і струм розігрівали зразок, тому при падінні напруги більше ніж 0,5 мВ на ВАХ спостерігаються також термічні ефекти.

На рисунку 7, а продемонстровано еволюцію ВАХ зі зміною тем-

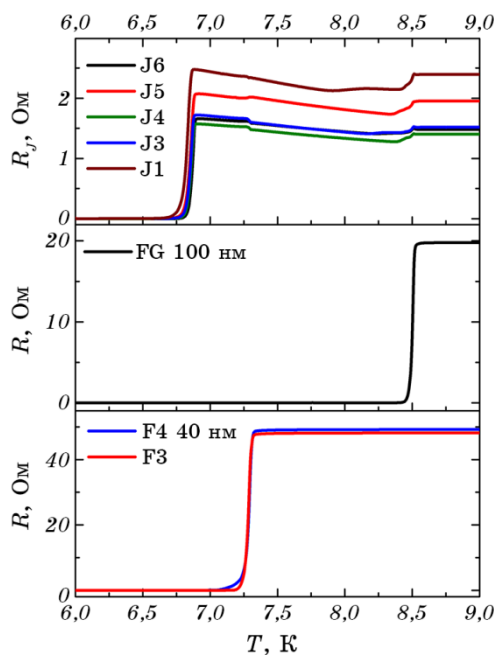


Рис. 5. Температурні залежності опорів зразку з ізолювальним шаром SiO_2 : контактів J1–J6; верхньої електроди FG; нижніх електрод F4, F3.

Fig. 5. Temperature dependences of sample resistances with SiO_2 insulating layer: junctions J1–J6; upper electrode FG; lower electrodes F4, F3.

ператури. З цих ВАХ було одержано температурну залежність критичного струму (рис. 7, б).

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Енергетична щілина

На ВАХ (рис. 6, а) спостерігається вертикальна сходинка, що відповідає напрузі $2\Delta/e$, де e — заряд електрона, Δ — енергетична щілина. Використовуючи серію ВАХ, що були виміряні за різних температур (рис. 7, а), одержано температурну залежність щілини (рис. 8). Згідно з теорією Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) критична температура T_c зв'язана з щілиною Δ формулою:

$$T_c \approx 0,57\Delta_0 / k, \quad (1)$$

де k — Больцманнова стала.

Використовуючи одержане з експерименту значення $2\Delta_0/e = 2,18$ мВ розрахунок за формулою (1) дає значення критичної температури $T_c = 7,3$ К. З наведеної на рис. 8 апроксимації БКШ по всім експериментальним точкам одержане значення $T_c = 7,5$ К. Невелика розбіжність розрахункових значень T_c контактів з виміряними зна-

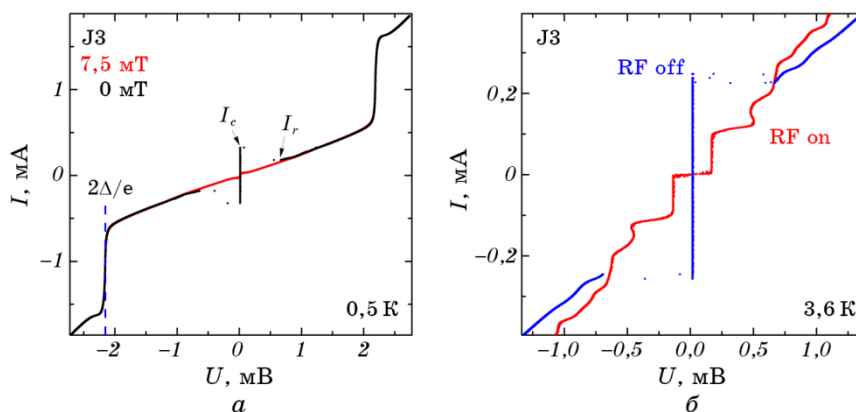


Рис. 6. Вольт-амперні характеристики контакту J3 з шаром ізолятору SiO_2 . Ефект придушення критичного струму контакту слабким, паралельним до площини контакту магнетним полем 7,5 мТл (а). Вплив мікрохвильового опромінення 75 ГГц на вольт-амперні характеристики контакту з утворенням Шапірової сходинки (б).

Fig. 6. I – V characteristics of the junction J3 with the insulator layer SiO_2 . The effect of suppression of the critical current of junction magnetic field 7.5 mT (a). Influence of microwave irradiation 75 GHz on volt-ampere characteristics of junction with Shapiro step formation (b).

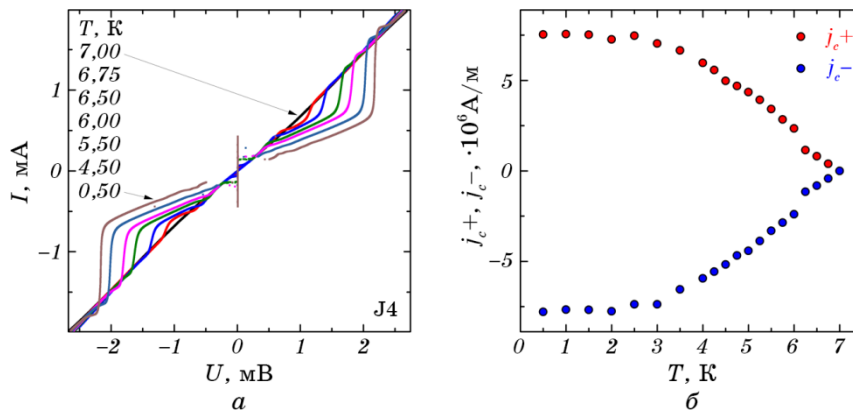


Рис. 7. Вольт-амперні характеристики контакту J4 з шаром ізолятору SiO₂ що були одержані у діапазоні температур 0,5–7,0 К (а). Температурна залежність густини критичного струму контакту з ізоляційним шаром SiO₂ (б).

Fig. 7. I – V characteristics of the junction J4 with the SiO₂ insulator layer was obtained in the temperature range 0.5–7.0 K (a). Temperature dependence of the critical current density of the junction with the insulating SiO₂ layer (б).

ченнями можна пояснити впливом залишкового металевого прошарку Al на критичну температуру переходу.

3.2. Розрахунок параметрів Джозефсонових переходів

SNIS-контакти мають велику ємність між електродами, і як наслідок, гістерезис на ВАХ. Вплив ємності на ВАХ визначається параметром Маккамбера–Стюарта:

$$\beta_c = \frac{2e}{\hbar} I_c R_N^2 C, \quad (2)$$

де C — ємність, R_N — нормальний опір, I_c — критичний струм контакту; e — заряд електрону; $\hbar$ — стала Планка.

Для діапазону значень параметру $10 < \beta_c < 100$ справедлива формула [16]:

$$\frac{I_r}{I_c} = \frac{4}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\beta_c}}, \quad (3)$$

де I_r — струм повернення на ВАХ (рис. 6, а).

Підставляючи значення критичного струму $I_c = 0,433$ мА і струму повернення $I_r = 0,142$ мА в формулу (3), одержимо значення параметра Маккамбера–Стюарта $\beta_c = 14,9$. Використовуючи це значення, а також величину нормального опору контакту $R_N = 1,65$ Ом, за

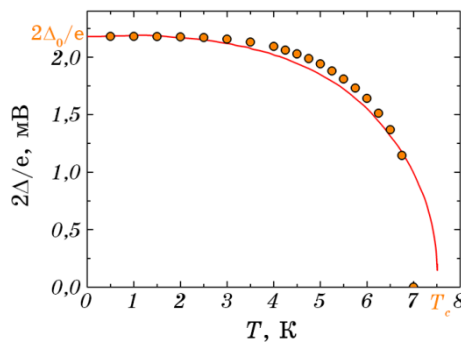


Рис. 8. Температурна залежність щілини Δ . Точки — експериментальні дані, суцільна лінія — розрахунок за моделлю БКШ.

Fig. 8. Temperature dependence of the superconducting gap Δ . Points are experimental data; the solid line shows the result of the BCS model calculation.

допомогою виразу (2) знайдемо значення ємності контакту $C = 2,11$ пФ.

Ємність плоского конденсатору виражається формулою:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{d}, \quad (4)$$

де S — площа конденсатору, d — товщина діелектричного шару, ε — діелектрична проникливість шару. Використовуючи формулу (4) і встановивши значення діелектричної проникності для шару Al_2O_3 $\varepsilon = 9,5$, одержимо товщину шару $d = 2,2$ нм. Це значення характерно для Джозефсонових SIS -переходів і показує хорошу відповідність одержаних в роботі контактів.

4. ВИСНОВКИ

В роботі було розглянуто дві близькі до КМОН технології виготовлення Джозефсонових ніобійових SIS -переходів без використання анодизації краю контакту. Весь технологічний цикл можна відтворити за допомогою рідинного замість коштовного, прецизійного за глибиною, йонного щавлення.

Перша спрощена технологія полягає у формуванні контакту на перетині двох ніобійових електрод безпосередньо крізь шар AlO_x . Друга методика доповнює першу додаванням ізоляційного шару і з вікном у місці контакту. Зразки, що були одержані за першою технологією, продемонстрували наявність закортків на краях контактів. Вони виникають внаслідок деградації тонкого діелектричного шару на краях при взаємодії з оточуючим середовищем. Зазвичай

їх знешкоджують додатковим процесом анодизації країв. Виникнення закороток також може бути пов'язано з осадженням більш тонкої плівки Al на бокові поверхні нижніх ніобійових електрод (рис. 3, е). Застосування додаткового ізоляційного шару SiO_2 у другій технології дало змогу виключити можливості виникнення закороток, а також захистити тонкий шар $\text{Al}-\text{AlO}_x$ від впливу навколишнього середовища. Одержані цим способом контакти продемонстрували хорошу відтворюваність параметрів, а також ефект придушення критичного струму слабким зовнішнім магнетним полем, та наявність Шапірових сходинок під дією мікрохвильового опромінення. Форма вольт-амперних характеристик та присутність вище згаданих ознак свідчить про одержання цим способом Джозефсонових переходів *SNIS*-типу. Розроблені технології можуть бути використані для масового виготовлення Джозефсонових *SIS*-переходів з метою їхніх застосувань в сучасній мікроелектроніці [17, 18].

Автори вдячні В. І. Шниркову, В. М. Краснову та Т. Голоду за участь в обговоренні результатів. Дослідження було виконано у рамках програми НАТО «Наука заради миру» (грант G5796) і Програми фундаментальних і прикладних досліджень Міністерства освіти і науки України (НДР 0121U110046).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. S. K. Tolpygo, *Low Temp. Phys.*, **42**, No. 5: 361 (2016).
2. S. B. Desai, S. R. Madhvapathy, A. B. Sachid, J. P. Llinas, Q. Wang, G. H. Ahn, G. Pitner, M. Kim, J. Bokor, C. Hu, A. Javey, H. S. Wong, and A. Javey, *Science*, **354**, No. 6308: 99 (2016).
3. M. Ito, K. Kawasaki, N. Yoshikawa, A. Fujimaki, H. Terai, and S. Yorozu, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, No. 2: 255 (2005).
4. A. M. Klushin, J. Lesueur, Marian Kampik, F. Raso, A. Sosso, S. Khorshev, N. Bergeal, F. Couedo, Ch. Feuillet-Palma, P. Durandetto, Michał Grzenik, Krzysztof Kubiczek, Krzysztof Musiol, and Artur Skyrkowski, *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, **23**, No. 2: 4 (2020).
5. R. Cattaneo, E. A. Borodianskyi, A. A. Kalenyuk, and V. M. Krasnov, *Phys. Rev. Applied*, **16**, No. 6: L061001 (2021).
6. Mikhail M. Krasnov, Natalia D. Novikova, Roger Cattaneo, Alexey A. Kalenyuk, and Vladimir M. Krasnov, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **12**: 1392 (2021).
7. Taras Golod, Razmik A. Hovhannisyan, Olena M. Kapran, Vyacheslav V. Dremov, Vasily S. Stolyarov, and Vladimir M. Krasnov, *Nano Letters*, **21**, No. 12: 5240 (2021).
8. F. Arute, K. Arya, R. Babbush, Dave Bacon, Joseph C. Bardin, Rami Barends, Rupak Biswas, Sergio Boixo, Fernando G. S. L. Brandao, David A. Buell, Brian Burkett, Yu Chen, Zijun Chen, Ben Chiaro, Roberto Collins, William Courtney, Andrew Dunsworth, Edward Farhi, Brooks Foxen,

- Austin Fowler, Craig Gidney, Marissa Giustina, Rob Graff, Keith Guerin, Steve Habegger, Matthew P. Harrigan, Michael J. Hartmann, Alan Ho, Markus Hoffmann, Trent Huang, Travis S. Humble, Sergei V. Isakov, Evan Jeffrey, Zhang Jiang, Dvir Kafri, Kostyantyn Kechedzhi, Julian Kelly, Paul V. Klimov, Sergey Knysh, Alexander Korotkov, Fedor Kostritsa, David Landhuis, Mike Lindmark, Erik Lucero, Dmitry Lyakh, Salvatore Mandra, Jarrod R. McClean, Matthew McEwen, Anthony Megrant, Xiao Mi, Kristel Michielsen, Masoud Mohseni, Josh Mutus, Ofer Naaman, Matthew Neeley, Charles Neill, Murphy Yuezhen Niu, Eric Ostby, Andre Petukhov, John C. Platt, Chris Quintana, Eleanor G. Rieffel, Pedram Roushan, Nicholas C. Rubin, Daniel Sank, Kevin J. Satzinger, Vadim Smelyanskiy, Kevin J. Sung, Matthew D. Trevithick, Amit Vainsencher, Benjamin Villalonga, Theodore White, Z. Jamie Yao, Ping Yeh, Adam Zalcman, Hartmut Neven, and John M. Martinis, *Nature*, **574**: 505 (2019).
9. A. A. Kalenyuk, E. A. Borodianskyi, A. A. Kordyuk, and V. M. Krasnov, *Phys. Rev. B*, **103**, No. 21: 214507 (2021).
 10. M. Hidaka, S. Nagasawa, K. Hinode, and T. Satoh, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **23**, No. 3: 1100906 (2013).
 11. M. Gurvitch, M. A. Washington, and H. A. Huggins, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, No. 5: 472 (1983).
 12. A. Kalenyuk, A. Shapovalov, V. Shnyrkov, V. Shaternik, M. Belogolovskii, P. Febvre, F. Schmidl, and P. Seidel, *J. Phys.: Conference Series*, **1559**, No. 1: 012005 (2019).
 13. A. A. Kalenyuk, T. Golod, A. P. Shapovalov, A. L. Kasatkin, and S. I. Futimsky, *2020 IEEE Ukrainian Microwave Week (UkrMW)*, 743 (2020).
 14. A. A. Kalenyuk, A. Pagliero, E. A. Borodianskyi, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Bchner, D. A. Chareev, A. A. Kordyuk, and V. M. Krasnov, *Phys. Rev. B*, **96**, No.13: 134512 (2017).
 15. A. Zeinali, T. Golod, and V. M. Krasnov, *Phys. Rev. B*, **94**, No.21: 214506 (2016).
 16. K. K. Likharev, *Dynamics of Josephson Junctions and Circuits* (New York: Gordon and Breach Science Publishers: 1986).
 17. M. Belogolovskii, E. Zhitlukhina, V. Lacquaniti, N. De Leo, M. Fretto, and A. Soso, *Low Temp. Phys.*, **43**, No. 7: 756 (2017).
 18. A. I. Braginski, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **32**, No. 1: 23 (2019).

PACS numbers: 07.79.-v, 44.35.+c, 65.80.Ck, 72.80.Tm, 72.90.+y, 75.50.Bb

Concentration and Temperature Dependences of the Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Hybrid Composites Graphite Nanoplatelets/Fe/Epoxy

Yu. S. Perets, O. S. Yakovenko, L. L. Vovchenko, T. A. Len,
O. V. Turkov, and L. Yu. Matzui

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine*

The concentration and temperature dependences of the electrical and thermal conductivity of epoxy-based (L285) composite materials (CM) with a combined graphite nanoplatelets/carbonyl iron (GNP/Fe) filler are studied. The content of GNP is varied from 0.7 to 4.0% vol., and the content of Fe was 5.6% vol. As found, the addition of Fe particles in the GNP/L285 composite leads to a decrease in thermal conductivity and a more complex dependence of thermal conductivity on the concentration of GNP. Such changes in thermal conductivity for three-phase CM can be related to an increase in thermal contact resistance at the interfacial boundaries of the matrix–filler, the number of which increases significantly with the addition of Fe particles. Experimental concentration dependences of thermal conductivity of two- and three-phase CM with GNP filler are described in the framework of the combined model of mixtures. The features of the temperature dependences of the thermal conductivity of two-phase CM GNP/L285, Fe/L285 and three-phase composites GNP/Fe/L285 are determined by increasing the concentration of phonons and increasing phonon–phonon scattering when heated. As found, the addition of 5.6% vol. of dispersed Fe particles in a two-phase GNP/L285 composite has almost no effect on the percolation threshold, the value of which is $\phi_c = 1.8\%$ vol. This means that electrically conductive chains are formed mainly from GNP particles in the hybrid composite, and electrically conductive particles

Corresponding author: Olena Serhiyivna Yakovenko
E-mail: alena-ya@ukr.net

Citation: Yu. S. Perets, O. S. Yakovenko, L. L. Vovchenko, T. A. Len, O. V. Turkov, and L. Yu. Matzui, Concentration and Temperature Dependences of the Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Hybrid Composites Graphite Nanoplatelets/Fe/Epoxy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1255–1273 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1255](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1255)

do not form individual continuous chains and can only act as ‘bridges’ connecting GNP particles in electrically conductive chains. For concentrations of hybrid filler above the percolation threshold, the number of electrically conductive chains and the value of contact electrical resistance between GNP particles are estimated within the framework of model of the effective electrical resistance. It is shown that in CM with GNP content which is less and near the percolation threshold electronic transport in composites is carried out mainly due to the hopping mechanism of conductivity, and at GNP concentrations above the percolation threshold the tunnelling mechanism of conductivity is realized due to the formation of a large number of electrically conductive chains with a small gap between the conductive particles.

Key words: iron, graphite nanoplatelets, three-phase composite, thermal conductivity, electrical conductivity.

Було досліджено концентраційні та температурні залежності електропровідності та теплопровідності композитних матеріалів (КМ) на основі епоксидної смоли (L285) з комбінованим наповнювачем графітові нанопластинки/карбонільне залізо (ГНП/Fe). Вміст ГНП варіювався від 0,7 до 4,0% об., а вміст Fe — 5,6% об. Виявлено, що додавання частинок Fe в композит GNP/L285 приводить до зменшення теплопровідності і більш складної залежності теплопровідності від концентрації ГНП. Такі зміни теплопровідності для трьохфазних КМ можуть бути пов’язані зі зростанням теплового контактного опору на міжфазних границях матриця–наповнювач, число яких значно зростає при додаванні частинок Fe. Експериментальні концентраційні залежності теплопровідності дво- і трифазних КМ з ГНП описано в рамках комбінованого моделю сумішей. Характер температурних залежностей теплопровідності двохфазних КМ ГНП/L285, Fe/L285 і трьохфазних композитів ГНП/Fe/L285 визначається збільшенням концентрації фононів і зростанням фонон-фононного розсіяння при нагріванні. Виявлено, що додавання 5,6% об. дисперсних частинок Fe у двохфазний композит ГНП/L285 майже не впливає на поріг перколяції, величина якого складає $\phi_c = 1,8\%$ об. Це означає, що електропровідні ланцюжки формуються переважно з частинок ГНП у трифазному композиті, а електропровідні частинки не формують окремих неперервних ланцюжків і можуть виконувати лише роль «містків», що з’єднують частинки ГНП в електропровідних ланцюжках. Для концентрацій гібридного наповнювача вище порогу перколяції в рамках моделю ефективного електроопору було оцінено кількість електропровідних ланцюжків та величину контактного електроопору між частинками ГНП. Показано, що в КМ із вмістом ГНП менше та в околі порогу перколяції електронний транспорт в композитах здійснюється, головним чином, за рахунок стрибкового механізму провідності, а при концентраціях ГНП вище порогу перколяції реалізується тунельний механізм провідності внаслідок утворення великої кількості електропровідних ланцюжків з невеликим проміжком між провідними частинками.

Ключові слова: залізо, графітові нанопластинки, трифазний композит, теплопровідність, електропровідність.

(Received July 2, 2022; in final version, September 30, 2022)

1. INTRODUCTION

Epoxy resins, due to their chemical and electrical resistance, are used for the manufacture of adhesives, protective coatings, potting, casting and composites in the electrical industry [1]. Polymers typically have inherent thermal conductivity much lower than that of carbons, metals, or ceramic materials, and their applications are limited by their low thermal conductivity. However, polymers with high heat-conducting properties are already known [2]. The thermal conductivity of polymers has traditionally been enhanced by the addition of thermally conductive fillers, including but not limited to graphite and carbon nanotubes [3, 4]. Many applications will benefit from the use of dielectric polymers with increased thermal conductivity. For example, when used as heat sinks in electrical or electronic systems, a thermal conductivity of 1 to 30 W/(m·K) is required [5]. However, obtaining of composites which have both, conventional polymer machinability and thermal conductivity above 4 W/(m·K), is a very challenging task [6]. The addition of electrically conductive particles to epoxy resins also makes it possible to significantly increase the electrical conductivity of the composite materials (CM) and vary it over a wide range by changing both, the type of filler and its concentration in the CM.

To improve electrical and thermal conductivity of the polymer matrices the use of conductive metal particles has been investigated [7, 8]. And, at the same time, lightweight and cost-effective process ability of polymers are stored. Among metals, gold and silver stand out the most in terms of the electrical and thermal characteristics, but their price forces to look for other, more affordable options. Thus, copper is characterized by the highest conductivity of metals at room temperature, which, in turn, is much cheaper than gold and silver.

The effect of copper nanowires (CuNWs) and copper nanoparticles (CuNPs) on the thermal conductivity of dimethicone nanocomposites was established in [9]. The authors conclude that due to the high aspect ratio of 1D CuNWs, they can construct thermal networks more effectively than CuNPs in the composite, resulting in higher thermal conductivity. Therefore, the shape of the filler particles is important for thermal conductivity, as well as for many other characteristics of a nanocomposite. Besides, the extent of thermal conductivity enhancement depends upon various factors, such as types, morphology, and concentration of nanosized fillers. A smaller size nanoparticle enhances the thermal conductivity of nanocomposite to a larger extent to their bigger counterpart [10, 11]. The enhancement in thermal conduction of nanocomposite upon the shape of nanoparticles might be due to the fact that the surface to volume ratio would be different for different shapes of the same nanoparticles [12]. The influence of crystallinity, phonon scattering, filler/matrix interfaces on thermal conductivity,

ty is discussed in detail in [13].

The interface area between the matrix and the filler phase in nanocomposites is usually an order of magnitude larger than for conventional composite materials. As a result, a relatively small amount of nanosized fillers can have a noticeable effect on the properties of the composite at the macro level.

Series of metal oxide nanoparticles, including TiO_2 , SiO_2 , iron oxide, zinc oxide (ZnO), gallium oxide (Ga_2O_3), nickel oxide (NiO), copper oxide (CuO), *etc.*, were used to improve thermal conductivity of composites. They have different morphologies such as spherical, triangular, star, nanowires, nanotubes, nanorods, *etc.* Thermal conductivity of PCM-metal oxide nanocomposites was improved by 147.5%, 62.5%, 55% and 45% by the addition of 0.5% wt. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 and SiO_2 , respectively [14].

Metals in the role of fillers have advantages not only in the study of thermal and electrical conductivity, but also in dielectric properties enhancement. Besides, thermal conductivity has become an important parameter for new technologies, especially in aerospace and aeronautics, where the combination of excellent thermal, electrical, mechanical and dielectric properties is required. Authors [15] report that CuNW/PVDF had higher dielectric permittivity and lower dielectric loss than the MWCNT/PVDF nanocomposites at room temperature. It is known that magnetic metals (Fe, Co, Ni) and their oxides are rather good microwave absorbing materials because of their large saturation magnetization and high Snoek's limit. They can significantly weaken the electromagnetic radiation by natural ferromagnetic resonance, exchange resonance, as well as eddy current effect in the high frequency range [16]. Up to now, many magnetic metals with various structures and morphologies have been prepared as microwave absorbing materials and considerable amount of researches have been devoted to the study of high frequency properties of magnetic metal or alloy nanoparticles [17–21]. Synergistic effect between dielectric and magnetic constituents of filler (double-loss mechanisms) are needed to satisfy the strict requirements of excellent microwave-absorption performance in composites. Combination of nanocarbon materials and different metal nanoparticles can serve for these purposes [22].

Besides, incorporation of metals into polymer matrix can protect their nanoparticles against oxidation, dissolution in acids and agglomeration, which are one of the main disadvantages of such fillers. Filled with metals and their oxides composites are an extremely important class of materials from both a scientific and technological viewpoint. However, the absolute control over the shape and size distribution of metal oxide particles in composite remains a challenge.

Carbon-based fillers are promising fillers due to their high electrical and thermal conductivity, as well as due to their low specific gravity.

There is a vast amount of publications on two-phase graphene/epoxy resin composites and their applications [23–28]. Graphite nanoplates in the thickness range of 10–100 nm has aroused interest due to their good thermal conductivity of $\lambda \approx 1800 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [29] at room temperature and cost of production corresponding to industrial production [30]. Recently, much attention has been paid to the development of new composite materials where multicomponent fillers are used: nanocarbon particles in combination with various inorganic fillers, such as BaTiO_3 , TiO_2 , MoS_2 with high dielectric constant and in combination with magnetic ones— $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, oxides of Fe, Co, Ni, *etc.* [31–33]. Such multiphase composites have already shown themselves to be quite promising for use as shields and absorbers of microwave radiation [34, 35]. At the same time, it is also necessary that the introduction of multiphase fillers into the polymer matrix to obtain improved microwave characteristics of CMs does not lead to a deterioration in their electrical, thermal, and mechanical properties, which are especially important for their practical applications. The challenge is then to improve the thermal conductivity significantly and to achieve the properties required for wide type of application. This requirement leads us to study and reconsider thermal conductivity mechanisms in composite materials to understand how to enhance this property by combination of fillers.

The aim of this work was to study the effect of fillers (graphite nanoplates GNP, carbonyl iron Fe) with different structural and morphological characteristics on the concentration and temperature dependences of thermal and electrical conductivity of three-phase composites GNP/Fe/epoxy resin.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

2.1. Materials and Methods

Low-viscosity epoxy resin Larit285 (L285) (viscosity of 600–900 mPa·s, density of 1.18–1.23 g/cm³ at 25°C) with hardening agent H285 (viscosity of 50–100 mPa·s) were used as polymer matrix.

Graphite nanoplatelets (GNPs) and particles of Fe were used as fillers for the preparation of nanocomposites. Graphite nanoplatelets (diameter 0.2–30 μm , thickness 5–65 nm, aspect ratio $AR = 300$) were prepared according to a scheme described in [36]. Fe powder consists of individual particles with an average lateral size of 3–7 μm , while their thickness is varied from 0.6 to 2 μm . Figure 1 presents the scanning electron microscopy (SEM) images of GNP and Fe particles.

GNP/Fe/L285 CMs with 0–5% wt. (1, 2, 3, 4, 5% wt.) of GNPs and 30% wt. of Fe were fabricated by the method of mixing in solution with additional sonication. At first, the appropriate amount of epoxy resin was pre-dissolved with acetone. Further, Fe and GNPs fillers

were introduced into solution and sonication in BAKU ultrasonic bath with the frequency of 40 kHz and power of 50 W was applied for 2 hours. After evaporation of acetone, the curing agent H285 was added in an amount of 40% by weight of the L285. The volume content of GNPs in final three-phase composites accounting the samples porosity ($\sim 10\%$) were of 0.7, 1.2, 1.8, 2.2, 3.4% vol. and the volume content of Fe was of 5.6% vol.

The electrical conductivity of the samples was investigated by 2-probe method in the temperature range 77–295 K. The thermal conductivity of the samples was investigated with a dynamical λ -calorimeter in the temperature range of 150 to 423 K.

2.2. Theoretical Background

2.2.1. Combined Model of Mixtures for Thermal Conductivity

To explain the behaviour of the thermal conductivity depending on the concentration of mixed filler in the polymer composite, a combined model of mixtures can be used [37]. In the combined model of mixtures, composites are considered as structures with a set of heat conductive planes. These planes are formed of chains of filler particles. The chains are oriented in a certain way in the matrix of the polymer in relation to the heat flux. According to this model, the thermal conductivity of hybrid CMs can be described by the following equation:

$$\lambda_{\text{CM}} = \frac{(\phi_p \lambda_p + \sum_{i=1}^n \phi_i \lambda_i^*)^u}{(\phi_p / \lambda_p + \sum_{i=1}^n \phi_i / \lambda_i^*)^{1-u}}, \quad (1)$$

where λ_i^* is the effective thermal conductivity of i -th filler particles forming the chains in composites; λ_p is the thermal conductivity of polymer matrix; ϕ_i is the volume fraction of i -th filler, the parameters $(1 - u)$ and u determine the part of chains from filler particles, oriented perpendicular or along the heat flow, respectively.

If all chains of filler (the particles of filler) are oriented along the heat flux, $u = 1$ and Eq. (1) transforms into the usual mixture model:

$$\lambda_{\text{CM}} = \phi_p \lambda_p + \sum_{i=1}^n \phi_i \lambda_i^*, \quad (2)$$

when all conductive chains are oriented perpendicularly to the heat flow, $u = 0$, Eq. (1) transforms into inverse mixture rule:

$$\lambda_{\text{CM}} = (\phi_p / \lambda_p + \sum_{i=1}^n \phi_i / \lambda_i^*)^{-1}. \quad (3)$$

In the case of the isotropic structure, $u = 0.5$.

λ_i^* is determined by the thermal conductivity of the filler particles, by the orientation of highly anisotropic particles of filler in chains (orientation angle θ) and the contact thermal resistance P_k between the particles of filler, moreover, in our case, the contact can be also through the polymer and air layer. So, $\lambda_i^* = f(\lambda_i, \theta, P_k)$. The character of the connection of the anisometric filler particles with high aspect ratio AR (such as GNPs, CNTs) in the chain and their orientation substantially influence the value of the thermal conductivity of the chain, since these fillers are characterized by the sufficiently high anisotropy of the thermal conductivity.

2.2.2. Electrical Properties of Polymer-Filled Composites

The electrical conductivity in the sample plane ($\sigma_{CM(ab)}$) of composites filled with dispersed conductive components above the percolation threshold ϕ_c ($\phi_c \leq \phi \leq F$), where F is the packing parameter of the filler) can be described within the model of an effective electrical conductivity proposed in [38]:

$$\sigma_{CM(ab)} = \frac{L_{(ef)}^2 \sin^2 \theta F}{\gamma^2 V_{f(ef)}} \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t \frac{1}{(r_{f(ef)} + R_{k(ab)ef})}, \quad (4)$$

where $L_{(ef)}$ is the length of the larger side of the filler particles (diameter D for disk-like particles), $V_{f(ef)}$ is the volume of the individual filler particle, F is the packing parameter of the fillers, $\phi = \phi_1 + \phi_2$ is the volume content of the fillers, $R_{k(ab)ef}$ is the electric contact resistance between the filler particles in the chains in plane of the sample. The subscript 'ef' means that values are determined by the volume ratio be-

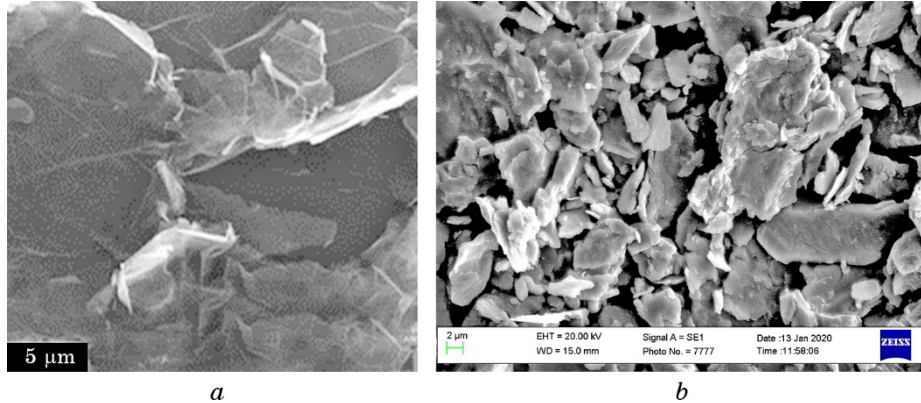


Fig. 1. SEM images of GNP (a) and Fe (b) particles.

tween fillers of various sorts. As it is seen from Eq. (4) the orientation of anisometric filler particles in the plane of a composite specimen (an increase of angle θ between the long axis of the particle and the vertical axis of the sample (perpendicular to the plane ab of the sample) leads to the increase of in-plane electrical conductivity.

As it is seen from Eq. (4) the conductivity follows the power law, as in the case of the classic percolation model [39]:

$$\sigma_{\text{CM}} = D(\phi - \phi_{\text{cr}})^t, \quad (5)$$

where the term D is determined by the morphology of filler particles, their ability to form the conductive chains and the contact resistance between the conductive filler particles [38].

The value of contact resistance between filler particles in chains depends on the nature of the filler particles' contact (direct contact or through the polymer layer) and defines the mechanisms of electrical transport in CM. In a case of direct contact, the resistance is proportional to the electrical resistivity of the filler ρ_f and the contact spot radius a [40]:

$$R_{\text{k (direct)}} = \rho_f / 2a \text{ for } a \gg l, \quad (6)$$

where l is the mean free path of carriers in the carbon material.

In the case of tunnel contacts resistance is a function of the temperature-dependent height of the barrier λ_b , barrier width δ and cross-section of tunnelling w [41]:

$$R_{\text{k(tunnel)}} = \frac{h^2 \delta}{w e^2 \sqrt{2m\lambda_b}} \exp\left(\frac{4\pi\delta}{h} \sqrt{2m\lambda_b}\right), \quad (7)$$

where e and m are charge and mass of the electron, h is Planck's constant.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Concentration and Temperature Dependences of the Thermal Conductivity of Graphite Nanoplatelets/Fe/Laric CMs

Figure 2 shows the concentration dependences of the thermal conductivity of GNP/L285 composite and GNP/Fe/L285 hybrid composite. As can be seen from Fig. 2, in the presence of only Fe (5.6% vol.), the thermal conductivity did not increase much in relation to L285 values (see Fig. 2 and Table 1). The addition of 60% wt. of Fe (which corresponds to 16.7% vol. of Fe) to the epoxy leads to an increase in the

thermal conductivity of the epoxy to $0.45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, but this increase is not as significant as one might expect, given that the thermal conductivity of iron is sufficiently large, namely, $89 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [42]. Such a volume content of Fe particles in CM is insufficient for the formation of continuous chains for efficient heat transfer, and the high interfacial thermal resistance at the Fe-polymer boundaries levels out the contribution of Fe particles to the increase in thermal conductivity.

For CM with combined filler, GNP/Fe/L285, the concentration dependences of thermal conductivity were more complex compared to two-phase GNP/L285 composite: initially, there is almost independent of the content of GNP (0–2.2% vol.) low thermal conductivity of CM at $0.33\text{--}0.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, and it is less than the thermal conductivity of 16.7% vol. Fe/L285 CM. Starting from the GNP content of 2.2% vol., the thermal conductivity increases and is $0.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (increase on 244%) for composites which contain 3.4% vol. of GNP and 5.6% vol. of Fe. It should be noted that since Fe particles have a plate shape and their lateral size is comparable to the lateral size of GNP ($10 \mu\text{m}$), at the formation of CM will be the mutual influence of GNP and Fe on their spatial distribution in the composite matrix. It can be assumed that the orientation of the plate particles will be random.

The analysis of concentration dependences of thermal conductivity using Eq. (1) showed that the experimental data on thermal conductivity versus GNP content in two-phase and three-phase epoxy-based composites are satisfactorily described within the combined model of mixtures taking into account the significant influence of thermal interface resistance on the thermal transport in the composites.

When calculating the thermal conductivity of the composite within

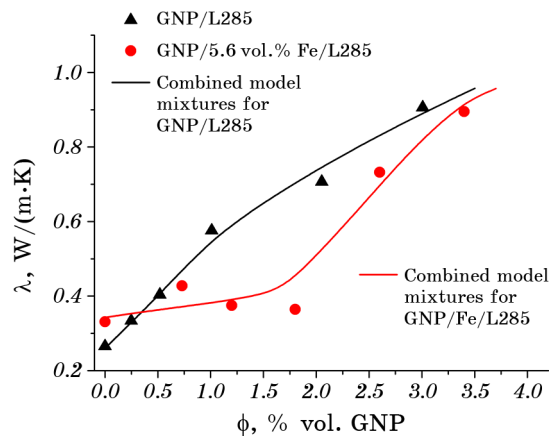


Fig. 2. Concentration dependences of the thermal conductivity of the two-phase composite GNP/Larit and three-phase composite GNP/Fe/Larit; symbols are experimental data; solid lines are calculation using Eq. (1).

TABLE 1. Characteristics of CMs specimens: effective thermal conductivity of fillers $\lambda_{f(\text{GNP})}^*$, $\lambda_{f(\text{Fe})}^*$ and parameter u .

CMs	$\phi_{\text{GNP}}, \phi_{\text{Fe}}, \%$ vol.	$\lambda_{f(\text{GNP})}^*$, W/(m·K)	$\lambda_{f(\text{Fe})}^*$, W/(m·K)	u	$((\lambda_{\text{CM}} - \lambda_p)/\lambda_p) \cdot 100,$ %
GNP/L285	0.2	30	—	0.5	11
	0.5	50	—		35
	1.0	80	—		92
	2.1	80	—		135
	3.0	80	—		201
Fe/L285	5.6	-	3	0.5	27
Fe/L285	16.7	-	3	0.5	69
GNP/Fe/L285	0	10	3	0.5	65
	0.7	10	3		44
	1.2	10	3		40
	1.8	15	3		182
	2.6	50	3		244
	3.4	75			

the framework of the model, the effective thermal conductivity λ_{GNP}^* and λ_{Fe}^* for each of the phases was sought as an adjustable parameter. The effective thermal conductivity for each phase of the filler is a function of the number of filler particles heat-conducting chains in the composite (we do not take into account here that these chains can be mixed GNP–Fe–GNP, *etc.*), the type of thermal contact between the filler particles (direct or through polymer layer).

The parameter u , which characterizes the type of distribution of filler particles in the matrix of CM, was taken to be 0.5, which corresponds to an isotropic structure with a random distribution of filler particles in the polymer matrix.

The effective thermal conductivity of the filler λ_f^* is considered in this model as a whole for two fillers. As can be seen from Table 1, the value of λ_f^* for both two-phase and three-phase composites increases with increasing GNP concentration. For a three-phase GNP/Fe/L285 composite at low GNP concentrations (up to the percolation threshold) the effective thermal conductivities of the fillers are rather low: for Fe $\lambda_{f(\text{Fe})}^* \sim 3$ W/(m·K), and for GNP $\lambda_{f(\text{GNP})}^*$ is 10 W/(m·K) for low GNP concentrations and increases to 75 W/(m·K) for high GNP concentrations. The low values of the effective thermal conductivity of the filler particles in the composite compared to the thermal conductivity of iron (89 W/(m·K) [42]) and graphene (~ 1800 W/(m·K) [29]) are explained

by the significant effect on the total thermal conductivity of the thermal resistances of the interfacial boundaries of the polymer–GNP, polymer–Fe, Fe–GNP and contact resistances between GNP particles in direct contacts.

Analysing the data, it can be assumed that the addition of Fe particles to the GNP/L285 composite worsens the thermal conductivity of the hybrid composite due to phonon-phonon scattering and high thermal resistance since the Fe particles in the L285 polymer matrix are isolated and randomly distributed. The thermal resistance R_k at the filler–polymer phase boundary is also high when heat is transferred through the polymer layer from particle to particle. Fe particles in the GNP/Fe/L285 composite can also serve as bridges between GNP particles, but the role of interfacial thermal resistances is still dominant in the formation of heat transfer in the composite.

Figure 3 shows the temperature dependences of the thermal conductivity of pure L285 epoxy resin and of GNP/L285, Fe/L285 and GNP/Fe/L285 composites.

Composites with Fe filler have a small minimum on the temperature dependence of thermal conductivity (at 250 K and 300 K for concentrations of 16.7% vol. and 5.6% vol., respectively), and the increase in thermal conductivity is only 27% and 69% for concentrations of Fe of 16.7% vol. and 5.6% vol., respectively. That is, we can conclude that Fe particles, even with a high concentration, slightly affect the value of thermal conductivity of the composite and its temperature dependence.

Thus, the presence of Fe particles along with graphite nanoplatelets leads to a change in the character of the temperature dependences of thermal conductivity in comparison with two-phase GNP/L285 composites.

When analysing the temperature dependences of the thermal conductivity of CM, it is necessary to take into account a number of parameters, such as: thermal conductivity of the filler, filler concentration, contact thermal resistance between particles, thermal conductivity of the polymer, matrix/filler interfacial thermal resistance, phonon-phonon scattering, porosity, spatial distribution of the filler in CM, and *etc.*

The thermal conductivity of the solid phase of graphite has a phonon character and can be described within the framework of the Debye theory by the following relation [43]:

$$\lambda_{\text{GNP}} = \frac{1}{3} C v_s L_{\text{ef}}, \quad (8)$$

where C is heat capacity of graphite, L_{ef} is phonon mean free path, v_s is velocity of propagation of elastic vibrations.

With an increase in temperature, the number of phonons increases,

which leads to an increase in the phonon heat capacity, on the other hand, phonon-phonon scattering increases significantly (that is, a decrease in the mean free path of phonons) and the phonon thermal conductivity decreases (see formula (8)). Thus, the changes of the thermal conductivity with temperature in both, the filler and the composite as a whole, is determined by two competing processes: an increase in the number of phonons (thermal conductivity increases) and an increase in phonon-phonon scattering (a decrease in thermal conductivity) with increasing temperature.

As can be seen from Figure 3, for two-phase Fe/L285, GNP/L285 composites and for three-phase GNP/Fe/L285 CM with GNP content up to 1.8% vol., the thermal conductivity decreases (or changes slightly) when heated to a certain temperature (~ 250 K), after which starts to increase slowly. This character of the temperature dependences of the thermal conductivity indicates the predominant influence of phonon-phonon scattering on the heat transfer (at $T < 250$ K), while at $T > 250$ K it indicates an increase in the number of phonons.

For two-phase GNP/L285 composites with a GNP content above 1.8% vol., already at low temperatures (up to 220–250 K), the increase in the number of phonons with increasing temperature is unambiguously predominant, and the higher the GNP concentration, the greater the thermal conductivity and its increase with increasing temperature. The temperature dependences of the thermal conductivity have a maximum at $T = 220$ –250 K, and with a further increase in temperature, a decrease in thermal conductivity is observed. It is associated, as noted above, with an increase in phonon-phonon scattering.

For three-phase GNP/Fe/L285 composites with a GNP concentration above 1.8% vol. up to a temperature of 250 K, phonon-phonon scattering (a decrease in thermal conductivity) is predominant, and with an increase in temperature above 250 K in these composites, the effect on thermal conductivity from an increase in the number of pho-

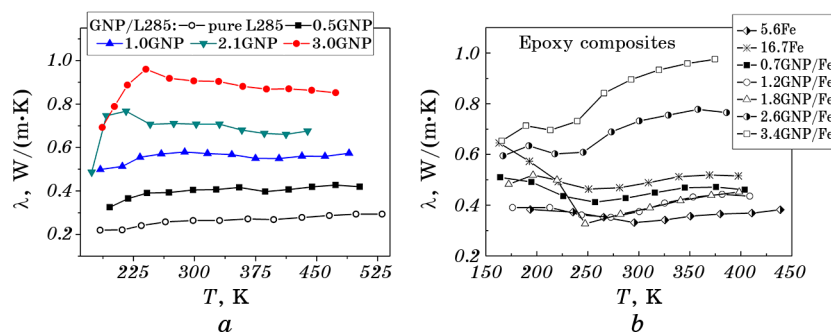


Fig. 3. Temperature dependencies of the thermal conductivity of CMs Fe/L285 (a) and GNP/Fe/L285 (b) with various GNP content.

nons prevails over an increase in phonon–phonon scattering, which leads to an increase in thermal conductivity in general.

3.2. Concentration and Temperature Dependences of the Electrical Conductivity of Graphite Nanoplatelets/Fe/L285 CMs

When using heavy metal Fe particles of micron size with a low aspect ratio, the percolation threshold is quite high and can be 21% vol. [44]. Obviously, the use of Fe particles in combination with light graphite nanoplatelets with a high aspect ratio will lead to a significant decrease in the percolation threshold.

Figure 4 shows the concentration dependences of the electrical conductivity of GNP/L285 and GNP/5.6% vol. Fe/L285 composites. As we can see from Fig. 4 and Table 2, the curves have a percolation character.

The critical concentration is $\phi_c = 1.8\%$ vol. for both two-phase and three-phase composites (formula (7)), *i.e.*, the addition of 5.6% vol. Fe to the GNP/L285 system does not change the value of the percolation threshold.

The parameters σ_f , t were fitted using the method of mean squared error minimization (Fig. 4, *b*, Table 2). As we see from Table 2, the parameter t is lower for the hybrid composite. In the classical percolation theory (formula (7)) $t \approx 2$, and for the GNP/5.6% vol. Fe/L285 composite, this parameter is $t \approx 1.9$. The critical index t strongly depends on the aspect ratio of the filler particles, their distribution and the formation of conductive chains for electric transport. It is obvious that the presence of electrically conductive particles with a low aspect ratio along with GNP particles will affect the nature of their spatial distribution and the process of forming a conductive network in the composite matrix and, accordingly, the percolation transition parameters.

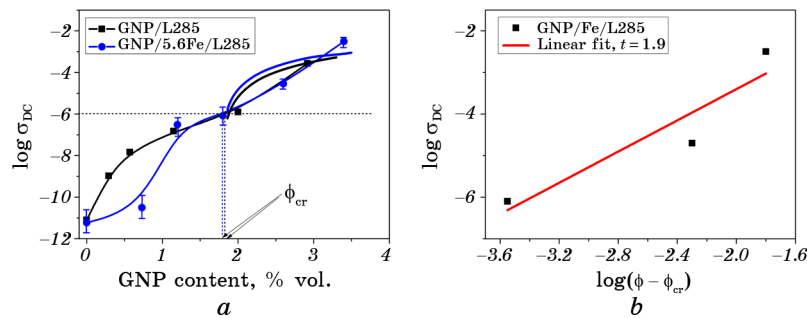


Fig. 4. Experimental and calculated concentration dependences of the conductivity of GNP/L285 and GNP/Fe/L285 CM (*a*) and determination of the critical coefficient t for three-phase CMs (*b*).

TABLE 2. Percolation parameters of the two- and three-phase CM.

Composite	ϕ , vol. %	ϕ_{cr} , % vol.	t	σ_f	$N_{\text{filler_chain}}$, cm ⁻³	R_k (293 K), Ω
GNP/L285 [18]	1.9				$6.2 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^8$
	2.7	1.8	2.1	3.6	$9.9 \cdot 10^5$	$7.1 \cdot 10^8$
	3.2				$3.1 \cdot 10^6$	$2.7 \cdot 10^8$
GNP/Fe/L285	1.8				—	—
	2.6	1.8	1.9	3.2	$6.2 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^9$
	3.4				$5.7 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^8$

Using the model of the effective electrical resistance (formula (8)) and the experimental results, the number of electrically conductive chains in the composite $N_{\text{filler_chain}}$ and the average contact electrical resistance between particles in the chain R_k were estimated. The calculations are shown in Table 2.

Therefore, in the model of the effective electrical resistance (formula (8)), only chains of GNP particles are considered in calculations, although Fe particles in three-phase CM can act as ‘bridges’ between fragments of GNP chains. But, since at a concentration of micron Fe particles of 5.6% vol., their number is an order of magnitude smaller than the number of GNP particles, this does not introduce a significant error in determining the number of electrically conductive chains. As can be seen from the table, there were no significant differences in the number of electrically conductive chains and contact electrical resistance between the filler particles in the chains for two-phase and three-phase epoxy CMs.

The next stage of our research is the temperature dependence of the resistivity of GNP/Fe/L285 hybrid composite with different content of fillers. Figure 5 shows data on DC electrical resistivity of GNP/Fe/L285 CMs with various GNP contents for the temperature range of 77–293 K.

As seen from Figure 5, for three-phase CMs with GNP content of $\phi \leq 2.6\%$ vol. electrical resistivity decreases on few orders of magnitude after heating from 77 to 293 K. Such a strong temperature dependence of the electrical resistivity for GNP/Fe/L285 CMs may be explained by the poor conductive network formed by the electroconductive GNP and Fe particles. The electrical transport for this case is realized via the variable range hopping (VRH) mechanism [45].

If the interaction between charge carriers is neglected, the dependence on temperature of DC conductivity follows the formula [45]:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp[-(T_2 / T)^\gamma], \quad (9)$$

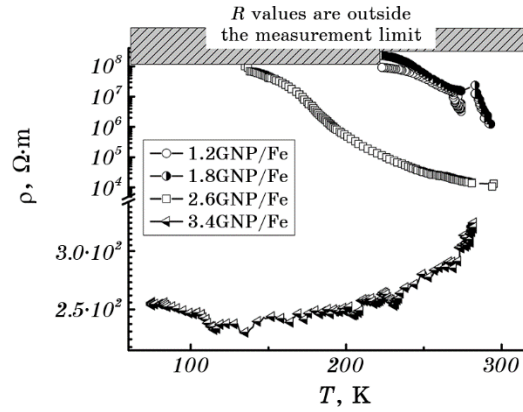


Fig. 5. Temperature dependences of resistivity of three-phase GNP/Fe/L285 CMs with different GNP content.

where the parameter σ_0 can be considered as the limiting value of conductivity at infinite temperature, T_2 is the characteristic temperature that determines the thermally activated hopping among localized states at different energies and is considered as measure of disorder and the exponent γ is related to the dimensionality d of the transport process via the relation $\gamma = 1/(1 + d)$, where $d = 1, 2, 3$. In the conventional VRH model the parameters σ_0 and T_2 are functions of the localization length and density of states.

The applicability of the VRH model is examined by plotting the experimental results for the GNP/Fe/L285 CMs with GNP content 1.2–2.6% vol. in the form of $\ln \sigma_{DC} = f(T^{-\gamma})$ and it was found the good agreement for $\gamma = 1/3$, fitting data are presented in Fig. 6. Thus, it may be supposed that the conductive filler network corresponds to 2D conduction process. T_2 values for these CMs are high, namely, the values are of $(1.2\text{--}2.7) \cdot 10^7$ K for CMs with GNP content 1.2–1.8% vol. indicating the low-conductive nature of the system and structural disorder due to agglomerates and conductive clusters dead ends. For CM with GNP content 2.6% vol. parameter T_2 increases up to $5.5 \cdot 10^6$ K, that can be related to better conductive filler network and more effective electric transport between conductive filler particles.

3.4% vol. GNP/Fe/L285 composite shows sufficiently lower electrical resistivity and weak dependence of resistivity versus temperature. In addition, in the temperature range from 77 to 300 K, this composite is characterized by a minimum of electrical resistance at 140 K, and then a monotonic increase in electrical resistance is observed. A similar change in temperature coefficient of resistance (TCR) from negative to positive with an increase in the GNP content was observed for previously studied composites with a combined filler, GNP/BaTiO₃ and

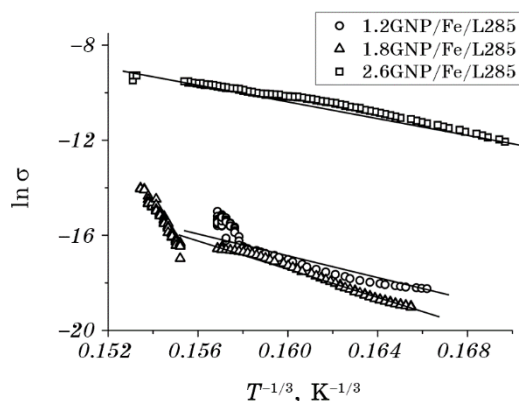


Fig. 6. The electrical conductivity of composites GNP/Fe/L285 with 1.2, 1.8 and 2.3% vol. of GNP versus temperature.

GNP/TiO₂ [46].

Such changes in electrical resistivity with the increase of GNP content are explained by the increased probability of connection among the filler particles leading to the formation of a branched conductive network and the transition from the activated electronic transport to the tunnelling electronic transport. For this case, the electrical resistivity can be described within the model of an effective electrical conductivity (Eq. (4)).

The change in resistivity in this case is determined by the change with temperature of such basic parameters as electrical resistance of individual filler particle r_{filler} , contact resistance between filler particles R_k and the number of parallel-connected electroconductive chains $N_{\text{chain in CM}}$. Depending on which of these three parameters listed above changes are dominant, one or another type of temperature dependence of the electrical resistance is observed for the composite: the TCR can be negative over the entire temperature range (77–300 K), or it could be changed from negative to positive when the composite is heated.

When 3.4% vol. GNP/Fe/L285 composite is heated, due to the greater thermal expansion of the epoxy resin than for GNP, the thickness of the polymer interlayers between the filler particles in the chain increases, and, in some electrically conductive chains, contacts may open (there is no current through them, $N_{\text{chain in CM}}$ decreases) and, as a consequence, an increase in electrical resistance upon heating is observed.

The electrical resistance of individual filler particles also changes with temperature due to the metallic (Fe) and semi-metallic (GNP) nature of the filler particles. However, electron transport between filler particles (contact electrical resistance) is the main parameter that determines the magnitude and behaviour of the resistance of these compo-

sites.

4. CONCLUSION

1. The experimental studies of the thermal conductivity of three-phase epoxy composites filled with graphite nanoplates/iron showed that their thermal conductivity decreases compared to two-phase epoxy composites with GNP filler only. This is due to the significant influence of contact and interfacial thermal resistance on heat transfer processes, which increase significantly with an increase in the number of interfacial boundaries GNP-epoxy resin, Fe-epoxy resin, GNP-Fe. The experimental concentration dependences of thermal conductivity are satisfactorily described within the framework of the combined model of mixtures and it is shown that the effective thermal conductivity of each phase of the filler (GNP, Fe) decreases significantly due to the high interfacial thermal resistance, the effect of which decreases with increasing GNP content in the composite.

2. The temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy composites with GNP and GNP/Fe fillers are determined both by the thermal conductivity of the filler particles themselves and by the number of heat-conducting chains formed by them and the values of contact and interfacial thermal resistances in CM. The increase in the content of GNP leads to the manifestation of the maximum on the temperature dependence of the thermal conductivity of CM, which is the result of increasing the number of phonons when heated and, on the other hand, increasing phonon-phonon scattering.

3. It has been shown that the addition of carbonyl iron along with GNP particles does not change either the percolation transition or the electrical conductivity values in three-phase GNP/Fe/L285 CMs compared to two-phase GNP/L285 CMs. The analysis carried out within the framework of the model of the effective electrical resistance showed that the number of electrically conductive chains and the value of the contact electrical resistance between the GNP particles differ insignificantly for three-phase and two-phase CMs.

4. It has been established that in three-phase GNP/Fe/L285 CMs with a GNP concentration of 0.7–2.6% vol., the hopping mechanism of conduction is predominant and the temperature coefficient of resistance is negative. For the 3.4% vol. GNP/Fe/L285 composite, in addition to the thermally activated conduction mechanism, the tunnel conduction mechanism is added. This is due to the formation of a larger number of electrically conductive chains with a small gap between the conductive particles, which leads to a more complex temperature dependence of the electrical resistance.

This work was partly supported by a grant (0122U001958) of the Min-

istry of Education and Science of Ukraine and NATO SPS project G5697 (CERTAIN).

REFERENCES

1. V. Koci and T. Loubal, *Acta Envir. Univ. Comenianae*, **20**: 62 (2012).
2. X. Xu, J. Chen, J. Zhou, and B. Li, *Adv. Mater.*, **30**, Iss. 17: 1705544 (2018).
3. B. Kumanek and D. Janas, *J. Mater. Sci.*, **54**: 7397(2019).
4. H. S. Kim, H. S. Bae, J. Yu, and S. Y. Kim, *Sci. Rep.*, **6**: 26825 (2016).
5. J. A. King, *Polym. Compos.*, **20**: 643 (2004).
6. Z. Han, *Prog. Polym. Sci.*, **36**: 914 (2011).
7. Y. Mamunya, V. Davydenko, P. Pissis, and E. Lebedev, *Europ. Polym. J.*, **38**: 1887 (2002).
8. X. Huang, P. Jiang, and C. J. Kim, *Appl. Phys.*, **102**: 124103 (2007).
9. D. Zhu, W. Yu, H. Du, L. Chen, Y. Li, and H. Xie, *J. Nanomater.*, **2016**: 3089716 (2016).
10. K. Y. Leong, M. R. A. Rahman, and B. A. Gurunathan, *J. Energy Stor.*, **21**: 18 (2019).
11. Q. Zhang, Z. Luo, Q. Guo, and G. Wu, *Energy Conver. Manag.*, **136**: 220 (2017).
12. L.-W. Fan, X. Fang, X. Wang, Y. Zeng, Y.-Q. Xiao, Z.-T. Yu, X. Xu, Y.-C. Hu, and K.-F. Cen, *Appl. Energy*, **110**: 163 (2013).
13. N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch, *Prog. Polym. Sci.*, **61**: 1 (2016).
14. N. Gupta, A. Kumar, H. Dhasmana, V. Kumar, A. Kumar, P. Shukla, and V. K. Jain, *J. Energy Stor.*, **32**: 101773 (2020).
15. A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y.-L. Hua, Z.-Y. Li, and B. J. Wiley, *Adv. Mater.*, **22**: 3558 (2010).
16. H. Wei, Z. Zhang, G. Hussain, L. Zhou, Q. Lid, and K. Ostrikov, *Appl. Mater. Today*, **19**: 100596 (2020).
17. S. K. Kaur, S. B. Chawla, and K. Narang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **422**: 304 (2017).
18. J. Kong, F. Wang, X. Wan, J. Liu, M. Itoh, and K. Machida, *Mater. Lett.*, **78**: 69 (2012).
19. C. Zhang, Y. Yao, J. Zhan, J. Wu, and C. Li, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **46**: 495308 (2013).
20. F. Ma, Y. Qin, and Y.-Z. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 202507 (2010).
21. J. Li, J. Huang, Y. Qin, and F. Ma, *Mater. Sci. Eng. B*, **138**: 199 (2007).
22. F. Mederos-Henry, J. Mahin, B. P. Pichon, M. M. Dortu, Y. Garcia, A. Delcorte, C. Bailly, I. Huynen, and S. Hermans, *Nanomaterials*, **9**: 1196 (2019).
23. J. Liang, *Carbon*, **47**: 922 (2009).
24. R. J. Young, *Compos. Sci. Technol.*, **72**: 1459 (2012).
25. H. Yang, *J. Mater. Chem.*, **19**: 4632 (2009).
26. Shuai Wang, Perq-Jon Chia, Lay-Lay Chua, Li-Hong Zhao, Rui-Qi Png, Sankaran Sivaramakrishnan, Mi Zhou, Roland G.-S. Goh, Richard H. Friend, Andrew T.-S. Wee, Peter K.-H. Ho, *Adv. Mater.*, **20**: 3440 (2008).
27. X. Y. Yuan, *EXPRESS Polym. Lett.*, **6**: 847 (2012).
28. M. M. Gudarzi, *EXPRESS Polym. Lett.*, **6**: 1017 (2012).

29. H. Malekpour, P. Ramnani, S. Srinivasan, G. Balasubramanian, D. L. Nika, A. Mulchandani, R. K. Lake, and A. A. Balandin, *Nanoscale*, **8**: 14608 (2016).
30. M. Segal, *Nature Nanotech.*, **4**: 612 (2009).
31. L. Yu, Y. Zhu, and Y. Fu, *RSC Adv.*, **7**: 36473 (2017).
32. N. Li, G. Huang, H. Xiao, Q. Feng, and S. Fu, *Carbon*, **144**: 216 (2019).
33. S. Sankaran, K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, and S. K. Khadheer Pasha, *Compos. A: Applied Sci. Manuf.*, **114**: 49 (2018).
34. F. Ren, D. P. Song, Z. Li, L. C. Jia, Y. Zhao, D. Y. Yan, and P. G. Ren, *J. Mater. Chem. C*, **6**: 1476 (2018).
35. H. Fang, H. Guo, Y. Hu, Y. Ren, P.-C. Hsu, and S.-L. Bai, *Compos. Sci. Technol.*, **188**: 107975 (2020).
36. O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, and Ju. Perets, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **536**: 72 (2011).
37. L. Y. Matzui, L. L. Vovchenko, Y. S. Perets, and O. A. Lazarenko, *Materwiss. Werksttech.*, **44**: 254 (2013).
38. L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz, V. Zagorodnii, and O. Lazarenko, *Electrical and Shielding Properties of Nanocarbon-Epoxy Composites* (Ed. V. Mitchell) (New York: Nova Science Publishers: 2016), p. 29.
39. D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor Francis: 1992).
40. A. Mikrajuddin, *Materials Sci.in Semicond. Processing*, **2**: 321 (1999).
41. N. Hu, *Carbon*, **48**: 680 (2010).
42. P. Saha, *Geosci. Front.*, **1**: 1755 (2020).
43. D. Bigg, *Polym. Compos.*, **7**: 125 (1986).
44. Y. P. Mamunya, *Polym. Eng. Sci.*, **47**: 34 (2007).
45. G. C. Psarras, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **37**: 1545 (2006).
46. L. L. Vovchenko, T. A. Len, L. Yu. Matzui, O. V. Turkov, and Yu. S. Perets, *J. Nano-Electron. Phys.*, **11**: 03007 (2019).

PACS numbers: 07.10.-h, 68.35.Fx, 68.35.Rh, 68.55.Ln, 81.40.-z

Thermal and Ion Treatment Effect on Nanoscale Thin Films Scratch Resistance

V. Yanchuk*, I. Kruhlov*, V. Zakiev**, A. Lozova*, B. Trembach***,
A. Orlov*, and S. Voloshko*

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

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

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

In this study, a microtribological characteristics of Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/Cr(25 nm) three-layer thin films fabricated using DC magnetron sputtering are explored using progressive scratch test. Four various types of thin films are examined and compared: as-deposited film, film after low-energy Ar⁺ ion irradiation, film annealed at 450°C for 15 minutes in vacuum, and film after ion irradiation followed by vacuum annealing. Scratch tests are supplemented by structural (XRD) and chemical (AES) experimental studies. As figured out, the sample after ion irradiation followed by annealing demonstrated the best microtribological and wear resistance characteristics among all studied films. The highest scratch resistance, smooth scratch shape, the lowest value of peak tangential force as well as the absence of side cracks and film delamination are revealed for the sample after irradiation followed by annealing. The likely reasons of this behaviour are discussed.

Key words: thermal and ion treatment, thin films, scratch resistance, microtribological resistance, scratch test.

Corresponding author: V. Yanchuk
E-mail: yan4uk.v@gmail.com

Citation: V. Yanchuk, I. Kruhlov, V. Zakiev, A. Lozova, B. Trembach, A. Orlov, and S. Voloshko, Thermal and Ion Treatment Effect on Nanoscale Thin Films Scratch Resistance, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1275–1292 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1275](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1275)

У даній роботі за допомогою методи склерометрії досліджено мікротрибологічні характеристики тришарових нанорозмірних композицій Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм), одержаних методом магнетронного осадження. Досліджено чотири різні типи нанорозмірних композицій: після осадження, після опромінення низькоенергетичними йонами Ar⁺, після відпалу у вакуумі за температури 450°C впродовж 15 хвилин і після йонного опромінення з наступним вакуумним відпалом. Результати мікротрибологічних випробувань доповнено даними структурних (РСФА) та хемічних (ОЕС) досліджень. Встановлено, що найкращі мікротрибологічні та зносостійкі характеристики серед усіх досліджуваних зразків виявлено для випадку йонного опромінення з наступним відпалом. Для цього зразка зафіксовано найвищу зносостійкість, чітку форму подряпини, найменше значення максимальної тангенційної сили, а також відсутність бічних тріщин і розшарування плівки. Обговорюються ймовірні причини такого ефекту.

Ключові слова: термічне та йонне оброблення, тонкоплівкові композиції, зносостійкість, мікротрибологічна стійкість, склерометрія.

(Received July 28, 2022; in final version, August 11, 2022)

1. INTRODUCTION

Thin films are widely used as functional, reinforcing, reflective, conductive, and dielectric materials in the manufacture of printed circuit boards, integrated circuit elements in microelectronics, light filters, optoelectronic elements, in novel lithographic processes, as well as for the development of new generation contacts for solar cells based on silicon, graphene, perovskite and their combination.

In particular, the modern microelectronics industry is developing based on nanoscale devices. Of the most important components of such systems, there are heterogeneous materials based on complex nanoscale multilayer structures [1].

It is acknowledged that the reliability of electronic devices significantly depends on the strength of interatomic interaction at the interfacial boundaries. A measure of this interaction is the adhesive strength, which plays an important role in multilayer thin-film systems, in particular, at the film/film and film/substrate interfaces [2]. Adhesion is a key factor determining the durability of thin-film devices, for example, in microelectronic integrated circuits, affecting the probability of film delamination. In solar energy, the efficiency of photoconversion in CIGS modules also largely depends on the adhesion of the metal back contact, provided that its high conductivity is maintained [3]. In this regard, the measurement of the adhesion force has become one of the most important tasks in the development of various technological processes of microelectronics and photovoltaics [4–6].

An effective way to increase adhesion in the case of thin-film coat-

ings is the intentional formation of transition layers by the diffusion of one metal into another, the formation of intermetallics at their interfaces, the interaction of metal with oxygen from the substrate [7].

Thin layers of various metals with high oxygen affinity are usually applied to the substrate to enhance the adhesive strength [8]. However, it should be considered that the adhesion depends not only on the oxygen affinity of the metal, but also on other factors such as residual oxygen pressure in the deposition chamber, film structure *etc.* The mechanism of intermediate layer formation in this case is mediated by the oxygen diffusion from various sources (spray chamber, metal film, oxides) to the metal/oxide interface [7]. Thus, a contradiction arises: on the one hand, the physicochemical interaction of metal films with each other and the substrate is desirable, and on the other hand, such interaction disrupts the thermal stability of metal contacts and their conductivity due to oxygen diffusion during oxide decomposition on thermal exposure. As a result, the functionality of such products can be severely affected not only by various mechanical problems, such as delamination and buckling, but also by changes in phase and chemical composition. This problem is even more complicated in the case of multilayer nanoscale coatings.

Ion bombardment is considered to be one of the effective tools for adhesion enhancement. One of the first works in this direction [9] showed that the argon bombardment with a dose of 10^{15} – 10^{16} ions/cm² and an energy of 80–120 keV of aluminium films with a thickness of 400–500 Å allows to increase the peeling strength between the film and glass substrate by about two orders of magnitude. According to the authors, this effect causes the formation of an intermediate structure at the glass-aluminium interface, which increases the strength of adhesion. Advantages of ion implantation under high-energy irradiation have been widely reported in the literature [10]. However, the range of low beam energies (< 3 keV) is of high interest for modern nanotechnologies to restrict the radiation damage of the structure. That is due to the fact that the implantation of inert gas ions and the degradation of the optical properties of nanosize coatings occur at energies up to 5 keV [11].

Low-energy ion irradiation of substrates has proven itself well in terms of increasing adhesion [12], including the creation of thin-film photoconverters for solar technology [3]. Today, the methods of ion assistance in the deposition of thin films on different substrates have become especially widespread. It has been reported that the presence of the ionic component directly during sputtering leads to the formation of compressive stresses [13], reduction in grain size and suppression of the columnar structure [14]. On the other hand, excessive stresses can lead to the adhesion degradation and, as a consequence, to the film cracking and peeling. The possible various effects of ion bombardment on the adhesion of different metals related to the degree of affinity of

the irradiated metal to oxygen should be taken into account. Ion bombardment at low energies can cause both oxidation of the metal and reduction of already formed oxides [15].

This can provide additional opportunities to improve the properties of the conductive layer after the deposition of the layered structures [16] and before the subsequent technological operations associated with thermal exposure.

Thus, the study of the effect of low-energy ion radiation on the adhesion of thin metal films, the choice of energy and duration of processing, substrate temperature and other parameters, is an important technological problem.

As for experimental techniques for quantifying the adhesion of thin films, quite a lot of them have appeared in recent decades. The most effective methods include the following: four-point bending (4PB), bending test, microcantilever tests, spontaneous bulging, nanoindentation, and scratching [17–19].

It has been earlier reported the results of the pin-on-disk microtribological test using the Rockwell indenter which allowed to estimate the wear resistance and adhesion strength of the nanoscale Cr(25 nm)/Cu(25 nm)/Ni(25 nm) system [20].

However, one of the most informative analytical methods for the characterization of adhesive properties remains the scratch test [21–23]. It was one of the first techniques to be widely used to assess the strength of materials [24], although for some time local indentation almost completely replaced scratch testing in engineering practice. However, in recent years, scratch testing has returned not only to scientific laboratories, but also has become an effective method of quality control in the high-tech industry [23].

During scratch test, indenter is pressed into the material surface under the action of normally applied load with simultaneous sample movement fixed on a motorized stage [25]. Depth, width, and shape of generated scratch on the sample surface depend on the material scratch resistance and its resistance to destruction. Moreover, modern scratch testers are equipped with sensitive displacement sensors, allowing to register lateral or normal indenter displacement during the test providing new opportunities for evaluation materials behaviour under load, fracture resistance and mechanical properties. Depending on the combination of different factors, it is possible to study various mechanisms of scratch formation (plastic deformation, cutting, dispersing, brittle chipping, as well as their combinations) [26].

Scratch tests can be divided into static and progressive depending on load application law. During static tests, a scratch is generated on the sample surface by application of constant indenter load. This type of test is generally used to evaluate the tribological properties of different materials or to calculate hardness by scratching. Quantitative val-

ues of hardness are determined either by the width of the scratch (scratch hardness) or by the magnitude of the tangential force required to form a scratch (plugging hardness) [27]. This approach has been widely applied for studying the materials with a porous [28], multi-phase or composite structure [29, 30].

The progressive mode assumes that during scratching the normal load on the indenter gradually increases from zero to the predetermined value over time. This test mode is widely used in studies of the adhesive properties of various coatings [10, 31, 32] and submicron-thick films obtained by magnetron deposition [33]. The mechanism of coating destruction depends on the instrument features and settings (loading speed, scratching speed, indenter type and shape), properties of the substrate (hardness and elasticity modulus) and the coating itself (thickness, hardness, elasticity modulus, residual stresses, surface roughness *etc.*). [34]. During progressive scratching, local defects are formed in the studied coatings, so one of the most important characteristics is the critical load L_c that initiates coating failure [35]. Moment of coating failure is determined from friction force analysis or microscopic examination of formed scratch.

The objective of present study is to evaluate the scratch resistance and adhesive strength of nanoscale Ni/Cu/Cr system after ion and/or heat treatment using the progressive scratch test.

2. METHODS AND OBJECTS

Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/Cr(25 nm) thin films were fabricated by magnetron deposition onto single crystal Si (001) substrates at room temperature from high-purity targets of Ni (99.995 at.%), Cu (99.99 at.%), Cr (99.95 at.%). Before deposition, the substrate was subjected to standard ultrasonic cleaning. Additional oxidation of the silicon single crystal surface was not used, but the already formed layer of natural SiO₂ oxide of several nanometres thickness was not removed. Additional oxidation could help to improve the mechanical characteristics of the structure due to the formation of an intermediate layer of Cr_xO_y oxide [36].

Low-energy Ar⁺ ion bombardment of films surfaces was carried out using an OMI-0010 accelerator with an energy of 800 eV with a duration of 20 minutes and a fluence of $5 \cdot 10^{16}$ ion/cm², which was pre-calibrated using the standard Faraday cup. Because low beam energies were applied, no noticeable heating of the samples was observed when irradiated, heating was controlled by a K-type thermocouple mounted on the film surface.

Heat treatment of the samples was performed in a vacuum of 10^{-3} Pa at a temperature of 450°C for 15 minutes at a heating rate of 2°C/s. The combined mode provided ion treatment with an energy of 800 eV

lasting 20 minutes and fluence of $5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² followed by heat treatment in a vacuum of 10^{-3} Pa at 450°C for 15 minutes at a heating rate of 2°C/s.

To study the scratch resistance and adhesion strength of Ni/Cu/Cr thin films with substrate, a series of scratch tests were performed using the multifunctional indentation tester 'Micron-gamma' [37]. The indentation tester is equipped with a built-in optical microscope, which allow precisely select surface area for investigation and get images of formed scratches immediately after test. This allows to characterize the mechanisms of surface destruction, as the tested specimen with the formed defects remains static on the instrument motorized stage and does not require any movement for further analysis.

Thin films in the initial state, as well as after ion, thermal and combined effects were studied by the progressive scratch testing. Scratching was performed with a Berkovich diamond indenter, with a gradual increase of indenter load from 0 to 100 mN and its subsequent gradual decrease from 100 to 0 mN, while the loading and unloading rates were 10 mN/s. Proposed loading law allows to determine not only the moment of coating failure, but also the load at which the indenter will return back on the coating surface during unloading, providing additional information about coating resistance to fracture. The use of a sharp indenter localizes the maximum stresses closer to the surface and minimizes the substrate deformation [38].

Surface scratching was realized by the automated movement of the motorized sample stage of the instrument in two-dimensional plane. The length of each scratch was 600 μm. With the help of a precision system of indenter displacements measurements, the values of the tangential (friction) force were registered. Analysis of the tribograms (dependence of the friction force along scratch distance) allowed us to estimate the moment of film failure and to determine the interfaces between different layers of layered stacks. It should be noted that the ability to register the tangential or friction force during the scratch measurement allows to study the surface properties of thin-film and nanoscale materials, as well as practical adhesion between film and substrate [39].

Structural properties and phase composition of thin films after deposition and post-annealing were studied by x-ray diffraction (XRD), using synchrotron radiation and grazing-incidence wide-angle x-ray scattering (GIWAXS) technique at BL44B2 RIKEN SPring-8 Materials Science Beamline. The Debye-Scherrer camera of 286.5 mm radius was equipped with an image plate 400×200 mm detector. The grazing angle between the beam and the sample surface was 0.5°, while the x-ray wavelength was adjusted to 0.8 Å. Vertical and horizontal beam sizes were 0.01 mm and 3.0 mm, respectively. Averaged crystallites size (or coherence length) of film layers was evaluated using Scherrer's formula by determining the full width at half maximum (FWHM) of

the diffraction lines.

Chemical composition of as-received and post-annealed film samples was studied by Auger electron spectroscopy (AES) measurements at Jamp-9500F (Jeol) device. AES chemical depth profiling was carried out by etching the surface of the films with 1 keV Ar^+ ions at a 45° incidence angle to the sample surface. Spectra were obtained at the primary electron beam energy of 10 keV and a current of 30 nA with a 0.6% resolution.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Scratch test showed a different nature of the Ni/Cu/Cr film failure for samples in the initial state, after ion treatment, after annealing and a combination of ion and heat treatment, despite the similar chip formation mechanisms.

The analysis of the registered tribograms and surface images showed a significant influence of different processing types on film layers adhesion force. Tribogram for the film in the initial state shows a gradual destruction of each layer, accompanied by a change in the angle of tangential force. Critical loads (L_c) at which the destruction of each layer occurs for the initial state and different treatment modes are shown in Table 1.

Scratch test results for as-deposited specimen are shown in Fig. 1, *a*. The lower part of the figure represents a tribogram, that characterizes the resistance of the material to the indenter movement along the scanning path during scratching at a constant speed with increasing indenter load from 0 to 100 mN and its decreasing from 100 mN to 0. Top of the figure shows optical microscopy image of the corresponding scratch on the sample surface. The initial stage of scratching is characterized by a gradual increase in friction force during loading, as well as the absence of microcracks and wear products. When the load reaches 19 mN, the angle of the tribogram changes, which indicates the destruction of the surface layer (Ni). As the load increases, the wear products and cracks appear along the scratching path. The destruction of the intermediate layer (Cu) occurs at load of 62 mN, and the Cr layer destruction takes place at load of 96 mN, which is accompanied by changes in the angle of tangential force. It should also be noted that the load at which the indenter returns to the surface of each layer during unloading is slightly lower than the load required for the destruction of the film layers, and it is 87 mN, 54 mN and 8 mN for each layer respectively. This trend (fracture load is always higher than the load at which the indenter returns on the surface of each layer during unloading) is observed in all samples and can characterize the resistance of coatings to scratch fracture. Lee and Liu reported [40] that nanoindentation causes atomic reorganization and leads to the formation of areas of high-stress plastic defor-

TABLE 1. Critical loads for the initial state and different treatment modes.

Specimen	Thickness, nm	Loading			Unloading		
		$L_{c\ Ni}$, mN	$L_{c\ Cu}$, mN	$L_{c\ Cr}$, mN	$L_{c\ Cr}$, mN	$L_{c\ Cu}$, mN	$L_{c\ Ni}$, mN
As-deposited	75 nm	19	62	96	87	54	8
Annealed	75 nm	14	60	94	70	50	6
Ion irradiated	66.8 nm	–	74	90	60	54	–
Irradiated and annealed	66.8 nm	–	76	–	–	72	–

mation and even to the selective segregation of elements around the indenter imprint. It is likely that during continuous scratching, stresses in material affect the value of the critical load at which the indenter return on each layer surface compared to the fracture load.

The scratch test results for the sample after ion irradiation with an energy of 800 eV for 20 minutes (Fig. 1, *b*) has showed that despite similar stages of deformation and destruction to those observed for the original sample, there are some differences. The lateral microcracks appear in the load region of 60 mN that corresponds to the transition to the last layer of the stack. It should also be noted that after the complete destruction of all layers, there is a fragile destruction of the coating and its delamination along the edges of the scratch, even during further unloading to 70 mN, accompanied by nonmonotonic and uneven changes of the tangential force. It can be assumed that there is a significant excess of fracture stress over the critical fracture toughness in this region, resulting in the formation of chips and cracks [41]. At the same time, further unloading of the indenter at the range of 50–0 mN is characterized by the complete absence of cracks and chips and a smooth shape of the scratch similar to the initial stage of scratching.

Figure 1, *c* shows the results of scratch test of annealed sample, which demonstrates a completely different nature of deformation and fracture compared to the as-deposited film. It is not possible to identify the areas of the film delimitation for this sample. During scratching there is a monotonic increase of tangential force to a critical fracture load, that corresponds to the destruction of the entire coating. The critical load of 74 mN corresponds to fracture of first two coating layers. During the unloading of the indenter the process of the coating fracture is completed at load value of 54 mN. It should also be noted that at a load of 90 mN, fragile destruction of the all film layers is observed along the scratching path. It is accompanied by a higher level of tangential force for the annealed sample as the stress state of the system increases. Large amount of wear products around the scratch and

delamination of the film are seen, which means relatively low resistance to fracture and low adhesion. It is likely that the heat treatment causes diffusion blurring of the interfaces between the metal layers and impairs the tribological and adhesive properties of the film compared to the initial state.

Figure 1, *d* shows the results of scratch test for the sample after combined treatment. It should be noted that applied load does not cause failure of all the film layers and its delamination from substrate. Fracture of first two film layers is observed at load 76 mN during loading and finished at 72 mN during unloading phase. The difference between these values is the smallest among all studied samples. Experimental result shows the highest scratch resistance of the irradiated and annealed film compared to its condition after the heat treatment only. Moreover, unlike previous cases, the scratch has a clear shape with a minimal width, there are no signs of brittle destruction and delamination of the film, as well as small amount of wear products. In this case, the lowest peak value of the tangential force is registered, which is more likely due to the deformation of the film, rather than its separation from the substrate.

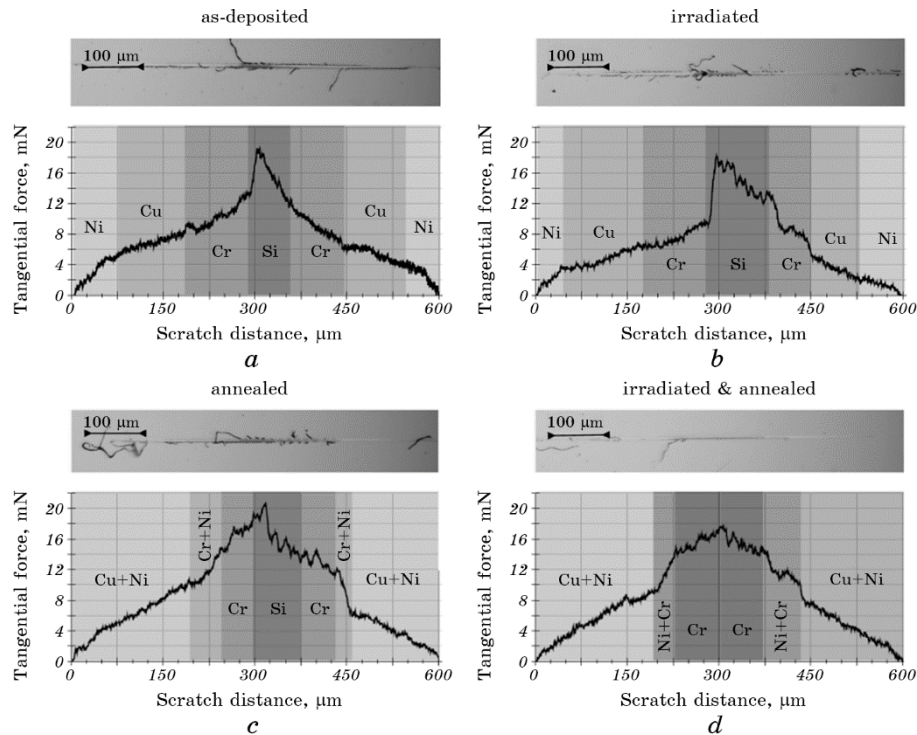


Fig. 1. Tribograms of the as-deposited (*a*), ion irradiated (*b*), annealed (*c*) and irradiated and annealed thin-film samples (*d*).

It is worth noting that along the entire length of the scratch, no lateral cracks and no coating destruction were detected. In addition, the scratch itself is smooth and without fractures and wear products. All the above indicate that complex processing is useful to enhance the microtribological and adhesive properties of the film.

A rough estimation of the adhesion strength ratio after treatment to initial sample is performed using the method described elsewhere [21], taking into account the value of critical load, scratch track radius and coating thickness. It shows that after annealing the adhesion increases in 1.5 times compared to the initial state, after ionic treatment in 1.4 times, while after complex treatment in 5.8 times.

4. DISCUSSION

To understand the reasons of the established difference in tribological properties, an analysis of the structural phase transitions of all samples has been done using the XRD technique. Figure 2 shows synchrotron XRD scans of the thin-film samples after deposition and after different types of processing. The change of average crystallite size (Fig. 2, *b*) and lattice parameters (Fig. 2, *c*) as a function of treatment conditions are also presented.

For the initial state, a set of diffraction peaks characteristic to the f.c.c. Ni, f.c.c. Cu, and b.c.c. Cr phases is observed. The lattice parameters of the Ni, Cu and Cr phases, calculated based on the XRD data, are presented in Fig. 2, *b*. In the initial state, the lattice constants of these phases are 0.351 nm, 0.359 nm, and 0.289 nm, respectively. Further ion treatment does not change the initial phase composition, the appearance of new peaks from oxides or other compounds is not observed, and the lattice parameters of all phases remain unchanged. The decrease in the integral intensity of the Ni peak is associated with its sputtering during ion irradiation stage, and in the case of annealing also with the diffusion of Cu to the outer surface. The shift of the angular position of the Cu (111) peak towards the position of the Ni (111) peak after annealing indicates the formation of a Cu-based solid solution. However, the decrease in the Cu lattice parameter is insignificant and indicates that the Ni concentration in this solid solution does not exceed 5%. The angular position of the Ni peak remains almost unchanged, so there is no noticeable change in the parameter of its crystal lattice. After annealing with additional ion pre-treatment, no significant changes were recorded compared to the case of annealing only.

The Ni crystallite size is almost twice that of Cu in the initial state, which is one of the factors that explains the accelerated diffusion of Ni into Cu in contrast to the bulk material. After ion treatment, the crystallite size of Ni decreases to ~6.7 nm, and after annealing at 450°C it increases to ~11 nm compared to the initial state (~9.5 nm). After the

combined treatment, the most significant decrease in Ni crystallite size down to 5 nm is observed. Decrease in the grain size, respectively, reduces the surface roughness and increases the adhesive strength, which is in a good agreement to the experimental data [6] and the base model [42].

The AES layer-by-layer elemental composition of as-received sample is shown in Fig. 3, *a*. Clear interfaces between the layers indicate that no diffusion intermixing is taking place after DC magnetron sputtering. Accordingly, the tribograms clearly indicates separation between

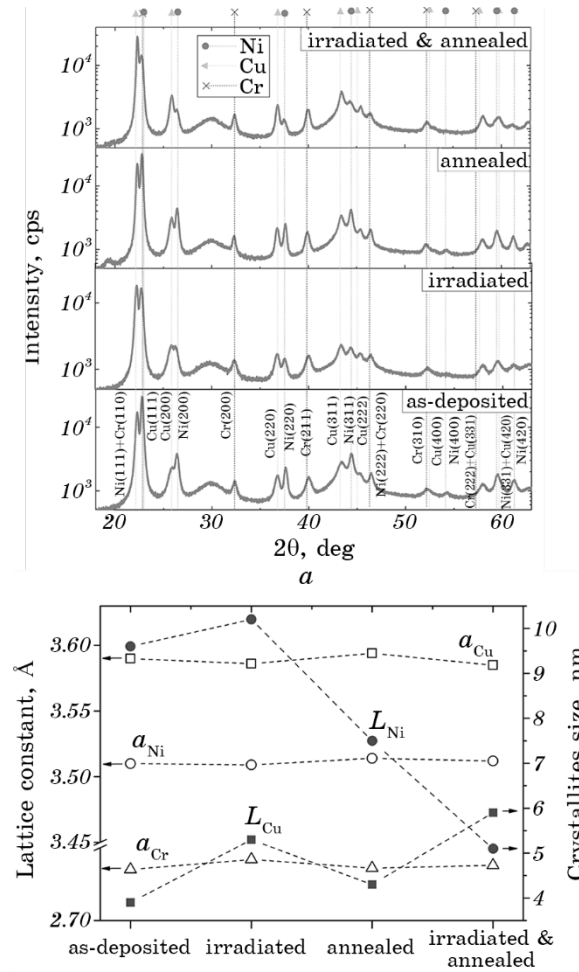


Fig. 2. XRD scans (*a*) of thin films after deposition and different treatments; the change of crystallite size and lattice constant (*b*) for all samples is given as well.

individual layers and the moment when the indenter reaches the substrate with a characteristic burst of tangential force.

Heat treatment in vacuum promotes the activation of diffusion processes. Mutual diffusion of Ni and Cu is observed on the Auger profiles (Fig. 3, *c*). Cu atoms diffuse towards the film outer surface, their concentration in the Ni subsurface area reaches 15–18 at.%. The increased oxygen content up to 30 at.% in this layer indicates the possible Cu oxidation. The presence of surface contaminants or oxide layers can significantly affect the adhesive strength [43].

Ni atoms also diffuse into the Cu layer in the amount of about 10 at.%, while at the interface with Cr its presence reaches 20 at.%. After annealing, the sputtering time of the Cr layer increases markedly during the analysis, which might be associated with the formation of dispersed carbide phases near the substrate, although their presence has not been recorded by XRD. The amount of carbon in the Cr increases to approximately 10 at.% throughout the layer, while for the as-deposited sample it does not exceed 2–3 at.%. However, the amount of C increases at least in 3 times compared to the initial state, according to the es-

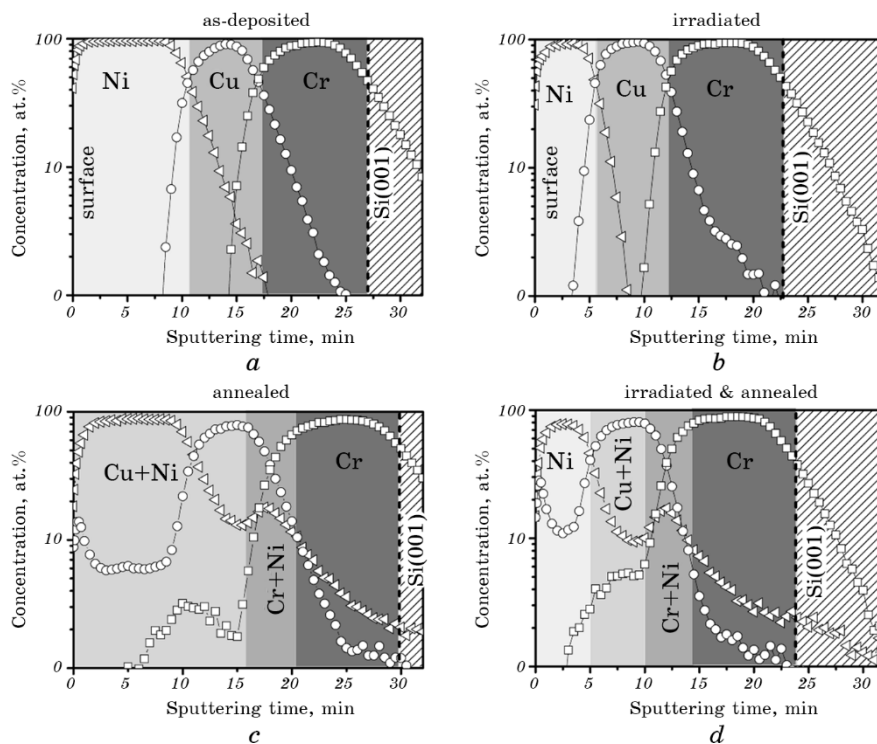


Fig. 3. Auger layer-by-layer elemental distribution of the as-deposited (*a*), ion irradiated (*b*), annealed (*c*) and irradiated and annealed thin-film samples (*d*).

timation of the integrated area occupied by C in the Cr layer. It should be noted that Cr is a carbide-forming element (enthalpies of formation of carbides Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 are -290.0 ± 27.6 kJ/mol, -149.2 ± 8.5 kJ/mol, -81.1 ± 2.9 kJ/mol, respectively) [44]. Additionally, reduction processes at the internal interfaces that could take place during vacuum annealing, could also adversely affect the adhesion strength of the film to the substrate. The region, corresponding to the Ni and Cu intermixing, is also seen at the tribograms, as well as the Cr layer and Cr/Si interface are also distinguished. The transition layer of different tribological properties is clearly seen between Cu and Cr. It contains Ni atoms and according to the binary phase diagram, eutectic mixture of Ni with Cr is possible. Existence of such Ni–Cr eutectic phase compound can be also indirectly judged by the change in the inclination angle of tangential force on the corresponding tribogram.

The diffusion coefficients of Ni and Cu were estimated based on the AES concentration profiles using the centre-gradient approach proposed by Hall and Morabito [45]. The method is based on the assumption that the lattice diffusion is the dominating mechanism at the interfaces between metal layers, while the grain boundary contribution can be neglected. The degree of initial diffusion, *i.e.*, before annealing, has also been taken into account. In present case, the concentration profiles of the components (given in logarithmic coordinates) after annealing (Fig. 3, *c*) and for the initial state (Fig. 3, *a*) were compared. The estimated lattice diffusivities of Ni in Cu and Cu in Ni after vacuum annealing at 450°C for 15 minutes are summarized in Table 2. The literature data on the Ni and Cu diffusion coefficients in thin-film systems is given as well as for a reference. According to the results obtained, both diffusion coefficients are in the range 10^{-17} – 10^{-18} cm²/s, but Cu in Ni diffusivity coefficient is higher than the Ni in Cu one. In order of magnitude, our data are in good agreement with the data reported by Lian *et al.* [46], where the Hall–Morabito method was also applied. Moreover, the authors proved that this method has good accuracy for the case of thin films and the influence of sputtering artefacts can be neglected.

The Auger depth profiling characterizes the average distribution in chemical composition through the film thickness, *i.e.*, provides integrated information on grain boundary and bulk diffusion mechanisms. XRD data characterize bulk diffusion, when phase transformations take place with the gradual formation of a homogeneous solid solution. Thus, the observed intermixing between Ni and Cu, which is not accompanied by significant changes in the parameters of the crystal lattice according to XRD data, indicates a predominantly grain boundary diffusion mechanism. This mechanism does not enhance the interatomic interaction between the film layers and does not improve adhesion.

In addition, the reduction of interfacial oxide layers, which may form during magnetron sputtering, could take place during vacuum

TABLE 2. Lattice diffusion coefficients of Ni in Cu and Cu in Ni.

	Diffusion couple	$D, \text{cm}^2/\text{s}$	Treatment	Reference
Cu in Ni	Ni(25 nm)/Cu(25 nm)	$5.8 \cdot 10^{-17}$	450°C	Present study
	Ni(25 nm)/Cu(25 nm)	$5.3 \cdot 10^{-17}$	Pre-irradiation, 450°C	Present study
	Ni(100 nm)/Cu(100 nm)	$3.8 \cdot 10^{-17}$	400°C	[46]
Ni in Cu	Ni(25 nm)/Cu(25 nm)	$9.2 \cdot 10^{-18}$	450°C	Present study
	Ni(25 nm)/Cu(25 nm)	$2.1 \cdot 10^{-17}$	Pre-irradiation, 450°C	Present study
	Ni(100 nm)/Cu(100 nm)	$6.1 \cdot 10^{-18}$	400°C	[46]

annealing [47]. The reduction of such oxides or suboxides adversely affects adhesion. And the formation of chromium silicide, which enhances an adhesion, at this temperature does not occur [40]. As a result, the tribological and adhesive properties of the film after annealing compared to the initial state deteriorate, which is manifested in a decreased critical load. Thus, the simultaneous influence of such factors as enlargement of crystallite size, increase of surface roughness, saturation of the Cr layer with carbon, reduction of oxides at the interfaces adversely affects the adhesive strength of thin films.

After ion irradiation at the energy of 800 eV for 20 minutes (Fig. 3, b), the Ni layer is sputtered with a corresponding decrease in its thickness from 25 to 16 nm. However, irradiation does not induce a diffusion interaction of components and there are no changes in the phase composition. Ion treatment with the mode used helps to reduce the amount of O and C remained in the film after deposition stage, as well as to increase the concentration of Cu from 90% to almost 100%. The development of reduction processes at the internal interfaces is associated with the long-range effects induced by low-energy ions, which has been discussed in detail elsewhere [15]. Optimal ion treatment mode (energy of 800 eV and fluence of $5.6 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$) caused a simultaneous passivation of all film layers with decreased presence of oxygen and carbon impurities. Since reduction processes yield first of all at the Cr/Si interface, it brings light on the change in destruction behaviour in this area. Reducing the size of the crystallite size of the Ni layer to ~8 nm compared to the initial state (~13 nm) should increase the resistance to failure, but the thickness of the Ni layer decreases to 16 nm, which likely compensate the effect. Ion irradiation increases the Ar content due to the ion implantation, which is a well-known effect [48]. However, ion irradiation also leads to a significant increase in the number of point structural defects, which is likely to be the cause of the experimentally observed degradation of adhesion and wear

resistance of the irradiated sample. It should be emphasized that there is rather contradictory information on the effect of ion irradiation on surface strength properties in the literature. Positive and negative effects of irradiation on strength characteristics have been reported, usually associated with ion-induced residual stress modification, surface atom packing factor, and surface lattice density regulated by the concentration of implanted ions [49, 50].

However, the combination of ion and thermal treatments improves the microtribological characteristics of Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/Cr(25 nm) three-layer stack, which is in a good agreement to the previously observed effect reported for Cr(25 nm)/Cu(25 nm)/Ni(25 nm) films [20]. The improvement of mechanical properties is observed compared both to the annealed sample and as-deposited film. Ion treatment before annealing does not affect noticeably the elemental distribution of the main components compared with thermal annealing (Fig. 3, *d*).

Grain-boundary diffusion of Cu atoms intensifies, their number increases both directly on the outer surface (up to 25 at.%) and in the near-surface region of the Ni layer. The diffusion of Ni atoms into the Cu layer is slightly accelerated in the region near their interface, which strengthens the interatomic bond between Ni and Cu, but in the Cu layer, on the contrary, it slows down. The amount of Ni also decreases at the Cu/Cr interface, which is positive for the adhesion as the amount of the Ni + Cr eutectic mixture decreases. The reduction in the amount of carbon in the Cr layer compared to heat treatment (about 1.3 times) is another factor that positively affects adhesion strength.

The estimation of the diffusion coefficients using the Hall–Morabito method was carried out for film after combined treatment (Fig. 3, *d*) compared to the ion irradiated sample (Fig. 3, *b*), which was taken as the initial state. The estimated lattice diffusivities of Ni in Cu and Cu in Ni (after ion irradiated with an energy of 800 eV and with a duration of 20 minutes) and irradiated and annealed at 450°C for 15 minutes are also summarized in Table 2. According to these data, there is no significant increase in the diffusion coefficient of Cu when using ion pretreatment, while for Ni the diffusivity increases by about 2.3 times. It is worth emphasizing once again that these estimations concern the Ni/Cu interface only and are not applicable to more remote regions of low concentrations, which characterize grain boundary diffusion.

One should consider also other factors that can affect the adhesion for the case of complex treatment. As has been shown recently [20], the increased surface presence of Ar has been detected after the thin film low-energy ion irradiation and thermal treatment. It has been suggested that in this case the implanted Ar atoms may be more strongly bound to metal lattice atoms, as thin films have a less perfect crystal structure than the corresponding bulk metals. Therefore, the relatively low temperature of heat treatment is not enough for complete desorption of im-

planted particles from the near-surface layers, not least due to the growth of the oxide layer on the surface. In this case, the implanted Ar atoms can interfere the movement of dislocations during heat treatment (*i.e.*, to act as Cottrell atmospheres [51]), and thus contribute to the strengthening of the material, which explains the improvement of microtribological characteristics of films after combined exposure. A. Lazauskas *et al.* [6] even suggest that a chemical reaction between Cr and Ar can occur during heating. Embedded Ar atoms can change their traditional inert state and engage into a stronger chemical interaction with the surrounding metal atoms. The ability of heavy noble gases to participate in various chemical transformations does not contradict to the current knowledge on the nature of chemical bonds [49].

Thus, during ion irradiation, there is a competition between the processes of structural defects formation and Ar ions implantation, which oppositely affect the adhesive strength. During the combined treatment, thermal annealing of structural defects occurs, while particular number of the implanted Ar atoms remains in the film. It is also characteristic for such treatment mode that the Ni crystallite size and the roughness are minimal, with reduced presence of carbon impurity atoms in the adhesive bottom layer. The synergistic effect of these factors improves the adhesive strength of the system, whereas neither heat nor ion treatments separately allow to achieve such a positive effect.

5. CONCLUSIONS

It has been demonstrated in present study that the progressive scratch test is an effective technique for characterization of the scratch resistance and adhesion properties of thin metal films. An expedience of applying the preliminary low-energy ion irradiation of the Ni(25 nm)/Cu(25 nm)/Cr(25 nm) thin films prior to thermal treatment has been revealed by means of the enhanced scratch resistance and adhesive strength.

The positive effect of complex ion-heat treatment on the microtribological characteristics is likely associated with the synergistic effect of several factors: reduced number of impurities (especially carbon presence at the Cr/Si interface); decreased crystalline size and surface roughness; Ar atoms implantation at the pre-irradiation stage, which in further become an obstacle to the movement and annealing of dislocations under annealing. However, ion treatment itself does not provide such a clear positive effect, as there is a more fragile nature of the material destruction under conditions of high loads accompanied by the formation of lateral microcracks.

This publication is based on work supported by a grant (#G-202108-68019) from the U.S. Civilian Research & Development Foundation

(CRDF Global). Any opinions, findings and conclusions or recommendations expressed in this material are those of the authors and do not necessarily reflect the views of CRDF Global. This study has been also partially supported by the Project Grant #0121U110283 of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

REFERENCES

1. J. M. Martinez-Duart, R. J. Martin-Palma, and F. Aguillo-Rueda, *Nanotekhnologii dlya Mikro- i Optoelektroniki* [Nanotechnologies for Micro- and Optoelectronics] (Moscow: Tehnosfera: 2007) (Russian translation).
2. B. N. Chapman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, No. 1: 106 (1974).
3. B. S. Yadav, A. C. Badgujar, and S. R. Dhage, *Solar Energy*, **157**: 507 (2017).
4. K. L. Mittal, *Electrocomponent Sci. Technol.*, **3**: 21 (1976).
5. A. Lassnig, B. Putz, S. Hirn, D. M. Többers, C. Mitterer, and M. J. Cordill, *Materials and Design*, **200**: 109451 (2021).
6. A. Lazauskas, V. Grigaliūnas, A. Guobienė, M. Andrulevičius, and J. Baltrusaitis, *Thin Solid Films*, **520**: 6328 (2012).
7. A. G. Shaucukov, *Prikladnaja Fizika*, No. 5: 16 (2006) (in Russian).
8. H. Javed, B. Merle, E. Preiß, R. Hivet, A. Benedetto, and M. Gökena, *Surf. Coatings Technol.*, **289**: 69 (2016).
9. L. E. Collins, J. G. Perkins, and P. T. Stroud, *Thin Solid Films*, **4**: 4145 (1969).
10. P. T. Stroud, *Thin Solid Films*, **11**: 1 (1972).
11. S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tessarolo, P. Zuppella, A. J. Corso, F. Gerlin, M. Nardello, and M. G. Pelizzo, *Opt. Mater. Express*, **5**: 176 (2014).
12. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coatings Technol.*, **361**: 413 (2019).
13. H. Windischmann, *J. Appl. Phys.*, **62**: 1800 (1987).
14. K. Zhang, M. Wena, G. Cheng, X. Li, Q. N. Meng, J. S. Lian, and W. T. Zheng, *Vacuum*, **99**: 233 (2014).
15. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**, No. 3: 209 (2016).
16. I. O. Kruhlov, I. A. Vladymyrskiy, O. Dubikovskiy, S. I. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, O. Sakata, T. Ishikawa, Y. Iguchi, G. A. Langer, Z. Erdélyi, and S. M. Voloshko, *Mater. Research Express*, **6**: 126431 (2019).
17. G. J. Klingenmaier and M. Dobrash, *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings* (Ed. K. L. Mittal) (Philadelphia: ASTM: 1978), p. 369.
18. E. Darque-Ceretti and E. Felder, *Adhesion et Adherence. Sciences et Techniques de L'ingenieur* (Paris: CNRS Editions: 2003), p. 246.
19. A. A. Volinsky, N. R. Moody, and W. W. Gerberich, *Acta Mater.*, **50**: 441 (2002).
20. I. Kruhlov, A. Orlov, V. Zakiev, I. Zakiev, S. Prikhodko, and S. Voloshko, *TMS 2022 151st Annual Meeting Exhibition Supplemental Proceedings (February 27–March 3, 2022)* (Anaheim: 2022), p. 431.
21. S. V. V. N. Siva Rao, T. Bhavani, S. K. Ghosh, J. D. Barma, and R. K. B. Meitei, *Materials Today: Proceedings*, **47**, Part 11: 3400 (2021).
22. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
23. O. Borrero-Lopez, M. Hoffman, A. Bendavid, and P. J. Martin, *Thin Solid*

- Films*, **518**: 4911 (2010).
24. E. Broitman, *Tribol. Lett.*, **65**: 23 (2017).
 25. S. R. Ignatovich, I. M. Zakiev, D. I. Borisov, and V. I. Zakiev, *Strength Mater.*, **38**: 428 (2006).
 26. S. J. Bull, *Surf. Coat. Technol.*, **50**, Iss. 1: 25 (1991).
 27. J. Malzbender, J. M. J. den Toonder, A. R. Balkenende, and G. de With, *Mater. Sci. Eng. R*, **36**, Iss. 2–3: 47 (2002).
 28. V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Posuvailo, O. Student, V. Hvozdet's'kyi, P. Maruschak, and V. Zakiev, *J. Mater. Res. Technol.*, **14**: 1682 (2021).
 29. V. A. Mechnik, N. A. Bondarenko, V. M. Kolodnitskyi, V. I. Zakiev, I. M. Zakiev, E. S. Gevorkyan, N. O. Kuzin, O. S. Yakushenko, and I. V. Semak, *J. Superhard Mater.*, **41**, No. 1: 43 (2021).
 30. O. B. Zgalat-Lozynskyy, O. O. Matviichuk, O. I. Tolochyn, O. V. Ievdokymova, N. O. Zgalat-Lozynska, and V. I. Zakiev, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **59**: 515 (2021).
 31. X. Wang, P. Xu, R. Han, J. Ren, L. Li, N. Han, F. Xing, and J. Zhu, *Nanotech-nol. Rev.*, **8**, No. 1: 628 (2019).
 32. J. Li and W. Beres, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **46**, Iss. 2: 155 (2007).
 33. M. S. Kabir, P. Munroe, Z. Zhou, and Z. Xie, *Wear*, **380–381**: 163 (2017).
 34. S. J. Bull and E. G. Berasetegui, *Tribology International*, **39**, Iss. 2: 99 (2006).
 35. N. Schwarzer, Q.-H. Duong, N. Bierwisch, G. Favaro, M. Fuchs, P. Kempe, B. Widrig, and J. Ramm, *Surf. Coat. Technol.*, **206**: Iss. 6: 1327 (2011).
 36. K. Khojier, H. Savaloni, Z. Ashkabusi, and N. Z. Dehnavi, *Applied Surf. Sci.*, **284**: 489 (2013).
 37. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**, Iss. 21: 29638 (2021).
 38. M. Zawischa, M. M. A. B. M. Supian, S. Makowski, F. Schaller, and V. Weihnacht, *Surf. Coat. Technol.*, **415**: 127118 (2021).
 39. M. Laugier, *Thin Solid Films*, **76**, Iss. 3: 289 (1981).
 40. Woei-Shyan Lee and Te-Yu Liu, *Nanotechnology*, **18**: 335701 (2007).
 41. A. M. Kovalchenko, S. Goel, I. M. Zakiev, E. A. Pashchenko, and R. Al-Sayeghe, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, Iss. 1: 703 (2019).
 42. N. Tayebi and A. A. Polycarpou, *Microsyst. Technol.*, **12**: 854 (2006).
 43. B. Stegemann, H. Backhaus, H. Kloss, and E. Santner, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy* (Eds. A. Méndez-Vilas and J. Díaz) (Formatemex, Spain: 2007), vol. 1, p. 824.
 44. W. M. Dawson and F. R. Sale, *Metall. Trans. A*, **8**: 15 (1977).
 45. P. M. Hall and J. M. Morabito, *Surf. Sci.*, **54**: 79 (1976).
 46. S. Lian, A. Fourie, J. Wang, H. C. Swart, and J. J. Terblans, *Vacuum*, **202**: 111206 (2022).
 47. X. Cen, A. M. Thron, and K. van Benthem, *Acta Mater.*, **140**: 149 (2017).
 48. H. Ryssel and L. Ruge, *Ion Implantation* (Chichester: John Wiley Sons Ltd., Hoboken: 1986).
 49. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, I. O. Kruhlov, and D. I. Trubchaninova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 5: 621 (2020) (in Ukrainian).
 50. Y. G. Chabak, V. I. Fedun, K. Shimizu, V. G. Efremenko, and V. I. Zurnadzhly, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 4 (102): 100 (2016).
 51. O. Waseda, R. GA Veiga, J. Morthomas, P. Chantrenne, C. S. Becquart, F. Ribeiro, A. Jelea, H. Goldstein, and M. Perez, *Scripta Mater.*, **129**: 16 (2017).

PACS numbers: 07.10.Lw, 46.55.+d, 68.37.-d, 81.15.Rs, 81.15.-z

Features of Studying Coating Strength and Methods Increasing Its Indicators with Plasma Spraying Working Bodies of Gas Turbine Engines and Plants

V. A. Lebedev, O. M. Dubovyy, S. A. Loi, and S. V. Novykov*

*Kherson Branch of the Admiral Makarov
National University of Shipbuilding,
44 Ushakov Ave.,
UA-73003 Kherson, Ukraine*

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

The current level of development of technology requires an increase in the speed of machines and mechanisms, a corresponding improvement in the durability of wear resistance of industrial mechanisms, an increase due to this service life of machine parts. An economic and technical alternative to expanding the production of spare parts for existing mechanical objects is the reuse of worn-out parts restored during the repair of units. A set of issues related to the strength of coatings made with the use of plasma spraying in terms of studying the quality of the coating using both well-known techniques and using new developments of technical means of research is considered. Methods of ensuring the strength (adhesion) of coatings and methods of their control with the development of new versions of powder materials that provide the required quality of the protective layer are analysed. Particular attention is paid to the strength of the coating under thermal loads and overloads typical for the operation of gas turbine engines and installations. The stress state of the coating is described based on the developed mathematical modelling. Some directions of further development of the method of plasma spraying are presented, while impulse effects on the technological process of spraying are noted.

Corresponding author: Vladimir Aleksandrovich Lebedev
E-mail: lebedevvladimir@ukr.net

Citation: V. A. Lebedev, O. M. Dubovyy, S. A. Loi, and S. V. Novykov, Features of Studying Coating Strength and Methods Increasing Its Indicators with Plasma Spraying Working Bodies of Gas Turbine Engines and Plants, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 10: 1293–1311 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1293](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1293)

Key words: turbine engines and plants, plasma spraying, strength of coatings, microstructure.

Сучасний рівень розвитку техніки вимагає збільшення кількості швидкісних машин і механізмів, відповідного підвищення довговічності зносостійкості промислових механізмів, збільшення терміну служби деталей цих машин. Економічно-технічною альтернативою розширенню виробництва запчастин для наявних механічних об'єктів є повторне використання зношених деталей, відновлених під час ремонту агрегатів. Розглянуто вивчення якості покриття як за відомими методиками, так і з використанням нових розробок технічних засобів дослідження. Проаналізовано методи забезпечення міцності (адгезії) покриттів та методи їх контролю з розробкою нових варіантів порошкових матеріалів, що забезпечують необхідну якість захисного шару. Особлива увага приділяється міцності покриття при теплових навантаженнях і перевантаженнях, характерних для роботи газотурбінних двигунів і установок. На основі розробленого математичного моделювання описано напружений стан покриття. Наведено деякі напрямки подальшого розвитку методи плазмового напорошення, а також відзначено імпульсні впливи на технологічний процес напорошення.

Ключові слова: турбінні двигуни й установки, плазмове напорошення, міцність покриттів, мікроструктура.

(Received March 1, 2022; in final version, July 15, 2022)

1. INTRODUCTION

The widespread use of gas turbine engines and installations, in particular in shipbuilding and the operation of ships and ships, predetermines the need to restore and strengthen one of the most worn-out units—blades. This need arises, inter alia, from the conditions of their operation, under which they are exposed to high dynamic loads and temperatures. Plasma spraying, which is widely used in mechanical engineering for coating and which can be implemented both in a controlled atmosphere and in a normal environment using a different composition of sprayed materials, modes of different constructions of installations, *etc.* [3–5]. It can be noted that one of the main tasks that are solved when choosing a spraying algorithm is obtaining a durable sprayed layer or several layers, which make it possible to obtain coatings for various functional purposes of sufficiently good quality, while developing high productivity and can work effectively in the above practically extreme conditions.

Here is already sufficient experience in the use of plasma spraying technologies in various industries. However, there are problems that ultimately reduce the service properties of products with such coatings, including adhesion strength [6]. Some of these problems need to

be solved to select the optimal method of coating equipment and the material used for use in restoration processes (during repair work, and in some cases routine maintenance with selective use of plasma spraying) and parts hardening.

Based on this, it can be concluded that further research is necessary to achieve the goal set—to improve the quality of products manufactured using plasma spraying coatings.

The purpose of this work is to further study the properties of coatings obtained by plasma spraying with the subsequent selection of conditions, materials for operating modes, new technical developments for effective solutions that provide strength (adhesion) and other characteristics that determine it when creating a coating for units and parts of gas turbine equipment.

2. EXPERIMENTAL

The criteria for assessing the surface condition of units and parts of gas turbine engines and installations subject to wear are a set of parameters: relative wear resistance, magnitude of permanent plastic deformation, degree of wear or corrosion, hardness and nanohardness—a structurally sensitive characteristic that allows obtaining information on the state of a thin surface layer.

Consideration of the problem of ensuring the strength of coatings made with a plasma flow should be carried out in several directions, the aspects of which can be rather conditionally divided into the following main groups:

- the strength of the coatings when tested for separation;
- study of thermal stability of coatings as one of the components of the strength of the sprayed layer;
- study of the stress–strain state of plasma coatings in terms of its effect on strength.

When performing a complex of studies, one should rely on two aspects: technical (new design of the installation) and technological (new compositions of materials and modes of coatings for their different thicknesses).

Such a comparative pull-off test of the coating for a number of samples was carried out by pulling the pins on a specially designed installation, which is schematically shown in Fig. 1. Let us consider the developed design of the installation, which is quite simple and effective for comparative tests.

On the metal plate *18* there are four racks *17*, on which the upper plate is fixed *16*. On the plate there are two cylindrical guides *11* along which the carriage *12* moves ‘up and down’ are connected by a terminal *10* with a plunger *9* of an electric motor *8*. Terminals *7* the electric motor is fixed with a torque ring *3* The diametrically located end of this

ring is screwed into the transverse bar *1*, mounted on two posts *2*. The bar *6* serves as a guide for the cylindrical part of the terminal *7*. Bracket *4* is screwed into the upper bar *1*, on which the watch sample indicator *5* is installed to determine the deformation of the ring *3*.

The front panel with switching devices (shown in Fig. 1), as well as the side covers *19* are fastened to the racks *17* with screws. Electrical parts of the installation are mounted between the upper *16* and the lower plate *18*, the power supply elements *22*, *23*, mounted on the bushing *20* and fastening with the screw *21* to the plate *18*. Flange nut *15* is fixed on the top plate with screws *16*.

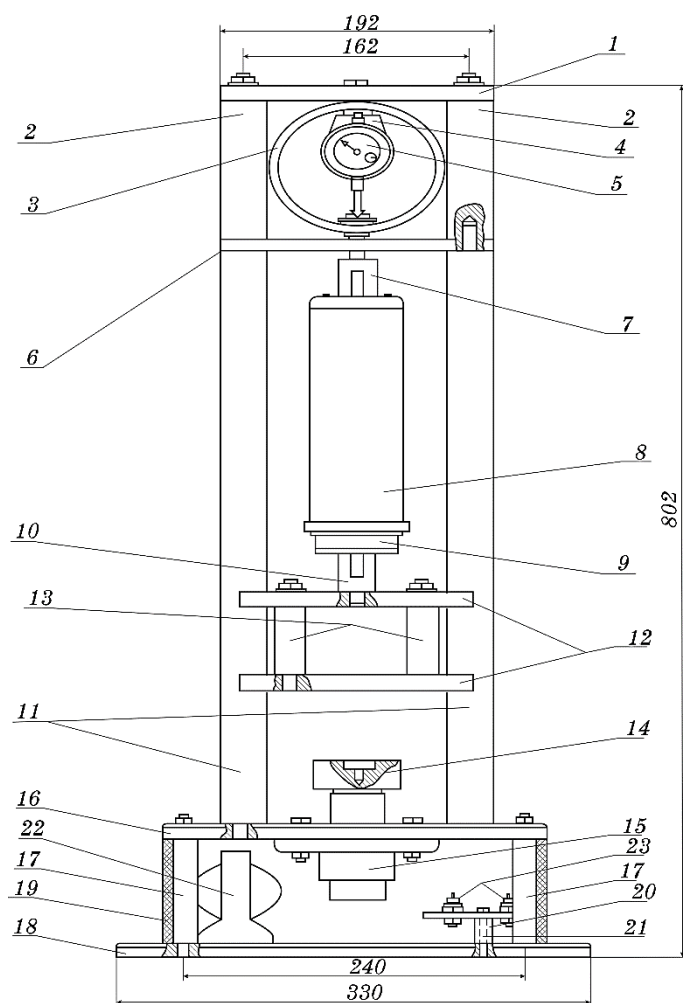


Fig. 1. Plant for determining the strength of the coating (schematic representation).

The test sample is installed between the screw 14 and the movable carriage 12. Depending on the type of the test sample, the carriage 12 moves up or down. The electrical diagram of the installation is powered from an alternating current network (220 V) and is a complete control system for a valve electric motor with computerized regulation of the frequency of rotation of the shaft of the electric motor and gearless transmission of movement to the carriage.

The unit controls and status signalling are located on the power and control unit. The control system and the converter of the electric motor of the installation have the ability to program the frequency of rotation of the shaft of the electric motor, therefore, the movement of the carriage with a fairly wide range of frequencies (up to 60 Hz) and duty cycle and amplitude. In this case, the following types of movement are possible: smooth, impulse movement. Such possibilities of carriage movement make it possible to simulate real loads acting on the coating and thereby, for the first time in the technique of such studies, bring the conditions for measuring strength characteristics closer to the real operating conditions of installations when performing coatings.

It can be noted that the permanent magnet motor used in the installation ensures the positioning accuracy of the carriage, which is important in determining the accuracy of obtaining results at any stage of movement [7].

Before carrying out research on the installation, it is necessary to calibrate it, *i.e.*, determine the number of indicator divisions for various values of the load when stretching or squeezing the torque ring. The calibration of the torque ring with the parts attached to it was carried out on a laboratory-type hydraulic press. The readings of the pressure gauge of the hydraulic press were listed in the forces generated by the press. Since the traction capacity of the engine of the installation has certain characteristics, the dynamometric ring, which is made of 50Kh2FZA steel, was calculated accordingly.

The deviation of the indicator arrow by one division (sensitivity) corresponded to 0.6...0.7 kg. When unloading the press, the final deformations of the torque ring were practically not observed.

To determine the strength of the coating material by pulling the pin, special samples are prepared, a schematic representation of which is shown in Fig. 2.

Sample (*a*) has a sprayed layer 1 on the end surface of the sleeve 2, into which the pin 3 is inserted. The pin is fixed in the bushing by the screw 5, so that the ends of the bushing and the pin are in the same plane. The threaded pin C is attached to the table 6, the movable carriage 4, moving upwards, separates the sleeve 2 from the pin 3. The principal difference between the sample (*b*) is that the pin does not have a cylindrical part after the tapered one. The latter is the centre

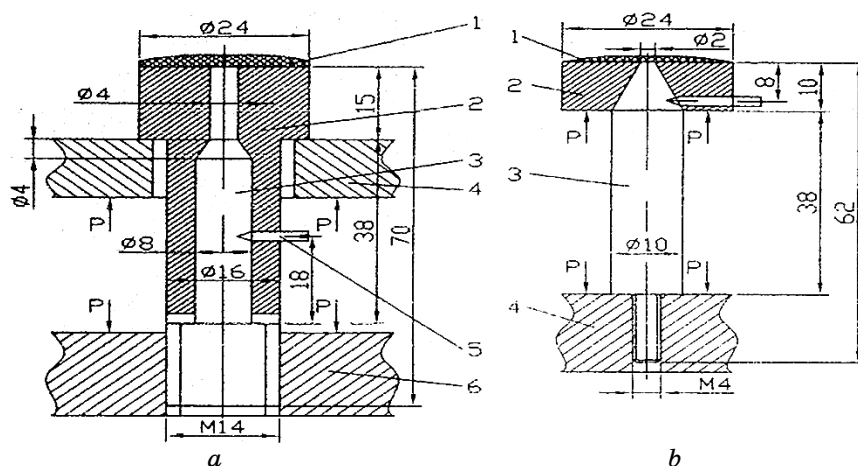


Fig. 2. Samples for material adhesion strength coating.

surface of the pin 3 relative to the sleeve 2.

The sprayed sample is installed or fixed (depending on the type of sample) on the table of the device 14. The second end is fixed in a movable carriage 12. Adjustment with a screw 14 makes it possible to install samples of different lengths. The control system turns on. On the front panel of the power supply and control unit, a command to move the carriage is selected.

Restrictions on the movement of the carriage down-up are carried out by contactless limit switches or, in more advanced versions, by counting the pulses of an incremental encoder of a permanent magnet motor. The test samples are installed in the installation and the movement of the carriage according to a given algorithm is carried out by the separation of the coating from the base.

TABLE 1. Results of studies of coating strength.

No.	Coating material	Coating thickness, mm	Coating area, mm ²	Breaking load, kN		Bond strength, MPa	
				Common	Pulse	Normal driving	Impulsive driving
1	BrOF 10-7	1.4	48.3	1.5	1.2	31.0	24.8
2	BrA 10	1.1	48.3	1.8	1.4	37.3	28.9
3	BrOF 8.5-3	1.2	48.3	1.0	0.8	20.7	16.6
4	BrOF 10-1	1.2	48.3	1.6	1.3	33.1	26.9
5	PG-10K-01	0.8	48.3	2.5	2.2	51.8	45.5

In Table 1, for example, some results of studies of the peel strength of bronze coatings with various alloying and various methods of tensile effects are given, as well as for comparison of the coating. The separation mode was used with the establishment of an appropriate program for the electric motor control system with a frequency of about 25 Hz and an action step of 0.1 mm.

It should be noted that in Table 1 the breaking load is shown as the limit value of the tensile force at the moment of the separation of the sprayed layer from the substrate. The result was averaged over three dimensions and can be used as a criterion that takes into account both static and partially dynamic aspects of strength.

Note that the tensile force was measured in two ways: using a spring dynamometer and using strain gauges with electronic signal processing.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The tendencies of a decrease in the adhesion of the sprayed layer to the base under pulsed action are also traced for other types of coatings and are often so significant that they must be taken into account when choosing materials for plasma spraying, since pulsed and pulsating loads are characteristic of the operation of the working bodies of gas turbine engines and installations.

It is important that with an increase in the adhesion strength of the sprayed layer, the relative values of the destructive force under impulse action decrease.

We believe that the value of the breaking load can be used as a criterion for the limiting state of the deposited layer, which takes into account both static and dynamic aspects of strength.

This type of study of the strength of a coating obtained by plasma spraying is shown in sufficient detail in our work [8]. The following results concerning strength problems should be noted and clarified here, while emphasizing that the strength of the coating was determined by shear tests.

The results of tests for thermal cyclic stability of sealing coatings in laboratory conditions showed that delamination occurs along the lining-coating interface, which posed the problem of optimizing the layer-by-layer composition of seals sprayed in air and in vacuum.

To select a promising layer-by-layer composition, an assessment of thermal cyclic stability was used. The thermal cyclic stability was evaluated under severe conditions (thermal shock). For this purpose, the sealing coatings were applied in air and in vacuum on plates made of a heat-resistant alloy ChS-70 with dimensions of $40 \times 40 \times 3$ mm. The ends of the plates were ground to reveal the 'substrate-coating' boundary and placed in a special container (5 pcs) At a distance of 20

mm. The coated plates were heated in an SMOL-1,6.2.5.1/9-114 electric muffle furnace to 900°C, and cooled in running water at a temperature of 20°C. All coatings sprayed with plasma were heat treated in vacuum at a temperature of 1070°C for two hours. Layer-by-layer composition, spraying conditions, adhesion strength and the number of thermal cycles before the destruction of coatings are shown in table 2. For this type of research, the most rational is to determine the strength during shear tests. Plasma spraying of sealing coatings was carried out on an UPU-3D unit at the following modes: current I , A—250...300; voltage U , V—80...108; flow rate argon flow rate Q (Ar), l/min—20...30. A series of experiments showed that a sealing coating based on PG-10K-01 with solid lubricant additives has maximum thermal cyclic stability and shear strength indicators when applying a sublayer with PG-10K-01 0.1 mm thick in vacuum, regardless of the composition and spraying conditions.

Corrosion and thermal cycling tests were carried out on natural samples-inserts of the best research sealing coatings according to Table 3 on the gas-dynamic stand [9]. For this, the inserts were additionally machined on an electric discharge machine in order to deepen the working surface for applying a plasma sealing coating. We prepared two inserts with cells and three without them. The deepening of the working surface was 1.8...2.0 mm. The residual depth of the cells is about 1 mm. The inserts were degreased and sandblasted before sputtering. The residual depth of the cells is about 1 mm.

After spraying, the inserts were heat treated in vacuum at 1050°C for 1.5 h. The general view of the inserts made of sprayed sealing coatings is shown in Fig. 3. Tests were carried out on inserts with coatings, the composition of which is given in the Table 2. Inserts with sealing coatings were welded to the cassette (Fig. 4). For comparison, an insert (with a hole) with a focal seal was installed. Heating was carried out with a high-temperature gas flow of combustion products, simulating

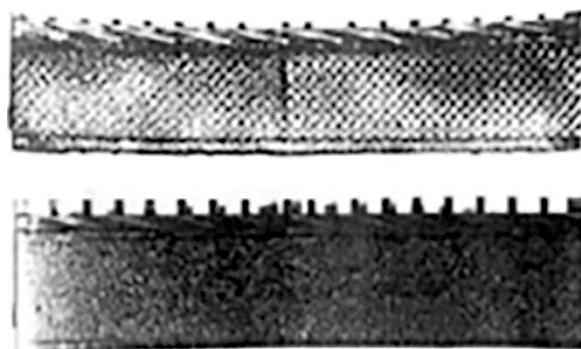


Fig. 3. Inserts 004, 005 with sealing coatings after plasma spraying.

TABLE 2. Bond strength and thermal cycling test results sealing covers.

Coating composition	Thick- ness, mm	Spraying conditions	Shear bond strength, MPa	The num- ber of thermal cycles be- fore de- struction	The nature of the de- struction
PG-10K-01	0.1	Air	310	142	Complete exfoliation
PG-10K 01 + 20% C(Ni)	1.9	Air	310	142	
PG-10K-01	0.1	Vacuum	350	151	Partial exfo- liation
PG-10K-01 + + 20% C(Ni)	1.9	Vacuum	350	151	
PG-10K-01 + + 20% C(Ni)	2.0	Air	110	42	Complete exfoliation
PG-10K-01 + + 20% C(Ni)	2.0	Vacuum	150	83	Partial exfo- liation
PG-10K-01	0.1	Air	310	37	Complete
PG-10K-01 + + 20% BN(Ni)	1.9	Air	310	37	exfoliation
PG-10K-01PG- 10K-01 + 20%	0.1	Vacuum	345	113	Partial exfo- liation
BN(Ni)	1.9		345	113	
PG-10K-01	0.1	Vacuum	350	102	Partial exfo- liation
PG-10K-01 + + 20% BN(Ni)	1.9	Air	350	102	
PG-10K-01	0.1	Air	305	15	Partial exfoliation
PG-10K-01 + + 20% ZrO ₂ (Ni)	0.4	Air	305	15	
PG-10K-01 + + 20% BN(Ni)	1.8	Air	305	15	
PG-10K-01	0.1	Vacuum	350	145	Partial exfo- liation
PG-10K-01 + + 20% ZrO ₂ (Ni)	0.4	Air	350	145	
PG-10K-01 + + 20% BN(Ni)	1.8	Air	350	145	

the operation of a gas turbine unit. In this case, the sprayed surfaces were located at an angle of approximately 45° to the direction of the flow. An increase in the temperature of the inserts from 80°C to 1050°C occurred in 30°C, holding at 30°C. Cooling to 80°C was carried out by blowing cold air for 2 min. After 1000 cycles, the parts were inspected.

The coating of insert No. 004 collapsed over an area of about 40%. This is due to the low bond strength resulting in swelling and loosening. An insert with a round through hole in the upper part (see Fig. 3)

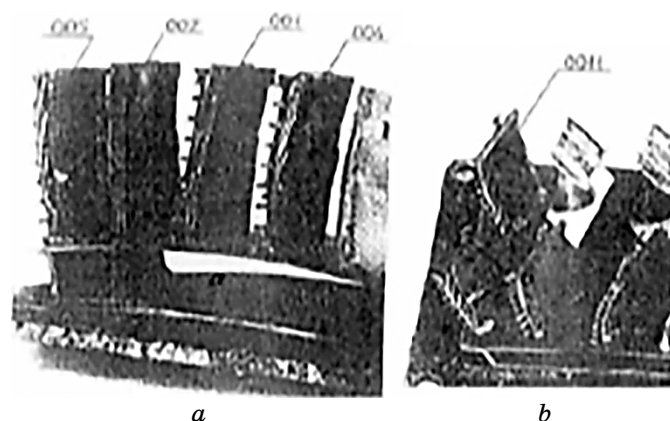


Fig. 4. General view of the cassette with inserts: *a*—side view, *b*—top view.

with UM-16P filler, used in production, contains small (100...300 μm) pores over the entire surface, which may be caused by melting or burn-out or blowing out of one from components. After inspection, the cassette with inserts was heated to a temperature of 1000°C. Then, during isothermal holding, about 3 cm³ of salt, close to the composition of sea water, was supplied to the fuel in 1 min. In this way, the work of parts was simulated as close as possible to real conditions. After 38 hours of testing, a control inspection of the inserts showed the robust resistance of all research coatings to salt corrosion, which successfully showed resistance to thermal cycling. The colour change of the coatings should be noted. Perhaps this is due to the appearance of salt compounds with fuel components on the fly at high temperatures.

After the control examination, the tests for 'burning' were resumed, then, after the end of 200 hours of operating time, the tests were continued in the thermal cycling mode in the above mode. The total number of cycles increased to 2000.

As a result of tests, it was established that two versions of the developed seals PG-10K-01 + 20% C (Ni) and PG 10K-01 + 20% BN (Ni) with corrosion-erosion and thermal resistance are superior to the serial focal (honeycomb) seals with serial filler UM-16P.

In order to assess the resistance to thermal cycles of plasma coatings, studies were carried out on a specially designed installation (Fig. 5).

Heating was carried out by electric current up to 1000°C in 30 seconds, exposure—30 seconds, cooling to ambient temperature in 60 seconds.

When the sample temperature reaches 1000°C, which is controlled by a chromel-alumel thermocouple and an SH4501 millivoltmeter, a cut-off device and a counter are triggered. Time relay 'Interval' turns

TABLE 3. Composition of coating sprayed onto inserts.

Insert number	The composition of the working layer is about 2 mm	Notes
001*	PG-10K-01 + 10% C(Ni)	Smooth surface melted by an electron beam(rows) Sputtering with delamination in several places
0011	PG-10K-01 + 20% C(Ni)	Foci with two times less than in the original compaction Coverage without significant remarks
002*	PG-10K-01 + 20% BN(Ni)	Smooth surface melted by an electron beam(rows) Spraying without comments
004	C(Ni) + 10% Si	Vacuum spraying Destruction of coatings
005	PG-10K-01 + 20% BN(Ni)	Smooth surface melted by an electron beam(rows) Sputtering with delamination in several places

on the compressor, which cools the sample with compressed air; after the compressor is turned off, the power supply starter is activated and the cycle repeats.

The content of graphite (C) boron nitride (BN) in the inserts after the tests described above was determined by the method of quantitative x-ray phase analysis on a DRON-3 device in the diffractogram recording mode. As a result, it was found that after testing, traces of BN were found in the seals at a depth of 0.2...1.0 mm. Traces C were found at a depth of 0.8...1.0 mm. This is due to the burnout of the solid lubricant during testing, which is facilitated by porosity, which reaches 10%. Investigation of the distribution of C, Ni and Cr (sample 0011) carried out on an electrode probe microanalyzer Superproba 733 from Jol (Japan) (Fig. 6) showed that near the boundary between the sub-layer and the working layer, the coating contains a certain concentration of C (Ni), which affects the strength cover.

Investigation of the microstructure of the sealing coatings was carried out on a metallographic microscope on non-etched samples. Figure 7 shows the microstructure of sealing coatings after corrosion and thermal cycling tests.

On microsections, light areas (~30%) have a comparatively low microhardness with a slight scatter of values. Gray areas (~40%) have a high, with significant scatter, microhardness. They contain borides

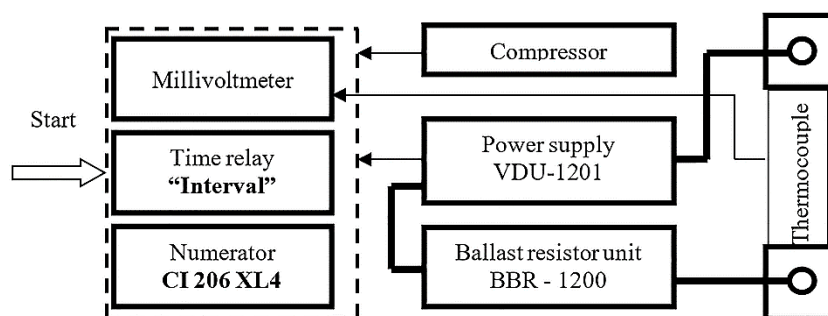


Fig. 5. Block diagram of the installation for determining the resistance coatings to heat changes per sample.

and other strengthening phases. There are about 30% of dark areas that can be identified as pores.

The study of the composition and structure of porous formations in sealing coatings is of no small importance, since they provide wear resistance during operation.

When carrying out metallographic studies, an assumption arose about the concentration of solid lubricants in the 'porous formations' of sealing coatings. The formation of pores in sealing coatings occurs both during their production and during operation as the solid lubricant (C or BN) burns out.

For a more detailed study of the structure of the seal formations, studies were carried out on a scanning electron microscope REM-100u as a result of studies by the RES method in the pores of PG-10K-01 +



Fig. 6. Distribution of carbon, chromium and nickel in coating PG-10K-01 + 20% C (Ni).

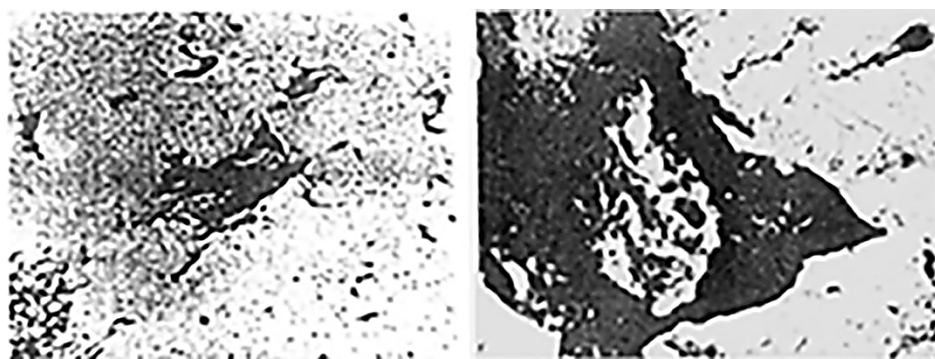


Fig. 7. Microstructure of the coating PG-10K-01 + 20% C (Ni) (simple 0011) after tests.

+ 20% C (Ni). Individual particles with a size of 30...50 microns were found. Judging by the morphology of these particles and in comparison, with the data of studies of the morphology of the powders, it can be concluded that they are C and Ni particles.

After thermal cycling, the microhardness of the coating increased significantly, especially in the coating with PG-10K-01 + 20% BN (Ni), while the industrial coating UM-16P after thermal cycling has significant porosity. In the process of microanalysis, a network of small cracks is observed at the boundary of this coating applied to inserts with cells and the substrate.

The XPS study of porous formations in large pores of sealing coatings made it possible to detect solid lubricant particles C, C (Ni), BN (Ni) in them. A microanalysis of the PG-10K-01 + 20% C (Ni) seal, deposited in a dynamic vacuum on the UPNKA installation, followed by heat treatment in vacuum at 1050°C for 1.5 hours was carried out. It contains two structural components—light and dark (15...20%). The microhardness of the light component is 6581 MPa (average value), the range of values is from 4120 to 9270 MPa.

For comparison, a coating made of PG-10K-01, sprayed and heat-treated in vacuum, was examined. In the latter, the presence of small dark areas is less than 2%. In PG-10K-01 + C (N) dark areas of large and small sizes are recorded. Microhardness of PG-10K-01 is 8630 MPa (average value). The range of values is from 7660 to 9270 MPa. A wider range of microhardness spread in the first case is explained by the presence of solid lubricant. The presence of a large number of dark areas, even in comparison with samples 0011, 005 after thermal cycling, is explained by the fact that the solid component of the lubricant practically does not burn out during spraying and heat treatment in vacuum. This is confirmed by the fact that in the coating with PG-10K-01 + C (Ni) after spraying and heat treatment in vacuum, quantitative

x-ray phase analysis on a DRON-3 device revealed 4.8% graphite.

The performed complex with metallographic comparative studies of the effect of thermal effects on the strength characteristics of coatings indicates the advisability of choosing the composition of new coatings.

The resulting stresses can lead to a deterioration in the performance characteristics of the product: strength, wear resistance, heat resistance and lead to the formation of cracks, therefore, the study of the stress state during heating-cooling of samples with sprayed coatings and the establishment of quantitative dependences of the stress level on the coating thickness and material properties is theoretical and practical.

In [10], this topic is considered quite broadly, and in this material, we will focus on some individual and specific refinements and results for application in technological practice. Moreover, these studies complement the results already obtained and described above. We emphasize once again that the criterion of thermal stability of a layer sprayed by plasma is the condition of the coating after testing, in particular, the absence of cracks and delamination from the substrate.

In this case, as a rule, the influence of individual parameters, such as the ratio of coating thicknesses and substrate, their stiffness (elastic modulus), coefficient of linear thermal expansion (CTE), the presence of initial stresses, *etc.* [11]. The studies were carried out by the method of computer modelling based on the finite element method (FE) using the ANSYS software package. We studied samples of the flat plate type, which were used in tests for thermal resistance with a coating applied to the surface with an analysis of fields and stress plots with an increase in temperature by ΔT 100 deg and with the characteristics of two compared options presented in Table 4.

The resistance of the coating to destruction is greatly influenced by thermal stresses arising as a result of the difference in the coefficients of linear thermal expansion (CTE) of the substrate and the sprayed layer, temperature changes both during the manufacturing process (coating and heat treatment) and the work of the part. Analysis of the fields of longitudinal, transverse and tangential stresses showed that their nature is practically the same in both versions of the studied nodes and for all thickness ratios.

TABLE 4. Dimensions and physical and mechanical properties accepted in modelling.

Layer	Thickness a_i , mm	Elastic modulus E_i , MPa		CTE α_i , 1/deg
		Variant 1	Variant 2	
Substrate	1.0 and 2.0 mm	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$12 \cdot 10^{-6}$
Coating	From 0.1 to 1.0 mm	$0.5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-6}$

In most of the study of the node, the longitudinal stresses remain constant and only near the end, at a distance equal to the thickness, begin to decrease noticeably. This corresponds to the general principles of mechanics and suggests that for most of the length of the sample in its middle part, the cross sections remain flat, curving only near the ends. This is confirmed by the fields of transverse and tangential stresses. For most of their length, they are close to zero, and appear and grow only near the ends, reaching a maximum on the lateral surface. In this case, the maximum shear stresses are concentrated at the coating-substrate interface.

Analysis of fields and diagrams shows that the maximum (in absolute value) values of longitudinal stresses are opposite in sign. When heated, the maximum longitudinal compressive stresses arise in the substrate material, and the maximum tensile stresses in the sprayed layer at the interface. In this case, the lateral stresses are concentrated on the end surfaces. Shear stresses are concentrated at the interface between the layers.

The level of all stresses both in the substrate material and in the sprayed layer depends significantly on the rigidity (elastic modulus) of the sprayed layer material. Thus, the maximum longitudinal stresses in the substrate increase from -25 MPa to -70 MPa. In the sprayed layer, the maximum of these stresses at the interface also increases from 29 to 100 MPa.

To assess the adequacy, the results of computer simulation of stresses in the coated specimens were compared with the analytical solution according to the method described in [12], which is based on the hypothesis of flat sections.

Comparison of the results of analytical calculations and computer simulation showed that the level of longitudinal stresses at any point at the same stiffness of the materials of the substrate and the sprayed layer depend only on the ratio of the layer thicknesses (a_1/a_2), remaining unchanged with a proportional change in thicknesses. The results of calculations and modelling of longitudinal stresses completely coincided (Fig. 8). The same results for other types of stress.

The most probable area of crack initiation in the sprayed layer upon heating is the interface. In this case, the best from the point of view of reducing the tensile longitudinal stresses in the sprayed coating and increasing its heat resistance is the ratio of the thicknesses a_1/a_2 more than 0.5.

Computer modelling, in full coincidence with the results of the analytical calculation of longitudinal stresses, at the same time allows, in contrast to the latter, to determine the transverse and tangential stresses in the sections of curved sections.

It is in these areas, as shown by the simulation results, that favourable conditions are created for the formation of cracks in the brittle ma-

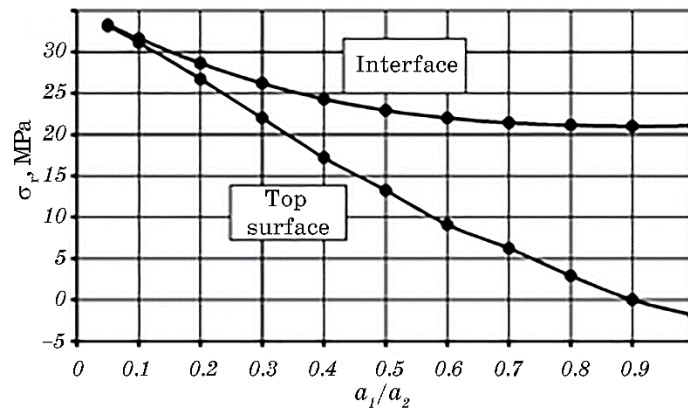


Fig. 8. Dependence of longitudinal stresses on the ratio of layer thicknesses a_1/a_2 in the coating upon heating 100°C.

terial of the sprayed layer, since tensile transverse stresses at the stage of decreasing temperature are commensurate with the longitudinal ones in the middle part of the sample at the heating stage.

In addition, large shear stresses at the interface in these areas create the danger of delamination of the sprayed layer.

However, when wear-resistant alloys are used for spraying that provide sufficient wear resistance of restored parts, there is a problem of technological strength covered with multilayer spraying, its thickness variation, as well as deformation of parts caused by the effect of a plasma jet. Therefore, new problems arise that require finding solutions.

To solve existing problems with plasma spraying, it is necessary:

- improvement of the technology of plasma spraying of coatings while expanding the range of sprayed parts;
- an increase in the range of used powder materials with in order to expand the operational properties of the plasma coating;
- increasing the reliability and service life of electric arc plasma torches, powder dispensers, chambers for spraying and abrasive processing;
- increasing the reliability and efficiency of water and gas supply systems for plasma installations;
- the creation of new methods, reasonable modes and technological processes is required, ensuring the receipt of parts with the required performance;
- optimization of the modes of the plasma spraying process;
- development, research and implementation of a technology for applying a wear-resistant plasma coating for a specific unit, part of a gas turbine engine or installation;

– development of a layout diagram of a plasma spraying unit that implements the developed technology for applying a wear-resistant coating.

One of the universal ways to improve the quality of the sprayed layer is the use of pulse technologies for the operation of equipment systems for coating. It should be noted the development of equipment for plasma spraying based on electrical solutions using processes of dynamization of processes, for example, modulation of electrical parameters, in particular, the use of additional current pulses together with the main power supply of the plasmatron [13], which makes it possible to regulate the electrical characteristics of the plasmatron, and thereby quite effectively influence the quality of the sprayed coating and increase the energy utilization factor. The adhesion to the substrate is increased and the porosity is reduced. The resulting effect is explained by the action of shock waves on molten powder particles in a modulated plasma jet. Using the results of the use of modulated systems in controlling the operation of the plasmatron, we have developed in an experimental form a system that allows organizing the control of the plasmatron operation in a pulsed arc supply mode, containing a controlled mains voltage converter to the arc supply voltage of the inverter type with a computerized control and regulation system. This development allows the formation of plasma arc current pulses of various frequencies with different values of the duty cycle. Tests of this technical solution make it possible to determine that the pulsed arc power supply can influence the coating formation processes.

In addition to the above, we have carried out a cycle of studies that allows to organize a pulsed supply of the sprayed powder in a controlled mode [14]. This allows the development of the feeder described in the work.

The prospect of these new developments is the creation of an automated installation for plasma spraying, in which a new way of functioning of the spraying process is organized due to the organization of feedback between the arc current and the powder feeding device. This will allow, in addition to the above-mentioned problems of increasing strength, to effectively solve such urgent problems today: variability of coating thickness, the presence of porosity (discontinuity) of the coating, low efficiency of the plasma process.

4. CONCLUSIONS

1. The problem of obtaining durable and high-quality coatings obtained by means of plasma spraying is multicomponent, as well as the ways to solve it. It has been determined that the main components of the strength of coatings, in particular for units and parts of gas turbine engines and installations, are tensile strength and shear strength,

thermal cyclic resistance to thermal shock with a large number of thermal cycles, and stress-strain state.

2. From a technological and economic point of view, the process of plasma spraying in a controlled atmosphere can be replaced by plasma spraying in air. In this case, it is advisable to use specially developed, studied and applied in the technological process versions of sprayed coatings PG-10K-01 + 20% C (Ni) and PG-10K-01 + 20% BN (Ni) having high strength with corrosion-erosion and thermal and sustainability.

3. Selected, specially developed and successfully used in the work means and methods for determining the characteristics of plasma spraying provide a sufficient information level for making technical and technological decisions, providing an increase in the quality characteristics of the coating.

4. The further direction of improving the process of obtaining coatings based on plasma spraying, in addition to the already known methods of influencing the characteristics, including the strength (adhesion), should be based on pulse control algorithms for systems of equipment for plasma spraying: controlled pulse changes in energy characteristics and powder injection and wire.

REFERENCES

1. I. P. Gladky, V. I. Moschenok, V. P. Tarabanova, N. A. Lalazarova, and D. B. Glushkova, *Tekhnologiya Konstruktsionnykh Materialov i Materialovedeniye* [Technology of Structural Materials and Materials Science] (Kharkiv: KhNADU: 2014) (in Russian).
2. A. Hasui and O. Morigaki, *Naplavka i Napyleniye* [Surfacing and Spraying] (Moscow: Mashinostroeniye: 1985) (in Russian).
3. V. O. Lebedev, O. M. Dubovyy, and S. A. Loi, *Tekhnichni Nauky ta Tekhnologii*, No. 1 (19): 32 (2020) (in Ukrainian).
4. I. S. Malashenko, G. F. Myalnitsa, and O. G. Zhiritskiy, *Problems of Special Metallurgy*, 15: 52 (1981) (in Russian).
5. S. A. Loi and A. N. Dubovyy, *Zbirnyk Naukovykh Prats UDMTU*, No. 6 (366): 105 (1999) (in Russian).
6. B. C. Strawnikin, *Abstr. 6th Int. Conf. SPb.: Polyplasma* (2001), p. 8.
7. V. A. Lebedev and M. V. Gulyi, *Mechatronics, Automation, Management*, No. 6: 47 (2014) (in Russian).
8. O. P. Solonenko, *Thermal Plasma Torches and Technologies. Volume 1: Plasma Torches. Basic Studies and Design* (Cambridge International Science Publishing: 2003).
9. V. O. Lebedev, O. M. Dubovyy, and S. A. Loi, *News and Technologies in Metallurgy and Machinery*, No. 2: 38 (2019) (in Ukrainian).
10. V. A. Lebedev, S. A. Loi, G. V. Ermolaev, and M. V. Matvienko, *Strengthening Technologies and Coatings*, 15, No. 11 (179): 511 (2019) (in Russian).
11. V. I. Pokhmursky, M. M. Student, V. M. Dovgunyk, I. I. Sidorak, Yu. V. Dzioba, and I. A. Ryabtsev, *Automatic Welding*, No. 10: 15 (2006) (in

- Russian).
12. G. V. Ermolaev and V. N. Kruchinov, *Sudostroitel'naya i Svarochnaya Tekhnika* [Shipbuilding and Welding Technology] (Nikolaev: NKI: 1983) (in Russian).
 13. A. M. Kadyrmetov, *Nauchnyy Zhurnal KubGU*, **81**, No. 7: 349 (2012) (in Russian).
 14. I. M. Zakirov, F. F. Zalalieva, D. B. Timerkaeva, and R. S. Tukhvatullin, *Byulleten KGU im. A. N. Tupoleva*, No. 3: 221 (2010) (in Russian).

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.55.Nq, 81.05.Je, 81.05.Mh, 81.15.Pq, 81.65.-b

Application of AlB₁₂–Al Electric Spark Coatings to Protect Titanium Alloys During Wear Under Fretting Corrosion

A. P. Umanskyi, A. I. Dukhota*, V. E. Sheludko, M. S. Storozhenko,
V. B. Muratov, and M. A. Vasilkovskaya

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*
**National Aviation University,
1 Lubomir Husar Str.,
UA-03058, Kyiv, Ukraine*

The article deals with the study of the possibility of using AlB₁₂–50 wt.% Al aluminium-matrix composite material electric spark (ES) coatings to protect titanium alloys during wear under fretting. Fundamental possibility of such coatings obtaining is estimated by theoretical calculation of Palatnik's criterion (1.22). Thermal conductivity coefficient and heat capacity of the composite were calculated or determined from an experiment. The coatings were deposited on ALIER-52 setup. Fretting corrosion tests were carried out on MFK-1 setup according to 'the coating-counterbody' system (counterbody–hardened Steel 45). Phase composition of the coating was studied with DRON-3M diffractometer and elemental x-ray spectrum analysis of the friction track surface was carried out using a JEOL JAMP9500F (SEM) microanalyzer equipped with an energy-dispersive x-ray microanalysis. The following phases namely TiB₂, Ti aluminides, Ti, TiO, TiO₂ and AlB₁₀ were revealed by x-ray analysis in the coating. The absence of the AlB₁₂ phase is noteworthy. It can be explained by thermal-oxidative destruction of aluminium dodecaboride under severe conditions of ES alloying (ESA). Regardless of the deposition mode, the wear of the sample with ES-coating is shown to be significantly less than that of the uncoated one. A conclusion is made about the prospect of using this electrode material for ESA of titanium alloys operating

Corresponding author: Volodymyr Yevhenovych Sheludko
E-mail: dep65@ipms.kiev.ua

Citation: A. P. Umanskyi, A. I. Dukhota, V. E. Sheludko, M. S. Storozhenko, V. B. Muratov, and M. A. Vasilkovskaya, Application of AlB₁₂–Al Electric Spark Coatings to Protect Titanium Alloys During Wear Under Fretting Corrosion, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 10: 1313–1322 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1313](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1313)

under fretting corrosion.

Key words: AlB₁₂-Al, ES-coating, fretting corrosion, wear, titanium alloys.

Статтю присвячено дослідженню можливості застосування електроіскрових (ЕІ) покриттів з алюмоматричного композиційного матеріалу AlB₁₂-50% мас. Al для захисту титанових стопів від зношування в умовах фретинг-корозії. Оцінено теоретичну можливість одержання таких покриттів за допомогою теоретичного розрахунку критерію Палатніка (1,22). Коефіцієнт теплопровідності та теплоємність композиту були розраховані чи визначені експериментально. Покриття нанесені на установці ALIER-52. Випробування на фретинг-корозію проводили на установці МФК-1 за системою «покриття-контртіло» (контртіло-загартована сталь 45). Фазовий склад покриття вивчено за допомогою дифрактометра ДРОН-3М, а елементну рентгеноспектральну аналізу поверхні доріжки тертя проведено на мікроаналізаторі JEOL JAMP9500F (СЕМ), обладнаному системою енергодисперсійної рентгенівської мікроаналізи. РФА в покритті виявлено TiB₂, алюмініди Ti, Ti, TiO, TiO₂ та AlB₁₀. Звертає на себе увагу відсутність фази AlB₁₂, що є наслідком термоокиснювальної деструкції додекабориду алюмінію в жорстких умовах ЕІ-легування (ЕІЛ). Показано, що, незалежно від режиму нанесення, знос зразка з ЕІ-покриттям значно менший, ніж зразка без покриття. Зроблено висновок про перспективність застосування даного електродного матеріалу для ЕІЛ титанових стопів, що працюють в умовах фретинг-корозії.

Ключові слова: AlB₁₂-Al, ЕІ-покриття, фретинг-корозія, зношування, титанові стопи.

(Received July 28, 2022)

1. INTRODUCTION

Among the wide range of constructional materials, the titanium alloys occupy a special place. Their low specific weight, high specific strength, and corrosion resistance are the most important advantages of these alloys. Due to this combination of properties, titanium alloys are widely used in aircraft industry, rocket science, shipbuilding, and many other branches of technology [1–3]. For example, in the PS-90A aircraft engine for the Ilyushin Il-96, Ilyushin Il-76, and Tupolev Tu-204 planes, 40.4% of the parts are made of various titanium alloys, and in the designs of aircrafts of the AN family (ANTONOV company) the mass of such parts is 8–9% of the mass of the airframe [4, 5]. The range of operating temperatures for the titanium alloys to use is in the range from very low cryogenic temperatures to 600°C, which exceeds the range of similar temperatures for light alloys based on Al and Mg [1]. At the same time, titanium alloys are characterized by low hardness, wear resistance, and scoring resistance, which causes problems when working in friction conditions.

The analysis of causes of wear and technological methods of hardening surface treatment of friction parts shows that in many cases the problem of increasing their wear resistance is solved by modifying the working surfaces by electrospray alloying (ESA) [6–11]. This method, characterized by technological simplicity and low power consumption, allows to form on metal substrate surface-strengthened layers with high wear resistance and the strength of adhesion of the deposited coating with the base. A large number of parts of modern aviation objects subjected to ESA-surface hardening are made of titanium alloys, working in conditions of fretting corrosion wear. At the same time the use of ESA-surface hardening technology does not provide sufficiently effective protection of the functional surfaces of these parts for a long service life.

The WC-Co cemented carbides, refractory compounds of transition metals, such as carbides, nitrides, aluminides, silicides, and borides are used as materials for surface ESA hardening [7, 8]. ESA-coatings deposited by WC-Co cemented carbides are distinguished by high hardness and wear resistance; however, they form a relatively thin layer due to the fast-falling in time (during the alloying process) mass transfer of the alloying electrode material to the machine part. The disadvantage of titanium-containing refractory compounds most related to titanium is the tendency to form loose surface oxide films during common atmospheric oxidation and tribooxidation. Titanium oxide has a volume 1.6 times greater than that of the base metal. According to the Pilling–Bedworth ratio [12], such films are loose, low-strength and cannot perform protective functions in the process of frictional destruction.

Among the materials to deposit protective coatings by the ESA method, aluminium dodecaboride AlB_{12} is of interest. Its synthesis from Al and BN, developed at the Frantsevich Institute for Materials Science Problems of N.A.S. of Ukraine is more rational and economically efficient than direct one from Al and B [13]. AlB_{12} has a low density ($\sim 2.52 \text{ g/cm}^3$) and the particularity of its crystalline structure (icosahedral boron frame) determines its high hardness (22–24 GPa) and infusibility (2070°C) [14].

However, the low crack resistance of aluminium dodecaboride significantly limits the scope of its application [14]; therefore, it is advisable to use AlB_{12} in combination with plastic metal bonds. It is promising to use aluminium, which is characterized by high plasticity, low density (2.7 g/cm^3), and low melting point (660°C). Earlier Al was found to wet AlB_{12} well, with the formation of contact angles ($\theta \approx 20^\circ$) and the secondary phases in the interaction zone at the Al– AlB_{12} interface are absent [14]. In addition, aluminium having a resistivity of $2.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, acts as a kind of additive increasing the conductivity of the AlB_{12} -Al composite (a resistivity of AlB_{12} — $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$), which is of great importance in ESA.

So, the aim of the work is to investigate the possibility of using the aluminium dodecaboride AlB_{12} –Al composite material to obtain protective ESA-coatings on a titanium alloy operating under fretting corrosion.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The AlB_{12} samples were prepared from the powder synthesized at the IPMS of N.A.S. of Ukraine according to the procedure described in [15, 16]. At first a porous AlB_{12} ceramic frame was obtained. Then it was impregnated with an Al melt in vacuum ($1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa) at a temperature of $\sim 1100^\circ\text{C}$. This made it possible to obtain the aluminium-matrix composite of AlB_{12} –50 wt.% Al in the form of a bar of $50 \times 50 \times 5$ mm in size, from which the electrodes for ESA were cut by the electro-erosion method.

The structure of the material consists of three phases: a metal matrix, AlB_{12} grains (the size of which varies in the range of $1\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$) uniformly distributed in the matrix, and Al_2O_3 particles (the cross-section microstructure of the electrode material AlB_{12} –50 wt.% Al, obtained with a JEOL JAMP9500F microanalyzer and the result of its micro x-ray spectral analysis at local points are given in [17]).

OT4 titanium alloy (GOST 19807-91) was chosen as the sample material for ESA. This is the alloy of average strength, well welded by argon-arc, contact and electron-beam welding, and also has good thermal stability and is intended for the manufacture of parts operating at temperatures up to 350°C for 2000 hours and up to 300°C –30000 hours [18, 19]. For example, in the already mentioned PS-90A aircraft engine, rings of working I–III stages of the high-pressure compressor, flanges of the thrust reverser, shells, cups, shields, *etc.* are made from OT4 alloy [4].

ESA of the samples of the aforecited alloy was carried out on an ALIER-52 setup (SCINTI, Chisinau, Republic of Moldova) at the modes indicated in Table 1.

The density of the electrode material was determined by the method of hydrostatic weighing (GOST 25281-82). Heat capacity was measured by the calorimetric method (GOST 23250-78). Thermal conductivity coefficient was obtained according to the method described in [20].

Fretting corrosion tests were carried out on an MFK-1 setup (GOST 23.211-80) in the ‘coating–counterbody’ system, under dry friction in air, in the following mode: oscillation amplitude— $87.5\text{ }\mu\text{m}$, frequency—25 Hz, pressure—19.8 MPa, number of fretting cycles $N = 5 \cdot 10^5$. Hardened Steel 45 (*HRC* 48–52) was used as a counterbody.

The wear resistance of the tribocouple material was evaluated by the gravimetric method by the difference in the mass of the sample before and after testing on an analytical laboratory balance with an accuracy

TABLE 1. Technological parameters of ALIER-52 setup.

Mode	Pulse duration, $\mu\text{s} (\pm 20\%)$	Pulse current amplitude value, $\text{A} (\pm 20\%)$	Pulse energy E , J
2	40	125	0.09
4	170	200	0.61
6	700	200	2.52

of 10^{-4} g. The volume wear was determined taking into account the density of the coating material.

X-ray analysis of the coating surface was carried out on a DRON-3M diffractometer in CuK_α -filtered radiation. The microstructure of the friction track surface was studied using a JEOL JAMP9500F (SEM) microanalyzer equipped with the system of energy-dispersive x-ray microanalysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To evaluate theoretically the interaction between the electrode and the substrate and, to some extent, predict the composition of the coating is possible using the Palatnik criterion [21, 22], which connects only the physical constants of electrode materials as follows:

$$\frac{\tau_a}{\tau_c} \cong \frac{c_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{c_c \rho_c \lambda_c (T_c - T_0)^2},$$

where τ_a and τ_c are the characteristic times of erosion (formation of melting centres in the discharge zone) of the anode and the cathode, respectively; c_a, c_c —heat capacity, J/(kg·K); ρ_a, ρ_c —density, kg/m³; λ_a, λ_c —coefficient of thermal conductivity, W/(m·K); T_a, T_c —melting point, K; T_0 is the ambient temperature.

This ratio does not take into account a large number of factors affecting ESA process, but, it can be used for a quantitative evaluation of 3 types of interactions between anode and cathode made of various materials, namely:

- at $\tau_a/\tau_c \ll 1$ a coating is formed on a cathode surface;
- at $\tau_a/\tau_c \sim 1$ it is possible to form a coating in the form of an anode-cathode alloy;
- at $\tau_a/\tau_c \gg 1$ the substrate is eroded; the formation of a coating is unlikely (but the transfer of material from the cathode to the anode is possible [21]).

The data required for calculations according to the Palatnik criterion in our conditions are given in Table 2.

TABLE 2. Physical characteristics of the electrode materials and the value of the Palatnik criterion.

Characteristic	Anode (AlB ₁₂ -50 wt.% Al)	Cathode (OT4) [23, 24]	The value of the Palatnik criterion τ_a/τ_c
λ , W/(m·K)	72.58	10	
C_p , J/(kg·K)	918.88	~457	1.22
T_m , K	933*	1941	
ρ , kg/m ³	2616	4550	

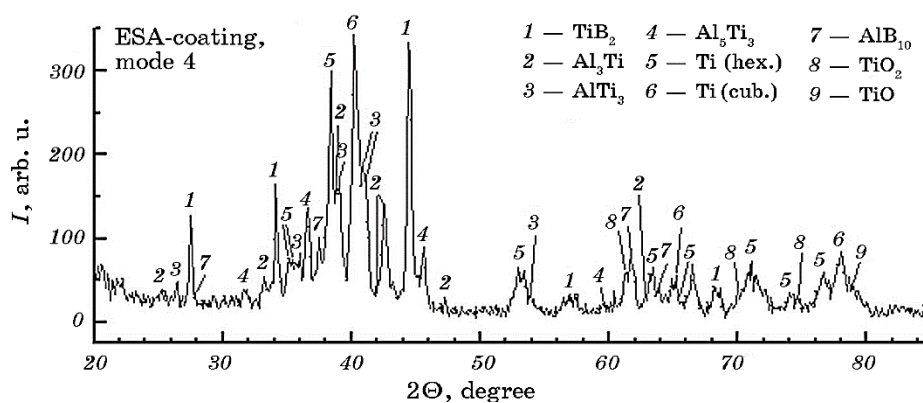
* T_m of the most low-melting phase (Al) was used for the calculation.

It follows from the calculation that a mixed layer (from the materials of the substrate and the deposited electrode) of the ESA-coating with high adhesion to the substrate can be obtained with the AlB₁₂-50 wt.% Al material.

X-ray analysis showed the following phases namely TiB₂, Ti aluminides, Ti, TiO, TiO₂ and AlB₁₀ were revealed by x-ray analysis in the coating (Fig. 1). Attention is drawn to two aspects.

Firstly, the absence of the AlB₁₂ phase. ESA process occurring at plasma temperatures ($2 \cdot 10^4$ K) in air is known to be accompanied by thermo-oxidative destruction of an anode and a cathode materials [25]. Such severe conditions aid in destructing of aluminium dodecaboride to constituent elements at $T = 2300$ K [26].

Secondly, the appearance of the Al₅Ti₃ phase, which is non-equilibrium and is absent in the Al-Ti phase diagram [27]. The formation of non-equilibrium intermetallic phases Al₂Ti, Al₅Ti₃, Ti_{3.3}Al was noted by [28] in the contact zone of Ti and Al during their explo-

**Fig. 1.** Diffraction pattern of ES-coating of AlB₁₂-50 wt.% Al on OT4 titanium alloy (mode 4).

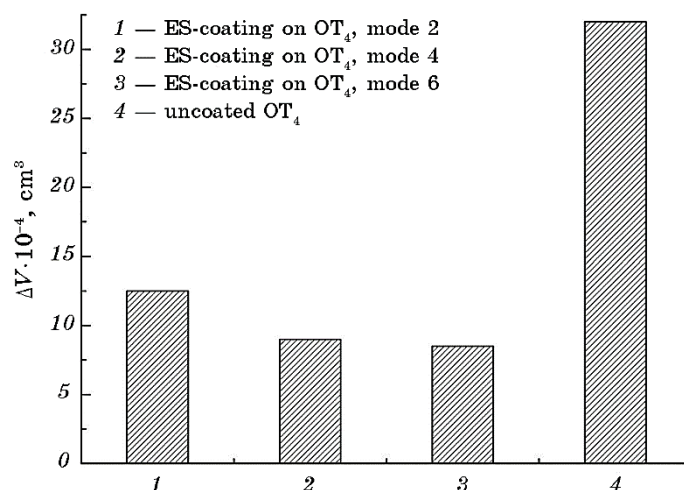


Fig. 2. Dependence of volume wear ΔV on the mode of coating deposition.

sion welding. This fact is explained from the standpoint of anomalously fast directional mass transfer under stress conditions creating the curvature of the crystal lattice. In our case, the appearance of the Al_5Ti_3 phase can be explained by the characteristic features of the ESA process, namely: the spark discharge consists of a sum of short (10^{-8} – 10^{-9} s) current pulses that lead to microexplosions of cathode spots. During such microexplosions, the pressure reaches 10 GPa at a plasma temperature of $2 \cdot 10^4$ K [25]. This can lead to the appearance of processes initiating the redistribution of atoms, which, in turn, can accelerate the appearance of any new phases.

The results of wear tests during fretting corrosion (Fig. 2) indicate that, regardless of the deposition mode, ESA-coatings from the electrode material of the composition AlB_{12} -50 wt.% Al, formed on the OT_4 titanium alloy, have significantly less volume wear, than uncoated OT_4 alloy. The coatings deposited in modes 4 and 6 are the most wear-resistant. The decrease in their wear, in relation to the OT_4 alloy, is approximately the same and amounts to 72 and 73.5%, respectively.

In Figure 3, *a*, *b* is shown the microstructure of the friction track of ES-coated (mode 4) sample and the results of its elemental analysis are presented in Table 3.

The data in the Table 3 indicate that oxide phases of titanium, possibly Ti_3O and (or) Ti_6O , are present in the friction track (spectra 5, 6, 7, light areas). In addition, judging by the content of elements in spectra 1–4 (dark areas), there are predominantly oxides of titanium and iron. Such structures are obviously formed from compressed powdery products of wear of the coating material and the counterbody. Their formation on a harder and stronger sublayer of the coating material cre-

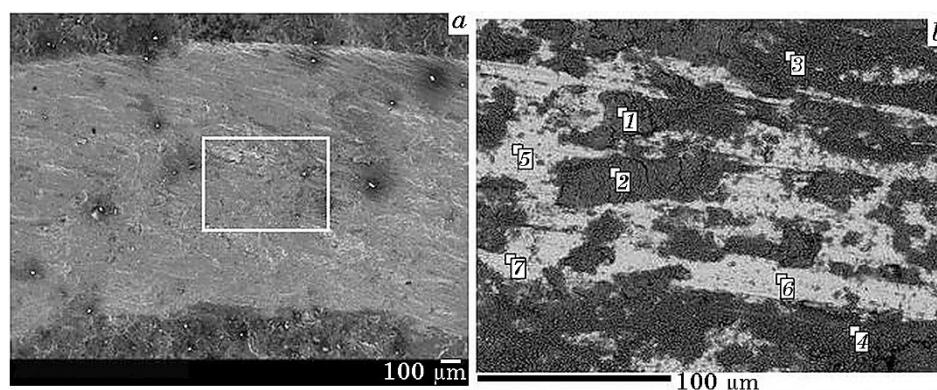


Fig. 3. Microstructure of the friction track: *a*—general view; *b*—enlarged fragment with elemental analysis data.

TABLE 3. Elemental analysis of the surface of the friction track in the AlB_{12} –50 wt.% Al ESA-coating (Fig. 3, *b*).

Spectrum	Element, wt. %						Total
	B	C	O	Al	Ti	Fe	
1	0.28	1.43	42.25	0.88	38.93	16.21	100.00
2	0.42	1.70	39.70	0.91	41.23	16.04	100.00
3	0.81	2.71	40.14	0.89	41.20	14.24	100.00
4	1.21	2.56	38.98	0.90	40.34	16.00	100.00
5	–	0.80	7.18	1.57	89.20	1.25	100.00
6	–	0.71	3.77	1.80	92.70	1.01	100.00
7	0.21	1.10	4.55	1.83	91.53	0.78	100.00

ates a positive gradient of mechanical properties in the friction contact zone, which is one of the conditions for ensuring increased antifric-tionality and wear resistance of materials in friction pairs [29].

This reduces frictional loading of surface layers in real contact areas and together with the presence in the coating of such high-strength structural components as titanium diboride and titanium aluminides (Fig. 1), may be factors determining the increased wear resistance of the coating in study.

4. CONCLUSIONS

1. Composite material AlB_{12} –50 wt.% Al can be used to obtain protec-tive ESA-coatings on a titanium alloy operating when wearing under

fretting corrosion. Theoretical estimation of the interaction between the anode and the cathode materials by the Palatnik criterion showed that in the process of ESA it is possible to obtain a mixed layer from the components of the substrate material and the electrode material with high adhesive strength.

2. Regardless of the deposition mode, ESA-coatings exhibit significantly less wear than uncoated OT4 titanium alloy. The increased wear resistance of the coatings in study under conditions of fretting-corrosion wear is explained by the formation of protective structures of wear products (which are mainly oxides of titanium and iron) on the surface of the friction track, and the presence of high-strength structural components such as titanium diboride and titanium aluminides in the coating.

REFERENCES

1. B. A. Kolachev, V. I. Elagin, and V. A. Livanov, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Tsvetnykh Metallov i Splavov* [Metal Science and Heat Treatment of Non-Ferrous Metals and Alloys] (Moscow: MISIS: 1999) (in Russian).
2. I. V. Gorynin, S. S. Ushakov, A. N. Khatuntsev, and I. L. Loshakova, *Titanovye Splavy dlya Morskoy Tekhniki* [Titanium Alloys for Marine Engineering] (St. Petersburg: Politekhnik: 2007) (in Russian).
3. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. (Eds. C. Leyens and M. Peters) (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003).
4. A. A. Inozemtsev, I. G. Bashkatov, and A. S. Koryakovtsev, *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*, **1**: 13 (2007) (in Russian).
5. S. L. Antonyuk, A. G. Molyar, A. N. Kalinyuk, and V. N. Zamkov, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **1**: 9 (2003) (in Russian).
6. V. V. Mikhailov, A. E. Gitlevich, A. D. Verkhoturov, A. I. Mikhailyuk, A. V. Belyakov, and L. A. Konevtsov, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **49**, Iss. 5: 373 (2013).
7. A. D. Verkhoturov, I. A. Podchernyaeva, L. F. Pryadko, and F. F. Egorov, *Elektrodnye Materialy dlya Elektroiskrovogo Legirovaniya* [Electrode Materials for Electrospray Alloying] (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
8. A. D. Verkhoturov and S. V. Nikolenko, *Uprochnyayushhie Tehnologii i Pokrytiya*, **2**: 13 (2010) (in Russian).
9. I. A. Podchernyaeva, V. M. Panashenko, A. D. Panasyuk, O. N. Grigor'ev, A. I. Dukhota, V. F. Labunets, and V. V. Zhiginas, *Powder Metal. Met. Ceram.*, **46**, Iss. 9–10: 442 (2007).
10. I. A. Podchernyaeva, A. D. Panasyuk, V. M. Panashenko, O. N. Grigor'ev, A. I. Dukhota, and V. V. Zhiginas, *Powder Metal. Met. Ceram.*, **48**, Iss. 7–8: 435 (2009).
11. V. M. Panashenko, I. A. Podchernyaeva, A. I. Dukhota, and A. D. Panasyuk, *Powder Metal. Met. Ceram.*, **51**, Iss. 1–2: 112 (2012).
12. J. Benard, *Okislenie Metallov. Tom I. Teoreticheskie Osnovy* [Oxydation des Metaux. Tome I. Processus Fondamentaux] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (in Russian).

- Russian).
13. O. O. Vasiliev, V. B. Muratov, and T. I. Duda, *Phys. Chem. Solid State*, **18**, No. 3: 358 (2017).
 14. P. S. Kisly, V. A. Neronov, T. A. Prikhna, and Yu. V. Bevza, *Boridy Alyuminiya* [Aluminum Borides] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
 15. V. B. Muratov, P. V. Mazur, V. V. Garbuz, E. V. Kartuzov, and O. O. Vasiliev, *Sposib Oderzhannya Poroshku Dodekaborydu Alyuminiyu AlB_{12}* [The Method of Obtaining of AlB_{12} Aluminium Dodecaboride Powder]: Patent 107193 UA. MPK (2016.01), C01B 35/04, C01F 7/00 (Promyslova Vlasnist, No. 10: 4.52) (2016) (in Ukrainian).
 16. P. V. Mazur, V. B. Muratov, V. V. Garbuz, E. V. Kartuzov, and O. O. Vasiliev, *Udarostiyka Keramika na Osnovi Dodekaborydu Alyuminiyu* [Aluminium Dodecaboride-Based Crash-Proof Ceramics]: Patent 107259 UA. MPK (2016.01), C22C 1/04, C01B 35/00, B22F 3/04, C04B 111/20 (Promyslova Vlasnist, No. 10: 4.60) (2016) (in Ukrainian).
 17. A. P. Umanskyi, M. S. Storozhenko, V. E. Sheludko, V. B. Muratov, V. V. Kremenitsky, I. S. Martsenyuk, M. A. Vasilkovskaya, A. D. Kostenko, A. A. Vasiliev, A. E. Terentiev, and D. S. Kamenskykh, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 11: 1443 (2021).
 18. V. N. Moiseev, V. A. Gribkov, and Yu. I. Zakharov, *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*, **1**: 47 (2007) (in Russian).
 19. auremo.org/materials/splav-ot4.html
 20. G. N. Dul'nev and Yu. P. Zarichnyak, *Teploprovodnost Smesej i Kompozitsionnykh Materialov* [Thermal Conductivity of Mixtures and Composite Materials] (Leningrad: Energiya: 1974) (in Russian).
 21. L. S. Palatnik, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, **LXXXIX**, No. 3: 455 (1953) (in Russian).
 22. A. E. Kudryashov, E. I. Zamulaeva, E. A. Levashov, O. S. Manakova, and M. I. Petrzhik, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **55**, Iss. 4: 390 (2019).
 23. V. I. Ermolayev, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, **12**: 46 (1974) (in Russian).
 24. inzhener-info.ru/razdely/materialy/titanovye-splavy/deformiruemye-splavy/splav-ot4-srednej-prochnosti.html
 25. V. S. Kovalenko, A. D. Verkhoturov, L. F. Golovko, and I. A. Podchernyaeva, *Lazernoe i Electroerozionnoe Uprochnenie Materialov* [Laser and Electroerosion Hardening of Materials] (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).
 26. T. Atoda, I. Higashi, and M. Kobayashi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **61**, No. 3: 92 (1967).
 27. S.G. Grigorenko, G.M. Grigorenko, and O. M. Zadorozhnyuk, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **3**: 51 (2017) (in Russian).
 28. F. M. Noskov, L. I. Kveglis, V. I. Mali, M. B. Leskov, and E. V. Zakharova, *Vestnik SibGAU*, **18**, No. 1: 205 (2017) (in Russian).
 29. A. Yu. Ishlinsky, I. V. Kragelsky, and I. M. Alekseev, *Trenie i Iznos*, **VII**, No. 4: 581 (1986) (in Russian).

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.35.Gy, 68.55.J-, 81.40.Pq, 81.65.Lp

**Властивості поверхонь деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, відновлених методом електроіскрового легування.
Ч. 3. Рентгеноспектральна аналіза відновлених покриттів**

В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова*, Є. В. Коноплянченко,
Н. В. Тарельник, М. О. Мікуліна, В. О. Герасименко,
О. О. Василенко, В. М. Зубко, В. І. Мельник**

*Сумський національний аграрний університет,
вул. Герасима Кондратьєва, 160,
40021 Суми, Україна*

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

***Державний біотехнологічний університет,
вул. Алчевських, 44,
61002 Харків, Україна*

В статті представлено результати локальної рентгеноспектральної аналізи покриттів, що одержані методом електроіскрового легування (ЕІЛ) при енергії розряду $W_p = 0,13, 0,52$ і $0,9$ Дж анодами з ніклю і неіржавійної криці 12Х18Н10Т на поверхні катоди із криці 12Х18Н10Т. При ЕІЛ еле-

Corresponding author: Nataliya Vyacheslavivna Tarelnyk
E-mail: natasha-tarelnik@ukr.net

*Sumy National Agrarian University,
160 Gerasym Kondratiev Str., UA-40021 Sumy, Ukraine*

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

***State Biotechnological University,
44 Alchevskikh Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

Citation: V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, V. A. Gerasimenko, O. O. Vasylenko, V. M. Zubko, and V. I. Melnyk, Properties of Surfaces Parts from X10CrNiTi18-10 Steel Operating in Conditions of Radiation Exposure Retailored by Electrospark Alloying. Pt. 3. X-ray Spectral Analysis of Retailored Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1323–1333 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1323](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1323)

ктродою-інструментом із криці 12X18H10T зі збільшенням Wp як в характерних точках, так і зі всієї дослідженої поверхні покриття, кількісний елементний склад суттєво не змінюється. Аналіза розподілу елементів по глибині сформованого шару показала, що при використанні в якості електроди-інструменту криці 12X18H10T, зі збільшенням Wp в поверхневому шарі відбувається незначне зменшення вмісту Хрому і збільшення Нікелю та Титану. При заміні криці 12X18H10T на нікель зі збільшенням Wp кількість Нікелю на поверхні покриття зменшується з 95,38 до 89,04%. По мірі поглиблення з поверхні покриття кількість Нікелю поступово зменшується, відповідно при $Wp = 0,13, 0,52$ і $0,9$ Дж з 96,29, 90,29 і 89,04% на поверхні до 9,0, 10,30 і 9,9% на глибині: 120, 165 і 240 мкм. При цьому кількість Хрому, Титану та Феруму поступово збільшується.

Ключові слова: електроіскрове легування, нікель, криця, рентгеноспектральна аналіза, крок сканування, топографія, спектр.

In article we present the results of studies of the local x-ray spectral analysis of coatings formed by the electrospark alloying (ESA) method at the discharge energy $Wp = 0.13, 0.52$ and 0.9 J by anodes from nickel and stainless steel X10CrNiTi18-10 on the cathode surface from X10CrNiTi18-10 steel. During ESA by stainless steel X10CrNiTi18-10 anode with an increase Wp in characteristic points and from the entire investigated surface of the coating, the quantitative elemental composition is not changed. The analysis of elements distribution over the depth of the formed layer is showed that when using the electrode tool from steel X10CrNiTi18-10 with an increase in Wp , there are a slight decrease in chromium and an increase in nickel and titanium in the surface layer. When steel X10CrNiTi18-10 is replaced by nickel with an increase in Wp , the concentration of nickel on the coating surface decreases from 95.38 to 89.04%. As the recession deepens from the coating surface, the concentration of nickel gradually decreases, respectively, at $Wp = 0.13, 0.52$ and 0.9 J from 96.29, 90.29 and 89.04% on the surface to 9.0, 10.30 and 9.9% at depth: 120, 165 and 240 μm . At the same time, the concentration of chromium, titanium and iron gradually increases.

Key words: electrospark alloying, nickel, steel, x-ray spectral analysis, scan step, topography, spectrum.

(Отримано 28 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 11 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

В частині 1 статті представлені результати дослідження нового способу відновлення методом електроіскрового легування (ЕІЛ) деталей із криці 12X18H10T, які працюють в умовах радіаційного опромінювання і який може бути застосованим для ремонту деталей машин атомних електростанцій [1].

Спосіб включає нанесення покриття на зношену поверхню деталю методом ЕІЛ електродою-інструментом з матеріалу (криця

12Х18Н10Т або нікель), який не містить спеціальних добавок Кобальту та інших елементів, які утворюють довго живучі ізотопи в активному робочому середовищі.

Використання нового способу відновлення деталей здійснюють у два етапи. Перед першим етапом на зношену крицеву поверхню методом ЕІЛ наносять шар покриття графітовим електродою-інструментом з енергією розряду $W_p = 0,02$ Дж і продуктивністю $0,3 \text{ см}^2/\text{хв}$. При ЕІЛ електродою-інструментом із криці 12Х18Н10Т перший і другий етапи проводять, відповідно при $W_p = 0,20$ Дж з продуктивністю $1,6 \text{ см}^2/\text{хв}$. і $W_p = 0,55$ Дж з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$. В результаті, товщина покриття $\Delta H = 0,19$ мм, суцільність $S = 100\%$ і шерсткість $Rz = 57$ мкм. При ЕІЛ електродою-інструментом з нікелю перший і другий етапи проводять, відповідно при $W_p = 0,55$ Дж з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$ і $W_p = 0,90$ Дж з продуктивністю $3,4 \text{ см}^2/\text{хв}$. В результаті одержують $\Delta H = 0,20$ мм, $S = 100\%$ і $Rz = 38$ мкм.

Збільшення енергії розряду при ЕІЛ супроводжується пониженням межі текучості та межі міцності і збільшенням відносного подовження і відносного звуження зразка. При ЕІЛ зразка з $W_p = 0,90$ Дж, порівняно з нелегованим зразком, межа текучості та межа міцності зменшується при легуванні крицею 12Х18Н10Т, відповідно на 11,7 і 8,3%, а відносне подовження і відносне звуження збільшується, відповідно на 15 і 14,7%. При ЕІЛ ніклем межа текучості та межа міцності зменшується, відповідно на 13,3 і

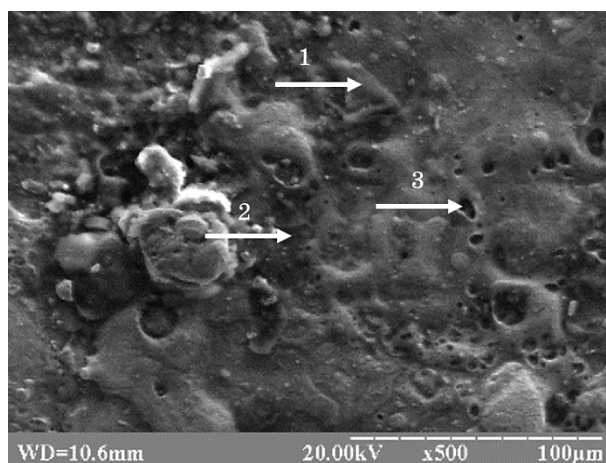


Рис. 1. Топографія ділянки поверхні покриття, сформованого із криці 12Х18Н10Т при енергії розряду 0,52 Дж і продуктивності $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$.

Fig. 1. Topography of the coating surface formed from steel X10CrNiTi18-10 at a discharge energy of 0.52 J and a productivity of $2.5 \text{ cm}^2/\text{min}$.

8,6%, а відносне подовження і відносне звуження збільшується, відповідно на 14,7 і 16,7%.

В частині 2 статті представлені результати досліджень структурного стану покриттів, що одержані методом ЕІЛ при енергії розряду $W_p = 0,13, 0,52$ і $0,9$ Дж анодами з нікелю і неіржавійної криці 12Х18Н10Т на поверхні катоди із криці 12Х18Н10Т [2]. Аноди, як нікель, так і криця 12Х18Н10Т, належать до матеріалів якими доцільно відновлювати поверхні деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання. Металографічна аналіза, сформованих покриттів показала, що їх мікроструктура складається з 3-х зон: 1) «білий шар» — шар, що не піддається травленню звичайними реактивами, 2) перехідна зона або дифузійна зона, 3) основний метал. При використанні в якості електроди-інструмента нікелю і криці 12Х18Н10Т зі збільшенням енергії розряду товщина зміцненого шару, мікротвердість, суцільність і товщина «білого» шару, а також величина шерсткості поверхні збільшуються. Заміна аноди з нікелю на крицю 12Х18Н10Т приводить до збільшення шерсткості поверхні і зменшення товщини зміцненого шару.

Відомо, що фізико-механічні властивості матеріалів визнача-

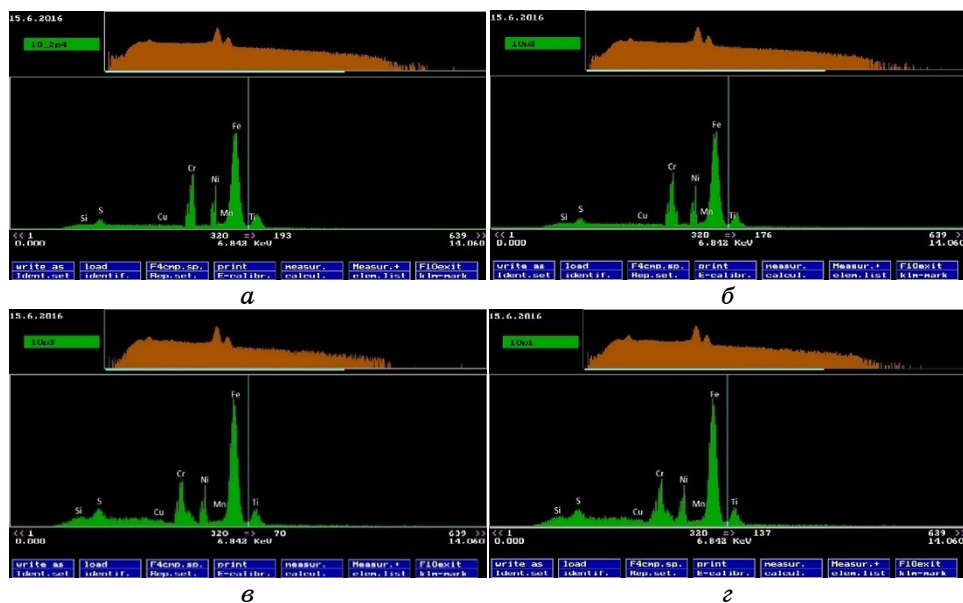


Рис. 2. Спектри з поверхні в характерних точках: гладка поверхня (а), шерстка поверхня (б), пора (в) і зі всієї поверхні (г).

Fig. 2. Spectrums from the surface at characteristic points: smooth surface (a), rough surface (b), pore (c) and from entire surface (d).

ються їх мікроструктурою, яка залежить від електронної будови, хемічного складу і технології їх одержання. Для вивчення змін мікроструктури і складу поверхні зразків із криці 12Х18Н10Т з відновлювальними покриттями із криці 12Х18Н10Т і ніклю проводили подальші дослідження на сканувальному електронному мікроскопі, обладнаному системою локальної рентгеноспектральної аналізи.

Методи сканувальної електронної мікроскопії для аналізу матеріалів знайшли широке застосування у вирішенні конкретних наукових і технологічних завдань внаслідок їх високої інформативності та достовірності одержаних результатів дослідження [3].

Отже, метою цієї роботи є експериментальне дослідження методами електронної мікроскопії мікроструктури відновлювальних покриттів на криці 12Х18Н10Т електродами із криці 12Х18Н10Т і ніклю, а також їх якісної і кількісної елементної аналізи.

ТАБЛИЦЯ 1. Елементний склад покриття із криці 12Х18Н10Т і ніклю в характерних точках і зі всієї досліджуваної поверхні: 1 — гладка поверхня, 2 — шерстка поверхня, 3 — пора.

TABLE 1. Elemental composition of the coating from steel X10CrNiTi18-10 and Nickel in characteristic points and from the entire studied surface: 1—smooth surface, 2—rough surface, 3—pore.

Досліджувана точка та ділянка (Σ) поверхні	Елементи, %							
	S	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Fe
Криця 12Х18Н10Т, $Wp = 0,13$ Дж, продуктивність $1,6 \text{ см}^2/\text{хв}$.								
1	0,01	0,25	0,23	0,59	17,10	9,11	0,67	72,04
2	0,01	0,27	0,21	0,57	17,15	9,15	0,63	72,01
3	0,02	0,26	0,24	0,59	16,41	9,21	0,88	72,39
Σ	0,01	0,31	0,25	0,61	17,21	9,33	0,79	71,49
Криця 12Х18Н10Т, $Wp = 0,52$ Дж, продуктивність $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$.								
1	0,02	0,20	0,24	0,60	16,20	9,30	0,71	72,70
2	0,01	0,21	0,22	0,58	17,21	8,89	0,69	72,19
3	0,02	0,23	0,18	0,62	15,23	9,19	0,83	73,70
Σ	0,01	0,87	0,21	0,60	16,87	9,07	0,89	71,48
Криця 12Х18Н10Т, $Wp = 0,90$ Дж, продуктивність $3,4 \text{ см}^2/\text{хв}$.								
1	0,02	0,20	0,24	0,60	16,51	10,31	1,12	71,00
2	0,01	0,21	0,22	0,58	16,72	9,83	0,93	71,50
3	0,02	0,23	0,18	0,62	15,31	9,95	0,81	72,88
Σ	0,01	0,87	0,21	0,60	16,83	9,98	0,89	70,61

ПРОДОВЖЕННЯ ТАБЛИЦІ 1.

CONTINUATION OF TABLE 1.

Нікель, $Wp = 0,13$ Дж, продуктивність $1,6 \text{ см}^2/\text{хв}$.								
1	0,02	0,25	0,29	0,56	0,41	96,58	0,13	1,76
2	0,01	0,31	0,22	0,61	0,17	96,30	0,16	2,22
3	0,01	0,27	0,23	0,59	0,92	95,87	0,21	1,90
Σ	0,01	0,23	0,26	0,57	0,74	96,69	0,10	1,40
Нікель, $Wp = 0,52$ Дж, продуктивність $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$.								
1	0,02	0,22	0,28	0,55	0,71	90,58	0,17	7,47
2	0,02	0,37	0,25	0,63	0,27	91,39	0,06	7,01
3	0,01	0,27	0,29	0,61	0,90	90,77	0,11	7,04
Σ	0,01	0,33	0,27	0,59	0,54	90,59	0,12	7,55
Нікель, $Wp = 0,90$ Дж, продуктивність $3,4 \text{ см}^2/\text{хв}$.								
1	0,01	0,24	0,24	0,53	1,11	90,22	0,38	7,27
2	0,01	0,30	0,27	0,60	1,27	91,31	0,15	6,09
3	0,02	0,25	0,23	0,59	1,92	88,07	0,37	8,55
Σ	0,01	0,29	0,25	0,59	1,35	89,14	0,25	8,12

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки з неіржавійної криці аустенітного класу марки 12X18H10T, розміром $10 \times 10 \times 8$ мм і з твердістю після остаточного термооброблення 140–170 НВ, шліфували до шерсткості поверхні $Ra = 0,50$ мкм. Для нанесення покриттів електродами-інструментами з неіржавійної криці 12X18H10T і ніклю використовували установку ЕІЛ моделю «Елітрон-52А», що забезпечує енергію розряду Wp в діапазоні 0,05–6,80 Дж. При цьому для досліджень застосовували енергію розряду $Wp = 0,13, 0,52$ та $0,90$ Дж.

Для запобігання схоплення легуючої електроди і підкладинки при ЕІЛ криці 12X18H10T електродами-інструментами з неіржавійної криці 12X18H10T і ніклю всі зразки попередньо оброблювали графітовим електродою-інструментом при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв}$.

З метою визначення елементного складу покриття в характерних точках проводився якісна та кількісна локальна аналіза.

Якісна аналіза і кількісний склад покриттів із криці 12X18H10T і ніклю на зразках із криці 12X18H10T проводився на електронному мікроскопі РЕММА-102 виробництва ВАТ «SELMI», оснащеного рентгенівським спектрометром на базі кремній-літійового напівпровідникового детектора. Мікрофотографії ділянок поверхні зраз-

ків одержані в режимі формування зображення током вторинних електронів при прискорюваній напрузі на електронній пушці мікроскопу 20 кВ і струмі зонду (пучка) 200 пА. При цьому на поверхні покриття вибирали 3 точки (гладка поверхня, шерстка поверхня і пора) і в кожній точці визначався елементний склад нанесеного покриття.

Крім цього, розподіл елементів по глибині в поверхневому шарі визначали на електронному мікроскопі з камерою низького вакууму і системою енергодисперсійної мікроаналізи РЕМ-106. Мікроскоп призначений для дослідження рельєфу поверхні різних об'єктів у твердій фазі і визначення елементного складу об'єктів методом рентгенівської мікроаналізи по енергіях квантів характеристичного випромінювання в двох режимах: високого вакууму і низького вакууму. Дослідження об'єктів у вторинних електронах забезпечує топографічний контраст, у відбитих електронах — елементний контраст. Встановлений на приладі детектор XR-100FASTSDD фірми Amptek (США) дає змогу проводити якісну і кількісну елементну аналізу досліджуваної області об'єкта.

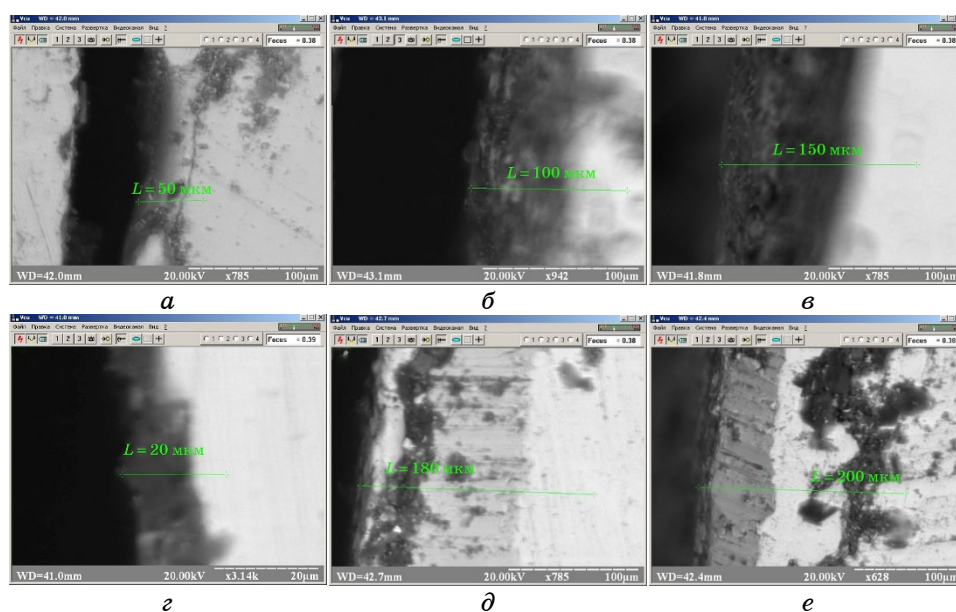


Рис. 3. Мікроструктури ділянок зразків із криці 12Х18Н10Т з покриттями із криці 12Х18Н10Т (а, б, в) та нікелю (з, д, е), нанесеними методом ЕІЛ.

Fig. 3. Microstructures of steel samples sections from X10CrNiTi18-10 with coatings from steel X10CrNiTi18-10 (a, b, e) and nickel (z, d, e), applied by ESA method.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рисунку 1 показано топографію ділянки поверхні покриття з неіржавійної криці 12Х18Н10Т, на якій обрані три характерних ділянки (1 — гладка поверхня, 2 — шерстка поверхня, 3 — пора). Спектри поверхні в характерних точках і зі всієї дослідженої поверхні показані на рис. 2.

В зведеній таблиці 1 представлено елементний склад покриттів із криці 12Х18Н10Т і ніклю, сформованих при різних режимах ЕІЛ в характерних точках і зі всієї дослідженої поверхні.

Аналіза таблиці 1 показала, що зі збільшенням енергії розряду при ЕІЛ електродою-інструментом з неіржавійної криці 12Х18Н10Т, як в характерних точках, так і зі всієї досліджуваної поверхні, кількісний елементний склад суттєво не змінюється. Інші результати при ЕІЛ зразків із криці 12Х18Н10Т ніклем. При збільшенні енергії розряду з 0,13 до 0,90 Дж, кількість Ніклю зме-

ТАБЛИЦЯ 2. Результати локальної енергодисперсійної аналізи покриттів на криці 12Х18Н10Т із криці такої самої марки і ніклю.

TABLE 2. Results of local energy dispersion analysis of coatings on steel 12Х18Н10Т cover with a cover of the same brand and nickel.

С	Cr	Ni	Ti	Fe	Σ , %	С	Cr	Ni	Ti	Fe	Σ , %	С	Cr	Ni	Ti	Fe	Σ , %
Покриття із криці 12Х18Н10Т, крок сканування 10 мкм																	
Зразок а						Зразок б						Зразок в					
0,1317,6	9,8	0,671,87	1000,13	17,5	10,9	0,970,57	1000,13	16,7	11,2	1,570,47	100						
0,1317,5	9,3	0,972,17	1000,13	17,4	10,5	0,971,07	1000,13	16,4	10,7	1,471,37	100						
0,1217,7	9,1	0,872,28	1000,14	17,5	10,3	0,871,26	1000,14	17,1	10,6	1,171,06	100						
0,1517,0	9,3	0,573,05	1000,15	16,9	10,5	0,571,95	1000,15	17,3	11,3	0,970,35	100						
0,1517,4	9,9	0,771,85	1000,16	17,1	10,9	0,771,14	1000,16	16,4	11,5	0,771,24	100						
0,1417,5	9,7	0,971,76	1000,17	17,2	10,7	0,971,03	1000,17	16,2	10,9	0,971,83	100						
0,1716,8	9,9	0,872,33	1000,17	16,7	10,9	0,871,43	1000,15	16,3	11,3	1,071,25	100						
0,1717,2	9,8	0,872,03	1000,17	17,0	10,8	0,871,23	1000,14	16,2	11,4	1,171,16	100						
0,1217,9	9,0	0,972,08	1000,12	17,1	10,0	0,971,88	1000,16	16,1	10,9	1,271,64	100						
						0,1717,3	10,3	0,971,33	1000,15	16,3	11,3	1,370,95	100				
						0,1716,7	10,5	0,971,73	1000,16	15,8	10,9	1,172,04	100				
												0,1617,3	11,0	1,270,34	100		
												0,1717,3	10,7	1,270,63	100		
												0,1717,5	10,9	0,970,53	100		

ПРОДОВЖЕННЯ ТАБЛИЦІ 2.

CONTINUATION OF TABLE 2.

Покриття з нікелю, крок сканування 15 мкм		
Зразок <i>г</i>	Зразок <i>д</i>	Зразок <i>е</i>
0,13 1,2 95,280,2 3, 19 1000,13 1,3 90,280,1 8,19 1000,13 1,7 83,140,314,73100		
0,13 1,4 95,060,2 3,21 1000,13 1,9 90,070,2 7,90 1000,13 1,9 81,200,416,37100		
0,14 1,7 94,190,3 3,67 1000,14 2,5 91,310,3 5,75 1000,14 2,5 80,010,217,15100		
0,13 2,1 93,260,4 4,11 1000,15 3,7 89,560,5 6,09 1000,15 3,1 80,160,316,29100		
0,15 2,5 92,120,3 4,93 1000,16 5,1 82,520,411,821000,16 3,0 76,120,520,22100		
0,18 3,1 83,350,712,671000,17 4,9 80,780,513,651000,17 4,7 74,430,620,10100		
0,1716,221,800,851,031000,17 6,7 71,070,621,461000,15 5,1 70,170,623,98100		
0,1317,9 9,0 0,972,071000,17 8, 7 51,800,638,731000,14 6,9 61,810,730,45100		
	0,1210,937,140,751,141000,16 7,9 57,170,634,17100	
	0,1717,0 20,8 1,160,931000,1711,751,090,836,24100	
	0,1217,1 10,3 1,071,481000,1715,740,810,942,42100	
		0,1817,133,330,848,59100
		0,1717,419,141,062,29100
		0,1316,114,170,958,70100
		0,1218,011,031,259,65100
		0,1217,8 9,91 1,171,07100

ншується з 95,38 до 89,04%. Кількість легуючих елементів Хрому і Титану незначно зменшується, відповідно з 1,74 до 1,35 і з 0,50 до 0,35%, а кількість Феруму при цьому збільшується з 2,40 до 8,12%.

На рисунку 3 представлені ділянки мікроструктури, на яких проводилася енергодисперсійна мікроаналіза поверхневого шару зразків із криці 12Х18Н10Т з покриттями із криці 12Х18Н10Т (*а*, *б*, *в*) та нікелю (*г*, *д*, *е*), нанесеними методом ЕІЛ. Крок сканування становив для зразків на рис. 3, *а*, *б*, *в* — 10 мкм, а для зразків на рис. 3, *г*, *д* та *е* — 15 мкм. Розподіл хемічних елементів, що входять до складу покриттів зразків представлений у табл. 2.

Аналіза таблиці 2 показала, що при використанні в якості електроди-інструменту із криці 12Х18Н10Т зі збільшенням енергії розряду з 0,13 до 0,90 Дж в поверхневому шарі відбувається незначне зменшення Хрому і збільшення Нікелю і Титану.

При використанні в якості електроди-інструменту нікелю його кількість по мірі поглиблення поступово зменшується з 96,29, 90,29 і 89,04% на поверхні до 9,0, 10,30 і 9,9%, відповідно на гли-

бині 120, 165 і 240 мкм і енергії розряду, відповідно 0,13, 0,52 і 0,90 Дж. При цьому кількість Хрому поступово збільшується, відповідно з 0,74, 0,54 і 1,35% на поверхні до 17,9%, 17,1 і 17,8% на відповідних глибинах і енергіях розряду. Кількість Титану також поступово збільшується, відповідно з 0,1, 0,12, 0,25% на поверхні до 0,9, 1,0 і 1,1% на відповідних глибинах і енергіях розряду. В свою чергу кількість Феруму на відповідних глибинах і енергіях розряду збільшується з 1,4, 7,55 і 8,12% до 72,07, 71,48 і 71,07%.

4. ВИСНОВКИ

1. При ЕІЛ неіржавійної криці 12Х18Н10Т електродою-інструментом із криці такої самої марки зі збільшенням енергії розряду, як в характерних точках, так і зі всієї дослідженої поверхні покриття, кількісний елементний склад суттєво не змінюється.

2. При ЕІЛ зразків із криці 12Х18Н10Т ніклем зі збільшенням енергії розряду з 0,13 до 0,90 Дж, кількість Ніклю, як в характерних точках поверхні покриття, так і зі всієї дослідженої поверхні, зменшується з 95,38 до 89,04%. В той же час кількість легувальних елементів Хрому і Титану незначно зменшується, відповідно з 1,74 до 1,35 і з 0,50 до 0,35%, а кількість Феруму збільшується з 2,40 до 8,12%.

3. Аналіза розподілу елементів по глибині сформованого шару показала, що при використанні в якості електроди-інструменту із криці 12Х18Н10Т зі збільшенням енергії розряду з 0,13 до 0,90 Дж в поверхневому шарі відбувається незначне зменшення Хрому і збільшення Ніклю і Титану.

4. При використанні в якості електроди-інструменту ніклю і енергії розряду: 0,13, 0,52 і 0,90 Дж його кількість по мірі поглиблення поступово зменшується, відповідно з 96,29, 90,29 і 89,04% на поверхні до 9,0, 10,30 і 9,9% на глибині: 120, 165 і 240 мкм. При цьому кількість Хрому поступово збільшується, відповідно з 0,74, 0,54 і 1,35% на поверхні до 17,9, 17,1 і 17,8% на відповідних глибинах і енергіях розряду. Кількість Титану також поступово збільшується, відповідно з 0,1, 0,12, 0,25% на поверхні до 0,9, 1,0 і 1,1% на відповідних глибинах і енергіях розряду. В свою чергу кількість Феруму на відповідних глибинах і енергіях розряду збільшується з 1,4, 7,55 і 8,12% до 72,07, 71,48 і 71,07%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. В. Тарельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 8: 1037 (2022).
2. О. П. Гапорова, Н. В. Тарельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 9: 1103 (2022).
3. Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин,

Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ (Москва: Мир: 1984).

REFERENCES

1. N. V. Tarelnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 1037 (2022) (in Ukrainian).
2. O. P. Gaponova and N. V. Tarelnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1103 (2022) (in Ukrainian).
3. J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, Ch. Fiori, and E. Lifshin, *Rastrovaya Elektronnaya Mikroskopiya i Rentgenovskiy Mikroanaliz* [Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis] (Moscow: Mir: 1984).

PACS numbers: 02.30.Jr, 05.65.+b, 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.jd

Утворення впорядкованих структур з вакансій у двовимірній прямокутній пластині

О. Е. Засимчук, В. І. Засимчук, О. С. Гаценко

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

Вивчено умови виникнення впорядкованого розподілу концентрації вакансій у двовимірній прямокутній пластині. Проаналізовано відповідне рівняння для стаціонарного випадку. Функція $S(x, y)$ описує взаємодію між вакансіями; у роботі знайдено явний вираз для $S(x, y)$. Показано, що за сталої по поверхні пластини температури самоорганізація (виникнення впорядкованого розподілу) може відбуватися лише у дуже малій пластині. За наявності функціональної залежності температури від координат пластини можливе утворення складної залежності густини вакансій від координат макроскопічної пластини.

Ключові слова: самоорганізація, вакансії, впорядковані розв'язки, межові умови, власні значення, власні функції.

The conditions of vacancies'-concentration ordered-distribution formation inside the two-dimensional rectangular plate are considered. Corresponding equation for the stationary case is analysed. The interaction between vacancies is described by the function $S(x, y)$; in the work, evident expression for $S(x, y)$ is found. As shown, for the constant temperature on a surface plate, self-organization (ordered-distribution formation) can take place only inside the very little plate. It is possible the onset of complicated dependence of vacancies' density on the co-ordinates within the big plate, if there is a func-

Corresponding author: O. S. Gatsenko
E-mail: gats@imp.kiev.ua

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

Citation: О. Е. Засимчук, В. І. Засимчук, and О. С. Гаценко, Formation of Ordered Structure from the Vacancies at a Two-Dimensional Rectangular Plate, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1335–1346 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1335](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1335)

tional dependence of temperature on the plate co-ordinates.

Key words: self-organization, vacancies, ordered solutions, boundary conditions, eigenvalues, eigenfunctions.

(Отримано 8 травня 2022 р.; остаточний варіант — 19 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

Питаннями самоорганізації займалися у багатьох роботах, наприклад [1–3], але не завжди вдається відтворити цей процес у експерименті. У нашій попередній роботі було висловлено припущення, що самоорганізація іде лише за деяких дискретних значень параметрів. Були одержані рівняння, впорядковані розв’язки яких існують лише за таких значень параметрів. Подібні задачі відомі у математичній фізиці як задачі на власні значення [4]. Їх можна розглядати для будь-якого лінійного оператора M , наприклад: а) матриці, б) диференційного оператора, в) інтегрального оператора і т.д. Ми будемо розглядати випадок б). Основне рівняння має вигляд

$$Mv = \beta v, \quad (A)$$

де v — невідома функція параметрів системи, яку ми розглядаємо, β — число, яке необхідно визначити. Значення β , для яких існують нетривіальні розв’язки v рівняння (A) звуться власними числами (в.ч.) рівняння (A), а самі нетривіальні розв’язки v — власними функціями (в.ф.). Звісно, для розв’язання нашої задачі (на власні значення у випадку б), треба вказати області варіації змінних і межові умови, а сама задача має бути однорідною.

Відмітимо наступні властивості задач на власні значення.

1. Власні функції визначені тільки з точністю до довільного постійного множника.

2. Якщо β дорівнює власному значенню, то відповідна неоднорідна задача не має розв’язку.

3. $\int_w v_i^*(\mathbf{r}) v_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ за невиконання умови $i = j$ (w — область варіації змінних).

Довільну функцію v можна записати як лінійну комбінацію власних функцій.

У нашій роботі задачі на власні значення розглядаються далі: а) (46) з межовими умовами (49) ($0 \leq r \leq 1$); б) у п. 2.1 задача (58) в області варіації (84) з межовими умовами (85).

Коли на зразок діє сильне механічне навантаження, параметри системи весь час змінюються, поки не стають власними числами рівнянь, що цю систему описують. Тоді, наприклад, концентрації

вакансій починають розподілятися впорядковано в залежності від координат зразку. Якщо за час, поки таке становище продовжується, встигають утворитися гідродинамічні канали, можна вважати, що відбулася самоорганізація.

В наших попередніх роботах, присвячених питанням самоорганізації вакансій за пластичної деформації матеріалів, було показано, що процес самоорганізації може відбуватися лише за деяких фіксованих значень параметрів системи. Але в цих дослідженнях не брався до уваги той факт, що пластична деформація завжди супроводжується зміною температури в локальних ділянках досліджуваного зразка, що створює градієнт температур в усьому об'ємі. Врахування цього процесу в розрахунках відрізняє дану статтю від попередніх досліджень.

2. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ

Розглянемо двовимірну прямокутну пластину довжиною $2L$ і шириною $2L_y$. Аналогічно [5], запишемо рівняння для розподілу густини вакансій $n(\mathbf{r})$ в цій пластині для стаціонарного випадку:

$$(K - n(\mathbf{r}) / \tau) / D_v + \operatorname{div}(\operatorname{grad} n(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \operatorname{grad} S) = 0. \quad (1)$$

Тут всі означення такі, як у роботі [5], за винятком

$$S = (1 / k_B T) \int_{\Omega} E(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (2)$$

де $E(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ — зведена енергія парної взаємодії вакансій. Ми припускаємо, що E має вигляд

$$E(R) = d / R^3 - a / R^4 + b / R^8. \quad (3)$$

Тут R — віддаль між двома взаємодійними вакансіями:

$$R = ((x - x_1)^2 + (y - y_1)^2)^{1/2}, \quad (4)$$

$$a = A / (k_B T), \quad b = B / (k_B T), \quad d = D / (k_B T), \quad (5)$$

A , B і D — позитивні константи. Шукаємо розв'язок $n(\mathbf{r})$ у вигляді ряду:

$$n = n_0 + hf(\mathbf{r}) + O(h^2), \quad (6)$$

$$|h| \ll 1. \quad (7)$$

Припускаємо коефіцієнт дифузії D_v достатньо малою величиною, так що з (1)

$$n_0 \approx K\tau. \quad (8)$$

Шукаємо, за яких умов f буде впорядкованою осцилівною функцією. Для цього прирівнюємо коефіцієнти при h . Одержимо:

$$\Delta f + S_x f_x + S_y f_y + S_z f_z + (S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} - 1 / (\tau D_v))f + \Delta S_b = 0, \quad (9)$$

$$S_x = \partial S / \partial x, \quad f_y = \partial f / \partial y \quad (10)$$

і т.д.

$$S_b = \int_{\Omega} E(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (11)$$

Припускаємо, що $n_0 = 1$, $L_y = L$,

$$S_p = \int_{-L_y}^{L_y} I dy_1, \quad (12)$$

$$I = \int_{-L}^L dx_1 / ((x - x_1)^2 + a_1^2)^p, \quad (13)$$

$$a_1^2 = (y - y_1)^2. \quad (14)$$

Ми не можемо знайти I , але можемо знайти $dI / dx = I_x$:

$$dI / dx = I_x \approx -4pLx / (L^2 + x^2 + a_1^2)^{p+1}. \quad (15)$$

Аналогічно,

$$\begin{aligned} S_{pxy} &= 16p(p+1)LL_yxy / (L^2 + L_y^2 + x^2 + y^2)^{p+2} = \\ &= Cxy(1 + O((x^2 + y^2) / (L^2 + L_y^2))) \approx Cxy, \end{aligned} \quad (16)$$

де $C > 0$, $S_{pxy} = \partial^2 S_p / \partial x \partial y$.

Інтегруємо

$$S_{px} = \int S_{pxy} dy \approx Cxy^2 / 2 + F_1(x), \quad (17)$$

$$S_p = \int S_{px} dx \approx Cx^2y^2 / 4 + \int F_1(x) dx + C_1. \quad (18)$$

Аналогічно,

$$S_p \approx Cx^2y^2 / 4 + \int F_2(y) dy + C_2, \quad (19)$$

$$\int F_1(x) dx = \int F_2(y) dy + C_3. \quad (20)$$

Таким чином,

$$F_1(x) = F_2(y) = 0, \quad (21)$$

$$S_p = Cx^2y^2 / 4 + C_0. \quad (22)$$

З (2), (3) та (4)

$$C_0 \approx 4 \int_{x+\xi}^x dx_1 \int_{y+\xi}^y dy_1 / ((x-x_1)^2 + (y-y_1)^2)^p = \infty. \quad (23)$$

Умова $C_0 = \infty$ практично не виконується, оскільки вакансії не можуть наближатися одна до одної на віддаль менше якогось ρ ; C_0 — це просто якесь дуже велике число.

$$S = dS_{1,5} - aS_2 + bS_4. \quad (24)$$

Якщо температура T не залежить від x і y (див. (5)), ми маємо

$$S = Ax^2y^2 + A_0, \quad (25)$$

$$A_0 \gg 1. \quad (26)$$

Визначимо

$$S_{pb} = \int_{x+\xi}^x dx_1 \int_{y+\xi}^y dy_1 f(x_1, y_1) / ((x-x_1)^2 + (y-y_1)^2)^p \approx C_0 f(x, y). \quad (27)$$

Далі скористаємося (24). Знехтуємо іншими членами у (11) і з (9), нехтуючи членом $1 / (\tau D_v)$, одержимо рівняння

$$A_1 \Delta f + 2A \left((xy^2 f_x + x^2 y f_y) + (y^2 + x^2) f \right) = 0. \quad (28)$$

Тут

$$A_1 = A_0 + 1 \quad (29)$$

(щодо A_0, A див. (25), (26)). За макроскопічних розмірів пластини

$$A_1 \gg A, \quad (30)$$

і ніякої самоорганізації бути не може.

Розглянемо, що відбуватиметься за дуже малих L і L_y . Як видно з (16), основний внесок у суму (24) вносить складова в S_4 . По ній і вестимемо розрахунок. Введемо нові змінні

$$u = x / L, \quad v = y / L_y. \quad (31)$$

Тоді

$$-1 \leq u \leq 1, \quad -1 \leq v \leq 1. \quad (32)$$

Означимо

$$L_y^2 / L^2 = q. \quad (33)$$

Припускаємо

$$L_y \cong L. \quad (34)$$

Тоді з (28) одержимо рівняння

$$(f_{uu} + q^{-1}f_{vv}) + D((quv^2f_u + u^2vf_v) + (u^2 + qv^2)f) = 0, \quad (35)$$

$$f_u = \partial f / \partial u \text{ і т.д.}, \quad (36)$$

$$D \cong 1 / (A_1 L^6) > 0. \quad (37)$$

Таким чином, за малих L, D не є малим. Видно, що самоорганізація за постійної температури може відбуватися лише у малих пластинах.

Введемо тепер полярні координати:

$$u = r \cos \phi, \quad v = r \sin \phi. \quad (38)$$

Підставляємо у (35), припускаючи, що

$$q = L_y^2 / L^2 = 1, \quad (39)$$

$$f_{rr} + r^{-1}f_r + r^{-2}f_{\phi\phi} + D(f_1 + r^2f) = 0, \quad (40)$$

$$f_1 = r^3(\cos \phi \sin^2 \phi f_u + \sin \phi \cos^2 \phi f_v). \quad (41)$$

Ми бачимо, що в околах $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2, f_1 \rightarrow 0$ і нею можна знехтувати. Одержимо рівняння

$$r^2 f_{rr} + r f_r + f_{\phi\phi} + D r^4 f = 0. \quad (42)$$

Шукаємо f у вигляді

$$f = R(r)\varphi(\phi). \quad (43)$$

Розділимо (42) на (43). Одержимо

$$(r^2 R_{rr} + r R_r) / R + D r^4 = -\varphi_{\phi\phi} / \varphi = C, \quad (44)$$

$$\varphi_{\phi\phi} + C\varphi = 0, \quad \varphi = \cos(C^{1/2}\phi), \quad C = n^2, \quad (45)$$

де n — ціле число та 0. Тоді з (44) маємо

$$r^2 R_{rr} + r R_r + (Dr^4 - n^2)R = 0. \quad (46)$$

Це рівняння можна знайти у [6] (с. 401, п. 2.162). Його розв'язок має вигляд:

$$R(r) = Z_{n/2}(0, 5D^{1/2}r^2). \quad (47)$$

Поведінку $Z_q(z)$ описано у [7] (21.8-4–21.8-31). Як відомо,

$$Z_q(z) = a_1 J_q(z) + b_1 N_q(z) \quad (48)$$

(див. [7], 21.8-8), де $J_q(z)$ — Бесселева функція, $N_q(z)$ — Нейманова функція, a_1, b_1 — деякі константи. Шукаємо їх з межових умов

$$R|_{r=1} = 0. \quad (49)$$

Тоді з (47), (48)

$$b_1 = -a_1 J_{n/2}(0, 5D^{1/2}) / N_{n/2}(0, 5D^{1/2}). \quad (50)$$

Оскільки кожна Нейманова функція N_q має особливість при $r \rightarrow 0$ (див. [7], рис. 21.8-1), невиконання умови

$$b_1 = 0 \quad (51)$$

означає, що в околі $r \rightarrow 0$ існує велике скупчення вакансій, тобто тріщина. Для об'єкту, в якому тріщини немає, має виконуватися умова (див. (50)):

$$J_{n/2}(0, 5D^{1/2}) = 0, \quad (52)$$

тобто самоорганізація може відбуватися лише за деяких дискретних значень D (див. 21.8-11–21.8-13 [7] або рис. 7.1 [4]). Параметер D пов'язаний із розміром зразка L (див. (37)). Тому самоорганізація може відбуватися лише за деяких дискретних малих розмірів пластини.

2.1. Самоорганізація в умовах залежності температури у зразку від u та v

Нехай

$$1/T = C_3 \exp((\xi u^2 + \gamma v^2)/2). \quad (53)$$

Тоді з (5), (24) і (25), нехтуючи меншими членами (ми припускаємо, що наш об'єкт вже є макроскопічним), маємо

$$S_u = (\xi u + \dots) S, \quad (54)$$

$$S_{uu} = (\xi + \xi^2 u^2 + \dots) S, \quad (55)$$

$$S_v = (\gamma v + \dots) S, \quad (56)$$

$$S_{vv} = (\gamma + \gamma^2 v^2 + \dots) S. \quad (57)$$

Підставляючи (54)–(57) у (9), одержимо

$$f_{uu} + f_{vv} + \xi u f_u + \gamma v f_v + ((\xi + \gamma) + (\xi^2 u^2 + \gamma^2 v^2)) f = 0. \quad (58)$$

Шукаємо $f(u, v)$ у вигляді

$$f(u, v) = F(u)G(v). \quad (59)$$

Нехай

$$\xi + \gamma = u_0 + v_0 = \alpha, \quad (60)$$

де u_0, v_0 не залежать від u і v . Розділимо (58) на $f(u, v)$ (див. (59)); одержимо

$$(F_{uu} + \xi u F_u) / F + u_0 + \xi^2 u^2 = -(G_{vv} + \gamma v G_v) / G - v_0 - \gamma^2 v^2 = C = \text{const.} \quad (61)$$

Нехай

$$C \geq 0. \quad (62)$$

Тоді маємо

$$F_{uu} + \xi u F_u + ((u_0 - C) + \xi^2 u^2) F = 0, \quad (63a)$$

$$G_{vv} + \gamma v G_v + ((v_0 + C) + \gamma^2 v^2) G = 0, \quad (63b)$$

$$F = C_1 g(u) \exp\left(-\int r(u) du\right), \quad (64)$$

$$r(u) = \xi u / 2, \quad (65)$$

$$\phi(u) = (2u_0 - 2C - \xi) / 2 + 3\xi^2 u^2 / 4. \quad (66)$$

З (63a) ми маємо рівняння

$$g_{uu} + \phi(u)g = 0. \quad (67)$$

Щоб розв'язок був всюди осцилювним, з урахуванням (62) має

виконуватися умова

$$0 \leq C \leq u_0 - \xi / 2, \quad u_0 \geq \xi / 2. \quad (68)$$

Аналогічно, з (63б) маємо

$$G = C_2 H(v) \exp \left(- \int (\gamma v / 2) dv \right). \quad (69)$$

Для $H(v)$ маємо рівняння

$$H_{vv} + \phi_1(v) H = 0, \quad (70)$$

$$\phi_1(v) = (v_0 + C - \gamma / 2) + 3\gamma^2 v^2 / 4. \quad (71)$$

Щоб розв'язок був всюди осцилювним, з урахуванням (62) має виконуватися умова

$$v_0 \geq \gamma / 2. \quad (72)$$

Таким чином, з (68), (72), (60) і (58)

$$(\xi + \gamma) / 2 \leq u_0 + v_0 = \xi + \gamma, \quad (73)$$

$$\xi / 2 \leq u_0 \leq \xi + \gamma / 2; \quad v_0 = \xi + \gamma - u_0, \quad (74)$$

тобто u_0 , а відповідно, і v_0 можуть змінюватися за постійних ξ та γ , і для (58) маємо цілий пакет розв'язків, з яких можна побудувати практично будь-яку форму.

Розв'яжемо (67) методом ВКБ [4]. Нехай

$$C = 0. \quad (75)$$

З (66)

$$\phi(u) = 3\xi^2(u^2 + a_k^2) / 4, \quad (76)$$

$$a_k^2 = (4u_0 - 2\xi) / 3\xi^2. \quad (77)$$

З [8] (с. 89, 1.2.41.8) маємо

$$\psi(u) = \int (\phi(u))^{1/2} du = \frac{\sqrt{3}\xi}{4} (u(u^2 + a_k^2)^{1/2} + a_k^2 \ln \left| \frac{u + (u^2 + a_k^2)^{1/2}}{a_k} \right|). \quad (78)$$

Тоді розв'язок (63а) має вигляд

$$F(u) = C_1 \exp(-\xi u^2 / 4) \sin \psi / \xi^{1/2} (u^2 + a_k^2)^{1/4}. \quad (79)$$

Аналогічно, знайдемо розв'язок (63б). Визначимо

$$b_k^2 = (4v_0 - 2\gamma) / 3\gamma^2. \quad (80)$$

Тоді з (71)

$$\phi_1(v) = 3\gamma^2(v^2 + b_k^2) / 4, \quad (81)$$

$$\psi_1(v) = \int (\phi_1(v))^{1/2} dv = \frac{\sqrt{3}\gamma}{4} (v(v^2 + b_k^2))^{1/2} + b_k^2 \ln \left| \frac{(v + (v^2 + b_k^2)^{1/2})}{b_k} \right|, \quad (82)$$

Таким чином,

$$G(v) = \exp(-\gamma v^2 / 4) \sin(\psi_1(v)) / \gamma^{1/2} (v^2 + b_k^2)^{1/4}. \quad (83)$$

Як видно з (63a) і (63б), $F(u)$ і $G(v)$ можуть бути парною чи непарною функцією по u і v відповідно. Тому, як видно з (32), достатньо розглянути їх на інтервалах

$$0 \leq u \leq 1, \quad 0 \leq v \leq 1. \quad (84)$$

З умови

$$F|_{u=1} = 0, \quad G|_{v=1} = 0 \quad (85)$$

маємо

$$\psi|_{u=1} = \pi j, \quad \psi_1|_{v=1} = \pi m, \quad (86)$$

де j, m — натуральні числа.

З рівнянь (86) можна знайти u_0 і v_0 . Видно, що за впорядкованого розподілу вакансій u_0 і v_0 можуть набувати лише дискретних значень.

Таким чином, як видно з (60), впорядкований розподіл вакансій може існувати лише за деяких дискретних $\alpha = u_0 + v_0$, а задача (58) — це задача на власні значення.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ І ВИСНОВКИ

У роботі одержано формули для стаціонарних станів впорядкованого розподілу концентрації вакансій у двовимірній прямокутній пластині. Залишається відкритим питання, як утворилися ці стаціонарні стани.

Моделювання методом молекулярної динаміки пластичної деформації ГЦК-нанокристалів [9] показало, що ці стани у бездефектному нанокристалі утворюються за дуже малий час ($\cong 10^{-12}$ с), але фізичний механізм цього процесу досі невідомий. Є припущення,

що цей процес пов'язаний з незначними відхилами атомів у місцях локалізації внутрішніх напруг, що сприяє виникненню так званих атом-вакансійних станів [10].

Показано, що за постійної по координатах пластини температури самоорганізація може відбуватися лише за дуже малих розмірів пластини. Наприклад, вона може відбуватися за якихось малих дискретних розмірів пластини L , що задаються формулами (50), (51) (D пов'язано з L формулою (37)).

Якщо температура змінюється вздовж координат пластини за законом (53), то, як було показано у нашій роботі, можуть існувати впорядковані розподіли вакансій достатньо складної форми на великій площі, тобто розміри пластини вже можуть бути макроскопічними. Це буде відбуватися лише за якихось дискретних значень параметрів системи (власних значень) [4]. Однак, за законами лінійної термодинаміки температура у зразку з часом має вирівнюватися, і стаціонарним описаний вище стан буде тільки у випадку, якщо подавати тепло у пластину ззовні.

У іншому випадку, поки існує розподіл температури (53), система встигає перейти у ще один стаціонарний впорядкований стан, і, наприклад, з'являються гідродинамічні канали.

Слід відмітити, що взагалі-то вакансії з двовимірної пластини мають перейти в оточувальне середовище. Але пластина може бути покрита окисною плівкою, і тоді таке не відбудеться.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. Николис, И. Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных системах* (Москва: Мир: 1979).
2. П. Гленсдорф, И. Пригожин, *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций* (Москва: Мир: 1973).
3. В. Эбелинг, *Образование структур при необратимых процессах* (Москва: Мир: 1979).
4. Дж. Мэтьюз, Р. Уокер, *Математические методы физики* (Москва: Атомиздат: 1972).
5. О. В. Олійник, В. А. Татаренко, *Доповіді Національної академії наук України*, № 3: 55 (2019).
6. Э. Камке, *Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям* (Москва: Наука: 1976).
7. Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике для научных работников и инженеров* (Москва: Наука: 1978).
8. А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев, *Интегралы и ряды* (Москва: Наука: 1981).
9. О. Е. Засимчук, В. І. Засимчук, Т. В. Турчак, О. С. Гаценко, О. І. Баскова, *Металофіз. новітні технол.*, 42, № 2: 281 (2020).
10. В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, Ю. А. Хон, Т. Ф. Елсукова, *Изв. вузов. Физика*, 25, № 12: 5 (1982).

REFERENCES

1. G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems. From Dissipative Structures to Order through Fluctuations* (New York: Wiley: 1977).
2. P. Glansdorff and I. Prigogine, *Termodinamicheskaya Teoriya Struktury, Ustoychivosti i Fluktuatsiy* [Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations] (Moscow: Mir: 1973) (Russian translation).
3. W. Ebeling, *Strukturbildung Bei Irreversiblen Prozessen: Eine Einfu Ehrung in die Theorie Dissipativer Strukturen* (Teubner: 1966) (in German).
4. J. Mathews and R. L. Walker, *Matematicheskie Metody Fiziki* [Mathematical Methods in Physics] (Moscow: Atomizdat: 1972) (Russian translation).
5. O. V. Oliinyk and V. A. Tatarenko, *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3: 55 (2019) (in Ukrainian).
6. E. Kamke, *Spravochnik po Obyknovennym Differentsialnym Uravneniyam* (Moscow: Nauka: 1976) (Russian translation).
7. G. A. Korn and Th. M. Korn, *Spravochnik po Matematike dlya Nauchnykh Rabotnikov i Inzhenerov* [Mathematical Handbook for Scientists and Engineers] (Moscow: Nauka: 1978) (Russian translation).
8. A. P. Prudnikov, Yu. A. Brychkov, and O. I. Marichev, *Integraly i Ryady* (Moscow: Nauka: 1981) (in Russian).
9. E. E. Zasimchuk, V. I. Zasimchuk, T. V. Turchak, O. S. Gatsenko, and O. I. Baskova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 2: 281 (2020) (in Ukrainian).
10. V. E. Panin, V. E. Yegorushkin, Yu. A. Hon, and T. F. Yelsukova, *Izvestiya Vuzov. Fizika*, 25, No. 12: 5 (1982) (in Russian).

PACS numbers: 81.05.Bx, 81.30.-t, 81.30.Hd, 81.40.-z, 81.40.Gh

On Peculiarities of the Influence of Chemical Composition on Formation of Structure and Properties of Alloyed Cast Irons in the As-Cast State

M. A. Kovzel, O. I. Babachenko, Y. V. Parusov, and O. V. Parusov

*Z. I. Nekrasov Institute of Ferrous Metallurgy of the N.A.S. of Ukraine,
1 Akademika Starodubova Square,
UA-49107 Dnipro, Ukraine*

We conducted a study of the structure, phase composition and wear resistance of iron-carbon alloys used and planned to be used in manufacture of hot deformation tools. As established, chromium–manganese cast iron with chromium content of 12.5...13.5% and manganese content of 15.0...16.0% is advisable to be used as a material, in particular, for piercing mandrels. As shown, reduction of expensive alloying elements (Cr, Ni) contained in chromium–manganese cast iron in comparison with traditional alloys such as 300X32H3ΦЛ and ‘nikorin’ is performed due to the higher contents of Mn. It was found that the increase in wear resistance of chromium–manganese cast iron is due to the high microhardness of the matrix, austenite–carbide eutectic based on carbide type Me_7C_3 and, apparently, it is conditioned by deformation-phase transformations that can occur during abrasion wear.

Key words: high-chromium cast iron, chromium–manganese alloy, chromium–nickel alloy, structure, phase composition, microhardness, wear resistance.

Проведено дослідження структури, фазового складу та зносостійкості залізвуглецевих стопів, що використовуються та плануються до використання у виготовленні інструментів гарячої деформації. Встановлено, що хромомарганцевий чавун із вмістом хрому 12,5...13,5% і марганцю 15,0...16,0% доцільно використовувати як матеріал, зокрема, для прошивних оправок. Показано, що зменшення дорогих легуючих елементів

Corresponding author: Maksim Kovzel
E-mail: kovzel.maxim@gmail.com

Citation: M. A. Kovzel, O. I. Babachenko, Y. V. Parusov, and O. V. Parusov, On Peculiarities of the Influence of Chemical Composition on Formation of Structure and Properties of Alloyed Cast Irons in the As-Cast State, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 10: 1347–1359 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1347](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1347)

(Cr, Ni), які містяться в хромомарганцевих чавунах у порівнянні з традиційними стопами типу 300X32H3ФЛ і «нікорін», здійснюється за рахунок більшого вмісту Mn. Встановлено, що підвищення зносостійкості хромомарганцевих чавунів зумовлене високою мікротвердістю матриці аустенітно-карбідної евтектики на основі карбіду типу Me_7C_3 і, очевидно, зумовлене деформаційно-фазовими перетвореннями, які можуть відбуватися під час абразивного зносу.

Ключові слова: високохромистий чавун, хромомарганцевий стоп, хромо-ніклевий стоп, структура, фазовий склад, мікротвердість, зносостійкість.

(Received February 6, 2022; in final version, August 11, 2022)

1. INTRODUCTION

Currently, one of the main items of foreign exchange earnings of the state is the export of cast sections and rolled metal. Requirements for the quality of rolled products are growing every year, and competition with China is becoming increasingly significant due to purchase and modernization of metallurgical equipment. The problem of improving quality of rolled products with the possibility of simultaneous reduction of their cost price is becoming increasingly urgent. Thus, reduction of production process cost and increase of the overall quality of rolled products is an important direction of research. Rolling mills, rulers and mandrels of rolling mill frameworks belong to the main tool of hot deformation; operational characteristics of these tools affect productivity and quality of metal products. The cost of rolls, rulers and piercing mandrels is an integral part of the cost of finished hardware. At the same time, the urgency of issues related to improving operational stability of the rolling tools (and first of all, their durability) is constantly growing.

Experience of national and foreign metallurgical practice, as well as available separate researches indicate that mill rolls made of alloy cast iron and alloy steels are used for hot deformation of ferrous and non-ferrous metals. At that, the share of mill rolls made of cast iron makes up to $\cong 65\%$ of the total production volume of the mentioned metal products [1–4]. Depending on the operating conditions and the production method piercing mandrels are made of alloyed carbon steels, high-chromium cast irons of 300X32H3ФЛ type or chromium–nickel alloys of ‘nikorin’ type [1–4]. However, despite the high cost of production and availability of various methods of processing of high-chromium and chromium–nickel alloys, tools of hot deforming are characterized by low operational stability of only some dozens of hours. Thus, increasing the service life of quick-wear machine parts operating at high temperatures and loads is one of the priority tasks to be solved in the metallurgical and machine-building industries.

Usually, increase in the service life of piercing mandrels is conditioned by improvements of the technological process, in particular due to effective combinations of chemical composition, structure parameters and ways to strengthen them.

Currently it is established that chromium–manganese cast irons with 12...18% of chromium and 5...16% of manganese, can be used as a promising material for production of rolling tools. Analysis of domestic and foreign scientific publications has shown that correlation of chemical composition, formed type of matrix, mechanical properties and wear resistance indices of alloys used for the production of hot deformation tools is insufficiently studied, so this area requires respective researches to be carried out [5–10].

It should be understood that the set of properties of alloyed cast iron is formed immediately after heat treatment, and the development of new modes requires reliable information about the hereditary relationship of the original cast structure with the final structural state. This is important because it is known that the main purpose of heat treatment is to form a homogeneous structure of cast alloys that are not subject to traditional hot plastic deforming.

Given the above, the peculiarities of structure formation processes, formation of phase composition and properties of iron–carbon alloys (nickel–chromium, high-chromium and chromium–manganese cast irons in the initial cast state and hereditary relationship with the final structure of finished metal products is a topical direction of researches in the sphere of finding rational ways for further increase of operational stability of hot deformation tools.

2. MATERIAL AND METHODS OF RESEARCH

The chromium–nickel alloy ‘nikorin’, high-chromium cast iron of 300X32H3ΦJI type and research casts of chromium–manganese alloys obtained in laboratory conditions were investigated in the work. Chemical composition of the alloys taken for carrying out researches is given in Table 1.

The structure of the alloys in the initial (as-cast) state was determined after etching of microslices in 10% alcoholic solution of nitric acid. The structure was evaluated according to ГОСТ 3443-87 and ГОСТ 8851:2019 with a help of an optical microscope (Neophot-31) and an electronic focused beam microscope (JSM-35).

Identification of phases in the researched alloys was performed according to the method of x-ray crystal analysis using diffractometers ДРОН-2, ДРОН-3М with the use of CuK_α - and CoK_α -radiation. To determine lattice parameter of unconverted austenite the profiles of refraction peaks $(111)_\gamma$, $(002)_\gamma$, $(113)_\gamma$ were used according by three mutually perpendicular sides of the specimens. At that, each side was rec-

TABLE 1. Chemical composition of alloys taken for carrying out researches.

Content of elements, % weight	300X32H3ΦЛ cast iron	‘Nikorin’ chromium–nickel alloy	Research casts of chromium–manganese cast irons		
			Alloy No. 1	Alloy No. 2	Alloy No. 3
C	3.0–3.2	1.2–1.4	2.2–2.4	2.5–2.8	2.9–3.2
Cr	29.5–34.5	36–38	12.0–13.0	15.5–16.5	12.5–13.5
Ni	3.0–3.2	57–59	0.8–0.9	0.9–1.0	1.0–1.2
Al	–	1.3–1.9	–	–	–
Ti	–	0.6–0.7	–	–	–
V	0.2–0.3	–	0.2–0.3	0.2–0.3	0.2–0.3
Mn	0.3–0.6	0.2–0.3	5.2–6.2	10.0–11.0	15.0–16.0
Si	≤1.2	0.6–0.8	0.9–1.0	0.8–0.9	0.8–0.9
Cu	≤0.4	–	0.10–0.20	0.08–0.09	0.1–0.2
S	≤0.045	–	≤0.009	≤0.009	≤0.003
P	≤0.045	–	≤0.013	≤0.027	≤0.025
Fe	58.0–60.0	0.7–1.3	77–78	67.5–68.5	65.0–66.0

ordered five times at a rate of $(1/8)^\circ/\text{min}$).

The lattice parameter was calculated according to the position of the mass centre of the above-mentioned diffractometric maxima. The results obtained were subjected to statistical processing according to the standard methods. The amount of residual austenite was determined based on the ratio of integral intensities of the lines (011) (and (111) (according to the formula (1) [11]:

$$V_\gamma(\%) = [(I_{HKL\gamma}/P_{HKL\gamma})/(I_{HKL\alpha}/P_{HKL\alpha} + I_{HKL\gamma}/P_{HKL\gamma})], \quad (1)$$

where V_γ —volume ratio of austenite; $I_{HKL\gamma}$ is the integral intensity of the line (111) $_\gamma$; $I_{HKL\alpha}$ is the integral intensity of the line (011) $_\alpha$; $P_{HKL\gamma}$ is multiplicity factor for the line (111) $_\gamma$; $P_{HKL\alpha}$ is multiplicity factor for the line (011) $_\alpha$.

Microhardness determined according to ГОСТ 9450-76 using ПИМТ-3 instrument. Hardness of alloys was determined according to ДСТУ ISO 6508-1:2013 (Rockwell method) using TK 14-250, and TP 5006 devices.

Abrasion wear tests were performed at an increased temperature (950°C) using 2070 CMT-1 installation according to ГОСТ 30480-97, based on ‘shaft-plane’ scheme [12]. Specimens in form of a parallelepiped (10×10×27 mm) were used for performing tests. Steel 45 was used as the counterface (counterbody). At elevated test temperatures the

specimens were mounted to a special frame, 500 N was created and they were heated by means of abrasion at a sliding rate of 2 m/s during one minute. Within a period of one minute temperature at the contact zone reached 950°C, (the temperature was measured using a high-precision pyrometer GM2200).

Wear resistance tests of the researched alloys were carried out as follows. The process of wear in time consists of two unequal stages: wearing in and stationary condition. Formulas for the rate of wear $i_t = dI/dt$ and wear $I(t)$ as a function on time t are as follows:

$$i_t(t) = (i_0 - \langle i_t \rangle) \exp(-t/T) + \langle i_t \rangle, \quad (2)$$

$$I(t) = (i_0 - \langle i_t \rangle) T [1 - \exp(-t/T)] + \langle i_t \rangle t, \quad (3)$$

where i_0 and $\langle i_t \rangle$ are initial and average stationary value of the rate of wear; T is time of wearing in relaxation; $I(t)$ is wear.

By means of substituting in formulas (2) and (3) time t for friction path l we obtain formula describing wear intensity $I(l)$ along the abrasion path.

Accuracy of the estimates is determined by the resolution of instruments and dispersion of the wear process.

The difference between six-minute wear and one minute wear is divided by the abrasion path and the value of average wear intensity (i) is obtained. During the test friction force is measured and the coefficient of wear resistance (n) is calculated.

In order to determine wear intensity, the specimen should be measured before and after the test and by means of dividing the wear by the friction path wear intensity in dimensionless units is obtained.

Wear rate is determined in the same way by means of measuring the specimen before and after the tests, and applying the ratio of wear to the test time.

The coefficient of wear resistance is defined as the inverse logarithm of wear intensity.

3. RESEARCH RESULTS

During the researches the comparative analysis of the structure, phase composition and wear resistance of iron-carbon alloys (300X32H3ΦЛ cast iron and 'nikorin' alloy) used and planned to be used in manufacture of piercing mandrels of rolling mill frameworks.

Figure 1 shows the structure of mandrels made of high-chromium cast iron 300X32H3ΦЛ and 'nikorin' alloy.

According to the graphic materials a rather inhomogeneous structure is formed along the cross section of the 300X32H3ΦЛ cast iron casting.

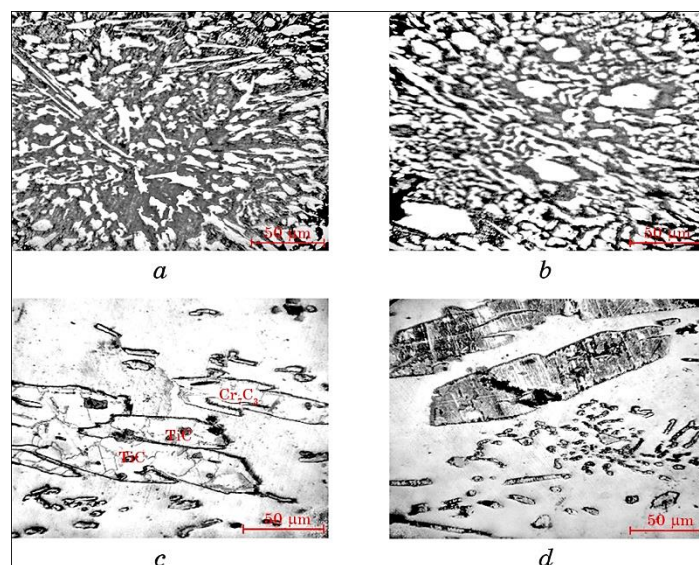


Fig. 1. Structure of high-chromium and chromium–nickel alloys in the as-cast state. *a, b*—surface and axial zone of casting respectively (300X32H3ΦII cast iron); *c, d*—surface and axial zone of casting respectively ‘nikorin’ alloy).

The structure of the mandrel from its surface to the centre of the casting gradually changes, excess carbides are enlarged and their number is increased. In the axial zone of the ingot there are large excess carbides in the form of needles, hexagons and austenite-carbide eutectic colonies (A + C). Small amount of excess coarse-needle carbides and their uneven location in the surface layer indicates accelerated cooling of the mandrel during crystallization and cooling in the mould. The austenite-carbide eutectic formed in the surface layer is finely differentiated with a small interlamellar spacing of highly branched eutectic phases. In the central part of the casting, the degree of differentiation of the austenite-carbide eutectic decreases, *i.e.*, a more coarsely differentiated eutectic is formed. As a result of accelerated cooling, decomposition of supercooled austenite does not have time to begin, and the process of isolation of secondary excess carbides from the solid solution and their growth is inhibited.

Analysis of the structure of the ‘nikorin’ alloy showed that according to the cross section of the casting a practically uniform structure is formed, in contrast to the 300X32H3ΦII cast iron. Two types of carbides Me_7C_3 (Cr_7C_3) and TiC were detected in the structure of ‘nikorin’ alloy. TiC carbides are distributed unevenly both in the volume of Me_7C_3 (Cr_7C_3) carbides and in the austenite matrix. Titanium fibbers have a correct cubic shape.

The structure of researched melts of chromium–manganese cast

irons with different contents of chromium and manganese is shown in Fig. 2.

Structural analysis of the researched chromium–manganese alloys showed that crystallization begins with the release of primary austenite dendrites and ends with the formation of eutectic colonies $A + Me_7C_3$. Me_7C_3 carbides in longitudinal and cross sections and finely differentiated austenite-carbide eutectic based on Me_7C_3 carbide are observed in the structure.

Figure 3 shows diffraction patterns of 300X32H3ΦJ cast iron and ‘nikorin’ alloy.

According to x-ray diffraction analysis, 300X32H3ΦJ cast iron revealed excess Me_7C_3 carbides [13] and it was found that the matrix consists of 52% austenite and 48% ferrite. Presence of ferrite is apparently due to the lack of stability of austenite, which decomposes with formation of ferrite and carbides during cooling. Ferrite is an undesirable component in the structure of cast iron and it can lead to decrease of wear resistance and heat resistance of cast iron alongside with macrodefects. The chromium–nickel alloy (see Fig. 3, *b*) includes excessive eutectic carbides Me_7C_3 (Cr_7C_3), high-nickel austenite, as evidenced by intensity of line (111), titanium carbides TiC, intermetallic compounds Ni_3Al and σ -phase (FeCr), which reduces stability of alloys during operation under tensile stress. This is due to the fact that the σ -phase has a high hardness, however, is very fragile [14–17].

Me_7C_3 – Cr_7C_3 carbides [18–2], cementite, austenite, and ferrite were

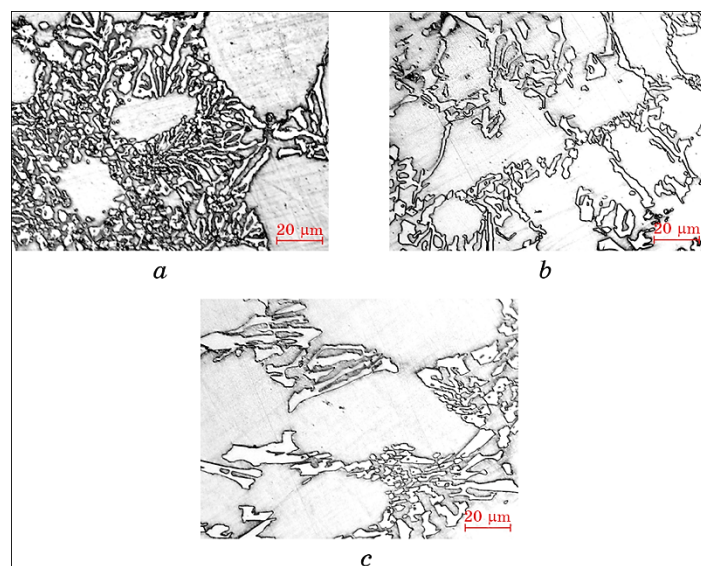


Fig. 2. Structure of the researched chromium–manganese alloys in the as-cast state: *a*—alloy No. 1; *b*—alloy No. 2; *c*—alloy No. 3.

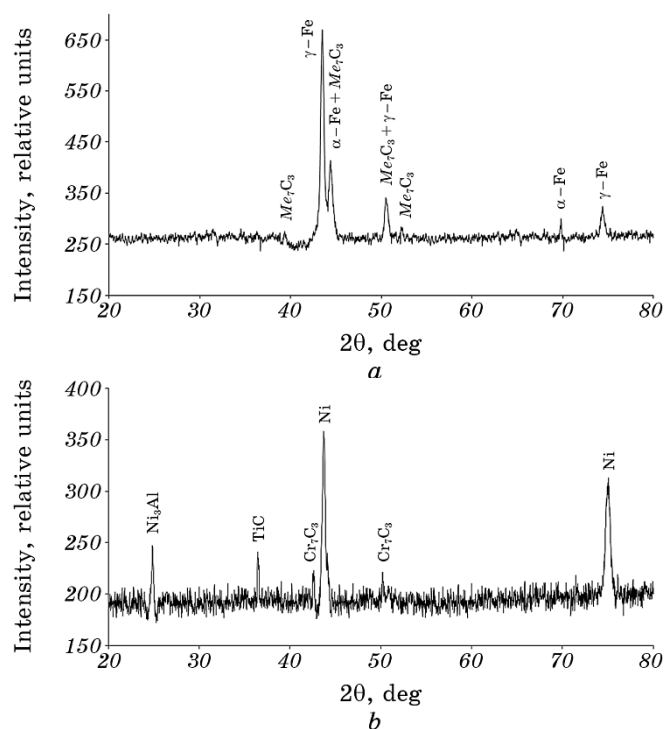


Fig. 3. Diffractograms of 300X32H3ΦΠ high-chromium cast iron (a) and 'nikorin' chromium–nickel alloy (b).

found in chromium–manganese alloys (Fig. 4). Quantitative data of the x-ray diffraction analysis of the researched alloys are given in Table 2.

Analysis of the Table data gives an opportunity to assert that the structure of 300X32H3ΦΠ cast iron includes the α -phase; the degree of imperfection ($\beta_{0.5}$) of its lattice is 0.43, the parameter of α -phase lattice (a_α) is equal to 2.88. Alongside with this the cast iron matrix includes 52% residual austenite and ferrite. α -phase was not detected in 'nikorin' alloy, its matrix consists of almost 100% of high-nickel austenite.

Chromium–manganese alloys equilibrium α -phase, the degree of lattice imperfection is 0.57...0.59, and the α -phase lattice parameter is 2.87...2.88. Amount of austenite in the matrix of researched alloys is increased from 87% to 94% with increasing content of carbon and alloying elements (Cr and Mn).

Hardness of 300X32H3ΦΠ cast iron in the as-cast state is the highest (49 HRC), while hardness of 'nikorin' alloy is 47 HRC. Hardness of chromium–manganese alloys No. 2 and No. 3 makes up 42 HRC, and hardness of alloy No 1 appeared to be much lower—35 HRC.

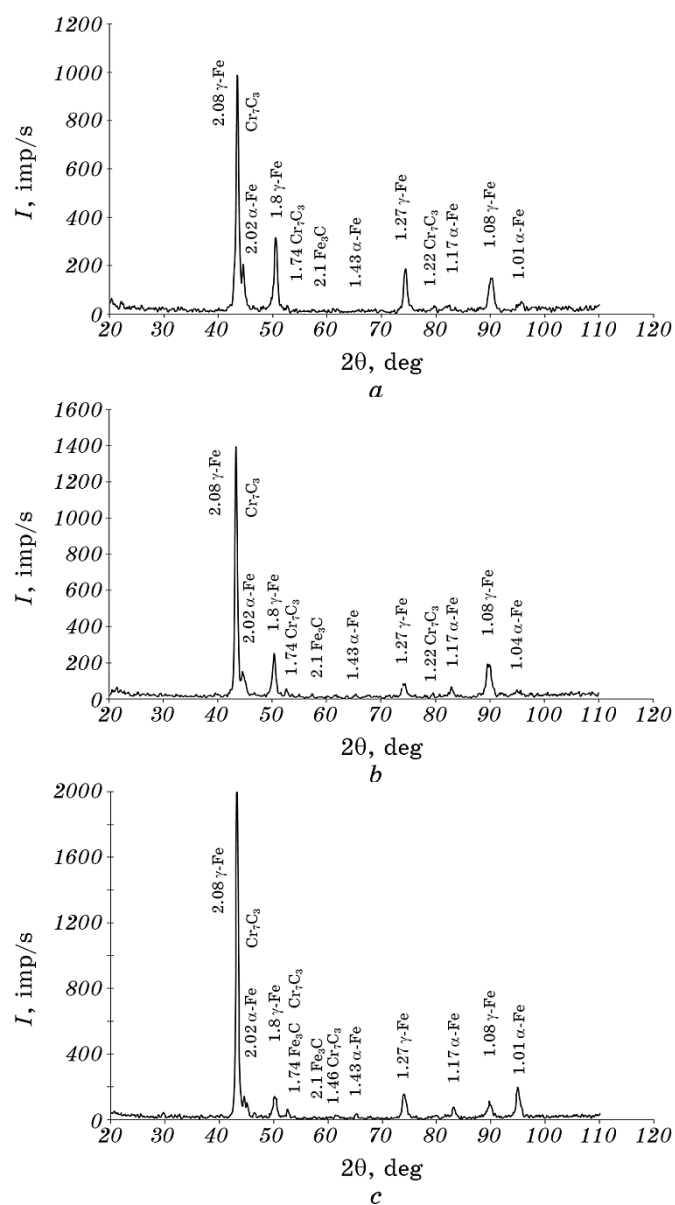


Fig. 4. Diffractograms of researched chromium–manganese cast irons in the as-cast state: *a*—alloy No. 1; *b*—alloy No. 2; *c*—alloy No. 3.

Table 3 shows results of measuring microhardness of the matrix and Me_7C_3 carbides of the researched alloys.

In the 300X32H3ΦЛ, microhardness of the matrix appears slightly higher than in the chromium–nickel alloy. At the same time, micro-

TABLE 2. Data of x-ray diffraction analysis of researched alloys.

Researched alloys	a_α at $(011)_\alpha$	a_γ at $(022)_\gamma$	Degree of imperfection of α -phase ($\beta_{0.5}$)	% γ in the matrix	HRC
300X32H3ΦЛ	2.88	3.48	0.43	52	49
‘Nikorin’	–	3.58	–	≥100	47
Alloy No. 1	2.87	3.60	0.59	87	35
Alloy No. 2	2.88	3.62	0.59	92	42
Alloy No. 3	2.87	3.62	0.57	94	42

hardness of Me_7C_3 carbides in 300X32H3ΦЛ cast iron and ‘nikorin’ alloy is equal.

Matrix microhardness and microhardness of eutectic carbides in alloys No. 1, No. 2, and No. 3 are increased with increasing amounts of carbon, chromium and manganese.

This difference in properties is obviously due to liquation (distribution of alloying elements between phases and structural components), which is formed during crystallization of researched alloys, which is also typical for manufacture of alloyed carbon steels [23, 24].

Results of comparative Abrasion wear tests at temperature 950°C and loading of 500 N of the researched alloys in the as-cast state are given in Table 4.

The obtained results give an opportunity to assert that chromium–manganese cast irons (alloys Nos. 1–3) in the as-cast state show the highest wear resistance (minimum wear intensity and a high coefficient of wear resistance) during abrasion wear under elevated temperature and load.

The phase and structural transformations that occur during abrasion wear are obviously due to the redistribution of alloying elements between the phases and structural components of the researched alloys.

TABLE 3. Microhardness measurement results.

Researched alloys	Matrix microhardness, MPa	Me_7C_3 carbides microhardness, MPa
300X32H3ΦЛ	3285	18920
‘Nikorin’	2769	18921
Alloy No. 1	4137	7920
Alloy No. 2	4228	8934
Alloy No. 3	4663	9195

TABLE 4. Tests for wear resistance of researched alloys in the as-cast state.

Researched alloys	Load, N	Velocity, m/s	Wear intensity i	Coefficient of wear resistance n
300X32H3ΦЛ	500	2	$1.19 \cdot 10^{-7}$	6.92
‘Nikorin’			$9.3 \cdot 10^{-7}$	6.03
Alloy No. 1			$1.10 \cdot 10^{-7}$	6.95
Alloy No. 2			$7.52 \cdot 10^{-8}$	7.12
Alloy No. 3			$5.7 \cdot 10^{-8}$	7.24

Thus, the increase in wear resistance of chromium–manganese cast irons (alloy No. 3) is due to the high microhardness of the matrix, austenite–carbide eutectic based on Me_7C_3 carbide and is determined by the degree of alloying and the shape parameter of the eutectic carbide [25, 26], as well as during abrasion wear. In particular, the latter statement requires additional comprehensive researches.

4. CONCLUSIONS

1. We researched peculiarities of structure formation, phase composition and properties of high-chromium (300X32H3ΦЛ), chromium–nickel (‘nikorin’) and chromium–manganese cast irons in the as-cast state (cast irons used and planned to be used in the manufacture of hot deformation rolling mills).

2. It is established that cross section of 300X32H3ΦЛ cast iron forms a significant structural inhomogeneity in contrast to ‘nikorin’ alloy (its structure is more homogeneous). It is shown that the structure of 300X32H3ΦЛ cast iron in the as-cast state includes excessive Me_7C_3 carbides and its matrix consists of austenite (52%) and ferrite (48%). The structure of ‘nikorin’ alloy contains chromium carbides— Me_7C_3 (Cr_7C_3), titanium carbides— TiC , intermetallic compounds— Ni_3Al , σ -phase (FeCr), and its matrix consists of 100% high-nickel austenite. Me_7C_3 carbides are observed in the structure of chromium–manganese cast irons in both longitudinal section and cross-section, and finely differentiated austenite–carbide eutectic based on Me_7C_3 carbide. Me_7C_3 – Cr_7C_3 carbides, cementite, austenite and ferrite were detected by x-ray diffraction method. Amount of austenite in the matrix of chromium–manganese cast irons increases from 87% to 94% with increasing content of carbon and alloying elements. Alongside with increased amount of austenite, microhardness of the researched chromium–manganese cast irons also grows. Change in properties of chromium–manganese alloys may be due to liquation, which is formed during the crystallization and cooling of the alloyed cast iron.

3. It is established that as a result of abrasion wear at a temperature of 950°C and loads of 500 N chromium–manganese cast irons have the highest wear resistance (wear intensity $1.1 \cdot 10^{-7} \dots 5.7 \cdot 10^{-8}$ and a high coefficient of wear resistance 6.95...7.24) in comparison with 300X32H3ΦЛ and ‘nikorin’ alloy. The greatest wear resistance among the researched alloys is typical for chromium–manganese cast iron with chromium contents of 13% and manganese contents of 15...16% (alloy No. 3).

4. Further research should be focused on studying deformation-phase transformations that can occur during abrasion wear and determining effective modes of final heat treatment of hot deformation tools, which will give an opportunity to reasonably use chromium–manganese alloys with reduced chromium and nickel content due to their substitution with manganese.

5. The results of research allow us to draw a preliminary conclusion that the use of chromium–manganese cast iron alongside with effective modes of final heat treatment will increase the operational stability of hot deformation tools (piercing mandrels) while reducing production costs.

REFERENCES

1. V. N. Danchenko, A. P. Kolikov, B. A. Romancev, and S. V. Samusev, *Tekhnologiya Trubnogo Proizvodstva. Uchebnik dlya Vuzov* (Moscow: Intermet, Inzhenering: 2002) (in Russian).
2. A. P. Grudnev, L. F. Mashkin, and M. I. Hanin, *Tekhnologiya Prokatnogo Proizvodstva* (Moscow: Metallurgiya: 1994) (in Russian).
3. I. O. Sazonenko, V. A. Zemcov, and A. N. Yurchak, *Lityo i Metallurgiya*, No. 4 (68): 135 (in Russian).
4. I. A. Shapiro, G. O. Havkin, and V. M. Brodskij, *Stal'*, No. 9: 75 (2009) (in Russian).
5. L. S. Malinov, *Metall i Lityo Ukrainy*, Nos. 1–2: 8 (2001) (in Russian).
6. A. P. Cheiliakh, *Ekonomnolegirovannye Metastabilnye Splavy i Up- rochnyayushchie Tekhnologii* [Economically Alloyed Metastable Alloys and Hardening Technologies] (Kharkiv: National Scientific Center ‘Kharkiv Institute of Physics and Technology’: 2003), p. 212 (in Russian).
7. V. Z. Kutsova, *Formirovanie Nanostrukturnoy Matritsy v Vysokokhromistykh Chugunakh Putem Termicheskoy Obrabotki* [Formation of a Nanostructured Matrix in High-Chromium Cast Irons by Heat Treatment] (Eds. V. Z. Kutsova, L. I. Markashova, M. A. Kovzel *et al.*) (Stroitelstvo, Materialovedenie, Mashinostroenie, 2007, Iss. 43), p. 229 (in Russian).
8. Yu. M. Koval, V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, and P. Yu. Shvets, *Progress in Physics of Metals*, **21**, No. 2: 180 (2020).
9. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, P. U. Shvets, A. V. Grebeneva, and V. V. Prutchykova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 551 (2018).
10. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, A. V. Grebeneva, I. V. Ratnikova, and O. A. Velichko, *Metall. Mining Industry*, No. 9: 1084 (2015).

11. F. R. Wilson and R. A. Harding, *BCIRA Journal*, **32**: 318 (1984).
12. V. I. Dvoruk, *Pretsyzniyny Vymiryuvach Liniynoho Znosu Mekhanichnykh Trybosystem dlya Vyprobuvalnoyi Mashyny 2070 CMT-1* [Precision Linear Wear Meter for Mechanical Tribosystems for a Test Machine 2070 CMT-1] (Eds. V. I. Dvoruk and M. V. Matrosov) (Problemy Tertya ta Znoshuvannya: Nauk.-Tekhn. Zb., Kyiv, NAU-Druk, 2008: Iss. 50), p. 44 (in Ukrainian).
13. A. M. Nesterenko, V. Z. Kutsova, and M. A. Kovzel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, No. 1: 99 (2003) (in Russian).
14. V. Z. Kutsova, A. V. Zhivotovich, M. A. Kovzel, and A. V. Kravchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**: 235 (2008).
15. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, A. V. Grebeneva, and A. S. Myrgorodskaya, *Metall. Mining Industry*, **4**, No. 1: 40 (2012).
16. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, O. O. Velichko, and Z. Stradomski, *Structure, Phases and Alloying Elements Distribution of Nikorim (High Temperature Strength Ni–Cr Alloy) in Its Cast Form Metallurgy 2013* (New Technologies and Achievements in Metallurgy, Material Engineering and Production Engineering. A Collective Monograph, Czestochowa: 2013, No. 31 (2)), p. 99.
17. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, and A. V. Ridge, *New Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Engineering*, No. 1: 59 (2011) (in Russian).
18. G. V. Samsonov and I. M. Vinnitskii, *Tugoplavkie Soedineniya* [Refractory Compounds] (Moscow: Metallurgiya: 1976), p. 560 (in Russian).
19. E. Gudremont, *Spetsialnye Stali* [Special Steels] (Moscow: Metallurgiya: 1959), vol. 1, p. 952 (in Russian).
20. V. S. Popov, N. N. Brykov, N. S. Dmitrichenko, and P. G. Pristupa, *Dolgovechnost Oborudovaniia Ogneupornogo Proizvodstva* [Durability of Refractory Equipment] (Moscow: Metallurgiya: 1977), p. 233 (in Russian).
21. Yu. G. Bobro, *Legirovannyye Chuguny* [Alloy Cast Irons] (Moscow: Metallurgiya: 1976), p. 287 (in Russian).
22. K. P. Bunin and Yu. N. Taran, *Stroenie Chuguna* [Cast Iron Structure] (Moscow: Metallurgiya: 1972) (in Russian).
23. A. B. Sychkov, E. V. Parusov, A. N. Zavalishin, and A. V. Kozlov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **53**, Iss. 5: 977 (2018).
24. E. V. Parusov, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 55 (2016) (in Russian).
25. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, A. V. Grebeneva, I. V. Ratnikova, and O. O. Velichko, *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost*, No. 3 (294): 45 (2015) (in Russian).
26. V. Z. Kutsova, M. A. Kovzel, A. V. Grebeneva, P. Yu. Shvets, A. Zyska, and B. Koczurkiewicz, *Structure and Mechanical Properties of Chrome-Manganese Cast Irons in the Cast State* (New Technologies and Achievements in Metallurgy, Material Engineering and Production Engineering. A Collective Monograph, Czestochowa: 2016, No. 56), p. 147.

PACS numbers: 61.72.-y, 81.05.Bx, 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.-z, 81.70.-q

Titanium-Based Layered Armour Elements Manufactured with 3D-Printing Approach

P. E. Markovsky, O. M. Ivasishin, D. G. Savvakín, O. O. Stasiuk,
V. I. Bondarchuk, D. V. Oryshych, D. V. Kovalchuk*, S. H. Sedov**,
V. A. Golub**, and V. V. Buznytskyi**

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

36 Academician Vernadsky Blvd.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

**JSC ‘NVO Chervona Hvyliá’*

28 Dubrovytska Str.,

UA-04114 Kyiv, Ukraine

***The National Defence University of Ukraine Named After Ivan Chernyakhovskiy,*

28 Povitroflotskyi Ave.,

UA-03049 Kyiv, Ukraine

Triple layer titanium-based plate consisted of Ti–6Al–4V and CP–Ti layers 3D-printed on T110 substrate was tested for antiballistic protection. Microstructure after ballistic testing, hardness and three-point flexure characteristics of the layered material were studied and analysed. Interfaces between layers are important structure features contributing antiballistic protection characteristics. 3D-printed layers demonstrated sufficient bonding without porosity and other defects at interfaces, which resulted in promising antiballistic protection against high-energy B32 projectiles. Difference in microstructure, strength, hardness and ductile properties of individual layers resulted in noticeable variation of mechanical behaviour of layered materials depending on direction of applied force giving potential for further improvement of protecting characteristics.

Key words: titanium alloys, 3D-printing, multilayer materials, microstructure, armour, ballistic resistance, mechanical characteristics.

Corresponding author: Dmytro Savvakín

E-mail: savva@imp.kiev.ua

Citation: P. E. Markovsky, O. M. Ivasishin, D. G. Savvakín, O. O. Stasiuk, V. I. Bondarchuk, D. V. Oryshych, D. V. Kovalchuk, S. H. Sedov, V. A. Golub, and V. V. Buznytskyi, Titanium-Based Layered Armour Elements Manufacture with 3D-Printing Approach, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1361–1375 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1361](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1361)

В роботі досліджено антибалістичні захисні характеристики трьохшарової плити, що складається з шарів стопу Ti-6Al-4V і технічно чистого титану, побудованих методом 3D-друку на підкладці із стопу T110. Після балістичних випробувань, досліджено і проаналізовано мікроструктуру, а також твердість та механічні характеристики даного шаруватого матеріалу при навантаженні методом 3-х точкового вигину. Поверхні між шарами є важливими структурними елементами, що вносять вклад в загальні захисні характеристики. 3D-друковані шари характеризуються достатньою силою зв'язку без пор та інших дефектів між ними, що забезпечує перспективні результати при захисті від бронебійних куль Б32. Різниця в мікроструктурі, міцності, твердості та пластичності індивідуальних шарів веде до зміни механічної поведінки шаруватих матеріалів в залежності від напрямку прикладеного навантаження, що дає потенціал для подальшого покращення захисних характеристик.

Ключові слова: титанові стопи, 3D-друк, багатошарові матеріали, мікроструктура, броньовий захист, механічні характеристики.

(Received July 19, 2022; in final version, August 16, 2022)

1. INTRODUCTION

Titanium-based alloys and metal matrix composites are used in aerospace, medical, military and other applications owing to high strength to weight ratio and excellent corrosion resistance [1–3]. Among other applications, titanium-based materials are attractive for manufacturing of armour protecting elements for personnel and combat vehicles [3, 4], but relatively high cost of titanium makes this material less competitive compared to armour steels.

Despite attractive set of mechanical characteristics, conventional uniform titanium alloys like other uniform metallic materials possess limited combination of strength and ductile properties. For this reason, conventional titanium alloys sometimes do not ensure confident protection against ballistic impact and penetration of projectiles. Enhanced set of mechanical characteristics and better antiballistic protection can be achieved with creation of multi-layered structures owing to combination of various alloys and/or composites possessing noticeably different strength and ductile properties as entire article [5–10]. As an example, combination of high-strength hard composite or alloy layer with lower-strength alloy having increased fracture toughness and ductility allows to reach improved strength/ductility balance which is not achievable for individual uniform materials. Moreover, interfaces between layers in multi-layered structures can be important elements for scattering and dissipation of kinetic energy of projectiles [7].

3D-printing, also known as additive manufacturing (AM) [11–14]

technologies have a great potential for production of titanium-based and other metallic articles of complex shape, including multi-layered structures. Proper selection of 3D-printing parameters provides attractive mechanical characteristics of titanium-based articles for various applications and also promotes decreased manufacturing cost for near-net-shape products. The main research and development efforts were dedicated to AM of Ti-6Al-4V (wt.%) material as the most widely used titanium composition over the world [13–16]. At the same time, 3D-manufacturing approach has wide opportunities for variations in chemical composition and, hence, mechanical characteristics of entire articles and individual layers of their constituents.

The purpose of the present study was 3D-manufacturing of multi-layered structures consisted of titanium alloys possessing quite different strength and ductility levels; evaluation of their microstructure and antiballistic protecting potential.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

Three-layer plate (Fig. 1) consisted of titanium alloys possessing different strength and ductile characteristics was manufactured and studied in present investigation. Industrially produced cast and wrought plate (10 mm thickness) of high-strength T110 alloy (Ti-



Fig. 1. Top and side view of manufactured 3-layer plate.

5.5Al–0.5Zr–4Nb–1.5V–1.5Mo–0.5Fe, wt.%) was used as substrate for 3D-printing of ductile low-strength CP–Ti layer and medium strength Ti–6Al–4V alloy layer. The main characteristics of obtained plate are listed in Table 1.

The CP–Ti and Ti–6Al–4V layers were deposited on T110 substrate with the xBeam 3D Metal Printing method [17–19], which used wires of corresponding compositions 3 mm in diameter and a profile electron beam as a hollow inverted cone to melt a wire which is fed coaxially with electron beam. Such electron beam configuration creates well controlled concentration of energy on the heating surface (in the range of 10^3 kW/cm²) and provides desirable melting and cooling conditions, thus, giving a number of exceptional technological possibilities for manufacturing of high-quality articles [17–19]. CP–Ti layer 12 mm in thickness was built on T110 substrate with subsequent 3D-printing of top Ti–6Al–4V 12 mm layer (Fig. 1). Finally, manufactured 3-layer plate 190×190×34 mm was annealed in vacuum 10^{-3} Pa at 650°C for 4 h and cooled with furnace to reduce residual stresses in the material arose during intensive thermocycling (local rapid heating and cooling) upon 3D-processing.

Such structure of layered plate (materials with higher strength as outer layers and ductile intermediate layer) should promote effective stopping of projectile with possible its deformation and fracture by outer layers (Ti–6Al–4V or T110) while ductile CP–Ti layer in material depth is useful to prevent crack propagation and fracture of layered material as a whole.

Antiballistic protecting characteristics of manufactured plate were tested in certified laboratory at National University of Defence of Ukraine named after Ivan Chernyakhovsky using B-32 bullets (7.62 mm and 12.7 mm calibres). On testing, the projectiles acted on the 3-layers plate from both sides (Ti–6Al–4V and T110 layers) for comparison. Kinetic energy of each projectile was calculated basing on projectile velocity determined with laser measuring device for each shoot.

After ballistic testing, the plate was cut using spark erosion method to study the inner microstructure and fractured surfaces near projectile impact craters with Light Optical (LOM; Olympus IX 70 micro-

TABLE 1. Main characteristics of 3D-printed 3-layer plate.

No. of layer	Material	Thickness, mm	Method of production	Average hardness, HV
1	Ti–6Al–4V	12	3D-printed	377
2	CP–Ti	12	3D-printed	179
3	T110	10	Conventional cast and wrought	365
Base/substrate				

scope, Japan) and Scanning Electron Microscopy (SEM; TESCAN VEGA 3, Czech Republic), equipped with EDS micro-analyser (Bruker QUANTAX, Germany). The hardness of individual layers was studied with Wolpert 432 SVD (Germany) tester and automatic tester Qness (Austria). Rectangular (55×10×10 mm) two-layered samples were cut with spark erosion at Ti-6Al-4V/CP-Ti as well as CP-Ti/T110 interfaces along the plate to evaluate 3 points flexure characteristics of interface areas between neighbouring layers using Instron 8802 machine.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Initial State of 3-Layer Material

The typical microstructures of the separate layers of 3D-printed material are shown in Fig. 2. Both 3D-printed layers (Fig. 2, *a*, *b*) demonstrated coarse-grained structures with clearly visible columnar-like β grains up to few mm length, and 0.2–1 mm width. The Ti-6Al-4V layer is characterized by fine lamellar $\alpha + \beta$ intragrain microstructure (Fig. 2, *a*), while in the CP-Ti layer a mixture of α crystals of lamellar and equiaxed morphologies up to 400 μm in size is observed (Fig. 2, *b*). Contrary, cast and wrought T110 substrate has relatively fine nearly equiaxed $\alpha + \beta$ microstructure, in which α -particles are elongated in rolling direction (Fig. 2, *c*). T110 and Ti-6Al-4V materials demonstrated relatively high average hardness (365 and 377 HV correspondingly, Table 1), such result is expected due to alloying strengthening and fine microstructure of wrought T110 plate as well as due to fine $\alpha + \beta$ intragrain microstructure of Ti-6Al-4V formed on rapid cooling during 3D-printing. CP-Ti layer has the lowest average hardness of 179 HV.

Used 3D-printing regimes ensured tight bonding and good adhesion between layers of different chemical composition without pores or other manufacturing defects at the interfaces. However, special attention should be paid to transition zones between the layers, which were formed upon melting of both materials during 3D-printing, because these areas undoubtedly have a special influence on the mechanical behaviour of a 3-layer structure. Fig. 2, *d* showed a typical example of microstructure of transition zone between 3D-printed CP-Ti layer and the T110 substrate. It is seen, that repeated heating and cooling during 3D-building of CP-Ti layer changed microstructure within upper part of cast and wrought T110 substrate from initially globular (Fig. 2, *c*) to fine lamellar inside heat affected zone (HAZ, Fig. 2, *d*). Alloying elements distribution within this transition zone (interface area) between CP-Ti and T110 layers within the same location is presented in Fig. 2, *e*. From comparison of Fig. 2, *e*, *d* it is clearly seen that the alloying elements, especially aluminium, quite deeply penetrated from the T110 substrate into the adjacent titanium layer.

It is expected that the presence of such a wide and smooth redistribution zone of alloying elements affects the mechanical characteristics. Indeed, the hardness values measured over the interface area (at an angle of 30° to the line crossing the interface in Fig. 2, *d* to obtain more accurate data) completely confirms the distribution of alloying elements (compare Fig. 2, *f*, *e*).

3.2. Results of Ballistic Testing

The general view of plate after ballistic testing is shown in Fig. 3. The plate was tested with 4 shoots (Table 2), including 3 shoots from Ti–

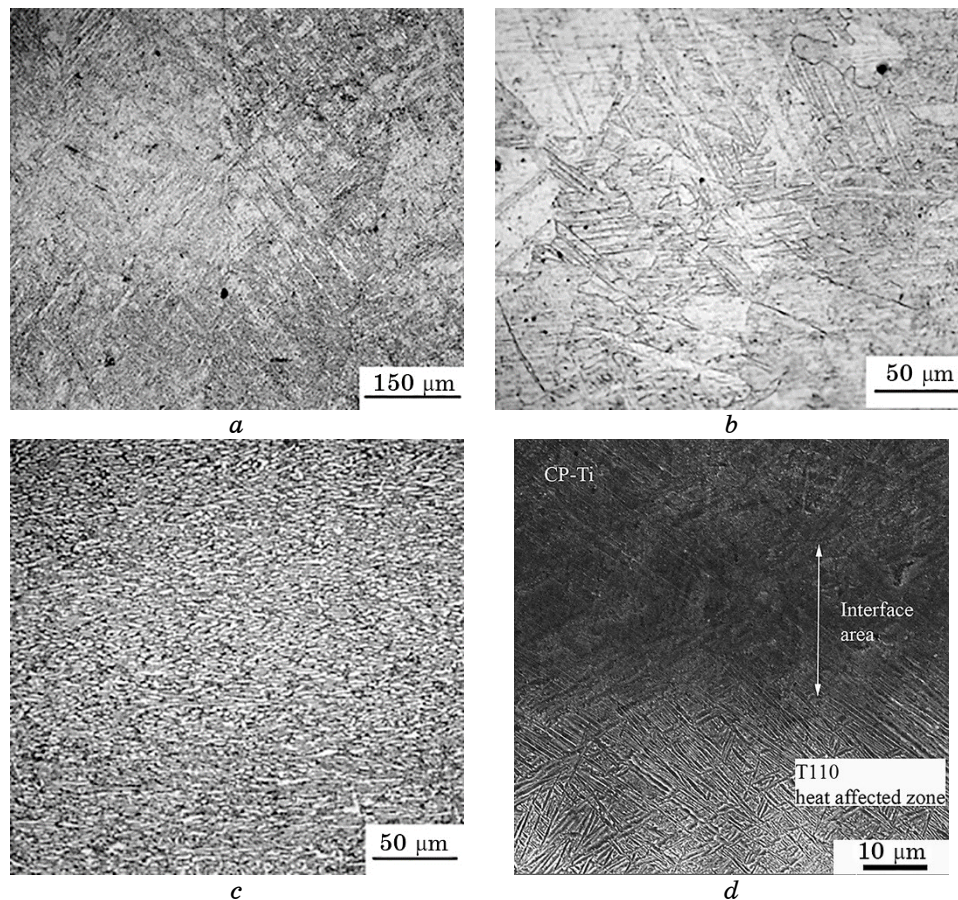
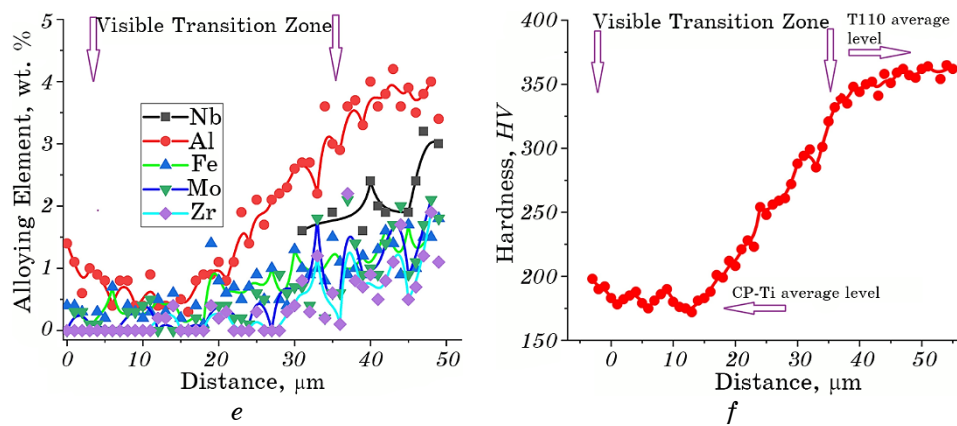


Fig. 2. Microstructures of 3D-printed Ti-6Al-4V (*a*) and CP-Ti layers (*b*), cast and wrought T110 substrate (*c*), interface between CP-Ti and T110 layers (*d*). Distribution of alloying elements (*e*) and *HV* microhardness (*f*) within transition zone shown in (*d*).



Continuation of Fig. 2.

6Al-4V alloy side and 1 shoot from opposite T110 alloy side. The type of projectiles, their kinetic energy and testing results are summarized in Table 2.

Projectiles Nos. 1 and 2 (both 12.7 mm calibre) slightly differs with their velocity and, hence, kinetic energies, which, however, led to quite different results. The projectile No. 1 was stopped within back T110 layer; this layer was fractured with delamination due to cracks formation near hard projectile core (Figs. 3, *b*, 4, *a*). It should be noted that this delamination occurred behind the fusion zone of CP-Ti and T110 layers and around or immediately behind of HAZ in T110 (see Fig. 2, *d*), in which there was a significant change in hardness (Fig. 2,

TABLE 2. Characteristics of used projectiles and results of shooting tests.

No. and side of shoot	Projectile/Bullet	Speed, m/s	Kinetic energy, J	Penetration depth, mm	Specific energy (kinetic energy/ <i>S</i>), MJ/m ²
1. Ti-6Al-4V side	B32, 12.7 mm	820	16240	Pierced, but stopped in back T110 layer (34 mm)	131.34
2. Ti-6Al-4V side	B32, 12.7 mm	835	16838	Pierced	132.92
3. Ti-6Al-4V side	B32, 7.62 mm	835	3626	Not pierced, 21 mm	79.51
4. T110 side	B32, 7.62 mm	812	3429	Not pierced, 22 mm	75.19



Fig. 3. General view of plate after ballistic tests: Ti-6Al-4V alloy side (*a*), T110 alloy side showing delaminated fractured area near projectile No. 1 cavity (*b*).

f). The projectile No. 2 pierced entire plate with similar crack formation within T110 layer immediately behind HAZ (Fig. 4, *b*). Taking into account presented in Table 2 data, it is possible to conclude that difference in the kinetic energy of 598 J (*i.e.*, less than 4%) between bullets No. 1 and No. 2 is critical to overcome ballistic resistance of tested 3-layer plate.

Projectile No. 3 having lower 7.62 mm calibre, markedly lower kinetic energy and specific energy (kinetic energy of projectile divided by cross-section area of the crater, Table 2) pierced front Ti-6Al-4V layer and was stopped within next CP-Ti layer, the depth of impact area crater was 21 mm (Fig. 4, *c*). Shooting with opposite T110 side (projectile No. 4, 7.62 mm calibre) also resulted in projectile stopping within intermediate CP-Ti layer with similar penetration depth of 22 mm (Fig. 4, *d*). Despite the kinetic energy of projectile No. 3 exceeds the kinetic energy of projectile No. 4 by 197 J (or about 6%), the penetration depth of projectile No. 4 is greater by 1 mm (or 4.7%). From this result it is quite difficult to conclude how much the Ti-6Al-4V and T110 layers differ in their antiballistic properties, since they differ somewhat both in thickness and in the type of their microstructure. It can only be noted that due to the formation of some laminated structure in the T110 layer during rolling, transverse cracking occurred during the passage of a hardened steel core (see Fig. 4, *b, d*), which, as known, additionally absorbs the energy of shock waves [7].

3.3. Microstructure Investigations

Microstructure features of deformed layered plate near projectile impact craters are shown in Figs. 5–7. The rough and porous surfaces of

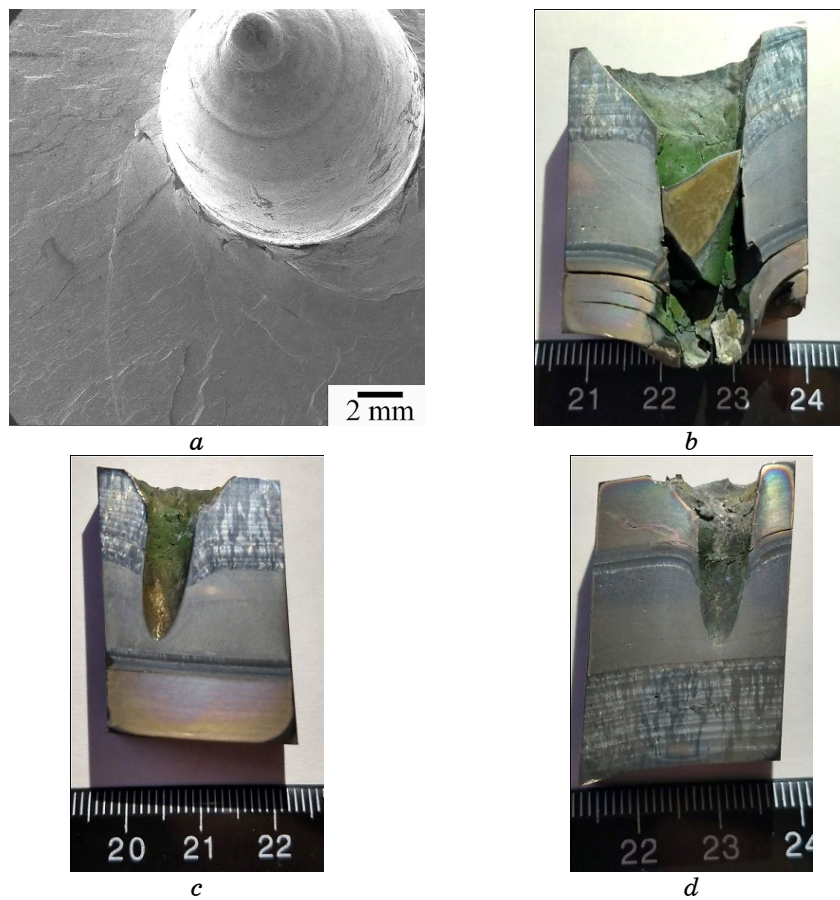


Fig. 4. Delaminated back T110 surface near projectile No. 1 impact area with a 12.7 mm bullet core stuck (*a*) and cross sections of the plate showing macrostructures near penetration channels of projectiles No. 2 (*b*), No. 3 (*c*), and No. 4 (*d*).

projectile craters (Fig. 5, *a*) are covered with lead of projectile shell molten on plate piercing. Independently on direction of projectile impact (either from Ti-6Al-4V or from T110 side) materials were severely deformed in the vicinity of craters with localized plastic flow and formation of adiabatic shear bands (ASB) in all affected layers. Cracking within individual layers as well as at the interfaces between adjacent layers was observed on high-speed deformation during ballistic impact (Fig. 5, *b*). Cracks nucleated at projectile crater and propagated in nearly perpendicular direction to crater axis (in parallel to layer interfaces), while ASB network propagated in various directions mainly along the projectile penetration craters (Fig. 5, *c*).

The main distortion with not uniform deformation was observed for front layer. For example, front Ti-6Al-4V layer was divided with ASB into blocks noticeably shifted from each other, but obvious traces of deformation were absent inside the blocks (Fig. 6, *a*). Interfaces between front and deeper layers were markedly deformed (Fig. 6, *a*) and cracked (Fig. 6, *b*). Formation of crack along the edge of T110 heat affected zone at the T110/CP-Ti interface (Fig. 6, *b*) can be explained with localization of residual stresses arose during 3D-processing and their partial preservation after annealing. Also, noticeable difference in mechanical characteristics between hardened finest lamellar $\alpha + \beta$ structure of T110 HAZ and neighbouring layers (soft ductile single phase α CP-Ti from one side and relatively ductile initial equiaxed $\alpha + \beta$ T110 structure from another side) can promote cracking in the vi-

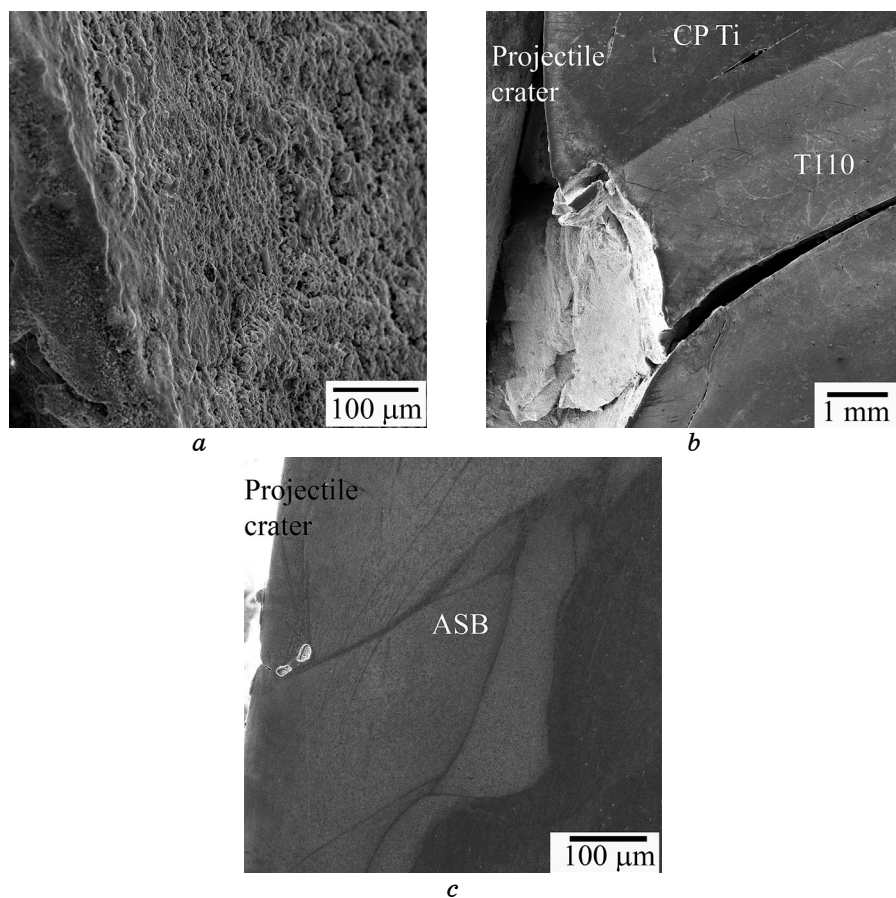


Fig. 5. Typical view of projectile crater (shoot No. 2) surface covered with lead (*a*) and general view of deformed layers near projectile crater (*b*) showing main directions of cracks propagation and adiabatic shear bands (*c*). Projectile impact direction is up to down.

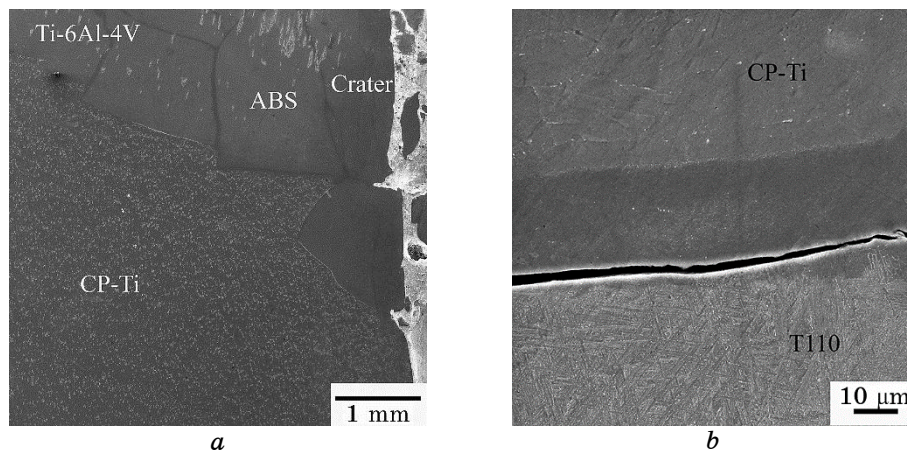


Fig. 6. Deformed interface between front Ti-6Al-4V and CP-Ti layers (*a*) and crack between front T110 and CP-Ti layers (*b*). Shoot No. 2.

cinity of HAZ during propagation and reflection of elastic stress waves at the interfaces.

High kinetic energy of projectiles Nos. 1–2 (Table 2) is a reason of entire plate piercing with fracture (Fig. 4, *a*) and delamination of back T110 layer. The fracture of T110 plate has mainly brittle mode (Fig. 7, *a*) with relatively low amount of ductile dimples. When T110 is a front layer (projectile No. 4, Table 2), well-developed ASB network and nucleation of cracks within severely deformed ASB areas was observed (Fig. 7, *b*) for this material. Interphase boundaries between α and β phase constituents were determined as weak locations responsible for crack initiation and propagation (Fig. 7, *c*). It should be noted, cracks are localized mainly within cast and wrought T110 layer (Fig. 4) while 3D-printed layers demonstrated much lower tendency for cracking. This fact suggests high potential of used 3D-manufacturing technology.

3.4. Points Flexure Test Results

Three points quasi-static flexure tests were performed for two-layered samples cut out from the 3D-printed plate in such a manner that will allow to evaluate the contribution of interfaces between different materials in antiballistic protection characteristics. The corresponding results are presented in Fig. 8. For both pairs of tested materials, side of external force loading is extremely important for mechanical behaviour, it is well known fact usually taken into consideration for construction of armour elements.

Loading from ductile CP-Ti layer resulted in higher strength char-

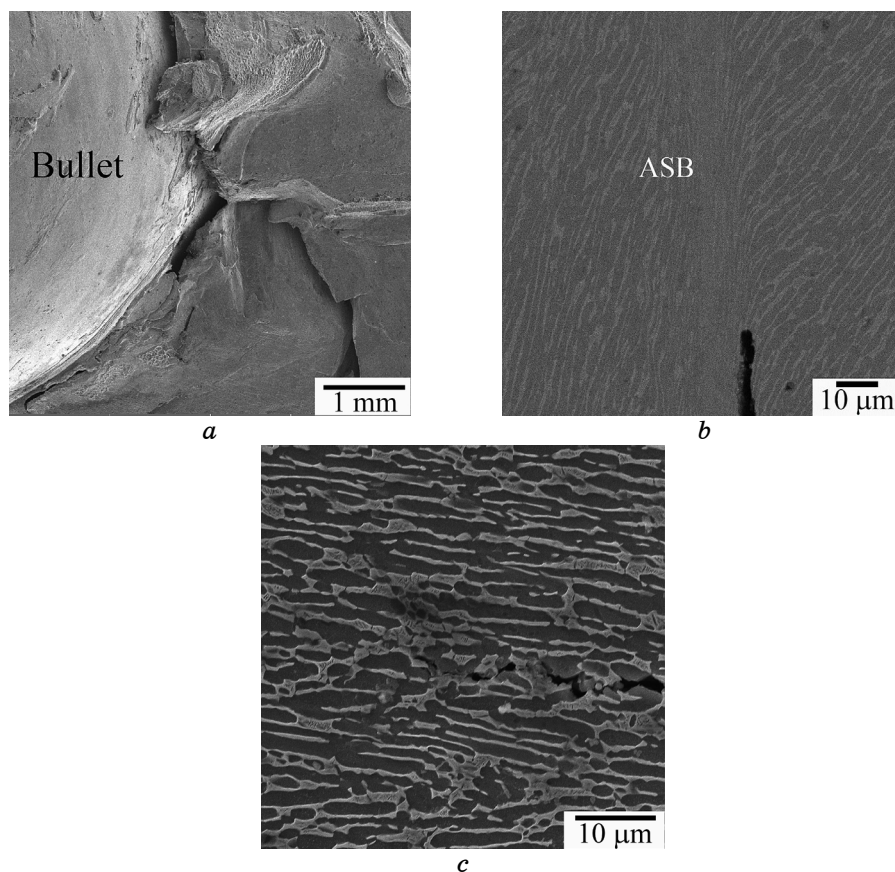


Fig. 7. Microstructure peculiarities of T110 layer: mainly brittle fractured back surface, projectile No. 1 (*a*); ASB with crack nucleated (*b*) and crack propagation between α and β phase constituents (*c*), projectile No. 4.

acteristics but fracture of back Ti-6Al-4V and T110 layers at relatively low strain values (Fig. 8, curves 1 and 3, correspondingly). If loading is performed from opposite side (*i.e.*, Ti-6Al-4V and T110 materials, curves 2 and 4), two-layer samples demonstrate reduced strength levels but considerably better strain characteristics with ductile failure mode due to high fracture toughness of back CP-Ti layer.

The 3-points flexure testing confirms generally known result about better protecting characteristics of layered materials in the case if high-strength material is used as front layer while quite ductile material is used as back layer. These data allow to make some additional comments on above results of ballistic tests.

The comparison of shoots No. 3 and No. 4 (both made with 7.62 mm projectiles at similar kinetic energies) shows that penetration depths

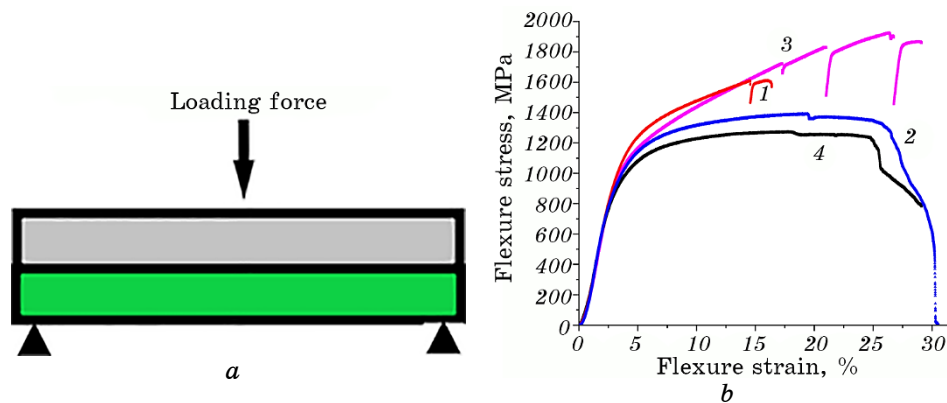


Fig. 8. Scheme of 3 points flexure test (a) and testing results for two-layer samples (b): Ti-6Al-4V/CP-Ti (1—loading from CP-Ti side and 2—from Ti-6Al-4V side); CP-Ti/T110 (3—loading from CP-Ti side and 4—from T110 side).

of projectiles are comparable independently on front side material for ballistic impact (either Ti-6Al-4V or T110 layers). Such result is expected because of hardness and thickness (Table 1) of both noted layers are comparable. Specific energies (kinetic energy/cross-section area of projectile crater ratio) of 7.62 mm projectiles (75–79 MJ/m², Table 2) are high enough to form penetration channel throughout Ti-6Al-4V and T110 layers of used thickness. Both outer materials did not able to deform hardened steel core of projectiles, but effective dissipation of their kinetic energies occurred on impact because of energy was spent for severe deformation of front layers and formation of craters. After that, projectiles with noticeably reduced residual energies were stopped within ductile CP-Ti layer.

The positive role of interfaces between layers, presumably, consists of not only reflecting of elastic stress waves [7]. Some part of projectile kinetic energy dissipated at the interfaces and spends to formation and propagation of cracks along the interfaces (as shown in Fig. 6). So, 7.62 mm projectiles (shoots Nos. 3, 4) with reduced residual energies can be easily stopped in next CP-Ti layer despite its lower strength and hardness. At the same time, higher bonding forces between the layers can be useful for better energy dissipation and, hence, better protecting characteristics of layered armour elements.

Because of 12.7 mm projectiles have significantly higher mass, kinetic energies and specific energies (Table 2, shoots Nos. 1, 2), both of them pierced all three layers with severe deformation of all materials (Fig. 4, b). The number of cracks formed near projectile impact crater and propagated along layers can be evidence of noticeable energy spent during projectile penetration. Delamination of back T110 layer (shoot

No. 1, Fig. 4, *a*) is also harmful for antiballistic protection. Increase in total material thickness and/or addition of once more ductile back layer can be recommended to improve protection against high-energy B-32 12.7 mm projectiles.

In general, experiments described in present study confirmed that layered titanium-based plate manufactured with 3D-printing approach can be effectively used as armour material for protection against 7.62 mm projectiles. For sustained protection against much more powerful 12.7 mm calibre bullets, materials layout in layered plates as well as thickness of individual layers and plates as a whole need further optimization

4. CONCLUSIONS

1. Titanium-based triple layer plate consisted of Ti-6Al-4V and CP-Ti layers 3D-printed on cast and wrought T110 substrate was tested for antiballistic protection against B32 projectiles of 7.62 mm and 12.7 mm calibres.
2. 3D-printed Ti-6Al-4V and CP-Ti layers possessed low propensity for cracking and fracture as well as sufficient bonding between layers without porosity and other defects at interfaces, while cast and wrought T110 substrate demonstrated higher tendency for cracking under high-energy ballistic impacts due to structure laminated on rolling and formation of hardened heat affected zone during 3D-processing.
3. Projectiles of 7.62 mm calibre were successfully stopped within inner CP-Ti layer independently on what side (either Ti-6Al-4V or T110) was selected as front layer. Markedly higher kinetic energy of 12.7 mm projectiles resulted in piercing of the entire triple plate of 34 mm thickness, but in the case of a little bit smaller kinetic energy of bullet its' core stuck in three-layer material.
4. Three points flexure testing confirmed noticeable variation of strength and ductile characteristics of layered materials depending on direction of applied force. Thus, proper combination of relatively strong and ductile materials as entire layered structure, including layout and thickness of individual materials is a promising way to achieve improved ballistic protecting characteristics.

ACKNOWLEDGMENT

This work was performed within the frames of the Agreement on scientific and technical cooperation between G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine and the National Defence University of Ukraine named after Ivan Cherniakhovskyi. Part of microstructural

studies was performed under financial support of the project No. 3A-2022 from N.A.S. of Ukraine.

REFERENCES

1. G. Lutjering and J. C. Williams, *Titanium* (Berlin: Springer: 2007).
2. M. Peters, J. Kumpfert, C. H. Ward, and C. Leyens, *Adv. Engineering Mater.*, **5**, Iss. 6: 419 (2003).
3. T. L. Jones, K. Kondoh, T. Mimoto, N. Nakanishi, and J. Umeda, *Key Engineering Materials*, **551**: 118 (2013).
4. J. S. Montgomery and M. G. H. Wells, *JOM*, **4**: 29 (2001).
5. J. A. Zukas and D. R. Scheffler, *Int. J. Solids Structures*, **38**: 3321 (2001).
6. N. K. Gupta and V. Madlu, *Int. J. Impact Eng.*, **19**: 395 (1997).
7. J. K. Lee, *Analysis of Multi-Layered Materials under High Velocity Impact Using CTH* (Thesis of Dissert. for Master Sci. in Aeronautical Engineering), 2685 (2008).
8. O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, D. G. Savvakina, O. O. Stasiuk, V. A. Golub, V. I. Mirnenko, S. H. Sedov, V. A. Kurban, and S. L. Antonyuk, *Usp. Fiz. Met.*, **20**, No. 2: 285 (2019).
9. P. E. Markovsky, D. G. Savvakina, S. V. Prikhodko, O. O. Stasiuk, S. H. Sedov, V. A. Golub, V. A. Kurban, and E. V. Stecenko, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **42**, No. 11: 1509 (2020).
10. P. E. Markovsky, D. G. Savvakina, O. O. Stasiuk, S. H. Sedov, V. A. Golub, D. V. Kovalchuk, and S. V. Prikhodko, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **43**, No. 12: 1573 (2021).
11. *Wohlers Report 2018. 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report*.
12. J. A. Harris, R. E. Winter, and G. J. McShane, *Int. J. Impact Eng.*, **104**: 177 (2017).
13. S. E. Alkhatib and T. B. Sercombe, *Mater. Design*, **217**: 110664 (2022).
14. Sh. Liu and Y. C. Shin, *Mater. Design*, **164**: 107552 (2019).
15. Donghong Ding, Binta Wu, Zengxi Pan, Zhijun Qiu, and Huijun Li, *Mater. Manufacturing Processes*, **35**, Iss. 7: 845 (2020).
16. Jake Benzing, Nik Hrabe, Timothy Quinn, Ryan White, Ross Rentz, and Magnus Ahlfors, *Mater. Lett.*, **257**: 126690 (2019).
17. D. V. Kovalchuk, V. I. Melnik, I. V. Melnik, and B. A. Tugai, *Avtomatychne Zvaryuvannya [Automatic Welding]*, No. 12: 26 (2017) (in Russian).
18. O. M. Ivasishin and D. V. Kovalchuk, *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry. Chapter 12* (Eds. F. Froes and R. Boyer) (Elsevier: 2019).
19. D. Kovalchuk, V. Melnyk, I. Melnyk, D. Savvakina, O. Dekhtyar, O. Stasiuk, and P. Markovsky, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**(7): 5307 (2021).

PACS numbers: 62.20.fk, 62.20.fq, 62.20.M-, 62.20.mj, 62.20.mm, 62.20.mt

Крихкість криць в умовах концентрації напружень. (Повідомлення 2)

Ю. Я. Мешков, С. О. Котречко, К. Ф. Сорока

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

В статті аналізуються закономірності впливу властивостей міцності і пластичності конструкційних криць ($\sigma_{0,2} = 140 \dots 2100$ МПа, $\psi_K = 3 \dots 83\%$) на ступінь окрихчення призматичних зразків з нанесеною тріщиною втоми при триточковому вигині. Пропонується замість пластичності (ψ_K) аналізувати показник деформаційної стійкості (зламостійкості) $B_r = S_K / \sigma_{0,2}$, який відповідає за опір криці окрихченню в неоднорідних полях, створюваних концентраторами напружень (КН — надрізи, тріщини). Показано, що при даному виді випробувань критерієм крихкого руйнування криць за температури 293 К може слугувати критичне значення параметра зламостійкості $B_{rc} = 1,65$. Відхилення $B_r / B_{rc} > 1$ може використовуватись як міра захищеності криці від крихкості, тоді як при $B_r / B_{rc} \leq 1$ співвідношення слугує кількісною мірою прояву крихкості криці при вигині зразків із нанесеною тріщиною. Показана можливість прогнозування показника окрихчуваності криці B_r / B_{rc} розрахунковим способом за даними базових механічних характеристик $\sigma_{0,2}$, σ_B , S_K , які одержані при випробуваннях стандартних зразків на розтягування.

Ключові слова: криця, міцність, зламостійкість, крихкість, міра крихкості, концентратор напружень.

Regularities of the effect of strength and ductility of steel ($\sigma_{0,2} = 140 \dots 2100$ МПа, $\psi_K = 3 \dots 83\%$) on degree of embrittlement of prismatic pre-cracked spec-

Corresponding author: Kateryna Feodosiivna Soroka
E-mail: katerina.oleschenko@gmail.com

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

Citation: Yu. Ya. Meshkov, S. O. Kotrechko, and K. F. Soroka, Brittleness of Steels under Stress Concentration. (Report 2), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1377–1393 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.10.1377](https://doi.org/10.15407/mfint.44.10.1377)

imens in three-point bending is analysed. Instead of plasticity (ψ_K), it is proposed to analyse the characteristic of deformation resistance (break resistance), $B_r = S_K/\sigma_{0.2}$ which is responsible for the resistance of steel to brittleness in inhomogeneous fields created by stress raisers (SR—notches, cracks). As shown, in this type of test the criterion value of brittle fracture of steels at a temperature of 293 K can be a critical value of the parameter of break resistance $B_{rc} = 1.65$. Deviation $B_r/B_{rc} > 1$ can be used as a measure of protection of steel from brittleness, while at $B_r/B_{rc} \leq 1$ the ratio serves as a quantitative measure of the manifestation of brittleness of steel in bending pre-cracked specimens. The possibility of predicting the characteristic of embrittlement of steel B_r/B_{rc} by the calculated method according to the basic mechanical characteristics $\sigma_{0.2}$, σ_B , S_K , which were obtained during tensile tests of standard specimens, is shown.

Key words: steel, strength, resistance to break, brittleness, measure of brittleness, stress raiser.

(Отримано 25 липня 2022 р.; остаточний варіант — 16 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Крихкість являє собою головну загрозу для конструкційної надійності металевих споруд і елементів конструкції (ЕК). Сучасна методологія запобігання крихкості конструкційних стопів, зокрема криць, базується на встановленні певних нормативних показників пластичності (ψ_K — відносне звуження зразка в місці розриву при розтягуванні), або ударної в'язкості KCV (Шарпі) чи KCU (Менаже) при динамічному руйнуванні на вигин зразка з надрізом [1, 2]. Нормативні показники ψ_K і KCV (KCU) змінюються від рівня міцності криці $\sigma_{0.2}$ (умовна межа текучості), але інтенсивність прояву стану крихкості металу залежить не лише від його рівня міцності ($\sigma_{0.2}$) і пластичності (ψ_K), але в технічному плані крихкість проявляється, в першу чергу, у підвищеній чутливості стопу до різного роду неоднорідностей напружено-деформованого стану (НДС) при навантаженні (наприклад, при вигині зразка, його перекося при розтягуванні, або при наявності концентратора напружень (КН) та інших факторів). Чутливість до неоднорідностей НДС при наближенні до стану крихкості металу позначається, перш за все, на поведінці такої характеристики як міцність зразка з КН σ_{NF} (σ_{NF} — середнє умовне напруження в місці розриву зразка з КН при розтягуванні) або σ_{C0} (σ_{C0} — те ж саме для зразка з КН при вигині). За низької температури навантаження тримка міцність σ_{NF} (σ_{C0}) може спочатку збільшуватися, а при наближенні до стану крихкості обов'язково відбувається пониження цих показників навіть до рівня, що нижче за $\sigma_{0.2}$ [3, 4].

У першій частині даного дослідження (Повідомлення 1) була розвинута феноменологічна модель прогнозування параметрів крихко-

го стану зразків з КН в умовах їх холодноламкості за низької температури [5]. Але окремий інтерес представляє собою задача визначення параметрів крихкого стану зразків при дії факторів КН саме за кімнатної температури $T_k = 293 \text{ K}$ за умови дії факторів збільшення $\sigma_{0,2}$ і зменшення ψ_k .

У цьому (Повідомленні 2), як і роботі [5], головною ознакою наближення крихкості зразків з КН будуть особливості поведінки не показників ψ_k чи KCV, а показники міцності цих зразків σ_{NF} (σ_{C0}).

В конструкційних крицях, яким властиві досить високі показники пластичності або в'язкості, під дією сильно неоднорідних силових полів, створюваних присутністю концентраторів напружень (нарізка на гвинтах, надрізи, тріщини) — можуть проявлятися ознаки окрихчення у вигляді зниженої пластичності або міцності надрізаних зразків, їх тримкої міцності σ_{NF} при розтягуванні або σ_{C0} — при вигині. Зазвичай для конструкційних криць σ_{NF} ; $\sigma_{C0} > \sigma_{0,2}$, тобто, тримка міцність зразка з КН перевищує границю текучості $\sigma_{0,2}$ металу. Але зі збільшенням міцності ($\sigma_{0,2}$) і супутнім пониженням пластичності (ψ_k) криць ознаки втрати пластичності (ψ_k) і особливо тримкої міцності (σ_{NF} ; σ_{C0}) зразків з КН підсилюються аж до повної крихкості. Умову крихкості запишемо у вигляді:

$$\sigma_{NF}; \sigma_{C0} = \sigma_{0,2}. \quad (1)$$

По своїй суті міцність як механічна властивість призначена для конструкційного застосування у виробках, які несуть корисне навантаження. Але конструкційну придатність міцності надають інші властивості: пластичність, в'язкість, тріщиностійкість, хоча для цього у міцності є власні резерви — пружний і деформаційно-пластичний, які захищають метал від крихкості у виробках зі складним напружено-деформаційним станом (НДС).

Пружний резерв міцності, який вимірюється у вигляді коефіцієнта механічної стабільності K_{ms} [6–8], відображає резерв пружної стійкості металу вище границі текучості $\sigma_{0,2}$, і характеризує можливість металу протистояти крихкості від впливу факторів, які впливають на границю текучості $\sigma_{0,2}$, тобто пружну частину міцності.

До таких факторів в крицях належать низькі температури, стиснення плинності в жорстких видах НДС і різного роду субструктурні зміни в стопах [9]. Відмітимо, що в цьому випадку вичерпання пружного резерву міцності означає крихке руйнування без значної пластичної деформації, тобто, без серйозних змін мікроструктури стопу.

Другий резерв міцності — деформаційна стійкість стопу (або зламостійкість) B , відповідає за граничну міцність руйнування зразка S_k після суттєвих структурних змін, які завершуються в'язким розривом в «шийці» зразка. Цей деформаційно-пластичний резерв

міцності особливо важливий для випадків неоднорідних силових полів (НСП) в області дії концентраторів напружень (КН) або у випадку вигину елемента конструкції (ЕК). При цьому в локальній області крайнього волокна надрізу або на кінчику тріщини НДС мало відрізняється від лінійного розтягування і тому весь деформаційний резерв $\Delta\sigma = S_K - \sigma_{0,2}$ тут може бути повністю реалізованим, тоді як в глибині пластичної зони зі складним НДС (підвищена жорсткість) частина зламостійкості B_r буде «погашена» за рахунок фактору пружного перезміцнення, тобто за рахунок частини пружного резерву міцності K_{ms} . В будь-якому випадку саме деформаційний резерв міцності B_r

$$B_r = \frac{S_K}{\sigma_{0,2}} \quad (2)$$

служує основним адаптивним фактором, який «приспосовує» метал до згубного впливу неоднорідних силових полів, тобто, до окрихчувальної дії КН. Величина B_r слугує мірою можливої адаптованості металу до окрихчувальної дії КН, тому має сенс поставити задачу визначення критичного порогу величини B_r , при якому стоп переходить в крихкий стан в умовах НСП, створюваних КН.

Властивість адаптивності до КН в величині B_r забезпечує пластична складова цієї характеристики, але показник пластичності металу ψ_K сам по собі не виявляє критичного порогу при настанні крихкості у виробах з КН. В таблицях 1 і 2 наведені дані, одержані в результаті аналізу експериментів, наведених в роботі [10]. Зі збільшенням міцності $\sigma_{0,2}$ показники пластичності криці ψ_K виявляють лише загальну тенденцію до їх зменшення, але поріг крихкості за критерієм (1) не прив'язаний до конкретних значень ψ_K або $\sigma_{0,2}$ (табл. 1, 2). Так, зразок з тріщиною при властивостях криці № 5 (табл. 2) $\sigma_{0,2} = 870$ МПа та $\psi_K = 23\%$ має позитивну тримку міцність — $\sigma_{C0} = 1218$ МПа $> \sigma_{0,2}$, тобто, задовольняють умови пластичності по (1), тоді як криця по п. № 23 з властивостями $\sigma_{0,2} = 1690$ МПа та $\psi_K = 55\%$, не зважаючи на більш високу пластичність — $\sigma_{C0} = 913$ МПа $< \sigma_{0,2}$, тобто за формулою (1) явно крихка, тому що $\sigma_{NF} < \sigma_{0,2}$.

Таке протиріччя не лише свідчить про складність картини впливу показників механічних властивостей криць на крихкість виробу з КН, але ще більше актуалізує задачу виявлення причин і закономірностей впливу властивостей міцності і пластичності на окрихчування криць під дією КН.

Далі ми спробуємо залучити для вирішення цієї задачі новий показник механічних властивостей, який поєднує в собі дві ролі — пластичності і резерву міцності — показник зламостійкості B_r (2), який раніше використовувався в роботах [10–12] при дослідженні явища окрихчування криць під дією КН.

З таблиці 1 видно, що тримка здатність зразка з КН σ_{NF} в більшій мірі визначається базовою міцністю металу $\sigma_{0,2}$, ніж резервами міцності B_r (порівняймо п.п. 1, 18 з п.п. 2, 3, 14). При цьому вплив показника пластичності ψ_K взагалі невідчутний: стоп п. 21 з меншою

ТАБЛИЦЯ 1. Механічні характеристики КС, що досліджувались у [10] в умовах ЛНС ($\sigma_{0,2}$, σ_B , ψ_K , B_r) та під дією КН типу 2 [10] за температури 293 К (B_{rNF} , σ_{NF} за [10]).

TABLE 1. Mechanical characteristics of steels studied in [10] under conditions of linear stress state (LSS) ($\sigma_{0,2}$, σ_B , ψ_K , B_r) and under the action the stress raisers (SR) 2 types [10] at 293 K (B_{rNF} , σ_{NF} [10]).

№ п/п	КС [10]	Оброблення	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ψ_K , %	B_r	B_{rNF}	σ_{NF} , МПа
1	Ст. 30	Н 860°C	350	570	60,0	2,97	2,68	938
2	Ст. 45	З 840°C + ВП 550°C	870	1000	56,0	1,57	1,49	1296
3		З + ВП 200°C	1360	1750	44,0	1,65	1,56	2122
4	30ХГСА	З + ВП 500°C	1067	1170	55,0	1,58	1,46	1558
5		ІЗ 300°C	1450	1680	57,0	1,74	1,66	2407
6	35ХГСЛ	Н + З 890°C + ВП 650°C	820	970	51,0	2,03	1,49	1222
7		З 890°C + ВП 200°C	1500	1730	47,0	1,50	1,40	2100
8	30ХГСНА	ІЗ 890°C в селітру за температури 300°C	1195	1580	52,0	1,83	1,76	2103
9	12Х2НВФА	Н 910°C + ВП 550°C	760	940	56,0	2,18	2,11	1604
10	23Х2НВФА	З 880°C + ВП 500°C	1240	1410	58,0	1,75	1,69	2096
11	25Х2ГНТА	З 860°C + ВП 200°C	1490	1680	48,0	1,64	1,56	2324
12	40ХНМА	З 850°C + ВП 560°C	980	1060	56,0	1,80	1,72	1686
13	18Х2Н4ВА	З 860°C + ВП 170°C, 2 год	915	1320	53,0	1,95	1,91	1748
14	40Х2СВА	З 900°C + ВП 220°C, 2,5 год	1620	1950	42,0	1,54	1,42	2300
15	15Х2ГН2ВФА	Н 950°C + З 850°C + КО, 2 год + ВП 170°C, 2 год	1150	1495	50,0	1,95	1,91	2197
16	СН2А	Н 1000°C + КО, 2 год + ВП 400°C, 1 год	1100	1300	60,0	1,87	1,82	2002
17	Х17Н5М3	Н 950°C + КО, 2 год + СТ 450°C, 1 год	1100	1270	48,0	1,80	1,73	1903
18	Х18Н9Т	З 1050°C	250	660	63,0	6,40	3,16	790
19	Х17Г9АН4	З 1075°C	400	760	70,0	3,95	2,88	1152
20	ЭП105	З 1000°C, 3г + СТ 820°C, 16 год + ПО 650°C, 10 год + + ВО	920	1260	22,0	1,69	1,59	1463
21	Х12Н20ТЗР	З 1170°C, 2 год + СТ 750°C, 16 год + ВО	700	990	22,0	1,85	1,80	1260
22	Х12Н22ТЗМР	З 1000°C, 3 год + СТ 750°C, 16 год + СТ 650°C, 16 год + ВО	980	1280	33,0	1,74	1,65	1617

Примітка: Н — нормалізація, З — загартування, ВП — відпуск, ІЗ — ізотермічне загартування, КО — криогенна обробка за температури -70°C, СТ — старіння, ПО — пічне охолодження, ВО — повітряне охолодження.

міцністю $\sigma_{0,2}$ і меншою пластичністю $\psi_K \approx 1260\text{--}1296$ МПа саме за рахунок більшого резерву міцності B_r .

Оскільки всі властивості в табл. 1 і 2 визначались лише за кімна-

ТАБЛИЦЯ 2. Значення вихідних базових характеристик ($\sigma_{0,2}$, σ_B , ψ_K) досліджених КС, їхніх зламостійкостей B_r по (2) в умовах ЛНС та B_{rc0} за формулою (4) в умовах дії КН типу 5 (дані [14–17] за температури 293 К).

TABLE 2. The values of basic mechanical characteristics of steels ($\sigma_{0,2}$, σ_B , ψ_K) and their break resistances B_r by (2) under conditions of LSS and B_{rc0} by (4) under the action the stress raisers (SR) 5 types (according to [14–17] at 293 K).

№ п/п	КС	Оброблення	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{c0} , МПа	ψ_K , %	B_r	$\frac{B_r}{B_{rc}}$	B_{rc0}
1	Ак-35	Стан поставки	1027	1879	75,0	2,26	1,37	1,83
2	α -Fe	З 1323 К, 2 год, ПО	138	290	83,8	5,07	3,07	2,10
3	10ХСНД	З 1373 К, 2 год, ПО	312	587	72,0	2,95	1,79	1,88
4	Ст. 3 сп.	З 1373 К, 2,75 год, ПО	160	307	71,7	3,14	1,90	1,92
5		З 1373 К, 1 год + ВП 1023 К, 16 год; 923 К, 10 год	870	1218	23,0	1,82	1,10	1,40
6	10X15H27T3B2MP	З 1373 К, 1 год + ВП 1023 К, 16 год; 923 К, 10 год + Н ₂	880	713	10,0	1,64	0,99	0,81
7	15X12H2MФАВ	З 1393 К, 1 год + ОП 953 К, 2 год	940	1579	62,0	2,11	1,28	1,68
8	03X12H10MT	З 1273 К, 1 год; 1023 К, 2 год + ВП 773 К, 2 год	940	1739	79,0	2,84	1,72	1,85
9	03X12H10MT	З 1373 К, 15 хв; 1023 К, 2 год + ОП 773 К, 2 год	930	1655	76,0	2,50	1,52	1,78
10	20X	ВП 473 К	1150	1277	53,9	1,68	1,02	1,11
11		З 1113 К + ВП 423 К, 2 год	1860	930	16,5	1,64	0,99	0,50
12		З 1113 К + ВП 473 К, 2 год	1920	1152	46,7	1,64	0,99	0,60
13	50X	З 1113 К + ВП 673 К, 2 год	1560	1248	48,6	1,64	0,99	0,80
14		З 1113 К + ВП 773 К, 2 год	1200	1080	57,2	1,65	1,00	0,90
15	40C2X	ВТМО + ВП 473 К	1760	774	53,0	1,63	0,99	0,44
16		ВТМО + ВП 573 К	1690	896	55,0	1,65	1,00	0,53
17	60C2X	ВТМО + ВП 573 К	2205	463	38,0	1,63	0,99	0,21
18		ВТМО + ВП 773 К	1570	722	40,0	1,64	0,99	0,46
19	ШХ15	З 1133 К + ВП 473 К	2120	148	3,6	1,63	0,99	0,07
20	24ХН0МФА	З 1153 К + ВП 913 К, 15 год	765	1362	73,5	2,51	1,52	1,78
21	65Ф	Стан поставки	700	798	28,0	1,69	1,02	1,14
22	10ХСНД	Вздовж прокату	419	1018	69,7	2,92	1,77	2,43
23	10ХСНД	Впоперек прокату	445	1175	73,7	3,15	1,91	2,64
24	12Г2МФТ	Вздовж прокату	571	1051	65,6	2,26	1,37	1,84
25		Впоперек прокату	602	975	58,4	2,03	1,23	1,62
26	15ХСНД	Стан поставки	328	879	68,0	3,19	1,93	2,68

Примітка: КС — конструкційні криці, З — загартування, ПО — охолодження в пічці, Н₂ — водневе середовище, ОП — відпуск, ПП — порошковий дріт, КФ — керамічний флюс.

тних температур $T_k = 293$ К, то за цими даними визначати ступінь крихкості за критичною температурою T_c неможливо, отже єдиним способом оцінки крихкості може слугувати порівняння самих механічних показників, а саме міцності зразка з КН (σ_{NF} або σ_{C0}) з базовою міцністю матеріалу $\sigma_{0,2}$.

Про це мова піде далі.

2. РОЛЬ ФАКТОРА МІЦНОСТІ У ПІДВИЩЕННІ СХИЛЬНОСТІ ДО КРИХКОСТІ ЗРАЗКІВ З ТРІЩИНОЮ

В роботі [10] проведено систематичне дослідження механічних властивостей криць в широкому діапазоні змін показників міцності ($\sigma_{0,2} = 140 \dots 2200$ МПа) та пластичності ($\psi_k = 10 \dots 83\%$). Аналіза даних проводилася як за результатами власних експериментів авторів [10], так і відповідних літературних даних [14–17]. Метою цього дослідження була розробка методології аналітичного, тобто розрахункового способу визначення граничної тримкої міцності в мо-

ТАБЛИЦЯ 3. Показники міцності $\sigma_{0,2}$ і $\sigma_{0,2C}$ і зламостійкості B_r і B_{rc} конструкційних криць у порівнянні з температурою в'язко-крихкого переходу T_c (за даними випробувань [3, 4]).

TABLE 3. Characteristics of strength ($\sigma_{0,2}$ and $\sigma_{0,2C}$) and resistance to break (B_r and B_{rc}) of structural steels as compared to the temperature of ductile-to-brittle transition T_c (by the data of tests [3, 4]).

№ п/п	Криця, оброблення	Тип КН	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2C}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_{0,2C}$	B_r	B_{rc}	B_r/B_{rc}	T_c , К	ΔT_c , град
1	Ст.30	Група 1. К1[9] кільцевий надріз, розтягнення	350	800	2,29	2,97	1,31	2,28	77	216
2	30ХГСА (з. в.; 200°C)		1400	1600	1,14	1,58	1,5	1,05	150	143
3	30ХГСА (ізот. з.; 300°C)		1500	1600	1,07	1,8	1,45	1,24	130	163
4	30ХГСНА (ізот. з.; 200°C)		1450	1700	1,17	1,77	1,57	1,13	83	210
5	30ХГСНА (ізот. з.; 300°C)		1170	1400	1,2	2,1	1,36	1,54	77	216
6	10Х2СВА		1600	1700	1,06	1,83	1,59	1,15	160	133
7	У8 (з. а.; 400°C)		1180	1300	1,10	1,58	1,54	1,03	200	93

Продовження таблиці 3.

Continuation of Table 3.

8	α -Fe	140	350	2,5	5,0	2,77	1,81	140	153
9	У8 (відпал.)	340	450	1,32	2,8	2,15	1,3	220	73
10	ст.Зсп	160	400	2,5	3,1	2,0	1,55	147	146
11	10ХСНД	310	420	1,35	2,9	2,5	1,16	180	113
12	АК35	1027	1100	1,07	2,3	2,0	1,15	180	113
13	ЗШ 12ХН2МДФ (легування Бором (В=0,0))	640	700	1,09	1,97	1,81	1,09	173	120
14	ЗШ 12ХН2МДФ (В=0,001)	640	820	1,28	1,8	1,46	1,23	175	118
15	ЗШ 12ХН2МДФ (В=0,0022)	640	977	1,53	2,0	1,5	1,33	65	228
16	ЗШ 12ХН2МДФ (В=0,004)	650	968	1,49	2,17	1,67	1,3	81	212

Група 2. К2 [10] згин з тріщин

мент руйнування зразка з надрізом (одновісне розтягування — σ_{NF}) і з тріщиною (треточковий вигин — σ_{C0}). Вихідними показниками для розрахунку слугували базові механічні характеристики криць $\sigma_{0,2}$, σ_B і ψ_K . Наведені в [10] дані будуть використані нижче для аналізу впливу факторів міцності ($\sigma_{0,2}$) і зламостійкості (B_r) на тримку міцність при розтягуванні зразка з кільцевим надрізом (типу К2 [5] — $D = 10$ мм, $t = 1,5$ мм, $r = 0,1$ мм, кут надрізу 45°) і стандартних прямокутних плоских зразків з крайовою тріщиною втоми на треточковий вигин (КН типу К5 за [5]) (табл. 3 і 2, відповідно). За експериментальними даними стосовно $\sigma_{0,2}$ і σ_{NF} (при розтягуванні) обчислювали показник приведеної зламостійкості

$$B_{rNF} = \frac{\sigma_{NF}}{\sigma_{0,2}}, \quad (3)$$

а за даними стосовно σ_{C0} (при вигині) — показник

$$B_{rc0} = \frac{\sigma_{c0}}{\sigma_{0,2}}. \quad (4)$$

За своїм змістом величини B_{rNF} і B_{rc0} означають ступінь перевищення тримкої міцності σ_{NF} (σ_{c0}) зразка з КН над границею текучості $\sigma_{0,2}$ матеріалу, тобто, являє собою міру конструкційної надійності виробу, враженого окрихчувальною дією КН. За умови B_{rNF} (B_{rc0}) > 1 цей показник є параметром позитивної конструкційної придатності умовного «виробу» з КН, при B_{rNF} (B_{rc0}) < 1 — параметром негативної конструкційної придатності. Тобто величина B_{rNF} (B_{rc0}) чисельно характеризує такі важливі для техніки явища, як міру віддаленості «виробу» з КН від крихкого стану або міру спротиву крихкості стопу «виробу» з КН при даній температурі випробувань. Негативна конструкційна придатність (< 1) означає кількісну міру силової надійності такого умовного «виробу». Відмітимо, що це принциповий крок у дослідженні явища крихкості в матеріалознавстві, оскільки вперше демонструє можливість кількісного представлення поняття «крихкості» і «захисту від крихкості» у вигляді конкретного чисельного показника механічної властивості. З такою механічною характеристикою можна оперувати в дослідженні закономірностей взаємозв'язку показників різних механічних властивостей, що і послугувало предметом даної роботи.

В таблиці 1 і 2, взятих з роботи [10], нами додані дві колонки — σ_{NF} (або σ_{c0}) і співвідношення B_r/B_{rc} .

$$K_s = \frac{B_r}{B_{rc}}, \quad (5)$$

де $B_{rc} \approx 1,65$ є показником критичної зламостійкості для зразка з даним типом КН в умовах випробування, коли конструкційна придатність із позитивної переходить у негативну, тобто B_{rNF} (B_{rc0}) ≤ 1 .

Із таблиці 2 бачимо, що для криці № 17 маємо $B_{rc0} = 1,11$ при $B_r = 1,68$ в той час як для криці № 6 $B_{rc0} = 0,81$ (тобто $B_{rc0} < 1$) при $B_r = 1,64$. Шляхом інтерполяції одержуємо, що для умови $B_{rc0} \approx 1,0$ потрібна зламостійкість $B_{rc} \approx 1,65$ – $1,66$. Тому наближено приймемо за критичну величину $B_{rc} \approx 1,65$ для порогу переходу зразка з КН типу К5 [10] з тріщиною втоми від в'язкого до крихкого руйнування. В такому випадку співвідношення B_r/B_{rc} в табл. 2 буде слугувати кількісною мірою захисту криці з концентратором типу К5 від крихкості, а показник цього співвідношення K_s в формулі (5) називаємо параметром опору крихкості криці за кімнатної температури випробувань T_k . Інакше кажучи, параметр P_{br} являє собою не що інше, як буферний запас зламостійкості B_r , що перешкоджає настанню крихкості за критерієм втрати конструкційної придатності в сенсі σ_{NF} (σ_{c0}) $= \sigma_{0,2}$ за кімнатних температур T_k в зразках з да-

ним типом КН.

В роботі [10] запропоновано методу розрахункового визначення σ_{NF} (σ_{C0}) і відповідно B_{rNF} (B_{rC0}) для зразків з надрізом (КН) за даними випробувань ненадрізованих зразків на розтягування, виходячи з міцності криці $\sigma_{0,2}$ і граничної міцності при розриві в «шийці» зразка S_K :

$$B_{rC0} = b \ln \left[(S_K / \sigma_{0,2} - c) / a \right], \quad (6)$$

де $a = 3,50 \cdot 10^{-4}$, $b = 0,2290$, $c = 1,6279$, величини яких визначаються для кожного виду КН за відомим алгоритмом [10].

Графічно дані табл. 2 представлені в залежностях B_{rC0} від міцності ($\sigma_{0,2}$) та зламостійкості стопів (B_r) на рис. 1. Як бачимо, характер впливу властивостей міцності і пластичності на конструкційну

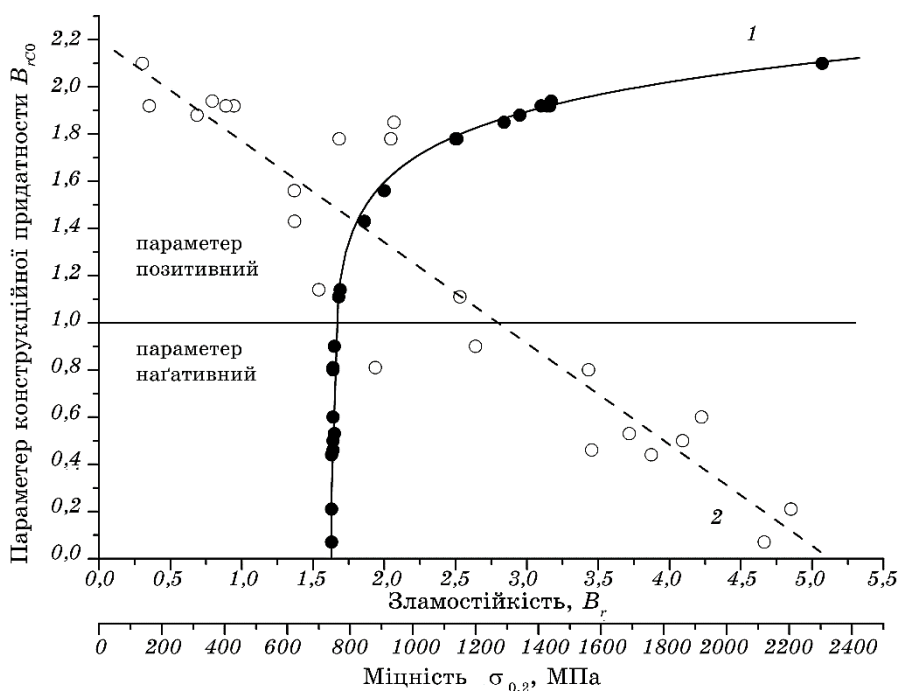


Рис. 1. Залежність зламостійкості зразків з КН типу 5 (B_{rC0} , як параметер конструкційної придатності при вигині зразка з тріщиною) від факторів: 1 — зламостійкості КС при ЛНС B_r ; 2 — міцності КС $\sigma_{0,2}$ (за аналізом даних роботи [10]).

Fig. 1. Dependence of the break resistance for specimens with SR 5 types (B_{rC0} , as structural suitability parameter in bending of pre-cracked specimens) on factors: 1—break resistance of steels under LSS B_r ; 2—strength of the steel $\sigma_{0,2}$ (according to [10]).

придатність (B_{rc0}) діаметрально протилежний, хоча точність прогнозування B_{rc0} по B_r суттєво вища, ніж по $\sigma_{0,2}$. Однак, не можна розкид експериментальних даних на основі міцності $\sigma_{0,2}$ (крива 2, рис. 1) відносити лише за рахунок похибки експерименту, оскільки головний вклад в розкид величини B_{rc0} при однаковому значенні міцності $\sigma_{0,2}$ дає відмінність в пластичних властивостях порівнюваних стопів. Наприклад, при $\sigma_{0,2} = 940$ МПа стоп № 8 (табл. 2) має $\psi_K = 79\%$, $B_r = 1,85$ і $B_{rc0} = 1,72$, майже як стоп № 6 при $\sigma_{0,2} = 880$ МПа, $\psi_K = 10\%$, $B_r = 0,81$ і $B_{rc0} = 0,81$, тобто, останній стоп цілком крихкий при даному КН. Те ж стосується і порівняння властивостей інших стопів в табл. 2 — № 9, № 27 зі стопом № 6. Отже, прогнозування B_{rc0} слід проводити за даними вихідної зламостійкості B_r , а крива 2 відображає лише основну тенденцію щодо зниження рівня конструкційної придатності B_{rc0} з ростом міцності криці, але з урахуванням поправки, внесеної в цю залежність, фактором зламостійкості конкретного стопу.

На рисунку 2 ці ж дані табл. 2 представлені у вигляді взаємозв'язку величин, які відносяться лише до даних, одержуваних

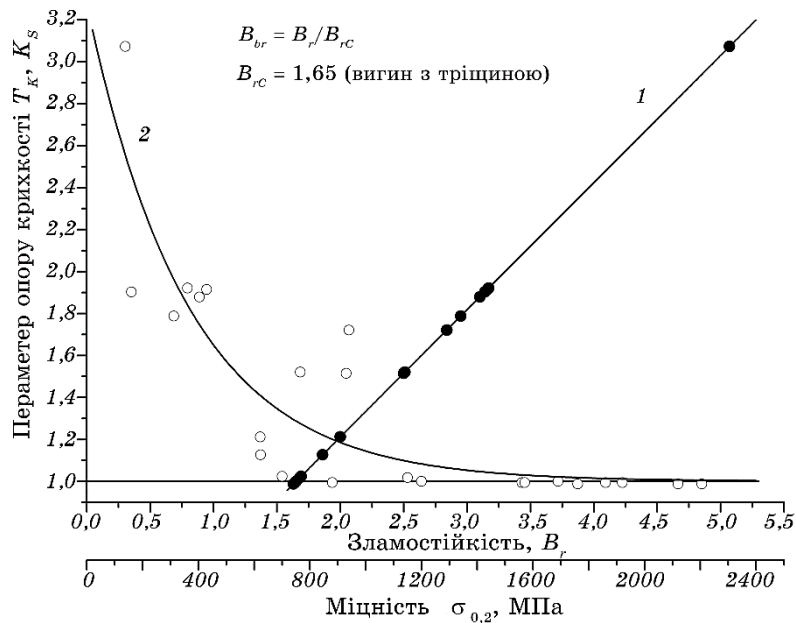


Рис. 2. Залежність опору крихкості, як залишкового резерву міцності K_s , від міцності $\sigma_{0,2}$ (крива 2) і резерву міцності B_r (крива 1). Оброблення даних роботи [10].

Fig. 2. Dependence of the resistance to brittleness as the residual strength margin K_s , the strength $\sigma_{0,2}$ (line 2) and strength margin B_r (line 1). According to [10].

при базових механічних випробуваннях гладких зразків при розтягуванні — $\sigma_{0,2}$ і B_r . Шуканою величиною слугує за формулою (5) параметер опору крихкості K_s , де за [10] $B_{rc} = 1,65$. Така аналіза краща в порівнянні з рис. 1, оскільки не вимагає експерименту зі зразками з концентраторами напружень або розрахунків за формулою (6). Як бачимо, параметер міри захисту від крихкості K_s лінійно зростає зі збільшенням B_r , що тривіально по суті, але явно гіперболічно падає з ростом $\sigma_{0,2}$, зберігаючи ті ж причини розкиду даних K_s , що і на рис. 1.

В залежностях 1 і 2 на рис. 2 представлено справжню суть даної роботи, мета якої — виміряти кількісно рівень захисту від крихкості криці одразу за табличними характеристиками $\sigma_{0,2}$ і B_r , не вдаючись до спеціальних випробувань зразків з потрібним типом КН. В даному випадку на рис. 2 представлений найсильніший тип КН — зразок із тріщиною втоми, який використовується для визначення характеристики в'язкості руйнування криці K_{1C} , що за необхідності дає змогу паралельно оцінювати тріщиностійкість криці за даними $\sigma_{0,2}$ і B_r .

З рисунку 2 видно, що в загальному випадку міцність $\sigma_{0,2} \geq 700$ МПа за наявності тріщини у виробі вже може слугувати причиною крихкості, якщо в'язкість криці недостатньо висока. З іншого боку, при рівню в'язкості, яка відповідає зламостійкості $B_r \geq 2$, будь-яка криця з міцністю $\sigma_{0,2} \leq 700$ МПа не дасть змогу коректно визначити показник K_{1C} за температури $T = T_K$ (293 К), принаймні на зразках товщиною $t = 20$ мм, для яких справедливі залежності, наведені на рис. 2. В той же час високоміцні криці ($\sigma_{0,2} \geq 1000$ МПа) явно крихкі в даних умовах випробування. Висловлені міркування можуть виявитись корисними при вирішенні однієї вельми важливої технічної задачі, яка має практичне значення — виявити пробіли допустимих властивостей міцності і пластичності криць, які не допускають можливості передчасного руйнування сталейних болтів з високоміцних криць через окрихчувальну дію КН, створювану гвинтовою нарізкою на поверхні болтів.

3. ПРИНЦИП РЕГУЛЮВАННЯ ОПТИМАЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОМІЦНИХ КРИЦЕВИХ БОЛТІВ

Високоміцні крицеві болти мають широке технічне застосування в роз'ємних з'єднаннях, особливо в авіаційному машинобудівництві і висотному будівництві. Небезпека окрихчування такого виробу стримує прагнення підвищувати міцність криць, що знижує технічну ефективність їхнього використання у виробках [13].

Дані випробувань зразків з кільцевими надрізами типу К2 з табл. 1 дають змогу розглядати зразок з кільцевою нарізкою як модель

зразка з гвинтовою нарізкою (болта) з дещо зміненим коефіцієнтом концентрації за Нейбером, який піддається необхідному коригуванню за методологією, представленою в роботі [10].

З метою аналізу поставленої вище задачі на наступних рисунках представлені дані щодо тримкої міцності σ_{C0} зразків з тріщиною (рис. 3) і кільцевим надрізом σ_{NF} (рис. 4 за даними табл. 1). На обох рисунках наведена лінія 1 для порогу конструкційної придатності $\sigma_{C0} (\sigma_{NF}) > 1$ і непридатності ($\sigma_{C0} (\sigma_{NF}) \leq 1$). Видно, що на зразках з тріщиною негативна конструкційна придатність можлива вже при $\sigma_{0,2} \leq 700$ МПа в залежності від рівня в'язкості криці, а на зразках з кільцевим надрізом К5 за [10] (рис. 4) σ_{NF} зберігає позитивну конструкційну придатність аж до максимальних значень σ_{NF} при міцності $\sigma_{0,2} \approx 1500\text{--}1900$ МПа і $B_r \geq 2$, тобто у вказаних межах властивостей криць крихкість болтам з нарізкою, близькою за геометрією КН типу К2 ($D = 10$ мм, $t = 1,5$ мм, $r = 0,1$ мм за [10]) не загрожує.

У підсумку, оптимальний рекомендований комплекс механічних властивостей криць для болтів такого типу може бути представлений наступним чином: для забезпечення граничної міцності болтів на розриві рівнем $\sigma_{NF} \geq 2000$ МПа необхідно забезпечити для криці

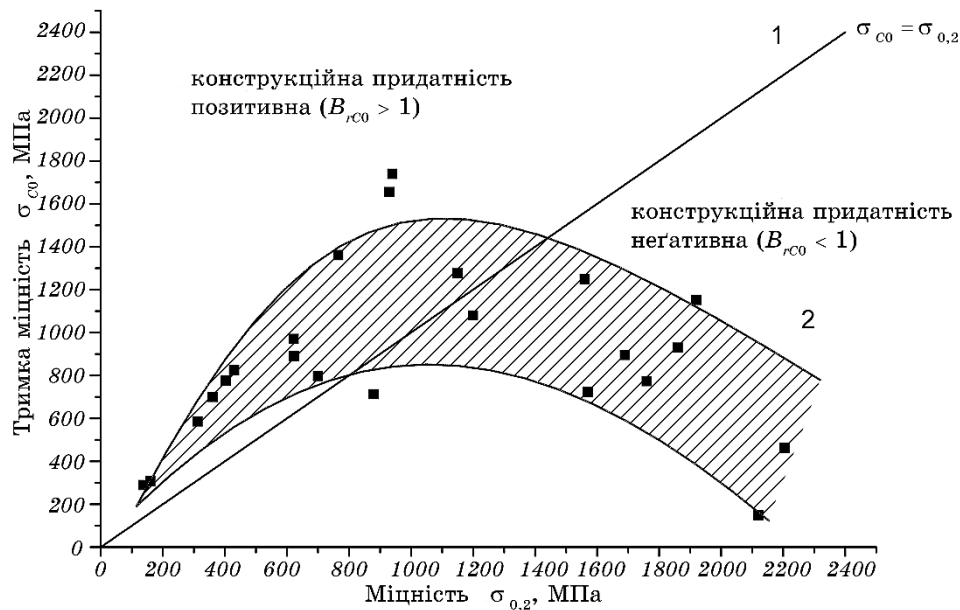


Рис. 3. Залежність міцності зразків з КН типу 5 (вигин зразка з тріщиною) σ_{C0} від міцності криць $\sigma_{0,2}$. Оброблення даних роботи [10].

Fig. 3. Dependence of the resistance to brittleness as the residual strength margin K_s , the strength $\sigma_{0,2}$ (line 2) and strength margin B_r (line 1). According to [10].

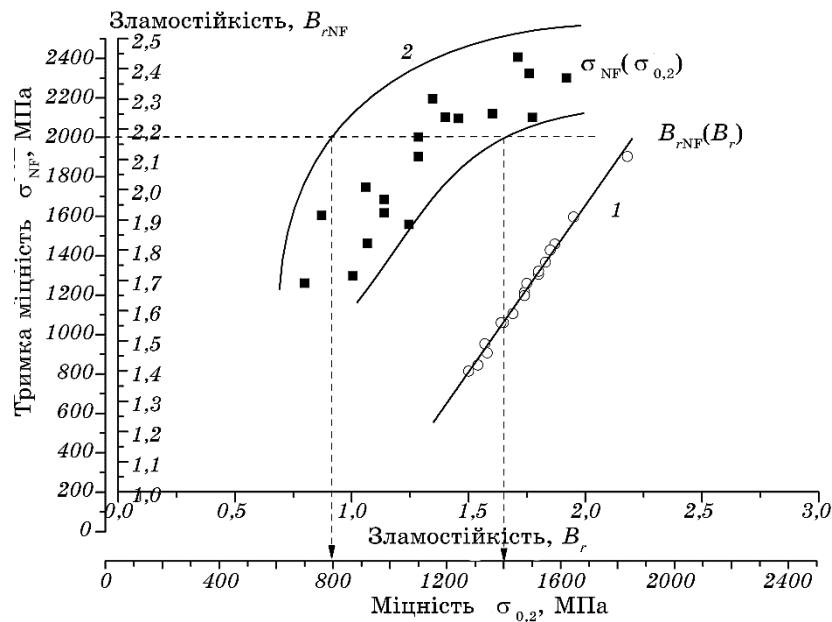


Рис. 4. Залежність міцності на розтягування σ_{NF} зразків з кільцевим надрізом типу К2 від міцності сталей $\sigma_{0,2}$ (крива 2) і приведенного резерву міцності B_{rNF} зразка з КН від параметру зламостійкості B_r (крива 1). Оброблення даних роботи [10].

Fig. 4. Dependence of the tensile strength σ_{NF} of specimens with circular notches 2 types on steels strength $\sigma_{0,2}$ (line 2) and safety margin B_{rNF} of specimens with SR on characteristic of break resistance B_r (line 1). According to [10].

властивості — $\sigma_{0,2} \approx 800\text{--}1400$ МПа; і $B_r = 2,0\text{--}1,4$; $B_{rNF} = 2,0\text{--}1,5$ (рис. 4). Цей набір властивостей забезпечить найвищу для такого типу виробів надійну міцність болта ($\sigma_{NF} \geq 2000$ МПа), що дасть змогу гарантувати їх робоче навантаження на рівні $\sigma \leq 1400$ МПа, тобто, з коефіцієнтом запасу по міцності не менше ніж $K_{зп} = 2000/1400 = 1,4$. Даний розрахунок має умовний характер, оскільки проведений лише для ілюстрації принципової можливості цілеспрямованого регулювання комплексу механічних властивостей важливого класу виробів з метою захисту їх від можливості крихкого розриву при випадковому перевантаженні (наприклад, при надлишковому перенатягненні гвинтового з'єднання).

4. ВИСНОВКИ

Крихкість сталених виробів під дією концентраторів напружень (як регулярних, так і випадкових типу тріщин) може контролюватися

збалансовано підібраним комплексом властивостей міцності і пластичності. Але для цієї мети необхідно використовувати нетрадиційну, спеціальну властивість з класу деформаційних резервів міцності — зламостійкість $B_r = S_K / \sigma_{0,2}$. Критичне значення B_{rc} для кожного виду КН має бути встановлене заздалегідь і тоді співвідношення $B_r / B_{rc} \geq 1$ є мірою буферного запасу пластичності металу, який захищає його від крихкості при даному виді КН. Показово, що, виходячи з даних щодо традиційної характеристики пластичності ψ_K , подібне граничне значення ψ_C визначити неможливо, тому що в міру зростання міцності криці $\sigma_{0,2}$ вимоги до величини ψ_K також зростають. Це ставить під сумнів розповсюджений в інженерній практиці принцип оцінки збереження надійності матеріалу, коли при збільшенні міцності добиваються збереження показника пластичності на тому ж рівні.

Ознакою позитивної конструкційної придатності виробу з КН слугує умова, при якій номінальна міцність виробу σ_{NF} перевищує границю текучості $\sigma_{0,2}$ самого стопу ($B_{rNF} > 1$). Ця умова зручна тим, що величина B_{rNF} однозначно пов'язана з вихідною зламостійкістю B_r і може бути визначена розрахунковим шляхом, що дає змогу за необхідності уникнути експериментальної процедури зі спеціальними зразками (з надрізами, тріщинами і т.п.). Однак, найбільш ефективно переваги характеристики зламостійкості B_r проявляються у випадку, коли визначена порогова критична величина B_{rc} , для якої співвідношення $B_r \leq B_{rc}$ означає умову крихкості виробу, тобто $B_{rNF} \leq 1$. Для зразків з КН з відомим B_{rc} процедура оцінки захисту від крихкості гранично проста — достатньо мати в розпорядженні характеристику B_r на основі лінійного розтягування зразка — за умови $B_r > B_{rc}$ конструкційна придатність матеріалу з таким КН позитивна однозначно, оскільки $B_{rNF} (B_{rc0}) > 1$. На основі показників пластичності (ψ_K) або в'язкості (KCV, KCU) досягнути такої однозначності критерію крихкості виробу з КН не є можливим.

В даній роботі представлені лише основи методології аналізу проблеми крихкості виробів з КН на базі концепції конструкційної придатності металів і стопів. Реальна практична користь від запропонованої методології може бути виявлена на двох рівнях її використання — лабораторному і загальнотехнічному.

В лабораторному вигляді методологія може бути реалізована вже сьогодні, якщо вибрати в якості стандарту будь-яку нині використовувану методу оцінки матеріалів на крихкість, наприклад, випробування на статичний вигин зразків типу Шарпі, які використовуються у випробуваннях на ударну в'язкість (KCV). За умови фіксування граничного навантаження руйнування зразка з надрізом P_C , яка дає змогу визначити міцність σ_{C0} і показник конструкційної придатності B_{rc0} , можна стандартизувати нову аналітичну методологію оцінки в кількісній формі міри захисту стопів від крихкості,

спричиненої дією КН. При цьому у визначенні такої величини, як робота руйнування (ударна в'язкість KCV), потреба не виникає.

В області інженерного загальнотехнічного використання дана методологія вимагатиме подальшого детального опрацювання з метою визначення критичних параметрів зламостійкості B_{rc} не зразків з КН, а окремих елементів конструкції або вузлів механізмів, що дасть змогу з часом замінити в необхідних випадках натурні випробування цих вузлів простими обчислювальними операціями.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Шмыков, *Справочник термиста* (Москва: Машгиз: 1961).
2. ГОСТ 9454-78. *Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах* (Москва: Издательство стандартов: 1978).
3. П. Ф. Кошелев, С. Е. Беляев, *Прочность и пластичность конструкционных материалов при низких температурах* (Москва: Машиностроение: 1967).
4. А. В. Шиян, *Физическая природа локального напряжения хрупкого разрушения сталей и сварных швов* (Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук) (Київ: 1990).
5. Ю. Я. Мешков, К. Ф. Сорока, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 6: 781 (2021).
6. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, *Успехи физики металлов*. **10**, № 2: 207 (2009).
7. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, *Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции* (Киев: Наукова думка: 2008).
8. Ю. Я. Мешков, С. А. Котречко, А. В. Шиян, *Механическая стабильность металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 2014).
9. Ю. Я. Мешков, Г. А. Пахаренко, *Структура металла и хрупкость стальных изделий* (Киев: Наукова думка: 1985).
10. А. В. Шиян, Ю. Я. Мешков, Ю. А. Полушкин, *Сталь*, № 6: 39 (2019).
11. В. Н. Грищенко, Ю. Я. Мешков, Ю. А. Полушкин, А. В. Шиян, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 7: 961 (2015).
12. Ю. Я. Мешков, А. В. Шиян, *Сталь*, № 1: 45 (2019).
13. В. С. Гнучев, *Проблемы прочности*, № 4: 113 (1977).
14. В. А. Зозуляк, В. А. Пронив, *Физико-химическая механика материалов*, № 2: 17 (1977).
15. *Механика разрушения и прочность материалов* (Ред. В. В. Панасюк) (Киев: Наук думка: 1988), т. 3.
16. Н. И. Новожилова, Г. Н. Малышев, В. Г. Хотмиров, *Проблемы прочности*, № 6: 89 (1981).
17. Р. В. Гольдштейн, Б. М. Овсянников, Н. И. Волгина, А. В. Карзов, Н. М. Осипенко, А. В. Минашин, *Проблемы прочности*, № 1: 79 (1982).

REFERENCES

1. A. A. Shmykov, *Spravochnik Termista* (Moscow: Mashgiz: 1961) (in Russian).

2. GOST 9454-78. *Metally. Metody Ispytaniya na Udarnyy Izgib pri Ponizhennykh, Komnatnoy i Povyshennykh Temperaturakh* [Metals. Impact Test Method at Low, Room and High Temperatures] (Moscow: Izdatel'stvo Standartov: 1978) (in Russian).
3. P. F. Koshelev and S. E. Belyaev, *Prochnost i Plastichnost Konstruktsionnykh Materialov pri Nizkikh Temperaturakh* [Strength and Plasticity of Structural Materials at Low Temperatures] (Moscow: Mashinostroenie: 1967) (in Russian).
4. A. V. Shiyan, *Fizicheskaya Priroda Lokal'nogo Napryazheniya Khrupkogo Razrusheniya Staley i Svarnykh Shvov* [Physical Nature of Local Stress of Brittle Fracture of Steels and Welds] (Thesis of Dissert. for PhD Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: 1990) (in Russian).
5. Yu. Ya. Meshkov and K. F. Soroka, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 6: 781 (2021) (in Ukrainian).
6. S. A. Kotrechko and Yu. Ya. Meshkov, *Usp. Fiz. Met.*, **10**, No. 2: 207 (2009).
7. S. A. Kotrechko and Yu. Ya. Meshkov, *Predelnaya Prochnost. Kristally, Metally, Konstruktsii* [Ultimate Strength. Crystals, Metals, Structures] (Kyiv: Naukova Dumka: 2008) (in Russian).
8. Yu. Ya. Meshkov, S. A. Kotrechko, and A. V. Shiyan, *Mekhanicheskaya Stabilitnost Metallov i Splavov* [Mechanical Stability of Metals and Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Russian).
9. Yu. Ya. Meshkov and G. A. Pakhareno, *Struktura Metalla i Khrupkost' Stalnykh Izdeliy* [Structure of Metal and Brittleness of Steel Products] (Kyiv: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
10. A. V. Shiyan and Yu. Ya. Meshkov, and Yu. A. Polushkin, *Stal'*, No. 6: 39 (2019) (in Russian).
11. V. N. Grischenko, Yu. Ya. Meshkov, Ya. A. Polushkin, and A. V. Shiyan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 961 (2015) (in Russian).
12. Yu. Ya. Meshkov and A. V. Shiyan, *Stal'*, No. 1: 45 (2019) (in Russian).
13. V. S. Gnuchev, *Problemy Prochnosti*, No. 4: 113 (1977) (in Russian).
14. V. A. Zozuliak and V. A. Proniv, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, No 12: 17: (1977).
15. *Mekhanika Razrusheniya i Prochnost' Materialov* (Ed. V. V. Panasyuk) (Kyiv: Naukova Dumka: 1988), vol. 3 (in Russian).
16. N. I. Novozhilova, G. N. Malyshev, and V. G. Hotmirov, *Problemy Prochnosti*, No. 6: 89 (1981) (in Russian).
17. R. V. Goldshteyn, B. M. Ovsyannikov, N. I. Volgina, A. V. Karsov, N. M. Osipenko, and A. V. Minashin, *Problemy Prochnosti*, No. 1: 79 (1982) (in Russian).

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

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

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

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

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

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (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%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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