Vol. 44, No. 3
March 2022

ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

Металофізика та новітні технології

Металлофизика и новейшие технологии
Metallofizika i Noveishie Tekhnologii

Том 44, № 3 (2022)

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

Засновник: Національна академія наук України, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

«Металофізика та новітні технології» ● 'Metallophysics and Advanced Technologies'

Щомісячний науковий журнал ○ A Monthly Research Journal

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ

В. А. Татаренко — ***головний редактор,*** *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

С. В. Ахонін — *акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

М. О. Білоголовський — *проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)*

Т. М. Брик — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)*

М. О. Васильєв — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. Г. Гаврилюк — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Г. Є. Гречнєв — *проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Вєркіна НАН України, Харків)*

Т. В. Запорожець — *проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)*

О. М. Івасишин — *акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Ю. М. Коваль — *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

О. А. Кордюк — *акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)*

С. О. Котречко — ***заступник головного редактора,*** *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Ю. В. Кудрявцев — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

К. Г. Левчук — ***відповідальний секретар редколеґії,*** *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Є. Г. Лень — ***заступник головного редактора,*** *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. Ф. Лось — *проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)*

П. Є. Марковський — *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. Б. Молодкін — *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

Б. М. Мордюк — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. М. Нестеренков — *чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

О. Д. Погребняк — *проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)*

Ю. М. Подрезов — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)*

Т. М. Радченко — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

О. Д. Рудь — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

В. М. Уваров — *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

А. І. Устінов — *проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*

О. В. Філатов — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

С. О. Фірстов — *акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)*

Т. С. Черепова — *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko — ***Editor-in-Chief,*** *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

S. V. Akhonin — *Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*

M. O. Belogolovskii — *Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*

T. M. Bryk — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv*

M. O. Vasiliev — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. G. Gavriljuk — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

G. E. Grechnev — *Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv*

T. V. Zaporozhets — *Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy*

O. M. Ivasishin — *Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

Yu. M. Koval' — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. A. Kordyuk — *Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*

S. O. Kotrechko — ***Deputy Editor-in-Chief,*** *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

Yu. V. Kudryavtsev — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

K. G. Levchuk — ***Executive Managing Editor,*** *Dr. Sc. (Tech.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

E. G. Len — ***Deputy Editor-in-Chief,*** *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. F. Los — *Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*

P. E. Markovsky — *Dr. Sc. (Tech.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. B. Molodkin — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

B. M. Mordyuk — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. M. Nesterenkov — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. D. Pogrebnjak — *Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy*

Yu. M. Podrezov — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv*

T. M. Radchenko — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. D. Rud' — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

V. M. Uvarov — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

A. I. Ustinov — *Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*

O. V. Filatov — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

S. O. Firstov — *Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv*

T. S. Cherepova — *Dr. Sc. (Tech.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

Professor Ing. Ivo Dlouhý
Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic

Professor Han Dong
School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China

Professor Janusz Dubowik
Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

Professor Leszek B. Magalas
AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland

Professor Elena V. Pereloma
University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia

Dr. Patrice E. A. Turchi
Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2022

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE ● G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 3; March, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements

Information for Foreign Subscribers V

Information for Contributors VII

Electronic Structure and Properties

Detecting Helical Andreev Edge States by Shot-Noise Measurements
E. S. ZHITLUKHINA and Paul SEIDEL 289

Electron and Positron Work Function, the Schottky Barrier Height of Metal–Dielectric Sandviches. The Ritz Method
V. V. POGOSOV and V. I. REVA 297

Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials

Structure, Phase Composition and Magnetic Properties of Ultrafine Powders of High-Entropy Alloys of the AlCoCrCuFeNi System with Different Contents of Al and Cr Produced by Ultrasonic Treatment in a Ball Mill
A. O. PEREKOS, B. N. MORDYUK, V. Z. VOYNASH, V. V. BONDAR, Ye. O. SVYSTUNOV, D. L. VASHCHUK, S. Yu. MAKARENKO, and T. G. KABANTSEV 311

Comparative Study of Cubic NiC_x ($x \approx 0.33$) Formation Kinetics under Mechanical Alloying of Ni–CNT and Ni–Graphite Charge
O. NAKONECHNA, K. IVANENKO, A. KURYLIUK, and N. BELYAVINA 327

Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable for CJP 3*D*-Printing
Ol. D. ZOLOTARENKO, E. P. RUDAKOVA, N. Y. AKHANOVA, An. D. ZOLOTARENKO, D. V. SHCHUR, M. T. GABDULLIN, M. UALKHANOVA, M. SULTANGAZINA, N. A. GAVRYLYUK, M. V. CHYMBAI, A. D. ZOLOTARENKO, I. V. ZAGORULKO, and Yu. O. TARASENKO 343

© G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 2022

CONTENTS, No. 3 (Vol. 44)

Metallic Surfaces and Films

Peculiarities of Steel–Babbitt Surface Interaction under Ultimate Friction in a Magnetic Field
M. M. SVYRYD, O. Y. SYDORENKO, V. V. KOZLOV, and S. V. CHEREPOV 365

Laser Surface Strengthening of Heat-Resistant Titanium Alloy for Gas Turbine Engines
V. V. GIRZHON, O. V. SMOLYAKOV, O. V. OVCHINNIKOV, and O. V. ZAVGORODNY 383

Physics of Strength and Plasticity

Ensuring Strength of the Seam of Thermal Protective Structures from Thin-Sheet Nickel Alloys Obtained by Laser Vacuum Welding
Walid ALNUSIRAT, Alexandr SALENKO, Sergiy SHLYK, Irina GUSAROVA, Petro LOBODA, Iryna TROSNIKOVA, and Iurii BOGOMOL 393

Influence of Weld Pool Low-Frequency Oscillations on the Formation of Crystallites' Size and Welded Metal Microstructure
V. O. LEBEDEV and S. V. NOVYKOV 419

Scientific Editors of Issue—*T. S. Cherepova, 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: КВ № 23232-13072 ПР 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.44.03

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ● ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. Курдюмова

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 3; березень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення

Інформація для закордонних передплатників V
Інформація для авторів IX

Електронні структура та властивості

Виявлення гелікальних андріївських крайових станів за допомогою вимірювань дробового шуму
О. С. ЖИТЛУХІНА, Пауль ЗАЙДЕЛЬ 289

Робота виходу електронів і позитронів, бар'єр Шотткі метал-діелектричних сандвічей. Метод Рітца
В. В. ПОГОСОВ, В. І. РЕВА 297

Будова і властивості нанорозмірних і мезоскопічних матеріалів

Структура, фазовий склад і магнетні властивості високодисперсних порошків високоентропійних стопів системи AlCoCrCuFeNi з різним вмістом Al та Cr, одержаних ультразвуковим обробленням у кульовому млині
А. О. ПЕРЕКОС, Б. М. МОРДЮК, В. З. ВОЙНАШ, В. В. БОНДАР, Є. О. СВИСТУНОВ, Д. Л. ВАЩУК, С. Ю. МАКАРЕНКО, Т. Г. КАБАНЦЕВ 311

Порівняльний аналіз кінетики формування кубічного карбіду NiCx ($x \approx 0{,}33$) під час механохемічного леґування шихти Ni–BHT та Ni–графіт
О. НАКОНЕЧНА, К. ІВАНЕНКО, А. КУРИЛЮК, Н. БІЛЯВИНА 327

Плазмохемічна синтеза платиновмісних вуглецевих наноструктур, придатних для 3D-друку CJP
Ол. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, О. П. РУДАКОВА, Н. Е. АХАНОВА, Ан. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Д. В. ЩУР, М. Т. ГАБДУЛЛИН, М. УАЛХАНОВА, М. СУЛТАНГАЗІНА, Н. А. ГАВРИЛЮК, М. В. ЧИМБАЙ, О. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, І. В. ЗАГОРУЛЬКО, Ю. О. ТАРАСЕНКО 343

© G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 2022

CONTENTS, No. 3 (Vol. 44)

Металічні поверхні та плівки

Особливості взаємодії поверхонь сталь–баббіт у разі граничного тертя у магнетному полі
М. М. СВИРИД, О. Ю. СИДОРЕНКО, В. В. КОЗЛОВ, С. В. ЧЕРЕПОВ 365

Лазерне поверхневе зміцнення жаростійкого титанового стопу для газотурбінних двигунів
В. В. ГІРЖОН, О. В. СМОЛЯКОВ, О. В. ОВЧИННИКОВ, О. М. ЗАВГОРОДНІЙ 383

Фізика міцности та пластичности

Забезпечення міцності шва термозахисних конструкцій із тонколистового нікелевого стопу, одержаного шляхом лазерного вакуумного зварювання
Валід АЛНУСІРАТ, Олександр САЛЕНКО, Сергій ШЛИК, Ірина ГУСАРОВА, Петро ЛОБОДА, Ірина ТРОСНІКОВА, Юрій БОГОМОЛ 393

Вплив низькочастотних коливань зварювальної ванни на формування розміру кристаліту та мікроструктуру натопленого металу
В. О. ЛЕБЕДЄВ, С. В. НОВИКОВ 419

Наукові редактори випуску: *Т. С. Черепова, 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 18.03.2022 р. Формат 70 × 100/16.
Ум. друк. арк. 12,35. Обл.-вид. арк. 11,36.
Тираж 62 пр. Зам. № 6601 від 05.05.2022 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.44.03

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

http://presa.ua/metallofizika-i-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.

This journal frequency is 12 issues per year.

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

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

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

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

Address of the Editorial Board:

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежемесячного научного журнала
«МЕТАЛЛОФИЗИКА И НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ»
(CODEN: MNTEEU; ISSN: 1024-1809)
извещает о подписке (начиная с текущего месяца выпуска). Кроме подписки в отделениях почтовой связи УГППС «Укрпочта», через централизованное агентство ГПРПИ «ПРЕССА» (ул. Георгия Кирпы, дом 2а, 03999 Киев, Украина; телефаксы: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) или посредством Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-novejshie-tehnologii.html?___SID=U

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

Оплата производится платёжным поручением (почтовым переводом):

«Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11б)
на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067
МФО 322313
для «Поставщика»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
Назначение платежа: за журнал «Металлофизика и новейшие технологии» для РИО ИМФ НАНУ
Основание: предоплата 100%

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

Периодичность журнала — 12 номеров в год.

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

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

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

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

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:
http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html; http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Further Information: All questions arising during the peer review or after acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Executive Managing Editor, Editorial Office, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine;
Fax: +380 44 4242561, e-mail: mfint@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'mfint').
We ask the authors to apply with their manuscript Copyright Transfer Agreement form.

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address:_____

Phone and e-mail: _____

_____ _____
(Signature) *(Date)*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

Тематика журналу: *Електронні структура та властивості, Дефекти кристалічної ґратниці, Фазові перетворення, Фізика міцності та пластичності, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінення 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 (дається перевага) або українською.

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

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

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

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

4. До редакції може надаватися 1 друкований (А4, подвійний інтервал) примірник рукопису з ілюстраціями.

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

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

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

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

9. Формули в текст необхідно вставляти за допомогою редактора формул **MathType**, сумісного з MS Office 2003, 2007 або 2010. **Вектори** слід набирати жирним шрифтом без стрілок зверху.

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

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

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

https://doi.org/10.15407/mfint.38.11.1423
2. M. Chegini, A. Fallahi, and M. H. Shaen, *Proc. Mater. Sci.*, **11**: 95 (2015). DOI: https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.116
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. A. Eh. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. S. V. Dyvyns'ky, *Zakonomirnosti Dyfuziyi v Intermetalidakh ta Splavakh na Osnovi Perekhidnykh Metaliv* [Mechanisms of Diffusion in Intermetallides and Alloys Based on Transition Metals] (Thesis of Disser. ... for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2006) (in Ukrainian).
10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya 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:
http://www.cas.org/content/references/corejournals;
http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

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

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 289–296
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0289
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 68.47.De, 73.63.-b, 73.63.Rt, 74.45.+c

Detecting Helical Andreev Edge States by Shot-Noise Measurements

E. S. Zhitlukhina[*,**] and Paul Seidel[***]

[*]*Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O. O. Galkin,*
N.A.S. of Ukraine,
46 Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine
[**]*Vasyl' Stus Donetsk National University,*
21 600-richchya Str.,
UA-21021 Vinnytsia, Ukraine
[***]*Institute of Solid State Physics, Friedrich Schiller University Jena,*
3 Helmholtzweg,
GE-07743 Jena, Germany

It has been theoretically argued that a combination of two electronic techniques, measurements of conductivity and shot noise spectra, can be an effective method for detecting helical Andreev edge states in quantum coherent conductors. To implement this methodology in practice, we propose an interferometric phase-sensitive configuration consisting of two independent scanning probe tips, normal and superconducting, and show that the corresponding edge current is strongly dependent on the applied magnetic field.

Key words: helical Andreev edge currents, two-probe scanning setup, superconducting tip, electronic shot-noise spectra.

Теоретично показано, що комбінація двох електронних методів, вимірювання спектрів провідності і електронного дробового шуму може бути ефективною для виявлення гвинтових андріївських крайових станів у квантових когерентних провідниках. Щоб реалізувати цю методологію практично, ми пропонуємо інтерферометричну фазочутливу конфігурацію, що складається з двох незалежних сканувальних зондів, нормального і надпровідного, і показуємо, що відповідний крайовий струм сильно

Corresponding author: Olena Serhiyivna Zhitlukhina
E-mail: elena_zhitlukhina@ukr.net

Citation: E. S. Zhitlukhina and Paul Seidel, Detecting Helical Andreev Edge States by Shot-Noise Measurements, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 289–296 (2022).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0289

залежить від прикладеного магнетного поля.

Ключові слова: гелікоїдальні андріївські крайові струми, двозондовий сканувальний пристрій, надпровідне вістря, спектри електронного дробового шуму.

(Received December 8, 2021)

1. INTRODUCTION

Discovery of the integer quantum Hall effect in strong magnetic fields and then their topological electronic phenomena led to a new revolution in understanding the ubiquitous topological structure of quantum matter. As known, the topological properties are characterized by a global integer quantity invariant under smooth geometrical deformations or material changes. Therefore, the related physical characteristics have some form of topological protection or, by other words; they are guaranteed to withstand any continuous disturbance. In particular, it relates edge states with a strong immunity to distortions of the sample unlike non-topological boundary states that are fragile. Although the topological edge modes originate from the internal topology, they exhibit properties, forbidden in the bulk.

Canonical example of such phenomenon is the mentioned above quantum Hall effect where electrons are moving along cyclotron orbits in the bulk while the quantum transport is dominated by unidirectional propagating states localized at the boundaries and is robust against local perturbations, too [1].

Quantum Hall edge states in proximity with an s-wave superconductor can give rise to electron-hole hybrid states called Andreev edge states. Because of the absence of a backscattering channel, an electron moving along such state can be either Andreev reflected as a hole, or transmitted as an electron to the superconductor. In this paper, we compute the differential conductance and the noise spectra associated to this partitioning in the two outgoing channels. In our interferometric setup for probing long-range conducting edge modes by the powerful methods of superconducting proximity effect, there are two independent probe tips, one normal and one s-wave superconducting. Along these lines, in the paper [2], we showed that such a device is able to realize quantum interference effect of quasiparticle excitations moving in opposite directions along metallic-like one-dimensional edge channels and therefore, it can be useful for revealing the origin of anomalous conducting edge states in quantum materials. Furthermore, the helical states might also be advantageous to analyze the entanglement of electrons injected from a singlet s-wave superconductor.

Recently, a new intriguing physics is found at the boundary between

two active fields of research, non-Hermitian systems and topological effects [3]. In quantum samples, broken Hermiticity means a lack of probability conservation or a loss of quantum information. At the same time, all practically important systems are non-Hermitian due to the inevitable coupling to degrees of freedom outside the system of interest. For classical-wave (electromagnetic or mechanical) phenomena, non-Hermiticity is related to a lack of conservation of the wave energy. In this case, novel effects are observed, using active mechanisms that couple local degrees of freedom of artificial materials to the environment. Such topological classical-wave systems allow for robust point-to-point energy guiding with an engineered immunity to disorder or geometrical imperfections. That is why now there is a surge of activity in the study of non-conservative topological systems [3, 4].

Moreover, it is shown that, under some general conditions, topological insulators, non-Hermitian in the bulk, *i.e.*, with complex bulk energy spectra, can have chiral boundary states with an effective Hermitian Hamiltonian [5]. In particular, it relates Hermitian helical hinge states in three-dimensional second-order topological insulators. In this case, the transmission coefficient of each chiral channel in non-Hermitian topological insulators is precisely unity, in contrast to the non-quantized value of a general non-Hermitian topological insulator and such Hermitian nature of the boundary states is insensitive to smooth changes of material parameters and cannot be destroyed unless the system undergoes a topological phase transition [5].

A key challenge to discriminate between pure quantum and classical phenomena in the topologically protected charge transport concerns experimental techniques able to explore and/or to control quantum properties of the edge currents. In this paper, we propose to realize this task by performing shot-noise measurements in metallic-like edge channels with a phase-sensitive setup with normal (N) and superconducting (S) tips described in our previous paper [2].

In mesoscopic devices, noise arises both at equilibrium, leading to thermal noise, and out of equilibrium, when partitioning of electrons at a scatterer generates shot noise [6]. The recent progress in the development of scanning tunnelling shot noise spectroscopy using a scanning tunnelling microscope with a tip used to simultaneously measure the current-voltage characteristics and the zero-frequency shot noise has proved to be extremely useful to gain insights on the nature of charge carriers [7]. Electronic shot noise is known to be a useful informational source because it depends on the distribution of transmission channels, which determines quantum transport in the framework of the Landauer formalism. In particular, such measurements have provided first experimental proves of fractional charges [8].

They are very sensitive to particle-hole symmetry, an evident property of Andreev edge states carrying superconducting correlations

across the non-decaying modes. It has been one of the main reasons for the S tip in our device [2].

2. MODELLING

To elucidate the difference between the conductive boundary and the insulating bulk contributions to the transport characteristics as well as quantum versus classical character of the edge currents, we discuss a two-dimensional Corbino disk with the uniform density of mobile carriers in the quantum Hall effect plateau. To calculate the current-versus-voltage curves for such setup, we use our general scattering-like approach to transport characteristics of a superconductor-based device coupled to two electron reservoirs, left (L) and right (R), with different chemical potentials μ_L and μ_R as is explained in the work [2].

Following our methodology [9], we interpret the charge transmission across the setup shown in Fig. 1, *a* as a sequence of an infinite number of interface scattering events including Andreev electron-hole and vice versa transformations at the boundary with the S tip. As is explained above, for an electron (e) entering the N tip from the L reservoir there are two possibilities, to be scattered back as an electron with the probability amplitude $R^{ee}(\varepsilon)$ or as a hole (h) with the probability amplitude $R^{eh}(\varepsilon)$:

$$\begin{aligned} R^{eh} &= t_O^e r^{eh} t_O^h (1 + r_O^{h\leftarrow} r^{he} r_O^{e\leftarrow} r^{eh} + \ldots) = t_O^e r^{eh} t_O^h \big/ (1 - r_O^{h\leftarrow} r^{he} r_O^{e\leftarrow} r^{eh}); \\ R^{ee} &= r_O^{e\rightarrow} + t_O^e r^{eh} r_O^{h\leftarrow} r^{he} t_O^e (1 + r_O^{h\leftarrow} r^{he} r_O^{e\leftarrow} r^{eh} + \ldots) = \\ &= r_O^{e\rightarrow} + t_O^e r^{eh} r_O^{h\leftarrow} r^{he} t_O^e \big/ (1 - r_O^{h\leftarrow} r^{he} r_O^{e\leftarrow} r^{eh}). \end{aligned} \tag{1}$$

Here ε is energy of quasiparticles. In Eq. (1) $t_O^{e(h)}$ are probability amplitudes for an electron (e) or a hole (h) transmitted across the normal-state edge mode, $r_O^{e(h)\rightarrow}$ and $r_O^{e(h)\leftarrow}$ are probability amplitudes for quasiparticles arriving from the tip N ($\rightarrow$) and the tip S ($\leftarrow$) and scattered back from the O region shown in Fig. 1. The presence of an S tip introduces additional Andreev-retroreflection r^{eh} and r^{he} amplitudes when an electron (hole) incident from the O side to the interface with a superconductor is scattered back into a hole (electron) state, respectively. The latter events by which normal current is transferred to a supercurrent are characterized by amplitudes $h(\varepsilon) = \mathrm{sign}(\varepsilon)\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}$ for $|\varepsilon| > \Delta$ and $h(\varepsilon) = i\sqrt{\Delta^2 - \varepsilon^2}$ for $|\varepsilon| < \Delta$, where Δ is the energy gap of the s-wave S tip [9].

The probability amplitudes $t_O^{e(h)}$, $r_O^{e(h)\rightarrow}$, and $r_O^{e(h)\leftarrow}$ are found in the work [10] using modified Griffith boundary conditions at the junction nodes. In the external magnetic field **H** perpendicular to Corbino disk plane, electrons and holes propagating along a loop from the left to the right node pick up an additional phase $\pm 2\pi\Phi L_{1,2} / (\Phi_0 L)$ depending on

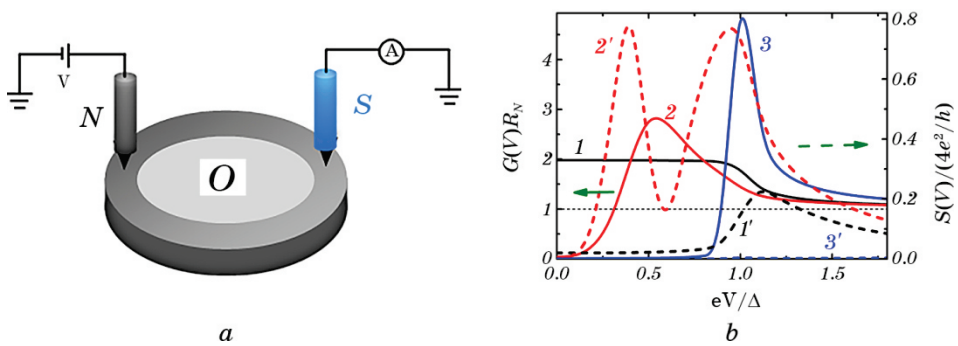


Fig. 1. The spectroscopic device (*a*) and expected conductance $G(V)R_N$ (solid lines) and the normalized shot noise $S(V)/(4e^2/h)$ (dashed lines) spectra in the presence of an external magnetic field **H** (*b*). Magnetic flux through the quantum loop is 0, $0.01\Phi_{0s}$, and $0.1\Phi_{0s}$ (curves *1*, *2*, and *3*), $\Phi_{0s} = h/2e$ is the elementary quantum flux in a superconducting state, $R_N = (dI(V)/dV)_N$ is the resistance of the sample in the normal state, Δ is the energy gap of the S tip. $L_1 = L_2$, $\eta = 1$.

the carrier charge and a clockwise or anticlockwise motion in the two segments of the loop with lengths L_1 and L_2, $\Phi_0 = h/e$ being the elementary flux quantum for a normal circuit [10]. The sum $L = L_1 + L_2$ is the loop circumference. The difference in the amplitudes $t_O^{e(h)}$, $r_O^{e(h)\rightarrow}$, and $r_O^{e(h)\leftarrow}$ for holes and electrons originates from that between wave numbers $k^{e(h)}(\varepsilon) = k_F \pm \varepsilon / (\hbar v_F)$, k_F and v_F are Fermi wave number and velocity, respectively. An impact of the inequality $k^e(\varepsilon) \neq k^h(\varepsilon)$ depends on the value of the dimensionless parameter $\eta = L\Delta / (\hbar v_F)$.

If all scattering parameters are known, we can calculate the probability amplitudes $R^{ee}(\varepsilon)$ and $R^{eh}(\varepsilon)$ as functions of the energy ε and, at last, the current I, differential conductance dI/dV, and zero-frequency shot noise S as functions of the applied voltage bias V at zero temperature. In the latter case, we limit ourselves to the low-frequency limit of the spectral density $S_I(V)$, which is the Fourier transform of the correlation function $S(t-t') = \langle \Delta I(t) \Delta I(t') \rangle$ with $\Delta I(t) = I(t) - \langle I(t) \rangle$, the current fluctuation depending on time t:

$$S(V) = \frac{4e^2}{h} \int_0^{eV} \left[\left| R^{ee}(\varepsilon = eV) \right|^2 \left(1 - \left| R^{ee}(\varepsilon = eV) \right|^2 \right) + \left| R^{eh}(1 = eV) \right|^2 \times \right.$$
$$\left. \times \left(1 - \left| R^{eh}(1 = eV) \right|^2 \right) \right] d\varepsilon + \frac{8e^2}{h} \int_0^{eV} \left[\left| R^{ee}(\varepsilon = eV) \right|^2 \left| R^{eh}(\varepsilon = eV) \right|^2 \right] d\varepsilon. \quad (2)$$

This result will be compared with the normalized differential conductance spectra $G(V) = (dI(V)/dV)_S/(dI(V)/dV)_N$ that is calculated in the paper [2]:

$$G(V) = 1 - \left| R^{ee}(\varepsilon = eV) \right|^2 + \left| R^{eh}(\varepsilon = eV) \right|^2. \quad (3)$$

3. NUMERICAL RESULTS AND DISCUSSION

To show the advantage of shot-noise measurements performed together with those of the differential conductance, we have performed numerical calculations for the same parameters as in our paper [2] where we discussed only effects in the $G(V)$ dependence. The voltage $V = (\mu_L - \mu_R)/e$ applied to the setup generate the charge flow across it. The presence of the S tip strongly enhances sensitivity of the shot-noise spectra $S_I(V)$ to the charge transmission regime across the quantum ring. Observation of this effect in external magnetic fields together with related conductance spectra that is shown in Fig. 1 will prove the presence of quantum correlations in the charge flow localized at the edges of the sample. Even more, in classical-wave systems, the shot noise is absent, and its measurement will unambiguously clarify the nature of the currents under discussion.

As is stressed in the paper [11], electrical conductance measurements have a limited scope in identifying hybrid Andreev edge states, which form the basis for realizing various topological excitations in normal-state edge—superconductor contacts. To detect the exotic states, the authors [11] measured shot noise together with the conductance spectrum in a graphene-based quantum Hall—superconductor junction. They declared a closer agreement of experimental results with the scenario of uniform phase averaging that demonstrated crucial involvements of static disorder and inelastic processes along the current-carrying boundary modes even at very low temperature. We have proposed another type of the shot-noise spectroscopic devices based on two independent N and S tips, charge transport between which is carried out along topologically protected metallic-like edge channels.

Generally, a combination of two electronic methodologies in quantum coherent conductors, conductance and shot noise spectra, has been extensively used for extracting an information on quantum transport. In particular, it has been done in studies of the fractional quantum Hall effect [12], spin-polarized quantum transport [13–16], Kondo effect [17], electron-vibration interaction [18, 19], *etc*. We expect that similar two-probe experiments together with conductance measurements can be applied as a detection tool in the search for topologically protected excitations in novel quantum materials with a non-Hermitian interior. The interest in such phases stems from their robust transport properties, which offer fascinating possibilities for the passage of quantum information exploiting topological immunity to defects and disorder [20].

Concerning an experimental implementation of the proposed experiments, we can refer to the paper [21] where two-probe scanning tunnelling experiments are performed at cryogenic temperature of 4.5 K

with electrochemically etched tungsten tips independently driven on a surface and probing distance below 50 nm. In our opinion, there will be no problems to replace normal-metal tips in such device with superconducting ones and to use a related well-developed technique [22]. In this case, such device will be suitable for the experiments proposed above.

This work is supported by the joint German-Ukrainian project 'Controllable quantum-information transfer in superconducting networks' (DFG project SE 664/21-1, No. 405579680 and NRFU project F81/41396).

REFERENCES

1. S. M. Girvin and K. Yang, *Modern Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press: 2019).
2. M. Belogolovskii, E. Zhitlukhina, and P. Seidel, *Low Temp. Phys.*, **47**, No. 12: 996 (2021).
3. S. Yao, F. Song, and Z. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **121**, No. 13: 136802 (2018).
4. Z. Gong, Y. Ashida, K. Kawabata, K. Takasan, S. Higashikawa, and M. Ueda, *Phys. Rev. X*, **8**, No. 3: 031079 (2018).
5. C. Wang and X. R. Wang, *Hermitian Chiral Boundary States in Non-Hermitian Topological Insulators*.
6. Ya. M. Blanter and M. Büttiker, *Phys. Rep.*, **336**, Nos. 1–2: 1 (2000).
7. M. Herz, S. Bouvron, E. Cavar, M. Fonin, W. Belzig, and E. Scheer, *Nanoscale*, **5**, No. 20: 9978 (2013).
8. L. Saminadayar, D. C. Glattli, Y. Jin, and B. Etienne, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, No. 13: 2526 (1997).
9. E. Zhitlukhina, I. Devyatov, O. Egorov, M. Belogolovskii, and P. Seidel, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 58 (2016).
10. E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, and P. Seidel, *Appl. Nanosci.*, **12**: 377 (2022).
11. M. R. Sahu, A. K. Paul, J. Sutradhar, K. Watanabe, T. Taniguchi, V. Singh, S. Mukerjee, S. Banerjee, and A. Das, *Phys. Rev. B*, **104**, No. 8: L081404 (2021).
12. R. de Picciotto, M. Reznikov, M. Heiblum, V. Umansky, G. Bunin, and D. Mahalu, *Nature*, **389**, No. 6647: 162 (1997).
13. M. Kumar, O. Tal, R. H. M. Smit, A. Smogunov, E. Tosatti, and J. M. Van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B*, **88**, No. 24: 245431 (2013).
14. A. Burtzlaf, A. Weismann, M. Brandbyge, and R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.*, **114**, No. 1: 016602 (2015).
15. R. Vardimon, M. Klionsky, and O. Tal, *Nano Lett.*, **15**, No. 6: 3894 (2015).
16. A. N. Pal, D. Li, S. Sarkar, S. Chakrabarti, A. Vilan, L. Kronik, A. Smogunov, and O. Tal, *Nature Commun.*, **10**, No. 1: 5565 (2019).
17. O. Zarchin, M. Zaffalon, M. Heiblum, D. Mahalu, and V. Umansky, *Phys. Rev. B*, **77**, No. 24: 241303 (2008).
18. M. Kumar, R. Avriller, A. Levy Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, No. 14: 146602 (2012).
19. R. Ben-Zvi, R. Vardimon, T. Yelin, and O. Tal, *ACS Nano*, **7**, No. 12: 11147 (2013).
20. M. A. Bandres and M. V. Segev, *Physics*, **11**, 96 (2018).

21. M. Kolmer, P. Olszowski, R. Zuzak, S. Godlewski, C. Joachim, and M. Szymonski, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, No. 44: 444004 (2017).
22. V. M. Svistunov, A. I. D'yachenko, and M. A. Belogolovskii, *J. Low Temp. Phys.*, **31**, Nos. 3–4: 339 (1978).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 297–310
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0297
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 68.03.Cd, 71.60.+z, 73.22.Dj, 73.40.Ns, 73.40.Vz, 78.70.Bj

Робота виходу електронів і позитронів, бар'єр Шотткі метал-діелектричних сандвічей. Метод Рітца

В. В. Погосов, В. І. Рева

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

В рамках методу Рітца, квантово-статистичного функціоналу і моделі стабільного желе розглянуто задачу знаходження питомої поверхневої енергії, роботи виходу електронів та позитронів, бар'єру Шотткі для металу з діелектричним покриттям. Величини, розраховані методом Рітца, задовільно узгоджуються як з експериментальними даними, так і з розрахунками методом Кона–Шема. Розглянуто найпростіші неоднорідні покриття. Встановлено зв'язок теорії методу Рітца для неоднорідних покриттів з теорією метода Кона–Шема поверхневих характеристик метал-діелектричних наносандвічів. Запропоновано вплив неоднорідності покриття на характеристики металевої поверхні оцінювати масштабуванням випадку однорідного покриття. Ефект залежності енергетичних характеристик контактів зведено лише до середнього зваженого значення діелектричних проникностей діелектричних обкладинок асиметричних метал-діелектричних сандвічей. Обговорено можливість використання одержаних результатів у різних експериментальних ситуаціях.

Ключові слова: поверхневі явища, робота виходу електрона та позитрона, бар'єр Шотткі, метал-діелектричні сандвічі, модель стабільного желе.

Within the framework of the Ritz method, the quantum-statistical functional, and the stabilized jellium model, the problem of calculating the surface

Corresponding author: Valentin Val'terovych Pogosov
E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

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

Citation: V. V. Pogosov and V. I. Reva, Electron and Positron Work Function, the Schottky Barrier Height of Metal–Dielectric Sandviches. The Ritz Method, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 297–310 (2022) (in Ukrainian).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0297

energy per unit area, the electron and positron work function, and the Schottky barrier height for a metal with a dielectric coating is considered. The calculated values are in satisfactory agreement with both experimental data and the results of the Kohn–Sham calculations. The simplest inhomogeneous dielectric coatings are considered. The connection between the Ritz theory for inhomogeneous coatings and the Kohn–Sham theory for the surface characteristics of metal–dielectric nanosandwiches is established. Invited to take into account the effect of inhomogeneous coating on the metal surface characteristics by scaling a uniform coverage case. The effect of dielectric confinement for the energy characteristics of the asymmetric metal–dielectric sandwiches is reduced to the weighted average value of the dielectric constants. The possibility of application the obtained results in various experimental situations is discussed.

Key words: surface phenomena, electron and positron work function, Schottky barrier, metal–insulator sandwiches, stable jellium models.

(Отримано 14 листопада 2021 р.)

1. ВСТУП

Дослідження електронних властивостей металевої поверхні зі складним покриттям становлять інтерес для сучасних технологій з метою створення, наприклад, матеріалів, що володіють значним сенсорним відгуком і селективністю. Про складність одержання об'єктів і методів вимірювання говорить порівняно незначна кількість експериментів, присвячених, зазвичай, квантово-розмірним ефектам. Однією з фундаментальних характеристик металевих наноструктур є робота виходу електронів.

Найбільш дослідженим у цьому напрямку є бар'єр Шотткі — робота виходу електронів у діелектрик або напівпровідник [1–3].

Висоту бар'єру Шотткі Φ_e контакту метал–ізолятор оцінюють на основі правила Шотткі–Мотта [1, 3] за характеристиками ізольованих один від одного металу й ізолятора:

$$\Phi_e \approx W_e - \chi_e, \tag{1}$$

де W_e і χ_e — робота виходу електронів з металу у вакуум і глибина залягання зони провідності електронів в ізоляторі до контакту відповідно. За малих зазорів металу й ізолятора «хвіст» просторового розподілу електронів металу знаходиться під впливом поляризації ізолятора.

У разі інжекції позитронів у метали, для яких робота виходу позитронів $W_\mathrm{p} < 0$, позитрони зустрічають бар'єр висотою:

$$\Phi_\mathrm{p} \approx -W_\mathrm{p} \tag{2}$$

(аналогічне співвідношення можна записати і для антиводню [4]).

Технологічний інтерес представляють плівки, вирощені на різних підкладинках [5–7]. Наприклад, у роботі [7] експериментально досліджували плівки Pb (111) товщиною L від 1 до 16 моношарів, вирощені на підкладці Ge (111). Зокрема, проводили вимірювання роботи виходу електрона у вакуум методом фотоемісійної спектроскопії. Автори спостерігали пінінґ рівня Фермі електронів у плівці Pb (111): усі середні значення $W_e \approx 4$ еВ (таке ж значення має χ_e для Ge), а розмірні флуктуації розподілялися в інтервалі $\Delta W(L) \in (0{,}2;\ 0{,}5)$ еВ. Для уточнення оціночних виразів (1) і (2) можна ввести залежність $W_{e,\mathrm{p}}(\varepsilon)$, де ε — діелектрична стала ізолятора.

У ході розрахунків метал-діелектричних інтерфейсів у наближенні суцільного середовища ізолятор характеризують лише величиною ε. У рамках наближення локальної густини (LDA) виконано численні розрахунки поляризації і поверхневого плазмонного резонансу в металевих нано-сферах, нитках і плівках у різних діелектричних матрицях (див., наприклад, огляд [8]), а також передбачено зміну знаку роботи виходу позитронів залежно від ε діелектричного покриття металу [9]. В рамках методу Кона–Шема ми провели розрахунки електронних характеристик метал-діелектричних наносандвічей [10, 11], а також характеристики позитронів у металах, що містять дефекти [12].

У роботі [10] мали місце особливості, що не отримали пояснення. Наприклад, залежності $W_e(L)$ для асиметричних сандвічів збігалася з роботою виходу електронів симетричних сандвічів з середньоарифметичним значенням діелектричної константи.

Проблему описання металу з неоднорідним покриттям безпосередньо пов'язують також з питанням про анізотропію роботи виходу або про локальну роботу виходу, яка за суттю відповідає локальному значенню ефективного одноелектронного потенціалу і залежить від координат [13–17]. Подібні дослідження прийнято виконувати або *ab initio* методами [14, 15], або методом Кона–Шема [16, 17], які зазвичай не дозволяють провести детальний аналіз одержаних результатів, який можливо виконати з використанням варіаційного методу Рітца.

Метою роботи є розрахунок методом Рітца характеристик метал-діелектричного сандвічу і плоскої металевої поверхні, ділянки якої покриті різними діелектриками.

2. МЕТОД РІТЦА

2.1. Постановка задачі

Розглянемо макроскопічну металеву суцільну сферу радіуса R, покриту шаром діелектриків зі сталими ε_i. Для спрощення обчислень,

керуючись досвідом нашої попередньої роботи [17], ми прийняли товщини діелектриків нескінченно великими. Досить швидке спадання електронного розподілу поза металом (приблизно на відстані 5–10 Å) дозволяє знехтувати ефектом товщини цього покриття, мінімальна товщина якого повинна бути набагато більша моноатомного (або мономолекулярного) шару діелектрика. Довжина вільного пробігу електронів у діелектриках l_e — це десятки Å [18].

Для аналітичного вирішення задачі припустимо, що на металевій поверхні межують лише два діелектрики 1 і 2 ($i = 1, 2$). Область діелектрика з ε_1 визначається полярним кутом θ_m (рис. 1, *а*). У випадку, коли $\varepsilon_2 = 1$, рис. 1, *а* розв'язок задачі може бути застосований до металевої краплі, що лежить на діелектричній підкладці з ε_1. Позначаючи частку поверхні сфери

$$\alpha = S_1/S, \tag{3}$$

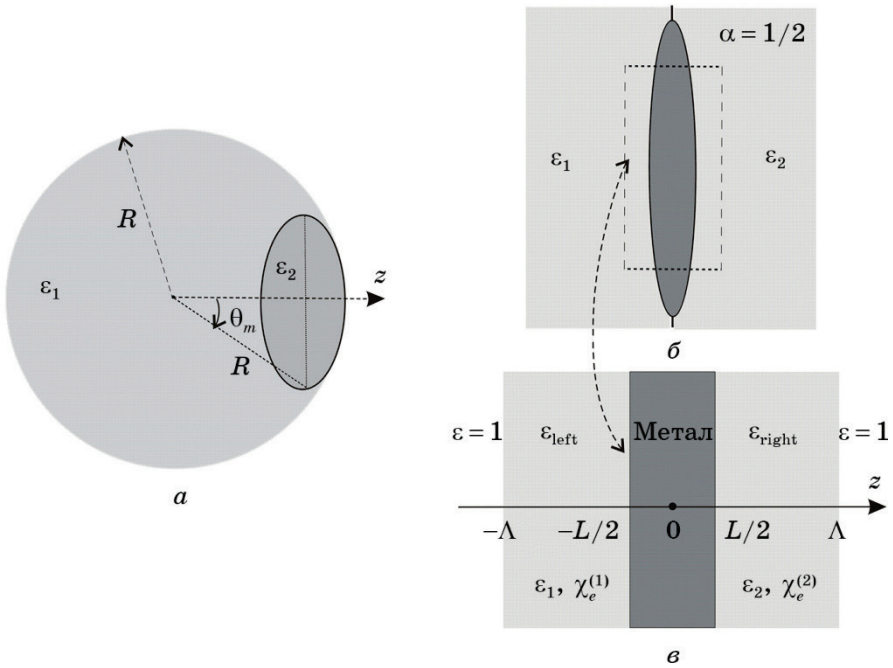


Рис. 1. Геометрична схема металевої сфери, покритої двома діелектриками (*а*), перехід від сфери до диска, симетрично розташованого між діелектриками (*б*), метал-діелектричний сандвіч (*в*).

Fig. 1. Geometric scheme for a metal sphere covered by two dielectrics (*a*), transition from a sphere to a disk symmetrically located between dielectrics (*б*), metal-dielectric sandwich (*в*).

яка зайнята діелектриком 1 ($S_1 = 2\pi Rh$, h — висота сферичного сегмента), одержуємо значення граничного кута

$$\cos\theta_m = 1 - h/R = 1 - 2\alpha. \tag{4}$$

У моделі желе металу розподіл позитивного (йонного) заряду є однорідним й ізотропним. Він може бути заданий одиничною ступінчастою функцією

$$\rho(r) = \bar{\rho}\,\Theta(r - R),\ \bar{\rho} = \bar{n} = 3/(4\pi r_s^3), \tag{5}$$

(розподіл $\rho(r)$ однаковий для областей 1 і 2), $\bar{n}$ — електронна густина в об'ємі металу, r_s — середня відстань між електронами.

В ізотропному випадку, на прикладі желе-сфери у вакуумі [19], відомо, що радіус електронної хмари R' відрізняється від R. Ця відмінність $\propto R^{-1}$ і визначається умовою електронейтральності

$$\int \nu(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 0,\ \nu(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}). \tag{6}$$

Діючи в іншій манері, для желе-сфери у вакуумі (те ж саме можна стверджувати і для кулі з однорідним діелектричним покриттям), радіус електронної хмари R' прирівняємо до радіуса йонного желе R, а електронний профіль відповідно методу Рітца виберемо у вигляді [6, 19]

$$n(r) = \bar{n}\{1 - Ae^{(r-R)/\lambda},\ r \le R, Be^{(R-r)/\lambda}, r \ge R\},\ A = \frac{1}{2}f,\ B = 1 - A, \tag{7}$$

де f враховує відмінність R' від R.

Згідно рисунку 1, *а* кожної області відповідають свої профілі. Для кулі з неоднорідним покриттям використаємо загальну форму профілю (7), але з відповідними індексами для $n(r)$, A, B і f:

$$n_i(r) = \{n_1(r), \theta \in (0, \theta_m), n_2(r), \theta \in (\theta_m, \pi)\}. \tag{8}$$

Відомо, що для металу з однорідним покриттям робота виходу електронів $W(\varepsilon)$ зменшується зі збільшенням ε [10, 17]. Нанесення на поверхню металу різних діелектриків ($\varepsilon_1 \ne \varepsilon_2$) призведе до перетікання електронної рідини поблизу поверхні металу з області 1 в область 2 (або навпаки) внаслідок виникнення контактної різниці потенціалів.

Розподіли $n_1(r)$ і $n_2(r)$ до цього ж здебільшого змістяться у протилежні сторони по нормалі до поверхні вглиб або металу, або діелектрика. Такий ефект можна відобразити введенням варіаційного параметрів δ_i у відповідні коефіцієнти:

$$A_i = \frac{1}{2} f_i + \delta_i, B_i = 1 - A_i.$$

Параметри A_1, A_2, B_1, B_2 і λ_1, λ_2 характеризують розміри локальних дипольних бар'єрів областей 1 і 2 відповідно.

Інтеґрування у виразі (6) з урахуванням (7)–(9) приводить до співвідношення

$$\delta_1 = -\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\delta_2 + O\left(\frac{1}{\beta_1^2}, \frac{1}{\beta_2^2}\right). \tag{9}$$

Протилежний знак δ_1 і δ_2 означає втрату локальної електронейтральності в областях 1 і 2 внаслідок перетікання електронів, але у випадку збереження повної електронейтральності сфери.

Розглянемо спочатку випадок $\alpha = 0{,}1$ (рис. 1, *a*) і $R \to \infty$ — плоску поверхню металу, покриту однорідним діелектриком.

2.2. Плоский інтерфейс метал–діелектрик

У моделі стабільного желе і методі Рітца використовуємо однопараметричний профіль електронів $n(z)$ і $\rho(r) = \overline{n}\Theta(-z)$.

Квантово-статистичний функціонал з об'ємною густиною енергії електронів $g(n)$ в LDA складається з:

квазіоднорідної кінетичної енергії невзаємодійного електронного газу;

членів розкладання Вейцзеккера–Кіржніца–Ходжа кінетичної енергії, що містить ґрадієнти $n(z)$ з парними ступенями;

обмінної енергії та кореляційної енергії Пайнса–Нозьера (детальний вигляд функціоналу наведено в [6]).

Електростатичний потенціал φ визначають з рівняння Пуассона (тут і далі використано одиниці Хартрі)

$$\nabla^2\varphi(z) = -\frac{4\pi}{F(z)}\nu(z), \qquad \varphi(z \to \infty) \to 0. \tag{10}$$

Функція $F(z)$ дорівнює 1 усередині металу, де електрони і йони знаходяться у вакуумі, і дорівнює ε зовні металу. Розв'язок рівняння (10) має вигляд

$$\varphi(z) = \overline{\varphi} - 4\pi\int_{-\infty}^{z}\frac{\nu(z')}{\varepsilon(z')}(z - z')dz', \qquad \overline{\varphi} = -4\pi\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\nu(z)}{\varepsilon(z)}zdz < 0, \tag{11}$$

де $\overline{\varphi}$ — значення у глибині металу.

Роботу виходу електронів у моделі стабільного желе визначають наступним чином

$$W = -\overline{\varphi} - \frac{dg(\overline{n})}{d\overline{n}} - < \delta\upsilon >_{WS}, \tag{12}$$

де стабілізаційний потенціал

$$< \delta\upsilon >_{WS} = 2(0,0026 + k_{\mathrm{F}} \ / \ 8\pi - k_{\mathrm{F}}^2 \ / \ 10).$$

Для позитронів

$$W_{\mathrm{p}} = \overline{\varphi} + W_{\mathrm{p}}^{\mathrm{bulk}}(r_{\mathrm{s}}), \tag{13}$$

де $W_{\mathrm{p}}^{\mathrm{bulk}}(r_s)$ містить внески від позитрон-електронних кореляцій в однорідному електронному газі [20] і позитрон-йонної взаємодії в елементарній комірці металу [21] ($W_{\mathrm{p}}^{\mathrm{bulk}} = 3,97$ еВ для Al).

Підставивши в (11) однопараметричну функцію, одержуємо

$$n(z) = \overline{n}\{1 - 0,5e^{z/\lambda}, z \le 0, 0,5e^{-z/\lambda}, \ \ z \ge 0\}, \tag{14}$$

яка збігається з (7). Якщо $R \to \infty$, одержуємо

$$\varphi(z) = -2\pi\overline{n}\lambda^2 \left\{ \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) - e^{z/\lambda}, z \le 0, \frac{1}{\varepsilon} e^{-z/\lambda}, z \ge 0 \right\}. \tag{15}$$

Вираз (15) збігається з відповідним результатом роботи [22]. У (15) коли $z = 0$ простежується зв'язок із значенням електростатичного потенціалу на границі провідної кулі в діелектрику [23]. Для цього потрібно розглянути внесок сферичного йонного желе і сферичної електронної хмари окремо.

Питому поверхневу енергію σ визначають відповідно з виразів для густини енергії $g(n)$ [6]. У результаті інтеґрування функції (14) одержуємо

$$\begin{aligned} \sigma = \overline{n}^2\lambda^3 C_q \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) + \lambda(\overline{n}^{5/3} C_t + \overline{n}^{4/3} C_{\mathrm{ex}} + \overline{n} C_{\mathrm{cor}}) + \\ + \frac{\overline{n}}{\lambda} C_{g1} + \frac{\overline{n}^{1/3}}{\lambda^3}(C_{g2} + C_{g3} + C_{g4}) + \overline{n}\lambda C_{WS} \langle \delta\upsilon \rangle_{WS}, \end{aligned} \tag{16}$$

де $C_q = 0,785$, $C_t = -1,842$, $C_{\mathrm{ex}} = 0,2502$, $C_{\mathrm{cor}} = 6,589 \cdot 10^{-3}$, $C_{g1} = 9,627 \cdot 10^{-3}$, $C_{g2} = 5,115 \cdot 10^{-4}$, $C_{g3} = -4,832 \cdot 10^{-4}$, $C_{g4} = 1,611 \cdot 10^{-4}$, $C_{WS} = -0,5$.

Далі розглянемо випадок $\alpha = 1/2$ на рисунку 1, *а*, коли центр металевої кулі розташовано на плоскій границі двох діелектриків ($\theta_{\mathrm{m}} = \pi/2$).

2.3. Сандвіч

Деформуючи кулю в диск, можна перейти до макроскопічної «пластини» товщиною L у діелектричному оточенні (рис. 1, *б*) — метал-діелектричний сандвіч з плоским інтерфейсом.

Для сандвіча виберемо профіль електронного розподілу у вигляді

$$n(z) = \bar{n}\begin{cases} B_1 e^{(z+Z_1)/\lambda_1}, \ z < Z_1, \\ 1 - A_1 e^{-(z+Z_1)/\lambda_1}, \ Z_1 \le z < 0, \\ 1 - A_2 e^{(z-Z_2)/\lambda_2}, \ 0 \le z \le Z_2, \\ B_2 e^{-(z-Z_2)/\lambda_2}, \ z > Z_2, \end{cases} \tag{17}$$

де $Z_{1,2} = L/2 + \delta_{1,2}$.

З'ясувалося, що умова зшивання монотонного профілю (17) в $z = 0$ і його похідної для довільного L й умова електронейтральності виконуються тільки тоді, коли

$$\lambda_1 = \lambda_2 \quad \text{і} \quad \delta_1 = -\delta_2 = 0. \tag{18}$$

Підставляючи (17) у вираз для електростатичного потенціалу сандвіча

$$\varphi(z) = -4\pi \int_z^\infty dz' \int_{z'}^\infty \frac{\nu(z'')}{\varepsilon(z'')} dz'', \ \varphi(\mp\infty) = 0$$

і зберігаючи тільки експонентну координатну залежність для випадку $L >> \lambda$, одержуємо

$$\varphi(z) = -2\pi\bar{n}\lambda^2 \begin{cases} \dfrac{1}{\langle\varepsilon\rangle} e^{(z+L/2)/\lambda}, \ z < -L/2, \\ 1 + \dfrac{1}{\langle\varepsilon\rangle} - e^{-(z+L/2)/\lambda}, \ -L/2 \le z \le 0, \\ 1 + \dfrac{1}{\langle\varepsilon\rangle} - e^{(z-L/2)/\lambda}, \ 0 \le z \le L/2, \\ \dfrac{1}{\langle\varepsilon\rangle} e^{-(z-L/2)/\lambda}, \ z > L/2, \end{cases} \tag{19}$$

де

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}. \tag{20}$$

Профіль (19) відображає еквіпотенційність поверхні пластини безпосередньо на границі позитивно зарядженого фону.

Таким чином, для сандвіча можна застосовувати той самий вираз (17), але з $\varepsilon \to \langle\varepsilon\rangle$. Для роботи виходу (12) значення $\overline{\varphi}$ тепер замінюємо на значення потенціалу в центрі сандвіча

$$\varphi(0) = -2\pi\overline{n}\lambda^2(1 + \langle\varepsilon\rangle^{-1}).$$

Вираз (19) має аналогії. По-перше, спостерігається прямий зв'язок зі значенням електростатичного потенціалу на границі провідної кулі, симетрично розташованої між двома діелектриками з ε_1 і ε_2 [23]. По-друге, виявляється прямий зв'язок з результатами методу Кона–Шема для метал-діелектричних наносандвічей, наприклад, плівки Al товщиною L, ліворуч і праворуч від якої знаходяться діелектрики: $\{\varepsilon_{\text{left}}|\text{Al}_L|\varepsilon_{\text{right}}\}$ (рис. 1, *б*).

У результатах роботи [10] мали місце особливості, що не мають пояснення. Залежності $W(L)$ для сандвічів $\{1|\text{Al}_L|5\}$ і $\{3|\text{Al}_L|3\}$ збігалися. Розрахунок для $\{1|\text{Al}_L|9\}$ і $\{5|\text{Al}_L|5\}$ показав теж саме, тобто робота виходу для асиметричних сандвічів $\{\varepsilon_{\text{left}}|\text{Al}_L|\varepsilon_{\text{right}}\}$ збігалася з роботою виходу симетричних сандвічів $\{\langle\varepsilon\rangle|\text{Al}_L|\langle\varepsilon\rangle\}$ з середньоарифметичним значенням $\langle\varepsilon\rangle = (\varepsilon_{\text{left}} + \varepsilon_{\text{right}})/2$ (рис. 5 в [10]). Так само був виявлений горб потенціалу, наприклад, для $\{1|\text{Al}_L|5\}$ з боку вакууму ($\varepsilon_{\text{left}} = 1$). Тепер на підставі методу Рітца дамо пояснення цим особливостям.

У випадку $\alpha \neq 1/2$ і $R \to \infty$ електростатичний потенціал в аналітичних функціях не визначається, але можна вчинити так.

У випадку розрахунку ємності плоского конденсатора, частково заповненого різними діелектриками, величини ε_i входять в комбінації $\varepsilon_i S_i$, де S_i — площі контактів. Пропонується узагальнити вирази (15) і (16) за допомогою заміни

$$\tilde{\varepsilon} \to \sum_i \varepsilon_i \alpha_i \tag{21}$$

для довільного числа контактів металевої поверхні з діелектриками. У розглянутому нами випадку двох діелектриків

$$\varepsilon \to \varepsilon_1\alpha + \varepsilon_2(1 - \alpha) \tag{22}$$

і для $\alpha = 1/2$ маємо $\tilde{\varepsilon} = \langle\varepsilon\rangle$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Розрахунки виконували для Al ($r_s = 2{,}07a_0$, a_0 — борівський радіус). Оптимальні значення варіаційного параметра $\lambda(\varepsilon)$ знаходились з умови $\sigma(\overline{n}, \varepsilon, \lambda) \to \min$. Зі збільшенням сталої ε покриття значення

λ зростають від $0{,}709a_0$ ($\varepsilon = 1$) до $0{,}805a_0$ ($\varepsilon = 5$), виходячи на плато.

На рисунку 2 наведено залежності поверхневої енергії $\sigma(\varepsilon)$ і роботи виходу електронів $W(\varepsilon)$. Зі збільшенням сталої ε покриття величини σ і W зменшуються і також виходять на плато. Результати розрахунків методом Рітца для квантово-статистичного задовільно узгоджуються з експериментальними значеннями для $\varepsilon = 1$ ($\sigma = 926$ ерг/см^2, $W = 4{,}25$ еВ) і розрахунками методом Кона–Шема.

У таблиці 1 наведено результати обчислень для конкретних ізоляторів на поверхні Al, які демонструють зміну знаку роботи виходу позитрона $W_p(\varepsilon)$.

Можна відмітити задовільне узгодження розрахунків методами Рітца і Кона–Шема, що означає і задовільне узгодження розрахованих величин дипольних бар'єрів у цих версіях методу функціонала густини.

Результати розрахунків методом Рітца для метал-діелектричного сандвіча ($\alpha = 1/2$) наведені в табл. 2. Зіставлення значень σ і W у табл. 2 для $\varepsilon_1 = 3$ і $\varepsilon_2 = 1$ збігаються зі значеннями σ і W для $\varepsilon \to \langle\varepsilon\rangle = 2$ на рис. 2 для однорідного покриття. Аналогічна рівність спостерігається також для $\varepsilon_1 = 5$ і $\varepsilon_2 = 1$, $\varepsilon \to \langle\varepsilon\rangle = 3$ на рис. 2, що і є наслідком еквіпотенціальності металевої поверхні.

Поява горба потенціалу для асиметричного сандвіча в [10], на-

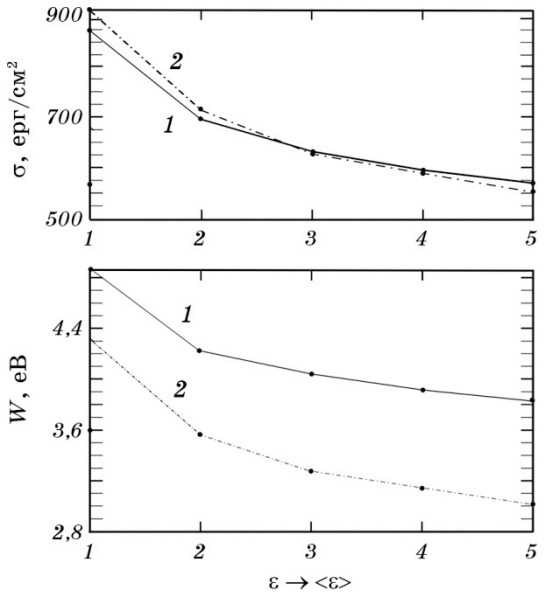


Рис. 2. Розраховані залежності $\sigma(\varepsilon)$ і $W(\varepsilon)$ методом Рітца (*1*) і Кона–Шема (*2*).

Fig. 2. The calculated dependences $\sigma(\varepsilon)$ and $W(\varepsilon)$ by the Ritz method (*1*) and the Kohn–Sham one (*2*).

ТАБЛИЦЯ 1. Результати розрахунків W_p методом Рітца і методом Кона–Шема (*) ідеальних контактів Al/ізолятор.

TABLE 1. The results of calculations W_p by the Ritz method and the Kohn–Sham one (*) for perfect Al/insulator contacts.

Ізолятор	–	Ne	Ar	Kr	Xe	SiO_2	Al_2O_3
ε	1	1,2	1,5	1,65	1,9	2,43	9
W_p, eB	–0,65	–0,45	–0,24	–0,16	–0,06	0,32	0,52
W_p^*, eB	–0,67	–0,41	–0,15	–0,06	0,06	0,56	0,85

приклад, $\{1|\mathrm{Al}_L|5\}$, пов'язана з перезарядкою поверхні. Електрони перетекли з правого боку пластини на ліву відповідно до умови рівноваги для хемічного потенціалу електронів $\mu(z) = \mathrm{const}$. Обчислення з найпростішими пробними функціями за умови (18) не здатні відобразити цей ефект.

В таблиці 2 наведено результати відповідних обчислень для $\alpha \neq 1/2$. Значення λ, σ і W для $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ відповідають інтерфейсу метал–вакуум і «першим» точкам на рис. 2.

«Неоднорідність» покриття формально визначається складовими

$$\overline{\varphi} = -2\pi\overline{n}\lambda^2\left(1 + \frac{1}{\varepsilon_1\alpha + \varepsilon_2(1-\alpha)}\right) \quad \text{і} \quad \overline{n}^2\lambda^3 C_q\left(1 + \frac{1}{\varepsilon_1\alpha + \varepsilon_2(1-\alpha)}\right)$$

ТАБЛИЦЯ 2. Результати обчислень методом Рітца характеристик сандвіча.

TABLE 2. The results of calculations by the Ritz method for sandwich characteristics.

α	ε_1	ε_2	λ, a_0	σ, ерг/см^2	W, eB
1/2	1	1	0,709	872	4,88
1/2	2	1	0,741	760	4,47
1/2	3	1	0,760	698	4,25
1/2	4	1	0,774	658	4,12
1/2	5	1	0,784	630	4,03
1/2	4	3	0,791	609	3,96
1/3	2	1	0,732	790	4,58
1/3	3	1	0,748	736	4,39
1/3	4	1	0,760	698	4,25
1/3	5	1	0,770	669	4,16
1/3	4	3	0,789	615	3,98
1/4	2	1	0,727	807	4,64
1/4	3	1	0,741	760	4,47
1/4	4	1	0,752	725	4,35
1/4	4	3	0,787	619	3,99

для W і σ в (15) і (16) відповідно.

Тому, якщо для різних значень α, ε_1 і ε_2 комбінація $\varepsilon_1\alpha + \varepsilon_2(1-\alpha)$ є цілочисельною, то точки на рис. 2 для однорідних покриттів відповідають саме цим числам.

Таким чином, рисунок 2 є ключовим, а, використовуючи співвідношення (21) як масштабне перетворення, можна оцінити значення σ і W для неоднорідного покриття.

Коментуючи роль параметрів δ_1 і δ_2, слід вказати, що вибираючи монотонні пробні функції виду (14) або (17), умова електронейтральності у плоскому випадку дає можливість використовувати тільки один варіаційний параметр λ.

Точне рішення задачі для сандвіча знаходять із системи одновимірних рівнянь Кона–Шема і Пуассона [10]. У тривимірному випадку ці рішення повинні задовольняти умові $\mu(x, y, z = \text{const})$. Обчислювальна процедура у такій постановці досі не реалізована.

Таким чином, робота виходу електронів $W(\varepsilon)$ — енергія електрона відрахована від вакуумного рівня до рівня Фермі є ізотропною незалежно від форми поверхні металевого зразка і діелектричного покриття. Такий висновок випливає з еквіпотенціальності металевої поверхні [13–17].

Бар'єр Шотткі для композитного покриття

$$\Phi_e^{(i)} = W_e(\tilde{\varepsilon}) - \chi_e^{(i)} \tag{23}$$

навпаки, є анізотропною величиною і у процесах перенесення визначається найбільшою величиною $\chi_e^{(i)}$ (найменшим $\Phi_e^{(i)}$). $\chi_e = 0{,}1$, 0,2, 0,45, 0,68, 1,1, 1,35, 4,05 і 4 еВ для Ne, Ar, Kr, Xe, Al_2O_3, Si і Ge відповідно.

Обговоримо можливість спостереження залежностей $W_e(\varepsilon)$ і $W_p(\varepsilon)$ для різних контактів.

Якщо роботу виходу електронів у вакуум $W_e(\varepsilon)$ вимірюють у результаті зовнішнього фотоефекту, то таку можливість відносять тільки до металу з діелектричним покриттям товщиною $\Lambda < l_e$ (відсутність енергообміну електрона з ізолятором). У протилежному випадку ($\Lambda > l_e$) величину $W_e(\varepsilon)$ може бути встановлено за формулою (23) і виміру Φ_e внаслідок внутрішнього фотоефекту.

Роботу виходу позитронів у вакуум $W_p(1)$ одержують, виходячи з нижньої границі кінетичної енергії позитронів зворотної емісії [24], тобто тільки для тих металів, для яких $W_p(1) < 0$. Тому у випадку контактів з ізоляторами вимір залежності $W_p(\varepsilon)$ можливий тільки у разі виконання умови $\Lambda < l_p$, де l_p — довжина дифузії позитрона в ізоляторі. У випадку $\Lambda > l_p$ позитрон втратить надлишкову енергію в ізоляторі, опуститься нижче вакуумного рівня енергії і там анігілює. У наведених експериментальних ситуаціях в результаті вирішення оберненої задачі із вимірювання $W_e(\varepsilon, \lambda)$ і $W_p(\varepsilon, \lambda)$ можна

оцінити l_e і l_p в ізоляторі.

У нашому дослідженні ми припускали відсутність хемічних змін в контакті, що досить правдоподібно для ізоляторів з малим χ_e. Для напівпровідників Si, Ge наявність поверхневих станів призводить до пінінґу енергії Фермі. У цьому випадку задачу вирішують кластерним методом [25].

У методі Рітца для металевої поверхні з діелектричним покриттям питома поверхнева енергія виконує допоміжну роль: у результаті оптимізації визначали «справжнє» значення параметра $\lambda(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$, яке необхідне для розрахунку роботи виходу $W_{e,p}(\varepsilon)$. Можна запропонувати наступне практичне використання одержаних результатів для $\sigma(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$.

Експериментально поверхневий натяг визначається кутом змочування за законом Юнга [26]. Водночас одержана у даній роботі залежність $\sigma(\alpha, \varepsilon_1, \varepsilon_2)\big|_{\varepsilon_2=1}$ у певному сенсі моделює металеву краплю, що торкається площею αS власної поверхні діелектричної підкладки з константою ε_1 (рис. 1, *a*). Запропонований у даній роботі підхід, а також результати, наведені у табл. 2, дозволять збільшити точність вимірювання σ.

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі в рамках методу Рітца досліджено енергетичні характеристики металевої плоскої поверхні з простішим неоднорідним діелектричним покриттям. Для однорідного покриття поверхнева енергія, робота виходу електронів і позитронів, розраховані методом Рітца, задовільно узгоджуються як з експериментальними даними, так і з розрахунками методом Кона–Шема.

Аналіз в рамках методу Рітца дозволив дати інтерпретацію деяких особливостей розрахункових попередніх результатів для асиметричних метал-діелектричних наносандвічей. Застосування пробних функцій аналітичного методу Рітца, який є менш точним порівняно з цілком самоузгодженим розрахунковим методом Кона–Шема, уможливив розкрити механізм зміни величин питомої поверхневої енергії, роботи виходу з металу, бар'єру Шотткі за рахунок підбору його неоднорідного діелектричного оточення.

Запропоновано оцінювати вплив неоднорідності покриття на характеристики металевої поверхні масштабуванням випадку однорідного покриття.

Показано, що робота виходу електронів є скалярною величиною незалежно від форми поверхні металевого зразка і діелектричного покриття. Бар'єр Шотткі для неоднорідного покриття, навпаки, є величиною анізотропною.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Prada, U. Martinez and G. Pacchioni, *Phys. Rev. B*, **78**: 235423 (2008).
2. A. J. Chiquito, C. A. Amorim, O. M. Berengue, L. S. Araujo, E. P. Bernardo, and E. R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **24**: 225303 (2012).
3. R. T. Tung, *Appl. Phys. Rev.*, **1**: 011304 (2014).
4. D. Comparat, *Phys. Rev. A*, **102**: 062812 (2020).
5. E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, and L. V. Goncharova, *J. Appl. Phys.*, **111**: 034307 (2012).
6. M. Liu, Y. Han, L. Tang, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, and F. Liu, *Phys. Rev. B*, **86**: 125427 (2012).
7. R. Y. Liu, A. Huang, C. C. Huang, C.-Y. Lee, C.-H. Lin, C.-M. Cheng, K.-D. Tsuei, H.-T. Jeng, I. Matsuda, and S.-J. Tang, *Phys. Rev. B*, **92**: 115415 (2015).
8. P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Phys. Rep.*, **485**: 43 (2010).
9. P. V. Vakula, A. V. Babich, V. V. Pogosov, and Yu. A. Kunisky, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**: 1433 (2011).
10. A. V. Babich and V. V. Pogosov, *Phys. Solid State*, **55**: 196 (2013).
11. V. V. Pogosov, A. V. Babich, and P. V. Vakula, *Phys. Solid State*, **55**: 2120 (2013).
12. A. V. Babich, V. V. Pogosov, and V. I. Reva, *Phys. Solid State*, **57**: 2135 (2015).
13. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston: 1976).
14. C. J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 156802 (2002).
15. L. Gao, J. Souto-Casares, J. R. Chelikowsky, and A. A. Demkov, *J. Chem. Phys.*, **147**: 214301 (2017).
16. V. V. Pogosov and V. P. Kurbatsky, *ZhETF*, **92**: 304 (2001).
17. A. V. Babich and V. V. Pogosov, *Surf. Sci.*, **603**: 2393 (2009).
18. V. O. Tin'kov, *Usp. Fiz. Met.*, **7**, No. 2: 117 (2006) (in Russian).
19. I. T. Iakubov, A. G. Khrapak, L. I. Podlubny, and V. V. Pogosov, *Solid State Commun.*, **53**: 427 (1985).
20. N. D. Drummond, P. Lopez Rios, R. J. Needs, and C. J. Pickard, *Phys. Rev. Lett.*, **107**: 207402 (2011).
21. R. M. Nieminen and J. Oliva, *Phys. Rev. B*, **22**: 2226 (1980).
22. K. Hirabayashi, *Phys. Rev. B*, **3**: 4023 (1971).
23. V. V. Batygin and I. N. Toptygin, *Sbornik Zadach po Elektrodinamike i Spetsial'noy Teorii Otnositel'nosti* [Problems in Electrodynamics and Special Theory of Relativity] (Lan': Saint-Petersburg–Moscow–Krasnodar: 2010) (in Russian).
24. P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.*, **60**: 701 (1988).
25. V. G. Zavodinsky and I. A. Kuyanov, *J. Appl. Phys.*, **81**: 2715 (1997).
26. E. E. Shpil'rayn, K. A. Yakimovich, E. E. Totskiy, D. L. Timrot, and V. A. Fomin, *Teplofizicheskie Svoystva Shchelochnykh Metallov* [Thermophysical Properties of Alkali Metals] (Moscow: Izdatel'stvo Standartov: 1970) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 311–326
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0311
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 43.35.+d, 61.05.cp, 65.40.gd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Rs

Структура, фазовий склад і магнетні властивості високодисперсних порошків високоентропійних стопів системи AlCoCrCuFeNi з різним вмістом Al та Cr, одержаних ультразвуковим обробленням у кульовому млині

А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, В. В. Бондар,
Є. О. Свистунов, Д. Л. Ващук, С. Ю. Макаренко, Т. Г. Кабанцев

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

Ультразвуковим обробленням у кульовому млині (УЗКМ) крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС) алюмінію, заліза, кобальту, міді, нікелю та хрому вперше одержано високодисперсні порошки високоентропійних стопів системи AlCoCrCuFeNi та досліджено вплив вмісту алюмінію і хрому на їхній фазовий склад та магнетні властивості. Методами рентґеноструктурного аналізу, мессбауерівської спектроскопії та магнетометрії показано, що всі високодисперсні порошки (ВДП), одержані УЗКМ, знаходяться у високоентропійному стані та містять два твердих розчини — з ОЦК- і ГЦК-ґратницями. Водночас кількість ОЦК-фази та величина питомої намагнеченості насичення залежать від вмісту Al і Cr у вихідних КЗПС. Показано також, що феромагнетизм одержаних ВДП обумовлений головним чином присутністю у порошках ОЦК-фази.

Ключові слова: високоентропійні стопи, ультразвукова обробка, високодисперсні порошки, рентґеноструктурний аналіз, мессбауерівська спект-

Corresponding author: Anatoliy Omelyanovych Perekos
E-mail: perekos@ukr.net

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

Citation: A. O. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, V. V. Bondar, Ye. O. Svystunov, D. L. Vashchuk, S. Yu. Makarenko, and T. G. Kabantsev, Structure, Phase Composition and Magnetic Properties of Ultrafine Powders of High-Entropy Alloys of the AlCoCrCuFeNi System with Different Contents of Al and Cr Produced by Ultrasonic Treatment in a Ball Mill, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 311–326 (2022) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.44.03.0311

роскопія, магнетні вимірювання.

For the first time, ultrafine powders (UFP) of high-entropy alloys (HEA) of the AlCoCrCuFeNi system are produced by ultrasonic milling of the coarse-grained powder mixture of aluminium, iron, cobalt, copper, nickel and chromium in a ball mill. X-ray analysis, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements shows that the phase composition and magnetic properties of UFP are affected by the aluminium and chromium contents. These investigations have shown that all UFPs produced by ultrasonic milling are in high-entropy state and contain two solid solutions with f.c.c. and b.c.c. lattices. Both the quantity of b.c.c. phase and magnitude of specific saturation magnetization of UFPs depend on the aluminium and chromium contents in the original powder mixture. Ferromagnetism of the obtained UFPs is shown to be mainly due to the presence of b.c.c. phase.

Key words: high-entropy alloys, ultrasonic milling, ultrafine powders, X-ray analysis, Mössbauer spectroscopy, magnetic measurements.

(Отримано 26 липня 2021 р.; остаточн. варіант — 16 грудня 2021 р.)

1. ВСТУП

Останніми роками розроблено новий клас багатокомпонентних стопів, так званих високоентропійних стопів (ВЕС), до складу яких входять п'ять і більше основних елементів [1, 2]. Завдяки високій ентропії змішування компонентів, яка досягає свого максимального значення у випадку еквіатомного співвідношення компонентів, у ВЕС формується стійкий, термодинамічно-стабільний стан, який характеризується наявністю в них одного або кількох твердих розчинів із простими кристалічними ґратницями — ГЦК, ОЦК чи ГЩУ. ВЕС привертають до себе підвищений інтерес у зв'язку із цілим рядом незвичайних структурних станів і комплексом підвищених фізичних властивостей. Так, ці стопи вигідно вирізняються високими термо-, жаро- і корозійною стійкістю, низькою електропровідністю, високою твердістю та іншими підвищеними фізико-механічними характеристиками.

Останнім часом для створення матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками все більшого поширення набувають методи, що ґрунтуються на інтенсивному механічному навантаженні на речовину. До числа цих методів насамперед варто віднести інтенсивну пластичну деформацію під високим тиском і механічну обробку в кульових млинах різного типу [3, 4]. Зовсім нещодавно з'явились роботи, в яких високого ступеню механічної обробки досягали за допомогою комбінованих методів впливу на оброблюваний матеріал. Так, автори [5–7] у робочу камеру кульового млина додатково вводили ультразвукові коливання. Показано, що така комбінована обробка суттєво пришвидшує кінетику дифузійних

процесів і твердофазних реакцій в оброблюваному матеріалі, що своєю чергою дозволяє суттєво скоротити тривалість механічної обробки.

Раніше комбіновані методи обробки ми використовували для вивчення процесів розчиноутворення у бінарних і потрійних порошкових системах на основі міді [8, 9]. У цих наших роботах показано, що спільна дія механічного навантаження і ультразвукового оброблення у кульовому млині, а також додаткове накладання змінного магнетного поля призводить до значного пришвидшення процесу розчиноутворення в досліджених порошкових сумішах порівняно з іншими методами.

У даній роботі поставлено за мету сформувати високоентропійний стан у ВДП багатокомпонентних стопів (БКС) на основі системи AlCoCrCuFeNi методом ультразвукового оброблення (УЗО) у кульовому млині з одночасною дією змінного магнетного поля, а також визначити їхню структуру, фазовий склад та магнетні властивості залежно від вмісту в них алюмінію та хрому.

Алюміній і хром вибрані у зв'язку з тим, що вони на відміну від міді досить добре розчиняються в усіх феромагнетних металах-компонентах відібраних багатокомпонентних стопів (Co, Fe, Ni) і, таким чином, можуть суттєво впливати на магнетні властивості і фазовий склад одержаних ВДП. Крім того, у більшості робіт за винятком, можливо [2, 10], концентрація Al і Cr у БКС не перевищувала 1 у ат. долях. Ми у своїй роботі розширили цей інтервал до 2 ат. долей.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень у даній роботі були крупнозернисті порошкові суміші (КЗПС) алюмінію, кобальту, хрому, міді, заліза та нікелю у вихідному стані та після УЗО. Виготовлення КЗПС проводили із механічно подрібнених порошків окремих металів розмішуванням у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т та наступним висушуванням за кімнатної температури. Хемічний склад КЗПС у атомних долях відповідає формулі $Al_xCoCr_yCuFeNi$, де $x = 0; 1; 2$ і $y = 0; 1; 2$. Ультразвукову обробку порошкових сумішей проводили в так званому ультразвуковому млині, у робочу камеру якого вводили ультразвукові коливання (1 кВт, 20 кГц), а сам процес механічної обробки проводили в етиловому спирті протягом 10 годин з накладанням змінного магнетного поля (640 А/м, 50 Гц) [8, 9]. Рентґеноструктурні дослідження проводили на рентґенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у кобальтовому випромінюванні. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) і мікронапруження (мікродеформації) визначали за розширенням рентґенівських ліній на дифрактограмах за методом Вілья-

мсона–Холла) [11–13]. Фазовий аналіз здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґратниць розраховували за формулою Вульфа–Брегга з похибкою ±0,00006 нм.

Мессбауерівські дослідження проводили за кімнатної температури на експресному спектрометрі MC1101E із використанням джерела γ-квантів ізотопу ^{57}Co(Cr) активністю меншою за 1 мКі. Калібрування швидкості та визначення ізомерних зсувів проводили за спектром фольги α-Fe. Точність вимірювання швидкості складала 0,014 мм/с в інтервалі ±8 мм/с. Спектри апроксимували за стандартною процедурою дискретної підгонки з розкладанням на компоненти. Магнетні вимірювання питомої намагнеченості насичення проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м за кімнатної температури із похибкою ±1 А·м^2/кг.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентґенівських структурних і фазових досліджень, а також вимірювання магнетних властивостей КЗПС у вихідному стані та після ультразвукової обробки у кульовому млині показані на рис. 1–3 та в табл. 1.

Дифрактограми, наведені на рис. 1, свідчать про те, що, на відміну від дифрактограми вихідної КЗПС, яка містить у собі вузькі лінії всіх металів-компонентів БКС, дифрактограма КЗПС після УЗО складається лише із кількох розширених ліній. Детальний аналіз показує, що ці лінії належать до двох фаз — ГЦК і ОЦК — параметри ґратниць яких відрізняються від параметрів ґратниць чистих мета-

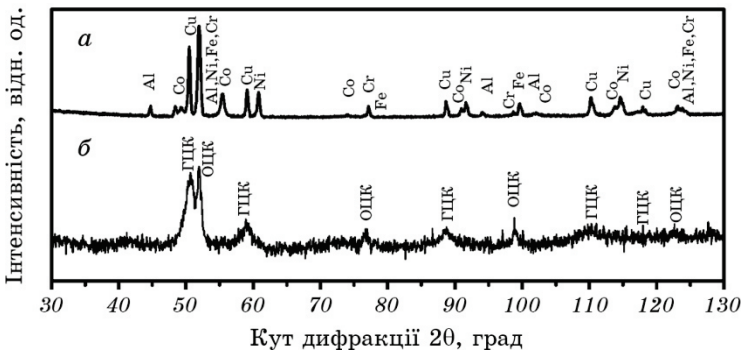


Рис. 1. Дифрактограми КЗПС AlCoCrCuFeNi у вихідному стані (*а*) та після УЗО (*б*).

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of CGPM AlCoCrCuFeNi in the initial state (*a*) and after UST (*б*).

лів. Наведені експериментальні результати свідчать про те, що УЗО у кульовому млині лише протягом 10 годин формує в КЗПС високоентропійний стан, який характеризується наявністю двох (ГЦК + ОЦК) твердих розчинів і незначної кількості оксидів/гідрооксидів металів.

Про формування саме твердих розчинів своєю чергою свідчать відповідні зміни параметрів ґратниць ГЦК- і ОЦК-фаз порівняно з параметрами ґратниць чистих металів. Як видно із табл. 1, параметри ґратниць і ОЦК- і ГЦК-фаз відрізняються від параметрів ґратниць чистих заліза та міді (параметри ґратниць заліза і міді рівні 0,2866 і 0,3615 нм відповідно), а значення питомої намагненості насичення КЗПС після УЗО менші порівняно з відповідними величинами вихідних КЗПС (табл. 1 і рис. 2). Особливо це стосується зміни величини питомої намагненості насичення порошкових сумішей в процесі УЗО, адже подібні зміни напряму пов'язані із розчиненням атомів не феромагнетних металів — Al, Cr та Cu в феромагнетних — Co, Fe та Ni (рис. 3). Дійсно відомо, що розчиненням атомів не феромагнетних металів у феромагнетних призводить до часткової втрати їхніх магнетних властивостей в тому числі до зменшення питомої намагненості насичення [14]. Варто також вказати на ще одну особливість дифрактограм оброблених ультразвуком КЗПС: ширини рентґенівських ліній на дифрактограмах від цих КЗПС значно більші за відповідні ширини рентґенівських ліній металів вихідних КЗПС. Це, звичайно, свідчить про те, що у разі УЗО вихідних КЗПС у них відбувається суттєве подрібнення структури і зменшення розмірів ОКР (табл. 1; розміри ОКР у вихідних крупнозернистих порошках металів знаходяться в інтервалі

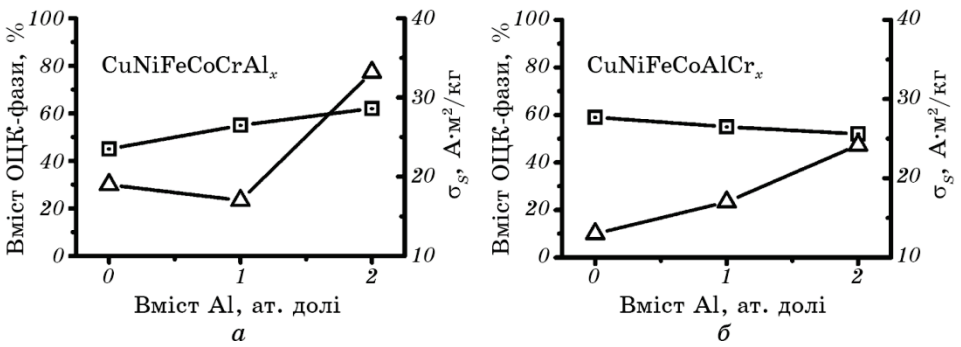


Рис. 2. Кількість ОЦК-фази та питома намагненість насичення σ_s ВДП БКС на основі системи AlCoCrCuFeNi, одержаних УЗО КЗПС, з різним вмістом Al (*а*) та Cr (*б*).

Fig. 2. Quantity b.c.c. phase and specific saturation magnetization σ_s of UFP of multi-component alloy based on the AlCoCrCuFeNi system produced by UST of CGPM with different content of Al (*a*) and Cr (*б*).

100–400 нм).

Цікаво, що параметри ґратниць ОЦК- і ГЦК-фаз у КЗПС після УЗО по різному залежать від вмісту в них алюмінію і хрому у вихідних КЗПС. Так, параметри ґратниць ГЦК-фаз змінюються немонотонно зі зміною концентрації алюмінію і хрому, причому параметри ґратниці ГЦК і ГЦК-1, зазвичай менші, а параметри ґратниці ГЦК-2 більші за параметри ґратниці чистої міді. Параметри ґратниці ОЦК-фази для КЗПС із різним вмістом у них алюмінію майже не змінюються, а для КЗПС із різним вмістом у них хрому параметри ґратниць ОЦК-фази зменшуються з ростом концентрації Cr. Розуміння зміни параметрів кристалічних ґратниць КЗПС після УЗО ускладнюється тим, що атоми одних металів можуть збільшувати параметри ґратниць металів-розчинників, а атоми інших — зменшувати [15]. (Наприклад, Al, Cr і Fe збільшують параметр ґратниці Cu, а Co і Ni зменшують; Cu, Ni, Cr і Al збільшують параметр ґратниці Fe, а Co зменшує). Це означає, що наші результати можуть

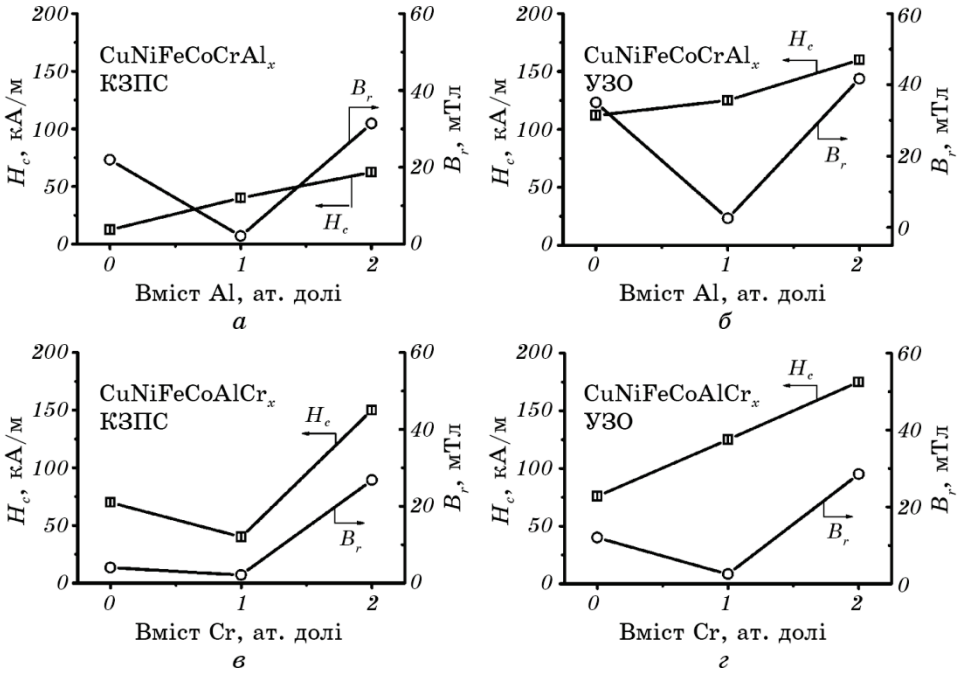


Рис. 3. Залежності коерцитивної сили H_c та індукції B_r ВДП КЗПС (*а*, *в*) і БКС (*б*, *г*) на основі системи AlCoCrCuFeNi, одержаних УЗО КЗПС, від вмісту Al (*а*, *б*) та Cr (*в*, *г*).

Fig. 3. Dependencies of coercive force H_c and magnetic field B_r of UFP CGPM (*а*, *в*) and multi-component alloys (*б*, *г*) based on the AlCoCrCuFeNi system produced by UST of CGPM on the contents of Al (*а*, *б*) and Cr (*в*, *г*).

лише фіксувати зміну параметрів (а значить, свідчити про формування твердих розчинів), але без певних конкретних висновків щодо причини цих змін. Єдине, що можна констатувати — це те, що в фазі ГЦК-1, наприклад, у більшій мірі присутні Co і Ni, які зменшують параметр ґратниці цієї фази, а в ОЦК-фазі — Al, Cr і Cu, які збільшують її параметр ґратниці.

Варто звернути увагу на те, що зміни вмісту алюмінію і хрому у вихідних КЗПС по-різному впливають на їхню дисперсність і мікродеформації після УЗО. Так, згідно наведених у табл. 1 результатів, зміна вмісту алюмінію в КЗПС дещо збільшує розміри ОКР, але майже не впливає на рівень мікродеформацій і в ГЦК-, і в ОЦК-твердих розчинах. На противагу цьому, зміна вмісту хрому у вихі-

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад, дисперсність та параметри ґратниці ВДП, одержаних УЗО КЗПС БКС на основі системи AlCoCrCuFeNi, з різним вмістом алюмінію та хрому.

TABLE 1. Phase composition, dispersity and lattice parameter of UFPs produced by UST of CGPM MCA based on the AlCoCrCuFeNi system with various aluminum and chromium contents.

Хемічний склад	Фазовий склад	Фазовий склад, %	Дисперсність, нм	Параметр ґратниці, нм	Мікродеформації
Cu + Ni + Fe + Co + Cr	ГЦК	50	18	0,3612	0,001
	ОЦК	45	19	0,2883	0,001
	Оксиди	5	3		
	Гідрооксиди				
Cu + Ni + Fe + Co + Al	ГЦК	36	19	0,3618	0,0014
	ОЦК	59	28	0,2899	0,001
	Оксиди	5	5		
	Гідрооксиди				
Cu + Ni + Fe + Co + Al + Cr	ГЦК-1	40	20	0,3589	0,001
	ГЦК-2	–	10	0,3618	
	ОЦК	55	26	0,2885	0,0013
	Оксиди	5			
	Гідрооксиди				
Cu + Ni + Fe + Co + 2Al + Cr	ГЦК-1	35	24	0,3593	0,001
	ГЦК-2	–	24	0,3618	
	ОЦК	62	25	0,2882	0,001
	Оксиди	3			
	Гідрооксиди				
Cu + Ni + Fe + Co + Al + 2Cr	ГЦК	45	18	0,3613	0,003
	ОЦК	52	25	0,2882	0,003
	Оксиди	3	4,5		
	Гідрооксиди				

дних КЗПС майже не впливає на розміри ОКР, зате дещо збільшує і в ГЦК-, і в ОЦК-твердих розчинах оброблених ультразвуком КЗПС рівень мікродеформацій.

Цікаво відзначити, що кількість ОЦК-фази у КЗПС після УЗО також по-різному залежить від вмісту алюмінію і хрому у вихідних сумішах. Так, збільшення вмісту алюмінію призводить до збільшення кількості ОЦК-фази, а для хрому має місце зворотній процес (рис. 2).

Наявність ОЦК-фази у КЗПС після УЗО та залежність її кількості від вмісту алюмінію і хрому у вихідних сумішах ймовірно можна пояснити тим, що у процесі УЗО порошки можуть нагріватися до досить високих температур [16–18]. Ця обставина відкриває алюмінію і хрому можливість суттєво впливати на фазовий склад і співвідношення між ГЦК- і ОЦК-твердими розчинами у процесі УЗО.

Варто також вказати на те, що на дифрактограмах КЗПС AlCoCrCuFeNi і Al_2CoCrCuFeNi спостерігаються дві системи ліній від ГЦК-фази, що відповідають двом ГЦК-фазам з близькими параметрами ґратниць. Подібний результат спостерігали автори робіт [2, 10] на масивних стопах системи Al_xCoCrCuFeNi з різним вмістом алюмінію. Як і в тому випадку, можна припустити, що основною причиною формування двох ГЦК-фаз є різна концентрація металів в об'ємі зерен і на їхніх границях.

Поява оксидів/гідрооксидів у КЗПС після УЗО, як і для ВДП, одержаних ЕІД, очевидно пов'язана із окисленням металів, яке виникає в результаті дисоціації і розкладу дистильованої води під впливом високих температур у зоні механічних ударів і кавітаційних процесів, характерних для УЗО матеріалів в ультразвуковому млині [16–19].

Результати, наведені у табл. 1 свідчать про те, що збільшення вмісту алюмінію і хрому у вихідних сумішах до двох структурних одиниць дещо зменшує кількість оксидів в оброблених ультразвуком порошках. Очевидно цей експериментальний факт обумовлений підвищеною корозійною стійкістю оксидів алюмінію і хрому.

Мессбауерівський спектр порошку стопу CoCrCuFeNiCuNiFeCoCr після УЗО являє собою суперпозицію дублету $d1$, секстету $s1$ та монолінії $m1$ (рис. 4, *а*). Результати обробки спектрів наведені в табл. 2. Парамагнетна монолінія $m1$ інтенсивністю 0,2% з ізомерним зсувом $\delta = 0{,}038$ мм/с свідчить згідно [20] про утворення кластерів γ-Fe у кубічно симетричній ґратниці. Дублет $d1$ з ізомерним зсувом $\delta = 0{,}301$ мм/с та квадрупольним розщепленням $\Delta E_Q = 0{,}966$ мм/с відповідає тривалентним йонам заліза Fe^{3+} у позиціях акагеніту (β-FeOOH) [21, 22]. За даними [20] атоми Феруму у ґратниці з некубічною симетрією у твердому розчині високоентропійного стопу дають дублет з ізомерним зсувом δ біля 0,0 мм/с, що у нашому випадку свідчить лише про утворення оксогідроксиду заліза після УЗО.

Секстет $s1$ з надтонким магнетним полем H = 33,1 Тл та відносною площею 22,8% у спектрі відповідає нелеґованому α-Fe [20].

У разі збільшення алюмінію у стопі порошку на основі системи AlCoCrCuFeNi після УЗО мессбауерівський спектр також є суперпозицією дублету $d1$, секстету $s1$ та монолінії $m1$ (рис. 4, *б*). Парамагнетна монолінія $m1$ з ізомерним зсувом δ = 0,144 мм/с відповідає γ-Fe [20]. Дублет $d1$ з ізомерним зсувом δ = 0,340 мм/с та квадрупольним розщепленням ΔE_Q = 0,946 мм/с відповідає тривалент-

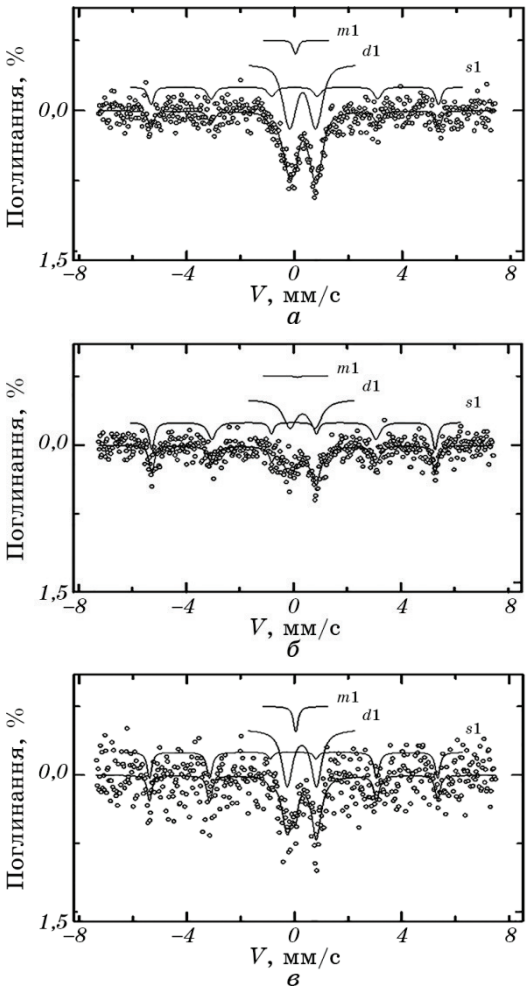


Рис. 4. Мессбауерівські спектри порошків стопів CuNiFeCoCr (*а*), $CuNiFeCoCrAl_2$ (*б*), $CuNiFeCoAlCr_2$ (*в*) після УЗО.

Fig. 4. Mössbauer spectra of the alloy powders CuNiFeCoCr (*a*), $CuNiFeCoCrAl_2$ (*б*), $CuNiFeCoAlCr_2$ (*в*) after UST.

ним йонам заліза Fe^{3+} в позиціях акагеніту (β-FeOOH) [21, 22]. Секстет *s*1 з надтонким магнетним полем H = 32,8 Тл та відносною площею 49,0% у спектрі відповідає нелеґованому α-Fe [20].

Збільшення кількості хрому у стопі на основі системи AlCoCrCuFeNi після УЗО дає мессбауерівський спектр (рис. 4, *в*), що має подібну суперпозицію дублету *d*1, секстету *s*1 та монолінії *m*1 до вище наведених спектрів.

Зазвичай структуру β-FeOOH описують для мессбауерівського дослідження двома дублетними компонентами з різними значеннями квадрупольного розщеплення [21, 22], що пояснюється відмінностями у ближньому оточенні ядер ^{57}Fe, які знаходяться у нееквівалентних позиціях в структурі β-FeOOH. Відповідно двом дублетним компонентам β-FeOOH відповідають йони Fe^{3+} в позиціях $FeO_3(OH)_3$ і $FeO_2(OH)_4$. За наявності тетрагональної структури β-FeOOH [21, 23] припускається лише одна координація — $FeO_3(OH)_3$. Остання збігається з нашим випадком, так як характеризується квадрупольним розщепленням 0,92–0,96 мм/с [23].

Детальний аналіз месбауерівських спектрів показує, що, зокрема залізо, знаходиться у КЗПС після УЗО у трьох структурних станах: ОЦК (феромагнетний секстет), ГЦК (парамагнетна монолінія) і ок-

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри ЯГР спектрів порошків.

TABLE 2. Mössbauer spectra parameters of powders.

Компоненти спектра	Фаза	Параметри			
		δ, мм/с	$\Delta E_Q/\varepsilon_Q$, мм/с	H, Тл	S, %
а) CuNiFeCoCr після УЗО в етиловому спирті та магнетному полі					
*s*1	α-Fe	0,004	0,014	33,1	22,8
*d*1	Йони Fe^{3+} в позиціях акагеніту (β-FeOOH)	0,301	0,966	–	74,1
*m*1	γ-Fe у ГЦК-ґратниці	0,038	–	–	3,1
б) $CuNiFeCoCrAl_2$ після УЗО в етиловому спирті та магнетному полі					
*s*1	α-Fe	0,006	–0,017	32,8	49,0
*d*1	Йони Fe^{3+} в позиціях акагеніту (β-FeOOH)	0,340	0,946	–	50,6
*m*1	γ-Fe у ГЦК-ґратниці	0,144	–	–	0,4
в) $CuNiFeCoAlCr_2$ після УЗО в етиловому спирті та магнетному полі					
*s*1	α-Fe	–0,035	0,016	33,3	31,6
*d*1	Йони Fe^{3+} в позиціях акагеніту (β-FeOOH)	0,282	1,084	–	62,0
*m*1	γ-Fe у ГЦК-ґратниці	0,054	–	–	6,4

сидах/гідрооксидах (квадрупольний дублет). Це повністю узгоджується із результатами рентґеноструктурного аналізу.

Звертає на себе увагу також той факт, що як і для масивних стопів на основі системи AlCoCrCuFeNi існує певний взаємозв'язок між величиною питомої намагненості насичення КЗПС після УЗО і кількістю ОЦК-фази (рис. 2, табл. 1). Ця обставина дозволяє висловити припущення, що феромагнетизм ВДП, одержаних УЗО, як і масивних стопів, головним чином обумовлений присутністю в них ОЦК-фази. Як показано вище, певний внесок у феромагнетизм ВДП можуть також дати оксиди/гідрооксиди заліза [14].

На рисунку 3 наведено також результати вимірювань коерцитивної сили H_c і залишкової індукції B_r КЗПС до і після УЗО. Відомо, що ці магнетні характеристики визначаються як магнетною, так і кристалічною структурою матеріалів [14]. У зв'язку із цим, незважаючи на зменшення намагненості насичення КЗПС в результаті УЗО, коерцитивна сила і залишкова індукція КЗПС навпаки збільшуються. Здебільшого, таке зростання у феромагнетних матеріалах пов'язують із їх подрібненням у разі УЗО, в результаті якого змінюються як розміри феромагнетних областей, так і рівень механічних напружень в матеріалі.

Дійсно, у загальному випадку, коли процес намагнечування матеріалу пов'язаний із дією різних факторів (анізотропія форми, кристалографічна магнетна анізотропія, механічні напруження тощо), величину коерцитивної сили H_c за рахунок внеску за рахунок розмагнечувального поля анізотропії форми, обертання магнетних моментів доменів у полі власної кристалографічної магнетної анізотропії і механічних мікронапружень, можна оцінити за формулою [24, 25]:

$$H_c \sim aI_s + b(K/I_s) + c(\lambda\tau/I_s), \qquad (1)$$

де I_s — намагненість насичення, K — константа кристалографічної магнетної анізотропії, λ — константа магнетострикції, τ — мікронапруження, a, b, c — безрозмірні коефіцієнти, величина яких залежить від форми феромагнетних частинок та розподілу частинок і мікронапружень у матеріалі. Для ансамблів хаотично орієнтованих ізольованих феромагнетних високодисперсних частинок сферичної форми, рівномірно розподілених у немагнетній матриці, коефіцієнти мають наступні значення: $a = 0$, $b = 0{,}64$, $c \sim 3$ [24, 25]. Таким чином, у формулі (1) залишаються дві складові у коерцитивній силі — за рахунок кристалографічної магнетної анізотропії і механічних напружень. Спробуємо оцінити ці дві складові.

Найвагоміший внесок у коерцитивну силу можуть дати високодисперсні частинки кобальту, бо вони мають найбільшу константу кристалографічної магнетної анізотропії серед тих феромагнетних

металів, що входять до складу досліджених у нашій роботі ВЕС. Згідно [14, 25, 26] величина константи кристалографічної магнетної анізотропії для кобальту має величину $K \sim 4{,}1 \cdot 10^5$ Дж/м^3, а намагненість насичення I_s — 1,7 Тл, тому обчислення величини відповідного внеску в коерцитивну силу за формулою:

$$H_c \sim 0{,}64(K/I_s) \tag{2}$$

приводить до значення ~190 кА/м. Відповідні розрахунки для заліза і нікелю приводять до значень 16 і 6,0 кА/м відповідно. Якщо ж провести розрахунок для усереднених значень константи кристалографічної магнетної анізотропії і намагненості насичення для кобальту, заліза і нікелю, то для коерцитивної сили одержуємо значення ~104 кА/м.

Тепер спробуємо оцінити внесок у коерцитивну силу, який дають мікронапруження (мікродеформації). Для цього скористаємось методом Вільямсона–Холла оцінки мікродеформацій (мікронапружень) за результатами дифракційного експерименту [11–13, 27]. Відомо, що на півширина β рентґенівського рефлексу на дифрактограмі пов'язана із розмірами ОКР D і мікродеформаціями ґратниці ($\Delta d/d$) наступною формулою:

$$\beta\cos\theta = \lambda/D + (\Delta d/d)\sin\theta, \tag{3}$$

де λ — довжина хвилі, а θ — кут дифракції рентґенівських променів. Ця формула і побудова графіків залежності βcosθ від sinθ дозволяє графічно визначити розміри ОКР і мікродеформації кристалічної ґратниці, а також їх внесок у напівширину β рентґенівських рефлексів. Результати розрахунків дисперсності ОКР і мікродеформацій кристалічної ґратниці розміщені в табл. 1.

Тепер можна оцінити внесок мікронапружень у коерцитивну силу КЗПС. Зв'язок між мікронапруженнями τ і мікродеформаціями $\Delta d/d$ задають формулою [11, 27]:

$$\tau = E(\Delta d/d), \tag{4}$$

де E — модуль Юнга. Це дає можливість підрахувати мікронапруження, а також їх внесок у коерцитивну силу, користуючись третім членом із формули (1). Результати розрахунків для усереднених значень модуля Юнга і намагненості насичення показують, що внесок у коерцитивну силу за рахунок мікронапружень знаходиться в інтервалі 18–88 кА/м.

Варто зазначити, що розраховані сумарні (як за рахунок магнетної анізотропії, так і мікронапружень) значення коерцитивної сили, зазвичай, перевищують експериментальні значення (рис. 3). Це

може бути пов'язано з кількома причинами: перемагнечуванням деякої частини високодисперсних частинок все ще за механізмом зміщення магнетних стінок між доменами, що, переважно, призводить до зменшення коерцитивної сили (адже розміри значної частини високодисперсних частинок можуть бути більшими за величину критичного діаметра переходу високодисперсних частинок до однодоменного стану: для заліза, кобальту і нікелю він дорівнює 17,1; 14,2 і 60,7 нм відповідно, [28]); проникненням атомів немагнетних металів у кристалічні ґратниці заліза, кобальту та нікелю, що може привести до зменшення величини константи кристалографічної магнетної анізотропії і, як наслідок, до зменшення величини напруженості магнетного поля, необхідного для перемагнечування високодисперсних частинок; і, нарешті, переходом деякої частини феромагнетних частинок до суперпарамагнетного стану, для якого характерна відсутність гістерезису. Дійсно, критичний діаметр D_b однодоменних феромагнетних частинок сферичної форми, нижче якого вони переходять до суперпарамагнетного стану, можна обчислити за формулою [13, 28]:

$$D_b \sim [150kT/(\pi K)]^{1/3}, \tag{5}$$

де k — стала Больцмана, T — абсолютна температура.

Розрахунок за цією формулою дозволяє одержати значення діаметра переходу до суперпарамагнетного стану частинок заліза, кобальту і нікелю 11,6, 5,6 і 27 нм відповідно. Ці значення досить близькі до результатів дисперсності фазових складових, які наведено в табл. 1, що свідчить про високу ймовірність вказаного вище переходу, а значить відсутність гістерезисних явищ для менших за розмірами високодисперсних частинок.

Зменшення коерцитивної сили ВДП може відбуватися також у зв'язку з тим, що формули (1) і (2) для коерцитивної сили виведені для системи ізольованих феромагнетних однодоменних частинок. У порошках і особливо у спресованих зразках можлива взаємодія між магнетними моментами високодисперсних частинок, яка, зазвичай, теж призводить до зменшення коерцитивної сили [29–31].

4. ВИСНОВКИ

Показано, що ультразвукове оброблення у кульовому млині (УЗКМ) сумішей крупнозернистих елементарних порошків системи AlCoCrCuFeNi за рахунок механічного леґування призводить до формування багатокомпонентних стопів. Дослідження фазового складу та магнетних властивостей методами рентґеноструктурного аналізу, мессбауерівської спектроскопії та магнетометрії дозволило зробити наступні висновки:

– всі порошки, одержані УЗКМ, знаходяться у високоентропійному стані;

– всі порошки, одержані УЗКМ, двофазні і містять два твердих розчини — ОЦК і ГЦК;

– кількість ОЦК-фази у порошках зростає зі збільшенням вмісту Al і падає зі збільшенням вмісту Cr; величина питомої намагненості насичення у порошках зростає як зі збільшенням вмісту Al, так і Cr у вихідних крупнозернистих порошкових сумішей;

– феромагнетизм порошків, одержаних УЗКМ, обумовлений головним чином присутністю ОЦК-фази.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
3. А. И. Манохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин, *Аморфные сплавы* (Москва: Металлургия: 1984).
4. А. И. Юркова, В. В. Чернявский, А. И. Кравченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 4: 477 (2014).
5. J.Foct, A.Kozlov, A.Perekos, and R. S. de Figueiredo, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, спец. вып.: 211 (2001).
6. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Металлофиз. новейшие технол.* **23**, спец. вып.: 220 (2001).
7. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**: 43 (2004).
8. О. В. Козлов, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, Патент України № 59770В, Бюл. № 9, 2003.
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
10. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
11. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: МГУ: 1972).
12. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электроно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
13. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).
14. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Иностр. лит.: 1956).
15. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наук. думка: 1986).
16. Г. И. Прокопенко, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
17. Г. И. Прокопенко, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк и др., *Металлофиз. новейшие технол.* **27**, № 12: 18 (2005).
18. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ружицкая и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 8: 1049 (2007).
19. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров,

Успехи физики металлов, **4**, № 4: 235 (2003).
20. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
21. А. Б. Груб'як, В. О. Коцюбинський, Л. В. Мохнацька, В. В. Мокляк, П. І. Колковський, Г. І. Мудрик, *Хімія, фізика та техн. поверхні*, **7**: 300 (2016).
22. E. Murad and Clay, *Minerals*, **14**: 273 (1979).
23. D. G. Chambaere and E. De Grave, *J. Magn. Magn. Mater.*, **44**: 349 (1984).
24. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
25. Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер, *Лекции по магнетизму* (Москва: Физматлит: 2005).
26. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма* (Москва: Мир: 1987).
27. М. И. Захарова, *Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов* (Москва: МГУ: 1972).
28. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 423 (2018).
29. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наук. думка: 1985).
30. Ч. Киттель, *Физика ферромагнитных областей* (Москва: Иностр. лит.: 1951).
31. Т. Пейн, *Магнитные свойства металлов и сплавов* (Москва: Иностр. лит.: 1961).

REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
3. A. I. Manokhin, B. S. Mitin, V. A. Vasilsev, and A. R. Revyakin, *Amorfnye Splavy* (Moscow: Metallurgiya: 1984) (in Russian).
4. O. I. Yurkova, V. V. Cherniavsky, and O. I. Kravchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 4: 477 (2014) (in Russian).
5. J. Foct, A. Kozlov, A. Perekos, and R. S. de Figueiredo, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, Special Issue: 211 (2001) (in Russian).
6. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, Special Issue: 220 (2001) (in Russian).
7. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**: 43 (2004).
8. A. V. Kozlov, B. N. Mordyuk, and G. I. Prokopenko, Patent of Ukraine No. 59770B, Bul. No. 9, 2003 (in Ukrainian).
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
10. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
11. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
12. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i*

Elektronnoopticheskiy Analiz [X-Ray and Electron-Microscopic Analysis] (Moscow: MISIS: 1994) (in Russian).
13. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
14. R. Bozort, *Ferromagnetism* (Moscow: Inostr. Lit.: 1956) (in Russian).
15. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
16. G. I. Prokopenko, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 25, № 2: 171 (2003). (in Russian).
17. G. I. Prokopenko, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **27**, No. 12: 18 (2005). (in Russian).
18. A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, T. V. Ruzhickaya et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 8: 1049 (2007) (in Russian).
19. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. O. Perekos, O. D. Rud', and V. M. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
20. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
21. A. B. Hrubiak, V. O.Kotsyubynsky, L. V. Mokhnatska, V. V. Moklyak, and P. I. Mudryk, *Khimiya, Fizika ta Tekhn. Poverkhni*, **7**, No. 3: 300 (2016) (in Ukrainian).
22. E. Murad and Clay, *Minerals*, **14**: 273 (1979).
23. D. G. Chambaere and E. De Grave, *J. Magn. Magn. Mater.*, **44**: 349 (1984).
24. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
25. E. S. Borovik, V. V. Yerremenko, and A. S. Milner, *Lektsii po Magnetismu* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
26. S. Tikadzumi, *Fizika Ferromagnetisma* (Moscow: Mir: 1987) (in Russian).
27. M. I. Zakharova, *Atomno-Krisallicheskaya Structura i Svoystva Metallov i Splavov* (Moscow: MGU: 1972) (in Russian).
28. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian).
29. S. A. Nepyiko, *Fizicheskie Svoystva Malykh Metallicheskikh Chastits* [Physical Properties of Small Metallic Particles) (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
30. Ch. Kittel, *Fizika Feromagnitnykh Oblastey* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
31. T. Peyn, *Magnitnye Svoystva Metallov i Splavov* (Moscow: Inostr. Lit.: 1961) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 327–342
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0327
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.05.C-, 61.66.Dk, 66.48.Dc, 75.50.Vv, 75.60.Ej, 86.20.Ev

Comparative Study of Cubic NiC_x ($x \approx 0.33$) Formation Kinetics under Mechanical Alloying of Ni–CNT and Ni–Graphite Charge

O. Nakonechna, K. Ivanenko*, A. Kuryliuk, and N. Belyavina

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine
**Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,*
48 Kharkiv Highway,
UA-02160 Kyiv, Ukraine

Mechanical alloying of the elemental powder mixture of nickel–multiwalled carbon nanotubes (Ni–CNT) and nickel–spectroscopic grade graphite (Ni–SGG) is performed in a high energy planetary ball mill under the same technological modes. Nanocrystalline NiC_x carbide (x = 0.3–0.4) synthesized is examined by X-ray diffraction methods (phase and structural analysis, determination of the real structure parameters, *etc.*). The carbides synthesized are ferromagnets, the coercive force of which (H_c = 6–12 kA/m) depends on the amount of interstitial carbon atoms in octahedral voids of Ni crystal lattice. It is shown that an allotropic form of carbon (SGG or CNT) used at mechanical alloying effects the charge components interaction as well as the crystal structure and properties of final synthesis products.

Key words: mechanical alloying, crystal structure, X-ray diffraction, carbon nanotubes, coercive force.

Для дослідження впливу різної алотропної форми вуглецевої компоненти на кінетику формування фаз під час механічного легування проведено серію експериментів з розмелювання порошкових сумішей нікель–багатостінні вуглецеві нанотрубки (Ni–BHT) та нікель–спектрально чистий графіт (Ni–SGG) у високоенергетичному планетарному млині. Синтезований у результаті такої обробки нанокристалічний карбід NiC_x

Corresponding author: Olesya Ivanivna Nakonechna
E-mail: olesya.nakonechna@knu.ua; lesnak4@gmail.com

Citation: O. Nakonechna, K. Ivanenko, A. Kuryliuk, and N. Belyavina, Comparative Study of Cubic NiC_x ($x \approx 0.33$) Formation Kinetics under Mechanical Alloying of Ni–CNT and Ni–Graphite Charge, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 327–342 (2022).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0327

($x = 0{,}3–0{,}4$) досліджували методами рентґенівської дифракції (фазовий та структурний аналіз, визначення реальних параметрів структури тощо). Синтезовані карбіди виявилися феромагнетиками, коерцитивна сила яких ($H_c = 6–12$ кА/м) залежить від кількості міжвузлових атомів Карбону в октаедричних порах кристалічної ґратниці Ni. Показано, що алотропна форма Карбону (SGG або BHT), яку застосовують під час механічного леґування, впливає на взаємодію компонентів шихти, а також на кристалічну структуру та властивості кінцевих продуктів синтезу.

Ключові слова: механічне леґування, кристалічна структура, рентґенівська дифракція, вуглецева нанотрубка, коерцитивна сила.

(Received March 13, 2021; in final version, December 10, 2021)

1. INTRODUCTION

Magnetic nanoparticle (NP) based materials have broad application prospects in the fields of magnetism, biomedicine, energy and biosensor technology. Such NPs ability as penetration deep into tissue and cells of living body has increased their potential for molecular diagnostics (as magnetically active marker medication) and for the targeted drug delivery [1–3]. Ni NPs could have taken a special place among nanomaterials in medicine. However, research have shown that Ni NPs cause a variety of toxic effects on cells, animals and humans and have toxic effects of multiple systems such as respiratory, cardiovascular and reproductive systems. Ni NPs can lead to oxidative stress, apoptosis, DNA damage and inflammation, and induce the increase of intracellular reactive oxygen [4]. Over the last decades, great effort has done into using of magnetic NPs in biosensor technologies for applications in different fields such as disease diagnosis and detection of pollutants in water and food. As a result of such studies a nickel nanoparticles-loaded three-dimensional porous magnetic graphene-like nanocomposite (NiNPs/3D-PMG) is created [5]. Furthermore, a sensor on its base has been successfully utilized to detect glucose in human serum with satisfactory results [5]. Besides, Ni NPs sensor can find its applications as a potential electrode material for the qualitative and quantitative analysis of Penicillin G in liquid samples [6], while capsulated Ni–C microspheres showed a great capability to use as an adsorbent of organic pollutants in different samples [7]. Considering the application prospects of encapsulated Ni–C NPs, it would be beneficial to develop magnetic nanomaterial, in which carbon atoms are placed directly into the nickel crystal lattice, forming the nickel carbide.

It is known that mechanical alloying of powders in a high-energy planetary ball mill is an effective method to obtain nanoscaled carbides. Previously we have successfully applied this method to synthesize such carbides as TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Mo_2C, W_2C, WC,

Fe_3C and Co_3C using the multiwalled carbon nanotubes (CNT) as the carbon component of a charge [8, 9]. V. K. Portnoi *et al.* [10] have obtained hexagonal Ni_3C carbide by mechanical alloying of the Ni–graphite charge (3:1). However, we synthesized Ni_3C carbide with a defective cubic lattice of ZnS sphalerite type as a result of Ni–CNT charge (3:1) processing [11]. This discrepancy prompted us to study the kinetics of simultaneous mechanical alloying of Ni–CNT and Ni-graphite charges.

Here we present the results of structural research and magnetic characteristics of nanomaterials synthesized.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

Elemental Ni powder (99.9% wt. purity, particle size <80 μm), spectroscopic grade graphite powder (spectral purity 99.99%, particle size is less than 50 μm) and multiwalled CNT are used to prepare four starting charges of Ni–CNT and Ni–SGG systems. Multiwalled carbon nanotubes used in this study are synthesized by the catalytic chemical vapor deposition method (CVD) at TM Spetzmash Ltd. (Kyiv, Ukraine). Charge content is listed in Table 1.

2.2. Mechanical Alloying

Charges are sieved into four steel vials (70 mm height, 50 mm diameter) for simultaneous cyclic mechanical alloying in a high energy planetary ball mill (15 min of milling and 30 min of cooling) in argon atmosphere. Hardened steel balls (11 units of 15 mm diameter) and a ball-to-powder weight ratio of 40:1 are used. The vial temperature is held at below 375 K during the experiments by air cooling. The rotation speed is equal to 1480 rpm.

TABLE 1. Charge content for mechanical alloying.

Charge	at.%			% wt.		
	Ni	CNT	Graphite	Ni	CNT	Graphite
1	75	25	–	93.62	6.38	–
2	60	40	–	88.00	22.0	–
3	75	–	25	93.62	–	6.38
4	60	–	40	88.00	–	22.0

2.3. Characterization

Phase transformations of Ni–CNT and Ni–SGG charges at mechanical alloying have been studied by X-ray diffraction (XRD) methods on the test samples selected after every 30–60 min of milling. XRD data is collected with DRON-3M and Shimadzu XRD-6000 automatic diffractometers (CuK_α radiation) in a discrete mode. To implement the possibility of express research of test samples immediately after their selection from the reaction zone of a mill, the acquisition parameters of diffraction data are optimized to ensure the correctness of results obtained at sufficiently short exposure time: observation range $2\theta = (20–100)°$, step scan of 0.05° and counting time per step at 3 s. The original software package, including full complex of standard Rietveld procedures, has been used for analysis and interpretation of the X-ray diffraction patterns obtained, namely, determination of peak positions and integral intensities of the Bragg reflections by means of full profile analysis; carrying out qualitative and quantitative phase analysis using PDF data for phase identification and the least square method for lattice parameters refinement; testing of the structure models and refining crystal structure parameters (including coordinates of atoms, atomic position filling, texture, *etc.*); calculation of the parameters of the real structure of the individual phases (coherent block sizes and microdeformation values) [12]. Parameters of crystal structure are refined for each phase presented in the selected test samples. The criteria for structural calculations correctness are the values of R_B and R_W reliability factors, not exceeding 0.015 in this study, as well as graphical form of the difference curve, illustrating the coincidence of the experimental diffraction pattern with the diffraction pattern reproduced on the basis of structural calculations performed. Deformation of the crystal lattice is calculated by the approximation method using as a reference a sample of compacted nickel metal (E = 202 GPa, ν = 0.28). Residual stresses are calculated by the shifting of the diffraction reflections (predominantly, (022)), which substantially shifted from their positions calculated for the specific test sample.

Morphology of the final mechanically alloyed samples is studied by the scanning electron microscopy technique (SEM, JEOL JAMP-9500F, Japan). JEOL JAMP-9500F is a field emission auger microprobe operated at 10 kV, which offers the flexibility of optional analysis functions such as energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Vibration magnetometer (the vibration frequency of 70 Hz) is used to examine the magnetic properties of test samples. Measurements are provided in a constant magnetic field of up to 200 kA/m. The experimental error is less than 5%.

The Vickers microhardness tests are performed with PMT-3 apparatus at room temperature. All samples are preliminary polished by

diamond paste. The load of 150 g is applied to the sample for 15 s. Number of indentations per one sample is 50.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Kinetics of Mechanical Alloying of Ni–CNT and Ni–SGG Charges

X-ray phase analysis indicates two phases coexist in a charge after 60 min of mechanical alloying of all samples, namely, initial nickel phase with lattice parameter a = 0.3522(3) nm and additional isostructural cubic phase (probably NiC_x) with higher lattice parameter (Fig. 1, *a*). This additional phase becomes the only constituent of the test samples (Fig. 1, *b*) with further processing (120 min and longer). Besides, its lattice parameter gradually increases with processing time, which can undoubtedly indicate the invasion of carbon atoms in the crystal structure of nickel (Fig. 2).

Study of the elemental composition of 800 min milled products by EDS method has revealed that the iron content (the main component of debris at milling) does not exceed 1–2% wt. Therefore, it doesn't make any contribution in the lattice parameter value of material synthesized (Fig. 2, *a*).

In order to determine the amount of carbon atoms embedded in the NiC_x phase, we considered several variants of their localization in the crystal lattice of nickel. First of all, the possibility of placing carbon atoms in the octahedral and/or tetrahedral voids of the f.c.c. nickel lattice is estimated to build a test model. As a result of structural cal-

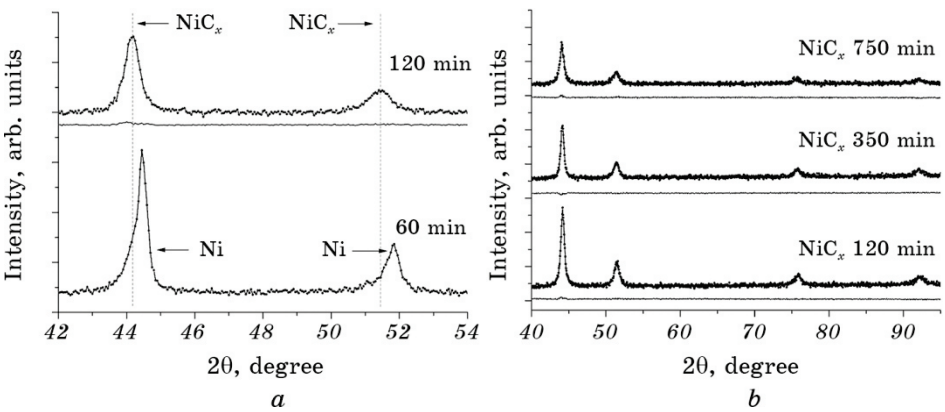


Fig. 1. Fragments of diffraction patterns (*a*) and difference curve illustrating the coincidence of experimental diffraction pattern with that reproduced on the basis of structural calculations performed (*b*) of the test samples selected after certain time of Ni–CNT (3:2) charge milling.

culations, it is shown that the carbon atoms are statistically located in the centres of tetrahedral voids of the nickel lattice at the initial stage of mechanical alloying of both Ni–CNT and Ni–SGG charges. Previously we showed similar arrangement of the carbon atoms in milled Ni–CNT (3:1) charge [11], which is typical to a placement of the sulfur atoms in ZnS sfalerite-type structure. *i.e.*, at the beginning of mechanical alloying (up to 350 min of milling) the crystal structure of the NiC_x phase is characterized by following arrangement of atoms: F-43m space group, 4Ni atoms in 4(a) 0 0 0 and qC atoms in 4(c) 1/4 1/4 1/4, where q is the calculated value of the position filling parameter. An amount of interstitial carbon atoms in nickel crystal lattice has calculated using q value obtained for each test sample (Fig. 2). The correctness of the structural calculations performed is evidenced by the difference curves (Fig. 1) as well as the reliability factor (Table 2). It should also be noted that such arrangement of carbon atoms is inherent to crystal structures of all NiC_x phases formed up to 300 min of processing (Fig. 2). For all NiC_x phases synthesized the limit value of the carbon atoms placed just in the centres of tetrahedral voids is about 20 at.%, which corresponds to one carbon atom per defective lattice of the ZnS sphalerite type (Fig. 2, a).

Figure 2 also shows typical knees at 350 min for all samples studied regardless of what type of carbon component is used in the charge (CNT or SGG). Moreover, all four test samples selected after 350 min of milling are characterized by similar lattice parameters $a \approx 0.355$ nm and carbon content of 23 at.% C ($x \approx 0.3$) (Table 2). Crystal data of the NiC_x phases in these samples, intended for further studies of their magnetic properties, are listed in Table 3.

Lattice parameters of 350 min milled NiC_x phases formed in samples with (3:2) charge ratio continue to increase significantly, while those

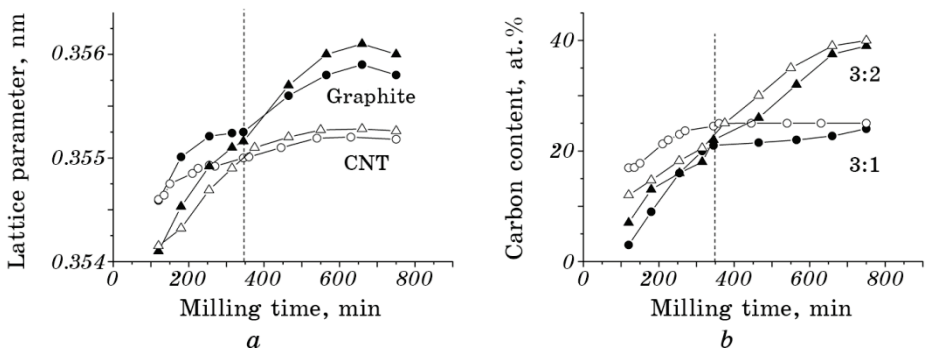


Fig. 2. Dependences of the carbon content and lattice parameters of NiC_x phase formed on the milling time. White symbols correspond to Ni–CNT charge, black symbols—to Ni–SGG charge; circles indicate (3:1) charge content, triangles—(3:2) content.

TABLE 2. Crystal structure data and real structure parameters for NiC_x carbide obtained after 350 min of milling.

Initial charge	Lattice parameter a, nm	Total amount of carbon C, at.%	Amount of carbon in voids, %*		Block size D, nm	Microdeformation of lattice $\Delta d/d$, %	Residual stresses L, GPa
			Tetra	Octa			
Ni powder	0.3521(1)	–	–	–	24	0.18	0.005
(3:1) charge							
Ni–SGG	0.3552(1)	21(2)	97	3	11	0.26	0.182
Ni–CNT	0.3548(1)	23(2)	98	2	11	0.24	0.632
(3:2) charge							
Ni–SGG	0.3552(1)	22(2)	90	10	10	0.45	0.006
Ni–CNT	0.3548(1)	25(2)	92	8	12	0.39	0.517

* The fraction of carbon atoms in tetra- and octahedral voids is calculated using an alternative model.

values in the samples with (3:1) ratio are rapidly saturated.

TABLE 3. Crystal data for NiC_x carbides formed in 350 min milled Ni–CNT and Ni–SGG charges (Space group F-43m (No. 216)).

Atom	Site	X	Y	Z	Site occupation	
					NiC_x phase (Ni–SGG (3:1) charge)	NiC_x phase (Ni–SGG (3:2) charge)
Ni	4a	0	0	0	1.00(1)	1.00(1)
C(1)	4c	0.25	0.25	0.25	0.256(3) (tetra void)	0.254(4) (tetra void)
C(2)	4b	0.5	0.5	0.5	0.008(3) (octa void)	0.028(4) (octa void)
Lattice parameter a, nm					0.3552(1)	0.3552(1)
Total isotropic B factor, nm^2					$2.15(2)\cdot10^{-2}$	$1.25(2)\cdot10^{-2}$
Calculated content, at.%					79(2) Ni + 21(2) C	78(2) Ni + 22(2) C
Reliability factor R_B					0.009	0.008
Atom	Site	X	Y	Z	Site occupation	
					NiC_x phase (Ni–CNT (3:1) charge)	NiC_x phase (Ni–CNT (3:2) charge)
Ni	4a	0	0	0	1.00(1)	1.00(1)
C(1)	4c	0.25	0.25	0.25	0.296(3) (tetra void)	0.307(4) (tetra void)
C(2)	4b	0.5	0.5	0.5	0.006(3) (octa void)	0.027(4) (octa void
Lattice parameter a, nm					0.3548(1)	0.3548(1)
Total isotropic B factor, nm^2					$1.68(3)\cdot10^{-2}$	$3.09(9)\cdot10^{-2}$
Calculated content, at.%					77(2) Ni + 23(2) C	75(2) Ni + 25(2) C
Reliability factor R_B					0.008	0.004

Structural calculations show that the trial models (with cubic or rhombohedral symmetry), in which the carbon atoms are displaced from the centre of tetrahedral voids (coordinates are equivalent to 1/4 1/4 1/4) to the centre of f.c.c. lattice (1/2 1/2 1/2) demonstrate the best agreement between experimental and calculated diffraction reflections intensities for these phases (reliability factor is less than 0.01). Here we consider a cubic model built in the same space group F-43m: 4Ni atoms in 4(a) 0 0 0 and qC atoms in 16(e) x x x, where the coordinate parameter x ($\approx$1/3) and q values are calculated for each 350 min milled NiC_x phase (Fig. 2). It is seen that the contents of NiC_x phases synthesized at mechanical alloying of four charges generally correspond to the compositions of source mixtures. Although the lattice parameters of NiC_x phases obtained from Ni–SGG charges are slightly higher than those obtained from Ni–CNT ones (Fig. 2). The pattern of atoms arrangement in NiC_x phases formed after 350 min of milling is presented at Fig. 3, b. One can see that the carbon atoms statistically occupy the vertices of tetrahedrons, which centres are the centres of tetrahedral voids.

An alternative to two models described above may be their common model build within the space group F-43m, in which carbon atoms are statistically placed at the centres of both tetrahedral and octahedral voids, namely, 4Ni atoms in 4(a) 0 0 0, qC atoms in 4(c) 1/4 1/4 1/4 and q'C atoms in 4(b) 1/2 1/2 1/2, where q and q' are the fillings of corresponding 4(c) and 4(b) positions by carbon atoms. It should be noted that q' is equal to 0 for NiC_x phase formed at the beginning of mechanical alloying. In general, the agreement between experimental and calculated intensity of reflections is better for the model presented in Fig. 3, b than for this alternative model.

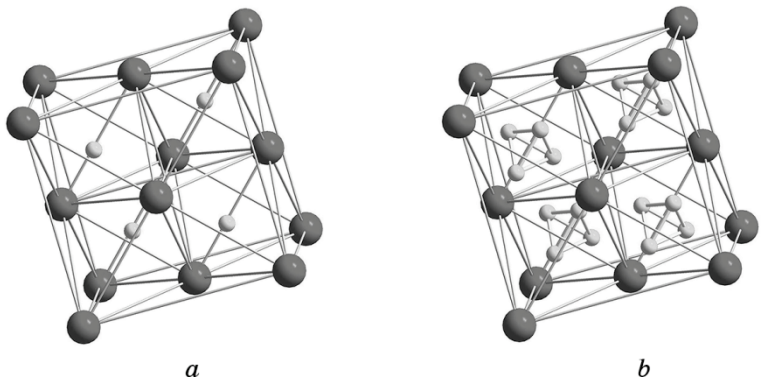


Fig. 3. Arrangement of atoms in mechanically alloyed NiC_x carbides: NiC_x phase containing up to 20 at.% C (a); NiC_x phase containing more than 20 at.% C (b). Nickel atoms are marked as big grey circles and carbon atoms are marked as small light grey circles.

Parameters of real structure (coherent scattering block size D, microdeformation of crystal lattice $\varepsilon = \Delta d/d$) and the residual stresses value $L = E/\nu((d - d_0)/d_0)$ are calculated for each NiC_x phases obtained taking into account that all reflections at the diffraction patterns are significantly broadened and some of them (mostly (022) reflection) are also significantly shifted. In order to estimate available shift of the position, this reflection is excluded from the refinement of lattice parameter a by the least square method. Subsequently, the value of d_0 is calculated using the lattice parameter for the reflection (022), and the value of this reflection is taken experimentally as the value of d. The fact that (022) reflection turned out to be the most sensitive to deformation is, in our opinion, natural because the carbon atom is located in this plane in the centres of tetrahedral voids when embedded in Ni crystal lattice according to structural studies.

As a result of the calculations performed, it is shown that D value for NiC_x phases is practically independent on the milling time and charge content and is equal to 8–12 nm for all synthesis products. However, ε and L values for these phases are changed (Fig. 4).

Thus, the study provided has shown that 350 min milled test samples are characterized by close values of the lattice parameters of NiC_x phase formed and close amount of carbon atoms solved (Fig. 2). Moreover, the carbon atoms in these carbides are localized mainly in the centres of the tetrahedral voids (Fig. 3, *a*). SEM analysis of the test samples selected after 350 min of milling demonstrates a similarity in their morphology. Namely, all powders studied consist of individual small particles and agglomerates of such particles (Fig. 5). EDS analysis confirms XRD data on the amount of carbon atoms solved in nickel lattice (about 23 at.%), which is close to the composition of the Ni_3C carbide.

Thus, taking into account the similarity of crystallographic charac-

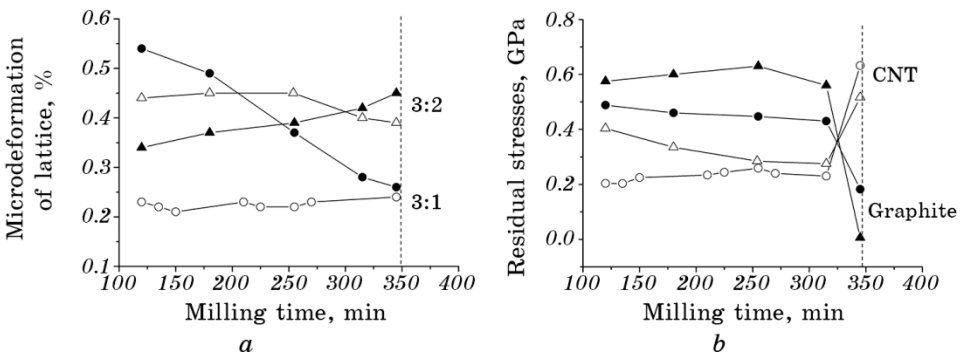
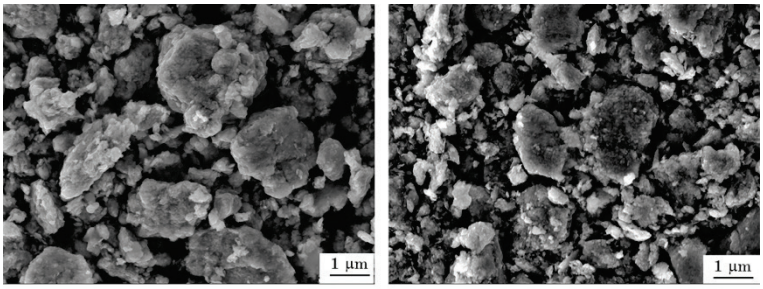


Fig. 4. Microdeformation and residual stresses of the crystal lattice for NiC_x phases in dependence on milling time. Symbols correspond to Fig. 2.



a *b*

Fig. 5. SEM images of the 350 min milled samples: Ni–CNT charge (3:1) (*a*); Ni–SGG charge (3:1) (*b*). ×10000.

teristics and compositions of NiC_x phases synthesized (Table 2, 3), the magnetic properties are studied for the test samples selected just after 350 min of processing in a ball mill.

3.2. Magnetic Characteristics of 350 min Milled NiC_x Phases Formed in Ni–CNT and Ni–SGG Charges

Test samples selected after 350 min of mechanical alloying of charges are examined using a vibration magnetometer. All the materials studied are ferromagnets, the hysteresis loops of which are shown in Fig. 6, magnetic parameters calculated from these loops are listed in Table 4.

As it can be seen from Figure 6, the charge content used affects not only the shape of the hysteresis loops, but also the magnetic characteristics of the NiC_x carbide with $x \approx 0.33$ (21–25 at.% C) existing in each of four test samples. Thus, the coercive force H_c of cubic $NiC_{0.33}$ carbide (close to stoichiometric Ni_3C composition) varies within 4–12 kA/m with residual magnetization M_R (7–9 A·m^3/kg) and almost constant value of saturation field H_S (76.5 kA/m) (Table 4).

Analyzing the characteristics obtained, we can conclude that $NiC_{0.33}$ carbide synthesized keeps the ferromagnetic features of nanocrystalline nickel powder (Table 4), and H_c value is close to that predicted by L. Yue *et al.* [13] for disordered Ni_3C carbide. It should be noted that nanocrystalline nickel powder is obtained by milling initial Ni powder in a high-energy planetary ball mill under the same conditions as Ni–CNT and Ni–SGG charges.

It is known that the coercive force depends strongly on the grain size of the material [14]. Wherein, since grain boundaries act as impediments to domain wall motion, coercive force increases with decreasing grain size. Taking into account that the effective width of the domain wall for nanocrystalline nickel is about 40 nm [14] while the crystallite size of powders synthesized in this work are much smaller (10–12 nm,

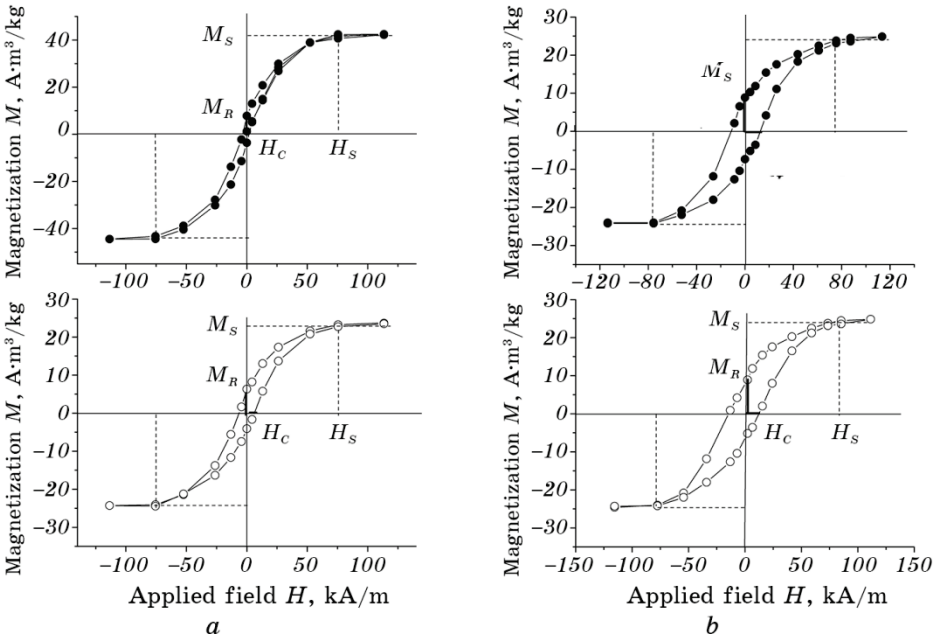


Fig. 6. Hysteresis loops of the 350 min milled test samples: Ni–SGG charge (black circles) and Ni–CNT charge (white circles), charge composition (3:1) (*a*) and (3:2) (*b*).

Table 2), we assume that other factors affect H_c value of $NiC_{0.33}$ carbide synthesized.

Analysis of the crystal and real structure parameters of $NiC_{0.33}$ car-

TABLE 4. Magnetic characteristics of NiC_x carbide obtained after 350 min of mechanical alloying.

Initial charge	Coercive force H_c, kA/m	Residual magnetization M_R, A·m³/kg	Saturation magnetization M_S, A·m³/kg	Saturation field H_S, kA/m
Ni_3C disordered [13]	5.7	–	–	–
Ni–nanopowder [14]	1.2	–	–	–
Ni–nanocrystalline	2.2	3.0	40.6	76.5
(3:1) charge composition				
Ni–SGG	3.8	7.8	41.9	76.3
Ni–CNT	5.7	6.6	23.1	76.9
(3:2) charge composition				
Ni–SGG	12.1	8.6	24.1	76.5
Ni–CNT	11.7	8.5	22.4	76.9

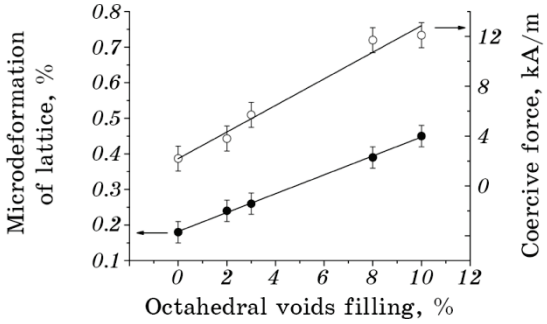


Fig. 7. Microdeformation of the crystal lattice and coercive force of the cubic $NiC_{0.33}$ carbide in dependence on filling of octahedral voids of Ni crystal lattice.

bide synthesized and its magnetic characteristics (Tables 2, 3) allows us to conclude that increase in the amount of carbon atoms embedded in octahedral voids of nickel structure causes an increase in the microdeformation degree of carbide lattice, which, in turn, contributes to an increase in H_c value (Fig. 7). It should be noted that the amount of carbon atoms located in the octahedral voids of the cubic $NiC_{0.33}$ structure is calculated using the alternative model described above (Table 2).

In general, the values of coercive force and the shape of hysteresis loop (Fig. 6, Table 2) certify that nanocrystalline $NiC_{0.33}$ (cubic Ni_3C carbide) synthesized here belongs to semi-hard magnetic materials ($H_c > 4$ kA/m).

4. DISCUSSION

Comprehensive study of Ni–SGG and Ni–CNT powders mechanically alloyed in a high-energy planetary ball mill at identical technological conditions has revealed both similarities and differences in the formation of NiC_x carbide with ZnS sphalerite defective structure.

It is known that both CNT and SGG source powders are gradually amorphized (up to 60 min of milling) at the initial stage of the mechanical alloying [15, 16]. Active interaction of carbon and nickel powder begins after amorphization process is completed. Therefore, the initial nickel powder is the main counterpart for all samples processed up to 100 min (with some amount of graphite in the Ni–SGG charge).

An increase of the Ni lattice parameters is observed in test samples milled for 100 min or longer (Fig. 2). It is noteworthy that at the initial stage of processing the lattice parameter of NiC_x phase synthesized from Ni–SGG charge is slightly higher than that synthesized from Ni–CNT charge, although the content of carbon embedded in NiC_x is lower in the case of Ni–SGG charge (Fig. 2). Similarity in a values and compositions is observed only for the NiC_x formed in 350 min milled test

samples. Saturation process of the NiC_x crystal lattice with carbon atoms continues with further milling for charge (3:2), in contrast to charge (3:1).

Considering our previous TEM studies of the Fe_3C carbide formation at mechanical alloying of Fe–CNT charge [8], one can assume that similar processes are realized at the formation of NiC_x carbide. Amorphized carbon powder wraps nickel particles and penetrates into them along grain boundaries and dislocations. This process dominates when the charge is mechanically alloyed for up to 100 min. Further processing leads to a gradual nucleation of NiC_x carbide phase, formation of which begins on the surface of nickel particles. Moreover, a shell formed on such nickel particles leads to appearance of surface tension (residual stresses, Fig. 4). Upon reaching a certain thickness, this shell, formed by the products of the synthesis of the NiC_x phase exfoliates, which is clearly illustrated by Fig. 4, where the obtained values of residual stresses are minimal at 315–350 min of processing, ie, upon completion of the formation of defective ZnS sphalerite structure.

N. Kundan *et al.* [17] have described similar process of carbon atoms solution in nickel crystal lattice at mechanical alloying of the Ni–graphite charge. Unfortunately, authors of Ref. [17] have not defined the exact location of carbon atoms in nickel lattice, taking as a basis the common idea of its localization in octahedral voids by analogy with the NaCl-type structure. However, our previous studies on mechanical alloying of Ni–CNT charge [9] have shown that such localization of carbon atoms is characteristic of a nickel-based solid solution with low CNT content (up to 5 at.%).

Structural calculations performed here have revealed that the NiC_x phase with a defective ZnS sphalerite structure is formed at the first stage of mechanical alloying of both Ni–SGG and Ni–CNT charges. Presumably, this phase appears to be an individual compound (as evidenced by the two-phased nature of some test samples selected at up to 100 min of processing). Moreover, the existence region of this phase can extend beyond 40 at.% of carbon, which is shown by N. Kundan *et al.* [17].

Considering the fact that the crystal lattice of nickel is faster saturated with carbon atoms and the lattice period of NiC_x formed is lower in a case of Ni–CNT charge milling one can conclude that both the effective radius of amorphized CNTs and their diffusion rate are somewhat higher than those for amorphized graphite. Moreover, the formation of NiC_x from the Ni–CNT charge proceeds more smoothly as evidenced by independence of the carbide real structure parameters on the milling time. No knees on $a(t)$ dependence (Fig. 2, *a*) and on the dependence of lattice parameter on the carbon content embedded into the nickel crystal lattice (Fig. 8) supplementary imply smooth behaviour of NiC_x formation from Ni–CNT charge. Concurrently, well-defined

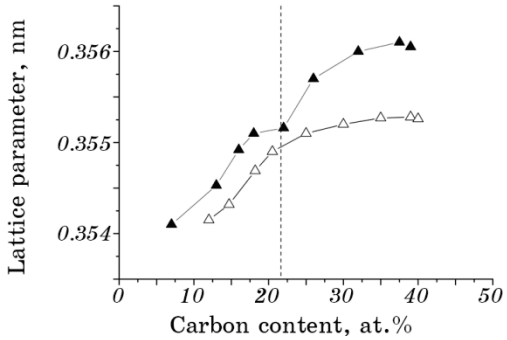


Fig. 8. Dependence of the lattice parameters of NiC_x formed in the charges of (3:2) content. Ni–SGG (black triangles) and the Ni–CNT charge (white triangles).

knees are visible on the same dependences for Ni–SGG charge in the vicinity of 20–22 at.% C. In our opinion these features are caused by a change of the carbide crystal structure. A similar dependence of the lattice parameters of the synthesized phase is observed by N. Kundan *et al.* [17].

It should be necessary to note that indeed mechanical alloying results in a (Ni, C) solid solution formation with octahedral occupation of carbon atoms at a low carbon content (up to 5 at.% C) [9]. However, considering the calculation of electronic structure parameters the preferred arrangement of carbon atoms in the tetrahedral voids is shown for the cubic NiC_x phase, which contains more than one carbon atom per unit cell [18]. This factor can support conclusion that the NiC_x phase studied is individual carbide and not a solid solution based on a nickel lattice. Although to absolutely confirm the conclusion on the existence of an individual NiC_x carbide, an additional experimental study of mechanical alloying of Ni–C charge containing up to 25 at.% carbon is needed.

In order to study the mechanical properties of NiC_x carbide the 350 min milled Ni–CNT charge (3:1) is sintered by high pressure–high temperature (HP–HT) technique. The toroid type high pressure apparatus is used to create the pressure of 8 GPa and temperature of 1200°C and 1500°C (the test sample powder wrapped into the graphite foil is treated in a high pressure cell during 40 s).

It appeared to be that NiC_x phase with a defective structure of ZnS-sphalerite with a = 0.3543–0.3548 nm is the only constituent of bulk samples. The fraction x of carbon atoms in the compacted HP–HT samples varies from 0.33 to 0.44, which may be caused by the addition of extra carbon atoms from the graphite shell used in HP–HT reaction.

Average value of the Vickers microhardness for sintered NiC_x samples (6.9–7.2 GPa) is significantly higher compared to microhardness of bulk metallic Ni (0.638 GPa).

5. CONCLUSION

A comprehensive study of mechanically alloyed under the same technological modes Ni–CNT and Ni–SGG charges has revealed the following:
1. A nanocrystalline cubic carbide NiC_x ($x = 0.3–0.7$) is synthesized for the first time at mechanical alloying of both Ni–CNT and Ni–SGG charges. According to XRD data the crystal structure of this NiC_x phase belongs to ZnS sphalerite type with partial filling of its tetrahedral voids by carbon atoms.
2. Kinetics of the NiC_x carbide formation is studied by XRD methods. First of all, the features of Ni lattice parameter caused by the increase of the carbon atoms embedded have revealed and the changes of microdeformation as well as residual stresses of NiC_x crystal lattice have analyzed.
3. It is shown that NiC_x carbides synthesized after 350 min of milling both Ni–SGG and Ni–CNT charges exhibit similar crystal structure and composition. The materials obtained are ferromagnets, the coercive force of which depends on the amount of the carbon atoms additionally embedded in the octahedral voids of the nickel crystal lattice.
4. It is shown that crystal structure of final synthesis product as well as interaction between the initial charge components are affected by allotropic form of carbon (graphite or carbon nanotubes) used.

ACKNOWLEDGEMENT

The work is financially supported by the State budget of Ukraine *via* Ministry of Education and Science of Ukraine (grant No. 0119U100184).

REFERENCES

1. D. Lisjak and A. Mertelj, *Prog. Mater. Sci.*, **95**: 286 (2018).
2. R. Saini, S. Saini, and S. Sharma, *J. Cutaneous Aesthetic Surgery*, **3**, Iss. 1: 32 (2010).
3. Y. Li and H. Zhang, *J. Biomedical Nanotechnology*, **15**, No. 1: 1 (2019).
4. Y. Wu and L. Kong, *Environ. Geochem. Health*, **42**, No. 7: 2277 (2020).
5. F. Wang, Y. Feng, S. He, L. Wang, M. Guo, Y. Cao, Y. Wang, and Y. Yu, *Microchemical J.*, **155**:104748 (2020).
6. S. Salihu, N. Yusof, F. Mohammad, J. Abdullah, and H. A. Al-Lohedan, *Journal of Nanomaterials*, 2019, Article ID 1784154 (2019).
7. L. Hao, X. Meng, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, *J. Chromatography A*, **1605**: 460364 (2019).
8. O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, M. Dashevskyi, and S. Revo, *Adv. Powder Technol.*, **28**, No. 3: 964 (2017).
9. O. I. Nakonechna, M. M. Dashevskyi, O. I. Boshko, V. V. Zavodyanny, and N. N. Belyavina, *Prog. Phys. Metals*, **20**, No. 1: 5 (2019).

10. V. K. Portnoi, A. V. Leonov, S. N. Mudretsova, and S. A. Fedotov, *The Physics of Metals and Metallography*, **109**, No. 2: 153 (2010).
11. O. I. Nakonechna, N. N. Belyavina, M. M. Dashevskyi, A. M. Kuryliuk, and V. A. Makara, *Dopovidi Natsionalnoy Akademii Nauk Ukrainy*, No. 4: 50 (2019) (in Ukrainian).
12. M. Dashevskyi, O. Boshko, O. Nakonechna, and N. Belyavina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 541 (2017).
13. L. Yue, R. Sabiryanov, E. M. Kirkpatrick, and D. L. Leslie-Pelecky, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 13: 8969 (2000).
14. J. F. Loffler and W. Wagner, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 5: 2915 (1998).
15. Y. B. Li, B. Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, and D. H. Wu, *Carbon*, **37**: 493 (1999).
16. R. M. Nikonova, N. S. Larionova, V. I. Ladyanov, V. V. Aksenova, A. D. Rud, and I. M. Kirian, *J. Alloys Compd.*, **682**: 61 (2016).
17. N. Kundan, P. Biswajit, A. K. Keshri, and P. R. Soni, *Int. J. Minerals, Metall. Mater.*, **26**, No. 8: 1031 (2019).
18. O. I. Nakonechna, K. O. Ivanenko, A. M. Kuryliuk, and N. N. Belyavina, *Phys. Chem. Solid State*, **22**, No. 1: 59 (2021).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 343–364
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0343
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.78 De, 62.23 Pq, 82.45 Xy

Плазмохемічна синтеза платиновмісних вуглецевих наноструктур, придатних для 3*D*-друку CJP

Ол. Д. Золотаренко[*], О. П. Рудакова[**], Н. Е. Аханова[***],
Ан. Д. Золотаренко[*,**], Д. В. Щур[**], М. Т. Габдуллин[***,****],
М. Уалханова[****], М. Султангазіна[****], Н. А. Гаврилюк[*],
М. В. Чимбай[**], О. Д. Золотаренко[**], І. В. Загорулько[*****], Ю. О. Тарасенко[*]

[*]*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,*
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна
[**]*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,*
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна
[***]*Казахстансько-британський технічний університет,*
вул. Толе бі, 59,
050000 Алмати, Республіка Казахстан
[****]*Казахський національний університет імені Аль-Фарабі,*
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Республіка Казахстан
[*****]*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*

Corresponding author: Oleksandr Dmytrovych Zolotarenko
E-mail: O.D.Zolotarenko@gmail.com

[*]*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,*
17 General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine
[**]*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,*
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine
[***]*Kazakh-British Technical University,*
59 Tole bi Str., KZ-050000 Almaty, Republic of Kazakhstan
[****]*Al-Farabi Kazakh National University,*
71 Al-Farabi Ave., KZ-050040 Almaty, Republic of Kazakhstan
[*****]*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,*
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, M. Sultangazina, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and Yu. O. Tarasenko, Plasmochemical Synthesis of Platinum-Containing Carbon Nanostructures Suitable for CJP 3*D*-Printing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 343–364 (2022) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.44.03.0343

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

Методом плазмохемічної синтези графіту марки МПГ-7 у середовищі гелію та із застосуванням каталізатора (Pt) створено вуглецеві наноматеріали (ВНМ), що містять платину: фулерени, нанокомпозити, графени, одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) та багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ). Проведено дослідження на мікро- та нанорівнях морфології та структури матеріалів, які формуються на катоді, і вивчено вплив парів платини на формування наноструктур. Методом рентґенівського мікроаналізу встановлено вміст платини та досліджено її розподіл у кожній із складових частин одержаного депозиту та пристінній сажі. Проведено диференціально-термічний аналіз ВНМ на повітрі методами TG, DTG, DTA та за відмінностями значень термостійкості ідентифіковано склад продуктів синтези. Попередні результати показують, що такі синтезовані платиновмісні вуглецеві наноструктури придатні для технології 3*D*-друку CJP (друк керамікою) та дозволяють створити електроди для паливного елементу водневого циклу без нанесення шару платинового (Pt) каталізатора. Сьогодні це ключ до створення дешевих паливних комірок для водневої енергетики.

Ключові слова: нанотехнологія, вуглецеві наноструктури (ВНС), платина (Pt), фулерени, нанокомпозити, нанотрубки, графени, депозит, плазма, електродугова синтеза, плазмохемічна синтеза, 3*D*-друк, технологія CJP.

Carbon nanomaterials (CNM) containing platinum: fullerenes, nanocomposites, graphenes, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) are created by the method of plasma-chemical synthesis of MPG-7 graphite in helium environment with using the catalyst (Pt). Studies of the morphology and structure of materials formed at the cathode at the micro- and nanoscales have been carried out, and the influence of platinum vapours on the mechanisms of nanostructure formation has been studied. The content of platinum and its distribution in each of the components of the received deposit and in the wall soot is determined by the method of X-ray microanalysis. Differential-thermal analysis of synthesized CNMs in air by TG, DTG, DTA methods is performed, and the composition of synthesis products is identified by differences in heat resistance values. Preliminary results show that such synthesized platinum-containing carbon nanostructures are suitable for 3*D*-printing CJP technology (ceramic printing) and allow creating electrodes for the fuel cell of the hydrogen cycle without applying a layer of platinum (Pt) catalyst. Today it is the key to creating cheap fuel cells for hydrogen energy.

Key words: nanotechnology, carbon nanostructures (carbon nanostructures), platinum, fullerenes, nanocomposites, nanotubes, graphenes, deposit, plasma, electric arc synthesis, plasma chemical synthesis, 3*D*-printing, CJP technology.

(Отримано 2 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Нині основною проблемою використання паливних елементів є потреба у металах 10-ї групи (в основному платина та її стопи). Основні зусилля полягають у заміні платини або обмеженні її кількості, що дозволить зменшити собівартість паливних елементів. Ми пропонуємо створити вуглецеві наноструктури (ВНС), що містять платину (Pt), та використовувати їх для виготовлення паливних елементів. Це дозволить звести вміст платини у паливних елементах до мінімуму та значно зменшити їхню собівартість. Створення такої паливної комірки автоматизованою системою технології 3*D*-друку CJP дозволить виготовляти дешеві паливні елементи для водневої енергетики. Зараз платиновмісні вуглецеві наноструктури (ВНС) можуть бути застосовані не тільки для конструювання паливних елементів, а й задля вирішення проблеми ефективного зберігання водню [1–6]. Можливо, що у майбутньому система «фуллерит–метал–водень» стане сучасним передовим засобом накопичення водню — екологічно найчистішого джерела енергії [7–14].

Нині синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та інших ВНС здійснюють різними методами: лазерним випаровуванням метал-графітових електродів; плазмохемічним випаровуванням графіту у газовій фазі [15–35] та рідких середовищах у присутності каталізаторів [36–46]; каталітичним піролізом вуглеводів; у присутності металоорганічних сполук (ферроцен, фталоціаніни); каталітичною дисмутацією оксиду вуглецю та іншими [47].

Метод плазмохемічного випаровування графіту у газовій фазі є відносно поширеним і досить ефективним, оскільки дозволяє одержувати як розчинні [48–54], так і нерозчинні вуглецеві наноматеріали (ВНМ) [55, 56]. До того ж, цей метод дозволяє керувати режимами синтези, використовувати різні газові середовища, а головне — досягати високого виходу ВНМ із заданою морфологією та властивостями. Сьогодні різноманітні ВНМ активно використовують для створення нових композитів [55, 57–65].

Однак, нині залишаються недостатньо вивченими процеси окиснення ВНМ депозиту — продукту, який утворюється на катоді у процесі плазмохемічної синтези у газовій фазі. Розуміння цих процесів дозволило б ідентифікувати форми вуглецю. Як буде показано, у складі депозиту присутні як ВНТ, так і графени.

У роботі планується не тільки створити вуглецеві наноматеріали (ВНМ), що містять Pt, що придатні для 3*D*-друку, а й вивчити морфологію та будову одержаних вуглецевих наноструктур.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метод плазмохемічної синтези у газовому середовищі передбачає

можливість випаровувати або розпорошувати анодний електрод, що дозволяє одержувати різні продукти синтези.

Випаровування електроду — це режим плазмохемічної синтези, за якого анодна складова переходить в атомарний стан, створюючи умови зони синтези ВНС. Саме за такого випаровування електрода синтезуються фулерени та фулереноподібні структури.

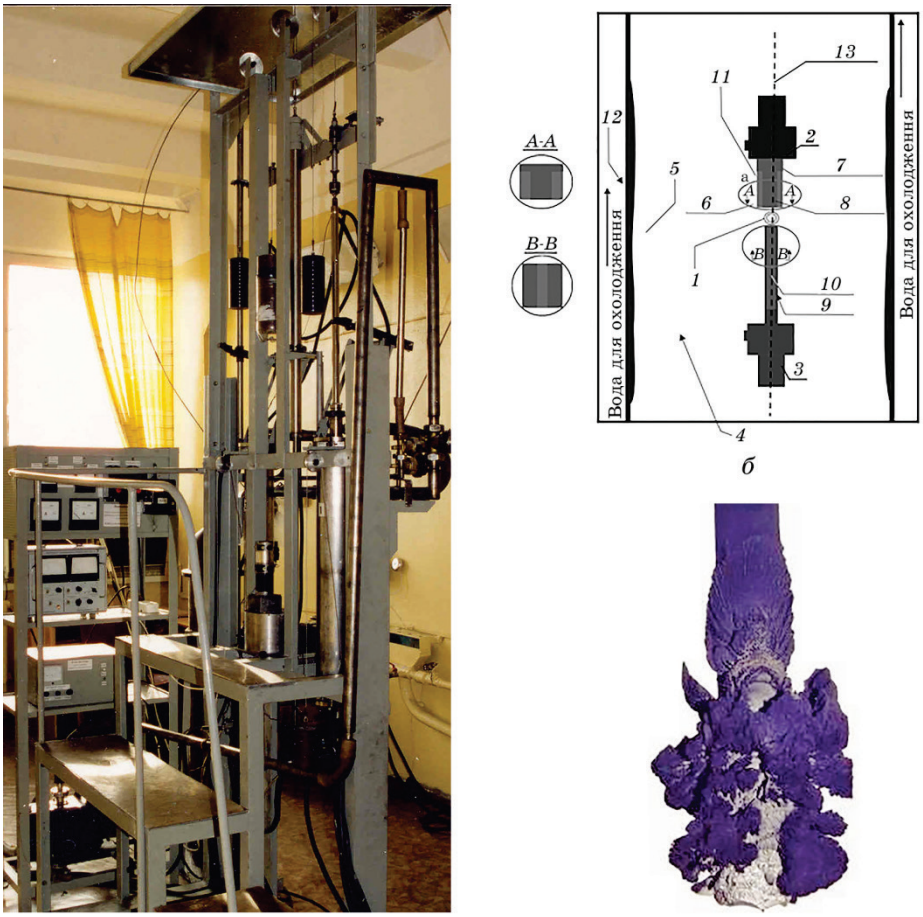
Розпорошення електрода — це режим плазмохемічної синтези, за якої анодна складова не переходить в атомарний стан. Зазвичай, цей процес перебігає за великої швидкості подачі катодного електрода. За таких умов анодна складова не встигає переходити в атомарний стан, а графітова складова анода спушується (розпушується). Наші дослідження продуктів плазмохемічної синтези за наведеним режимом вказують на процес формування графенових пакетів, модифікованих застосованим каталізатором.

Для синтези ВНС, які містять атоми Pt, плазмохемічним методом використовували режим випаровування витратного анодного електрода. Експериментальна плазмохемічна установка синтези складається з вертикального циліндричного реактора (рис. 1), по центру якого всередині знизу розташований тримач *3* витратного анодного електрода *9*, а всередині зверху — тримач *2* невитратного катодного електрода *7*. У процесі плазмохемічної синтези між електродами утворюється плазма *1* [66], в якій випаровується витратний анодний електрод. Камера реактора заповнюється гелієм *4*.

У плазмохемічній синтезі використовують два типи електродів: витратний анодний електрод та невитратний катодний електрод. Невитратний катодний електрод рухається уздовж осі реактора *13*, а витратний анодний електрод випаровується у плазмі [66] під тиском 0,02–0,09 МПа у газовому середовищі гелію. Таким чином, забезпечується рівномірний розподіл пристінної сажі *5* на всій стінці реактора та досягаються практично однакові термодинамічні умови для синтези всіх ВНМ та їхньої конденсації.

Для синтези ВНМ використовували електроди, виготовлені з високоякісного графіту марки МПГ-7. Для введення каталізатора у зону плазмохемічної синтези використовували порожнистий графітовий анод, в який поміщали каталізатор (платину) у вигляді дроту, фіксуючи його у порожнині анода запресованим графітовим порохом. Порожнина анодного електрода розташовується уздовж осі реактора *12* (рис. 1, *б*).

На холодних стінках реактора *12* у процесі плазмохемічної синтези у газовому середовищі формується пристінна сажа, яка є основним продуктом синтези, а на катодному електроді синтезується депозит *6*, що є побічним продуктом. Пристінна сажа містить розчині та нерозчинні вуглецеві наноструктури, зародження яких відбувається у зоні синтези. До розчинних вуглецевих наноструктур входять фулерени, ендофулерени та фулереноподібні продукти.



а *в*

Рис. 1. Плазмохемічна установка синтези у газовому середовищі. Схема циліндричного реактора для плазмохемічної синтези ВНС у газовому середовищі: *1* — плазма; *2* — тримач катода; *3* — тримач анода; *4* — гелійвмісне середовище; *5* — платиновмісна пристінна сажа; *6* — депозит; *7* — невитратний електрод (катод); *8* — серцевина депозиту; *9* — витратний електрод; *10* — дротяний каталізатор, закріплений графітовим порохом; *11* — кора депозиту; *12* — стінка реактора, *13* — вісь реактора синтези ВНС (*а*); загальний вигляд (*б*); зовнішній вигляд Pt-вмісного депозиту на катоді (*в*).

Fig. 1. Plasma-chemical installation of synthesis in a gaseous environment. Scheme of a cylindrical reactor for plasma-chemical synthesis of CNS in a gaseous medium: *1*—plasma; *2*—cathode holder; *3*—anode holder; *4*—helium-containing environment; *5*—platinum-containing wall soot; *6*—deposit; *7*—non-consumable electrode (cathode); *8*—the deposit core; *9*—consumable electrode; *10*—wire catalyst fixed with graphite dust; *11*—the deposit bark; *12*—reactor wall; *13*—axis of the CNS synthesis reactor (*a*); general view (*б*); appearance of Pt-containing deposit on the cathode (*в*).

До нерозчинних вуглецевих наноструктур відносять вуглецеві нанотрубки, графени та пакети графенів.

Депозит *6* (рис. 1, *б*) — це побічний продукт синтези, який формується на катодному електроді у вигляді наросту, завжди уздовж осі анодного електрода. Як показують наші дослідження, депозит складається з серцевини та кори. Фізико-хемічні дослідження морфології депозиту вказують на те, що будова серцевини та кори залежить від каталізатора, присутнього у зоні плазмохемічної синтези.

Серцевина депозиту *8* (рис. 1, *б*) — складова депозитного формування, яка має власну будову і складається з ВНТ, та міцно з'єднана з корою депозиту. Але, як вказують експерименти, якщо у процесі плазмохемічної синтези використовувати каталізатор, то серцевина депозиту формується у вигляді незалежної структурної складової і легко відокремлюється від кори.

Кора депозиту *11* (рис. 1, *б*) є зовнішнім шаром складової депозитного формування. Вона має власну будову та складається з графенів, графенових пакетів і ВНТ, а також міцно з'єднана з серцевиною депозиту у випадку безкаталітичної синтези.

У разі плазмохемічної синтези відбувається випаровування анода, виготовленого з чистого графіту (МПГ-7), а також із анода, допованого платиновим каталізатором *9* (рис. 1, *б*, табл. 1). Процес плазмохемічної синтези у присутності Pt-каталізатора триває на 40 хвилин довше, незважаючи на те, що довжина анода, допованого

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати плазмохемічної синтези.

TABLE 1. Conditions and results of plasma-chemical synthesis.

		C	C–Pt
Умови	Склад	Чистий графіт	Графіт та Pt
	Довжина катода	8,4 см	8,4 см
	Довжина анода	21,1 см	18 см
	Каталізатор (довжина×ширина)	–	11×0,1 см
	Струм	185–200 А	175–225 А
	Напруга	30–33 В	35–37 В
	Вакуумметр	0,190–0,174 атм.	0,70–0,13–0,33 атм.
	Температура охолоджувального кожуха реактора	31°C	25°C
	Середовище синтези	Гелій	Гелій
Результати	Маса пристінної сажі	10,400 г	24,690 г
	Маса депозиту	7,500 г	44,990 г
	Маса сколів графітових анодів	4,700 г	8,495 г
	Залишок анода	6,6 см	1,8 см
	Довжина депозиту	2,1 см	5 см
	Тривалість синтези	2 години	2 години 40 хв

платиною, є меншою, ніж у графітового анода без каталізатора (18 та 21,1 см відповідно). Випаровування платиновмісного електрода супроводжується коливанням струму (175–225 А) та напруги (35–37 В), тоді як випаровування графітового анода відбувається за сили струму 185–200 А і напруги 30–33 В. Це можна пояснити більш високою температурою випаровування Pt-вмісного анода.

Після закінчення процесу випаровування платиновмісного електрода маса продукту синтези (депозит і пристінна сажа) набагато перевищує аналогічний параметр продукту, одержаного випаровуванням графітового анода без каталізатора. Встановлено, що значна маса синтезованих ВНС знаходиться у пристінній сажі. Це дозволяє припустити, що у процесі плазмохемічної синтези велика кількість атомів платини переміщується в зону нижчих тисків і температур, а саме — на периферію зони синтези ВНС, аж до їхнього охолодження та конденсації на стінці реактора (рис. 1).

Довжина (5 см) та маса (44,99 г) Pt-вмісного депозиту значно перевищує параметри депозиту, одержаного під час випаровування графітового електрода (довжина 2,1 см; маса 7,5 г) (табл. 1). Це дозволяє припустити, що у процесі синтези атоми Платини реорганізують атоми Карбону, що дозволяє формувати ВНС на катодному електроді у вигляді депозиту. Pt-вмісні депозити мають стійкість до плазмових прекурсорних температур, оскільки утворюються саме в таких умовах, а також характеризуються достатнім рівнем електропровідності внаслідок того, що електрична дуга утворюється від ближчої серцевини депозиту до анодного електрода. Така електрична дуга створює необхідні умови для формування депозиту співвісно анодному електроду.

Депозит. У ході синтези під час випаровування Pt-вмісного анода на невитратному електроді (катоді) утворюється наріст, який називається депозитом (рис. 1, *в*). Депозит складається з пухкої серцевини, утвореної багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) з мінімальною кількістю структурних дефектів (рис. 2), а також міцної кори, утвореної шаруватими графітоподібними структурами, що містять меншу кількість БВНТ.

Оболонка (кора) утвореного депозиту, як і під час синтезів у присутності інших каталізаторів, складається з шаруватих структур, перпендикулярних до осі депозиту (рис. 3), та щільно укладених в єдину конструкцію.

Пориста та пухка серцевина депозиту (рис. 4, *а*), складається з конгломератів пучкоподібних БВНТ (рис. 4), орієнтованих уздовж депозитної осі, яка під час синтези збігається з анодною віссю. Пучкоподібні структури об'єднаних БВНТ мають діаметр від 4 до 25 нм (рис. 4, *в*).

Під час випаровування графітового електрода, допованого платиною, утворюється набагато щільніша серцевина, ніж серцевина,

одержана безкаталітичним методом синтези. Вона має стовпчасту будову, орієнтовану паралельно депозитній осі. Синтезовані стовпчасті структури мають діаметр 100–150 мкм (рис. 5, *а–в*) та, своєю чергою, сформовані з конгломератів пучкоподібних БВНТ діаметром 4–25 нм (рис. 3, *в*).

У разі плазмохемічної синтези Pt-вмісних ВНС утворюються не лише порожні ВНТ, але й трубки з різними структурними аномаліями. Вони мають більш розвинену зовнішню поверхню та деякі включення. Дані рентґенівського мікроаналізу вказують на малий вміст платини у серцевині (сягає сотої частки відсотку), а у всіх частинах депозиту (серцевина й оболонка) зафіксовано наявність гексагонального графіту з домішкою ромбоедричної фази графіту.

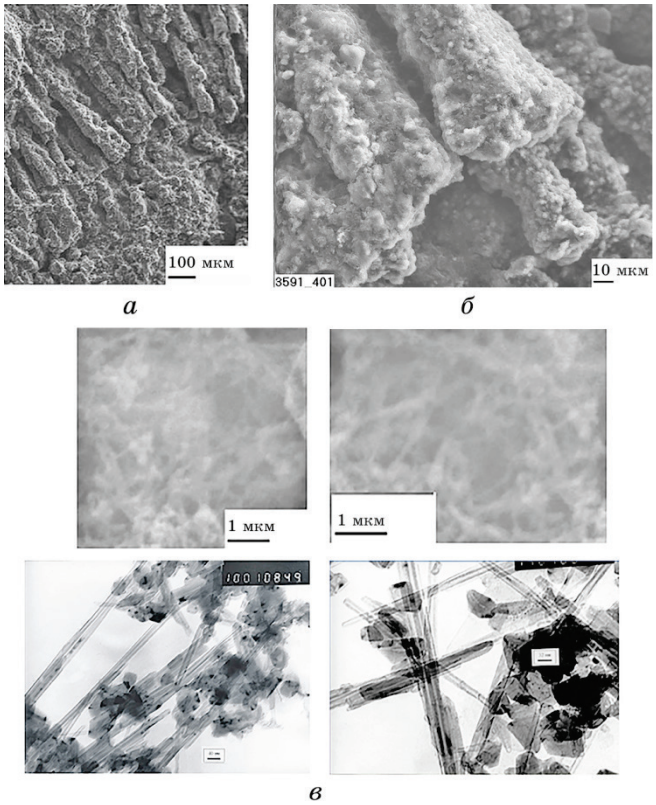
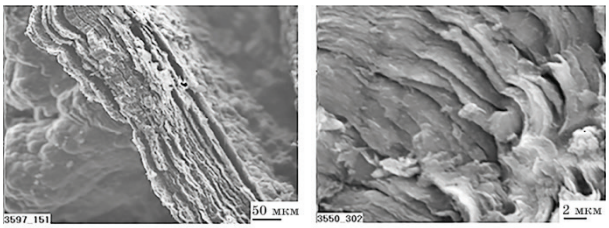


Рис. 2. Пухко-подібна серцевина депозиту: загальний вигляд конгломератів серцевини (*а*); конгломерат з пучків БВНТ (*б*); пучки БВНТ — складові конгломерату (*в*).

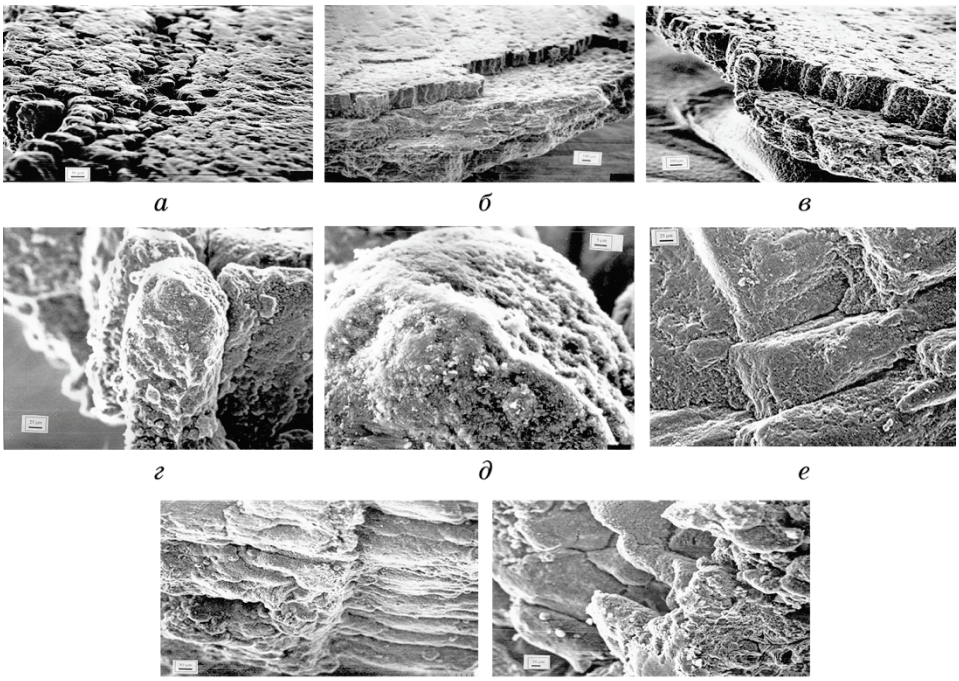
Fig. 2. Loose core of the deposit: general view of the core conglomerates (*a*); conglomerate of MWNT beams (*б*); beams MWNT—the components of the conglomerate (*в*).



а *б*

Рис. 3. Щільна кора депозиту, утворена шаруватими графітоподібними структурами.

Fig. 3. Dense deposit bark formed by layered graphite-like structures.



а *б* *в*

г *д* *е*

к *л*

Рис. 4. Морфологія серцевини Pt-вмісного депозиту (СЕМ), що утворюється під час спільного випаровування графітового електрода, допованого платиною: *а–г* — блоки серцевини; *д* — морфологія блоку; *е*, *к* — межа між оболонкою та серцевиною; *л* — будова граничного пухкого шару.

Fig. 4. Morphology of the core of Pt-containing deposit (PEM), formed by the joint evaporation of a graphite electrode doped with platinum: *а–г*—core blocks; *д*—morphology of the block; *е*, *к*—the boundary between the shell and the core; *л*—the structure of the boundary loose layer.

Таким чином, Pt-каталізатор у разі синтези у газовому середовищі дозволяє сформувати майже сантиметрові стрижні з пучкоподібних ВНТ, які витримують температури до 12000 К [66].

Можливість відділення депозитної серцевини, що складається з пучків ВНТ, від депозитної кори дозволяє розглядати депозитні частини як незалежні продукти плазмохемічної синтези. Відділення депозитних ВНТ від графітоподібної кори збільшує чистоту депозитних ВНТ, а це зменшує їхню собівартість, оскільки раніше депозити подрібнювали для відокремлення ВНТ з графітоподібної складової. А Pt-вмісну графеноподібну кору (оболонку) можна застосовувати для одержання графену, збагаченого платиною.

Кінцеві продукти переробки Pt-вмісного депозиту (Pt–ВНТ та Pt-графеноподібні структури) можуть стати ключем для створення дешевих електродів паливних елементів, на яких відбувається відновлення водню.

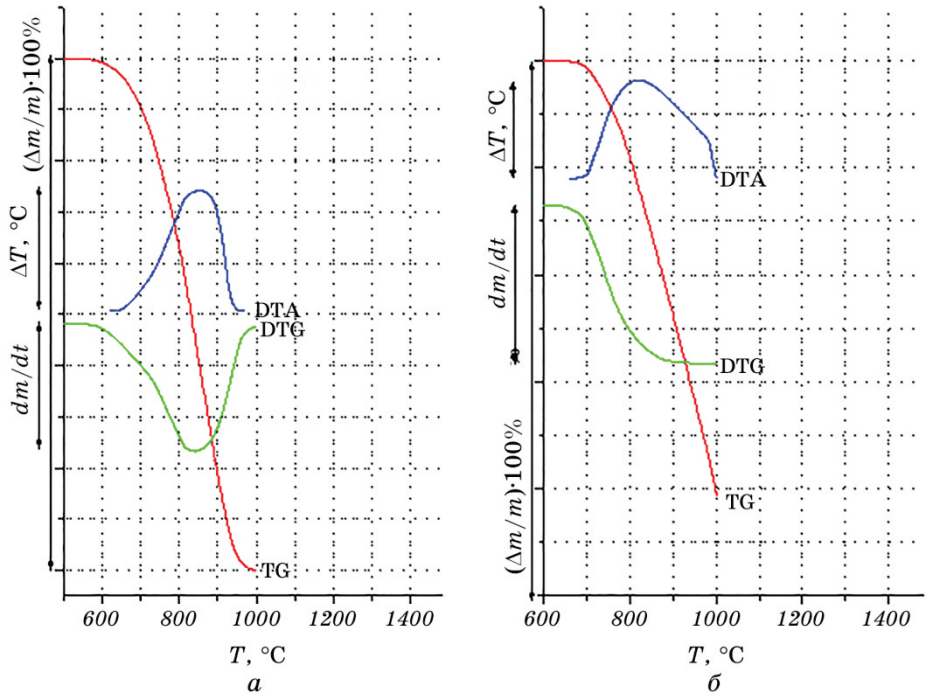


Рис. 5. Дослідження термостійкості оболонки депозитів після плазмохемічної синтези у газовому середовищі: *а* — кора депозиту, одержана безкаталітичною синтезою; *б* — кора депозиту, що містить Pt.

Fig. 5. Investigation of the heat resistance of the deposits shell after plasmachemical synthesis in a gaseous environment: *a*—the bark of the deposit obtained by non-catalytic synthesis; *б*—deposit bark containing Pt.

Таким чином, під час випаровування графітового електрода, допованого платиною, в електричній дузі у середовищі гелію каталізатор бере участь у всіх плазмохемічних реакціях і перерозподіляється між різними продуктами синтези. Велика частина платини з потоком конденсату переміщується на стінки реактора. Згідно даних емісійного спектрального аналізу, найбільша кількість платини (~1% за масою) накопичується у пристінній сажі. Частина платини (до 1% маси) у катіонному стані під дією сильного електричного поля разом із вуглецевою парою переміщується на катод, формуючи Pt-вмісний депозит. Встановлено, що платина у складі депозиту присутня, незважаючи на високу температуру зони формування депозиту (до 11727°C) [66], що перевищує температуру кипіння платини (3800°C).

У результаті вивчення хемічного складу складових частин Pt-вмісного депозиту, визначено, що атоми Pt розподілені нерівномірно та зосереджені у корі депозиту. Ми вважаємо, що у разі виникнення електричної дуги потік електронів, який проходить крізь депозит, що формується та нагріває його, впливає не тільки на процеси формування вуглецевої структури депозиту, а й на кількісний вміст атомів Платини у різних складових частинах депозиту. Атоми Платини осідають переважно у низькотемпературній частині реактора, де є кора депозиту.

Наявність платини пояснює більш високу термостійкість кори платинового депозиту. Диференціально-термічний (DTA), термогравіметричний (TG) і диференціальний термогравіметричний (DTG) аналізи підтверджують ці висновки. Так, температура початку взаємодії Pt-вмісної кори з киснем (680°C) (табл. 2, п. 2) перевищує аналогічний параметр чисто вуглецевої кори (температура займання складає 575°C) (табл. 2, п. 1) (рис. 5, *а*, *б*).

Крива DTA (рис. 5, *б*) вказує на двофазність (ВНТ та графеноподібні структури) кори депозиту, що містить платину. Окрім графітоподібної складової, цей зразок містить БВНТ, збільшення вмісту

ТАБЛИЦЯ 2. Термостійкість компонентів Pt-вмісних депозитів після плазмохемічної синтези у газовому середовищі.

TABLE 2. Heat resistance of components of Pt-containing deposits after plasma-chemical synthesis in gaseous environment.

№ п/п	Матеріал	Температура процесу, °C	DTG	DTA	
			T_{1max}, °C	T_{1max}, °C	T_{2max}, °C
1	Оболонка без каталізатора	575–980	840	840	
2	Оболонка з каталізатором (Pt)	680–(>1000)	865	825	990
3	Серцевина без каталізатора	575–990	870	850	960
4	Серцевина з каталізатором (Pt)	640–965	865	800	910

яких ініціюється наявністю у корі платини.

У серцевині депозиту, яка складається з пучкоподібних БВНТ, виявлено малий вміст платини, та встановлено, що вона характеризується більш високою термічною стійкістю (640°C), ніж серцевина депозиту, одержаного безкаталітичною плазмохемічною синтезою у середовищі гелію (575°C) (рис. 6, *а*, *б*).

Дані термічного аналізу свідчать про те, що у складі серцевини депозиту, синтезованого у присутності Pt каталізатора, існує дві фази, які реагують з повітрям за температур 800 та 910°C (табл. 2).

Таким чином, диференціально-термічний аналіз на повітрі методами TG, DTG, DTA дозволяє виявити незначні відмінності у термостійкості й температурах окиснення різних ВНС, тож завдяки цьому результати можна використовувати для їхньої ідентифікації.

Пристінна сажа. Суміш конденсату, який формується на стінках реактора та у газовій фазі, утворює пристінну сажу. Вона містить як

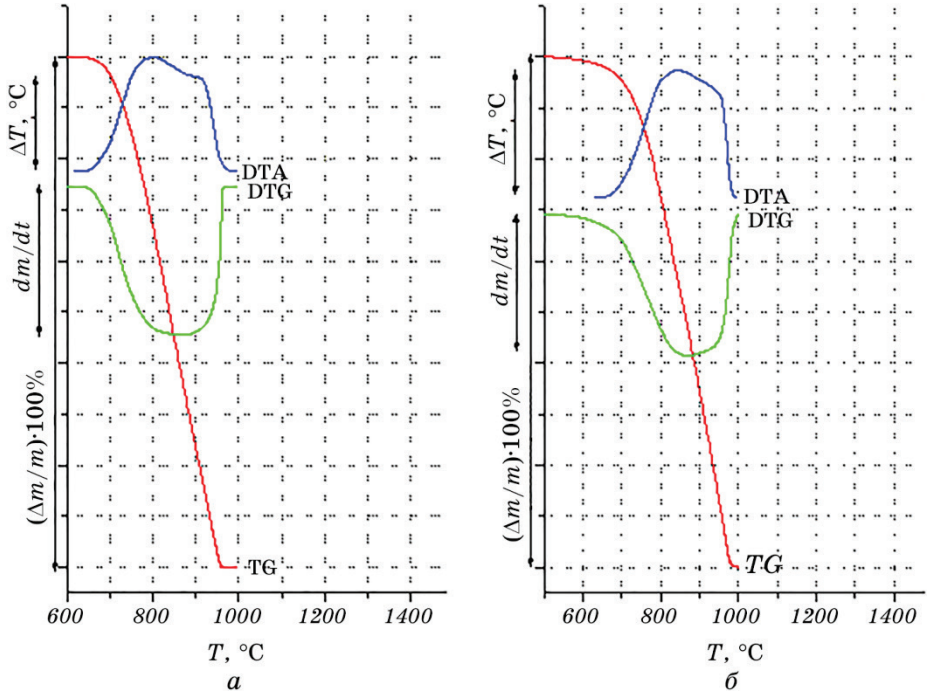


Рис. 6. Дослідження термостійкості серцевини депозитів плазмохемічної синтези у газовому середовищі: Pt-вмісна серцевина депозиту (*а*); серцевина депозиту, одержаного безкаталітичним методом (*б*).

Fig. 6. Investigation of the heat resistance of the core of plasma chemical synthesis deposits in a gaseous environment: Pt-containing deposit core (*a*); the core of the non-catalytic deposit (*б*).

розчинну (фулерени і фуллереноподібні структури), так і нерозчинну фракцію (нанокомпозити, ВНТ, графени) у рідких вуглеводнях.

Дослідження структур вуглецевих продуктів проводили на сканувальному (JSM-T20) і просвічувальному (JEM 100 CXII) електронних мікроскопах (СЕМ і ПЕМ), які свідчать, що наноструктурні складові мають різні геометричні форми та структуру (рис. 7, 8).

На мікрорівні пласт пристінної сажі має будову, що показана на рис. 8. Пласт пристінної сажі попередньо піддавали обробці ультразвуком у середовищі спирту. Вилучення пристінної сажі здійснювали відкриттям верхньої та нижньої реакторних кришок (фланців), після чого відбувалося витискання осаду гумовим поршнем зверху до низу. Пристінна сажа осипалася у контейнер зберігання, що монтується після відкриття кришок реактора.

Розчинну складову пристінної сажі — фулерени та фулереноподібні структури одержували методом екстракції.

Результати аналізу пристінної сажі методом комбінаційного розсіяння світла (Раманівська спектроскопія) відображено на рис. 9, де двопікова структура G-максимуму свідчить про наявність у досліджених зразках двох типів нанотрубок: максимум поблизу частоти 1570 см$^{-1}$ пов'язаний з нанотрубками типу «armchair» (провідник), а максимум біля частоти 1590 см$^{-1}$ — з нанотрубками «zigzag» (напівпровідник).

Кількісний та якісний аналіз розчинів фулеренів проводили спе-

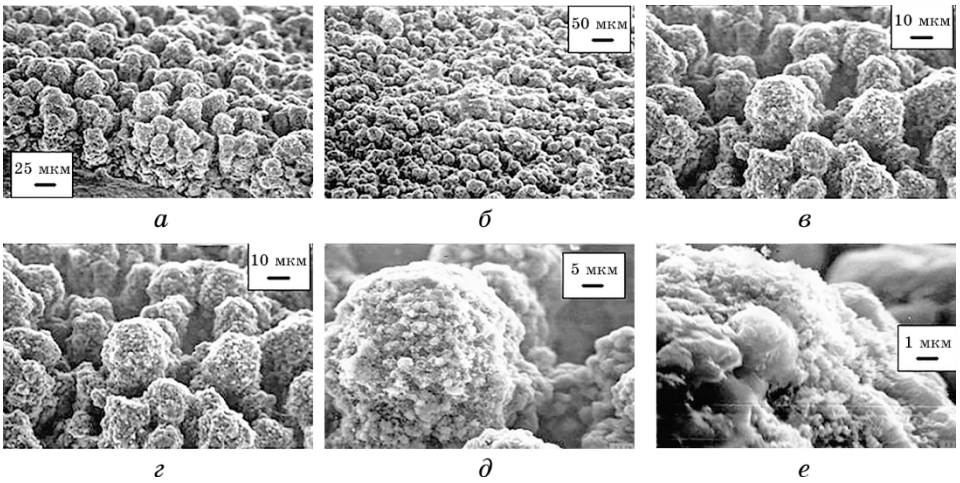


Рис. 7. Морфологія поверхні пристінної сажі після її обробки ультразвуком в середовищі етанолу: *а–е* — СЕМ-фотографія пристінної сажі за різних збільшень.

Fig. 7. Surface morphology of the wall soot after its sonication in ethanol: *a–e*—SEM-photo of the wall soot at different magnifications.

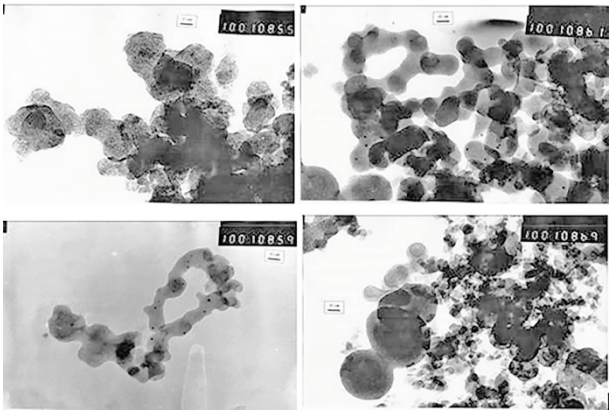


Рис. 8. ПЕМ-фотографії нанорозмірних частинок, що складають Pt-вмісну пристінну сажу.

Fig. 8. TEM-photographs of nanosized particles that make up Pt-containing wall soot.

ктрофотометричним методом UF-Vis-спектроскопії (рис. 10), де фіксували фулерени C_{60} і C_{70} в екстракційних розчинах пристінної сажі. Пікові максимуми λ_{max} = 335,6 і 407 характерні для фулеренів C_{60} та λ_{max} = 334,6 і 472,8 є характерними для фулеренів C_{70}.

У результаті вивчення хемічного складу складових частин Pt-вмісних складових синтези визначено, що атоми Pt розподілені нерівномірно та зосереджені у пристінній сажі. Ми вважаємо, що у разі виникнення електричної дуги розподілення Pt каталізатора

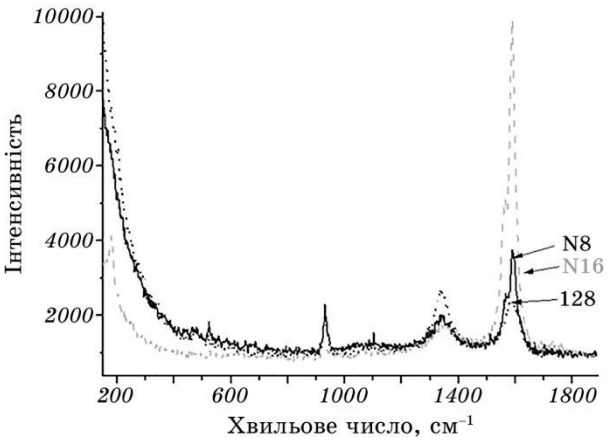


Рис. 9. Спектр КРС пристінної сажі.

Fig. 9. KRS spectrum of wall soot.

проходить у продуктах синтези нерівномірно. Атоми Платини осідають переважно у низькотемпературній частині реактора, де є пристінна сажа.

Утворені порожнисті ВНТ діаметром (5–25 нм) і довжиною (1,5–2 мкм) не відрізняються від одержаних без застосування платини, за винятком деяких аномалій. Також встановлено, що депозит має гексагональну графітову структуру з домішкою ромбоедричної графітової фази.

Платина з гранецентрованою кубічною ґратницею (ГЦК) у продуктах синтези розподіляється наступним чином: серцевина депозиту менше 0,001%, оболонка депозиту менше 1%, пристінна сажа більше 1%. Складові частини депозиту з платиною більш термостійкі порівняно з депозитними складовими, що не містять Pt.

Платиновмісна пристінна сажа проходить попередню недовгу обробку, а саме подрібнення у спеціальних «кульових млинах» або протирається через дрібне сито з мінімальними зусиллями для створення однорідності продукту. Попередні дослідження показали, що такі платиновмісні вуглецеві наноструктури вже можна використовувати у технології 3*D*-друку CJP (друк керамікою) [56], або для створення нових композитів для технології 3*D*-друку FDM, SLA [67, 68].

Для створення електропровідної кераміки як електрода паливної комірки, використовували платиновмісну пристінну сажу, очищену від фулеренів та фулереноподібних наноструктур. Для цього проводили процес екстракції фулеренів з пристінної сажі вуглеводневими

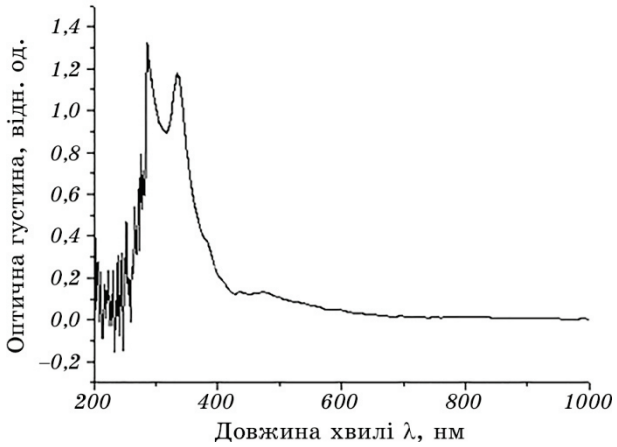


Рис. 10. Спектр оптичної густини UF-Vis-спектроскопії розчину фулеренів електродугової синтези.

Fig. 10. Optical density spectrum of UF-Vis spectroscopy of solution of fullerene of electric arc synthesis.

розчинниками, що збільшило електропровідність Pt-вмісних вуглецевих структур у рази.

Використання депозиту та складових його будови у створенні паливної комірки не дали помітних результатів. Ми вважаємо, що це пов'язано з малим вмістом платинового (Pt) каталізатора у депозиті. Окрім того, процес подрібнення у спеціальному «кульовому млині» або протирання через дрібне сито потребувало значних зусиль та часу роботи для створення однорідного стану продукту.

Сьогодні результати дослідження даної роботи дозволили створити не тільки керамічні електроди, а й паливні комірки для паливного елементу водневого циклу без нанесення шару платинового (Pt) каталізатора у разі використання технології 3*D*-друку CJP. А це перший крок до створення дешевих паливних елементів для водневої енергетики.

3. ВИСНОВКИ

У процесі науково-дослідної роботи

1. Досліджено розподіл атомів каталізатора (Платини) у продуктах електрохемічної синтези у газовому середовищі у разі використання графіту марки МПГ-7.
2. Встановлено, що атоми Pt у структурі депозиту та в продуктах синтези розподілені нерівномірно. Це підтверджує аналіз хемічного складу платиновмісного депозиту та пристінної сажі.
3. Встановлено, що центральна частина депозиту (серцевина) містить лише слідові кількості платини, а основна частина атомів Pt зосереджується в оболонці депозиту (корі). Це явище пояснюють впливом потоку електронів з електричної дуги, яка виникає під час синтези, і проходить крізь депозит, нагріваючи його, не лише на процес формування вуглецевої частини, а й на вміст платини у різних частинах депозиту.
4. Доведено, що атоми каталізатора, у нашому випадку платина, впливають на процес синтези і сприяють утворенню депозиту, в якому серцевина, що містить платиновмісні пучки ВНТ, легко відділяється від кори та може після цього бути використана у вигляді окремого стрижня.
5. Встановлено, що можна розглядати платиновмісні депозитні складові (серцевина та кора) як незалежні продукти плазмохемічної синтези.
6. Встановлено, що диференціально-термічний аналіз ВНМ на повітрі методами TG, DTG, DTA дозволяє виявити навіть незначні відмінності у термостійкості різних ВНС, завдяки чому ці дані можна використовувати для ідентифікації складу та типу наноматеріалів (ВНТ, графенів).
7. Встановлено, що атоми Pt зосереджені у пристінній сажі. Ми

вважаємо, що у разі виникнення електричної дуги розподілення Pt каталізатора проходить у продуктах синтези нерівномірно. Атоми Платини осідають переважно у низькотемпературній частині реактора, де є пристінна сажа.

8. Встановлено, що порожнисті ВНТ, що утворюються, за діаметром (5–25нм) і довжиною (1,5–2 мкм) не відрізняються від таких, що одержані без участі платини, за винятком деяких аномалій.

9. Встановлено, що депозит має гексагональну графітову структуру з домішкою ромбоедричної графітової фази.

10. Платина з гранецентрованою кубічною ґратницею (ГЦК) у продуктах синтези розподіляється наступним чином: серцевина депозиту менше 0,001 %, оболонка депозиту менше 1%, пристінна сажа більше 1%.

11. Складові частини депозиту з платиною більш термостійкі порівняно з депозитними складовими, що не містять Pt.

У результаті вивчення придатності платиновмісних вуглецевих наноструктур для 3*D*-друку CJP (друк керамікою)

1. Встановлено, що для використання платиновмісної пристінної сажі необхідно проводити попередню недовгу обробку, а саме, подрібнювати у спеціальних «кульових млинах» або протирати крізь дрібне сито з мінімальними зусиллями для створення однорідності продукту. Попередні дослідження показали, що такі платиновмісні вуглецеві наноструктури вже можна використовувати у технології 3*D*-друку CJP, або для створення нових композитів для технології 3*D*-друку FDM, SLA.

2. Встановлено, що використання депозиту та його складових будови у створенні паливної комірки не дали помітних результатів на відміну від пристінної сажі. Ми вважаємо, що це пов'язано з малим вмістом платинового (Pt) каталізатора у депозиті.

3. Встановлено, що процес подрібнення депозиту у спеціальному «кульовому млині» або його протирання крізь дрібне сито потребувало значних зусиль та часу роботи для створення однорідного стану продукту.

4. Встановлено, що дослідження даної науково-дослідної роботи дозволили створити не тільки керамічні електроди, а й паливні комірки для паливного елементу водневого циклу без нанесення шару платинового (Pt) каталізатора у разі використання технології 3*D*-друку CJP.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. D. V. Schur, Z. A. Matysina, and S. Yu. Zaginaichenko, *Vuglecevi Nanomaterialy i Fazovi Peretvorennya v Nykh: Monografiya* [Carbon Materials and Phase Transformations in Them: Monograph] (Dnipropetrovsk: Nauka i Osvita: 2007) (in Ukrainian).

2. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, 44, No. 9: 897 (1993).
3. D. V. Schur, A. Veziroglu, S.Y. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019).
4. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginajchenko, D. V. Shhur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya*, 13–15: 37 (2017) (in Russian).
5. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018).
6. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018).
7. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and O. Ya. Krivushenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sept. 22–28, 2007)* (Ukraine, Crimea, Sudak: 2007), p. 676.
8. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaychenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost' Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* [Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerites] (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
9. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotarenko, Z. A. Matysina, N. Veziroglu, and N. E. Scryabina, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011).
10. D. V. Schur, A. A. Lyashenko, V. M. Adejev, V. B. Voitovich, and S. Yu. Zaginaichenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 5: 405 (1995).
11. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, Nos. 11–12: 1085 (1996).
12. Yu. M. Lytvynenko, and D. V. Schur, *Renewable Energy*, **16**, No. 1: 753 (1999).
13. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, A. Viziroglu, T. N. Viziroglu, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhavadov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Vodorod v Kristallakh* [Hydrogen in Crystals] (Kyiv: KIM: 2017) (in Russian).
14. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginajchenko, D. V. Shhur, A. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and T. M. Gabdullin, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya*, 13–15: 37 (2017) (in Russian).
15. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
16. N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *Nature*, **414**: 506 (2001).
17. H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y. Q. Zhu, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Carbon*, **41**, 8: 1617 (2003).
18. Y. Zheng, M. Nishikita-Gano, C. Xiao, and T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**: L408 (2002).
19. O. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, M. T. Kartel', G. O. Kalenuk, A. D. Zolotarenko, D. V. Schur, and Yu. O. Tarasenko, *Poverhnya*, **12**, No. 27: 263 (2020).
20. E. I. Golovko, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Vojchuk, A. D. Zolotarenko, V. M. Adeev, A. V. Kotko, A. J. Koval', S. A. Firstov, D. V. Schur, O. V. Mil'to, and S. Yu. Zaginaychenko,

Trudy IX Mezhdunarodnoy Konferencii 'Vodorodnoe Materialovedenie i Khimiya Uglerodnyh Nanomaterialov' (Sevastopol', Krym, Ukraine: 2005), p. 1014 (in Russian).

21. Yu. M. Shulga, D. V. Schur, S. A. Baskakov, A. P. Simanovskiy, A. A. Rogozinskaya, A. A. Rogozinskiy, and A. P. Mukhachev, *Proc. of NATO ARW 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials'*, **172**: 137 (2004).
22. D. V. Schur, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, O. P. Zolotarenko, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultangazina, and E. P. Zolotarenko, *Phys. Sci. Technol.*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019).
23. A. A. Volodin, A. D. Zolotarenko, A. A. Bel'mesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014) (in Russian).
24. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **56**, Nos. 9–10: 504 (2018).
25. V. V. Strelko, V. V. Nemoshkalenko, N. T. Kartel, and S. L. Medvedev, *Adsorption and Adsorbents*, **11**: 76 (1983).
26. M. T. Kartel, L. V. Ivanov, S. N. Kovalenko, and V. P. Tereschenko, *Carbon Nanotubes: Biorisks and Biodefence*, **11** (2011).
27. O. I. Zakutevskii, T. S. Psareva, V. V. Strelko, and N. T. Kartel', *Radiochemistry*, **49**, 1: 67 (2007).
28. M. T. Kartel, L. V. Ivanov, O. M. Lyapunov, O. A. Nardid, A. V. Okotrub, I. A. Kirilyuk, and Y. O. Cherkashina, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, **3** (2015).
29. K. Kulyk, B. Palianytsia, J. D. Alexander, L. Azizova, M. Borysenko, M. Kartel, M. Larsson, and T. Kulik, *Chem. Phys. Chem.*, **18**, Iss. 14: 1943 (2017).
30. L. V. Ivanov, A. N. Lyapunov, N. T. Kartel, O. A. Nardid, A. V. Okotrub, I. A. Kirilyuk, and Ya. O. Cherkashina, *Surface*, **6**, 21: 292 (2014).
31. N. T. Kartel, A. M. Puzy, and V. V. Strelko, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 62: 439 (1991).
32. S. I. Ryabov, G. D. Shostka, B. G. Lukichev, V. V. Strelko, V. N. Spiridonov, N. T. Kartel, and A. B. Scherbitsky, *International Urology and Nephrology*, **16**, No. 4: 345 (1984).
33. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, E. M. Pakhlov, A. K. Matkovsky, T. V. Krupska, M. T. Kartel, and B. Charmas, *J. Non-Cryst. Sol.*, **500**: 351 (2018).
34. G. S. Gunko, Yu. I. Sementsov, O. V. Melezhik, G. P. Prikhod'ko, M. L. Pyatkovskiy, N. A. Gavrylyuk, and M. T. Kartel, International Meeting «Clusters and nanostructured materials», Uzhgorod, Ukraine, p. 158 (2009).
35. M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, N. Akhanova, and S. Orazbayev, *J. Nanosci. Nanotechnol. Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019).
36. H. W. Zhu, X. S. Li, B. Jiang, C. L. Xu, Y. F. Zhu, D. H. Wu, and X. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **366**: 664 (2002).
37. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Voichuk, A. D. Zolotarenko, V. M. Adeev, A. V. Korotko, A. Yu. Koval', S. A. Firstov, D. V. Schur, O. V. Mil'to, S. Yu. Zaginajchenko, and G. I. Golovko,

Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii, **3**, No. 4: 1133 (2005) (in Russian).
38. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, A. F. Savenko, and S. Yu. Zaginaichenko, *Abstracts of International Conference on Carbon 'Carbon'04' (July 11–16, 2004)* (USA, Providence, Rhode Island: 2004), p. 187.
39. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, and A. D. Zolotarenko, *Carbon*, **45**, No. 6: 1322 (2007).
40. N. S. Koprinarov, M. A. Constantinova, G. V. Pchelarov, and M. V. Marinov, *J. Crystal Growth*, **171**: 111 (1997).
41. Ol. D. Zolotarenko, *Fiziko-Khimichni Osoblyvosti Syntezu Me–C Nanokompozytiv na Osnovi Fe ta Ni* [Physico-Chemical Features of the Synthesis of Me–C Nanocomposites Based on Fe and Ni] (Thesis of Disser. for Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute for Problems of Material Science, N.A.S.U.: 2014) (in Ukrainian).
42. L. P. Biro, Z. E. Horvath, L. Szalmas, K. Kertesz, F. Weber, G. Juhasz, G. Radnoczi, and J. Gyulai, *Chem. Phys. Lett.*, **372**: 399 (2003).
43. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **56**, Iss. 9–10: 504 (2018).
44. Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, V. A. Lavrenko, S. Yu. Zaginaichenko, N. A. Shvachko, O. V. Milto, V. B. Molodkin, A. E. Perekos, V. M. Nadutov, and Yu. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Peace Security Series C* (Netherlands: Springer: 2011), vol. 2.
45. A. D. Zolotarenko, *Fizyko-Khimichni Osoblyvosti Syntezu Vuhletsevykh Nanochastynok pry Dugovomu Rozryadi v Ridkiy Fazi* [Physico-Chemical Features of the Synthesis of Carbon Nanoparticles in the Arc Discharge in the Liquid Phase] (Thesis of Disser. for Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute for Problems of Material Science, N.A.S.U.: 2014) (in Ukrainian).
46. A. G. Dubovoj, A. E. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, and T. V. Efimova, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **11**, No. 2: 131 (2013) (in Russian).
47. S. Yu. Zaginajchenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. F. Dzhavadov, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, S. H. Mamedova, G. D. Omarova, and Z. T. Mamedova, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAEE)*, No. 19–21: 72 (2018) (in Russian).
48. N. S. Anikina, S. Yu. Zaginaichenko, M. I. Maistrenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Sivak, and D. V. Schur, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Science Series II*, **172**: 207 (2005).
49. A. D. Zolotarenko D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, N. S. Anikina, Z. A. Matysina, O. Ya. Krivushhenko, V. V. Skorohod, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Kniga Tezisov XI Mezhd. Konf. 'Vodorodnoe Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov* (Ukraine, Crimea, Yalta: 2009), p. 606 (in Russian).
50. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushhenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginajchenko, S. S. Chuprov, K. A. Mil'to, and A. D. Zolotarenko, *Proc. of X Int. Conf. 'Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides' (Sept. 5–11, 2005)* (Ukraine, Crimea, Sevastopol), p. 848 (in Russian).
51. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko,

Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sept. 22–28, 2007) (Ukraine, Crimea, Sudak: 2007), p. 680.

52. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series*, **85** (2008).
53. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (2008).
54. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotarenko, *Trudy VIII Mezhdunarodnoy Konferentsii Vodorodnoe Materialovedenie i Khimiya (Sept. 14–20, 2003)* (Ukraine, Crimea, Sudak: 2003), p. 424 (in Russian).
55. Ol. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, N. E. Ahanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, M. Ualhanova, N. A. Gavriluk, M. V. Chimbaj, Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and O. D. Zolotarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1417 (2021) (in Ukrainian).
56. A. A. Volodin, A. D. Zolotarenko, A. A. Bel'mesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Nanosytstemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **12**, No. 4: 705 (2014).
57. Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotarenko, E. N. Kabachkov, and V. E. Muradjan, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **11**, No. 1: 0161 (2013) (in Russian).
58. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavriluk, G. P. Prikhod'ko, and T. A. Aleksyeyeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, **327** (2008).
59. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrilyuk, G. P. Prikhod'ko, and A. V. Melezhyk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, **757** (2007).
60. G. P. Prihod'ko, N. A. Gavriljuk, L. V. Dijakon, N. P. Kulish, A. V. Melezhik, and Yu. I. Semencov, *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, **4**: 1081 (2006) (in Russian).
61. N. E. Ahanova, D. V. Schur, N. A. Gavriluk, M. T. Gabdullin, N. S. Anikina, An. D. Zolotarenko, O. Ya. Krivushhenko, Al. D. Zolotarenko, B. M. Gorelov, E. Erlanuli, and D. G. Batrishev, *Khimiya, Fizika ta Tekhnologiya Poverkhni*, **11**, No. 3: 429 (2020) (in Ukrainian).
62. I. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, L. V. Diyakon, N. I. Belyi, L. A. Bulavin, and I. Yu. Prylutskyy, *Proc. of 8th Biennial Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC*, (2007), p. 178.
63. Yu. Sementsov, N. Gavriluk, T. Aleksyeyeva, and O. Lasarenko, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **5**, No. 2: 351 (2007).
64. L. A. Karachevtseva, M. T. Kartel, O. O. Lytvynenko, V. F. Onyshchenko, K. A. Parshyn, and O. J. Stronska, *Adv. Mater. Lett.*, **8**, 4: 336 (2017).
65. Yu. I. Sementsov, T. A. Alekseeva, M. L. Pyatkovskiy, G. P. Prihod'ko, N. A. Gavriluk, N. T. Kartel, Yu. E. Grabovs'kiy, V. F. Gorchev, and A. Yu. Chunihin, *Proc. of ICHMS'2009 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials'* (Ukraine, Crimea, Sevastopol': 2009), p. 782.
66. *Bol'shaya Sovetskaya Entsiklopediya* [Great Soviet Encyclopedia] (Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya: 1969–1978) (in Russian).

67. Ol. Zolotarenko, E. Rudakova, An. Zolotarenko, D. Schur, and M. Chymbai, *Proc. of IX International Scientific and Practical Conference 'Trends of Development Modern Science and Practice' (November 16–19, 2021, Stockholm*), p. 107.
68. Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, Yu. I. Sementsov, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, Yu. A. Tarasenko, and E. P. Rudakova, *Proc. of 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021 (October 5–7, 2021, Kyiv, Ukraine)*, p. 13.

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 365–382
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0365
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 46.55.+d, 47.15.gm, 62.20.Qp, 64.60.-i, 68.35.Af, 75.70.-i

Peculiarities of Steel–Babbitt Surface Interaction under Ultimate Friction in a Magnetic Field

M. M. Svyryd, O. Y. Sydorenko, V. V. Kozlov, and S. V. Cherepov*

National Aviation University,
1 Lyubomyr Huzar Ave.,
UA-03058 Kyiv, Ukraine
**Institute of Magnetism under N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,*
36b Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

The method of saturation of the friction surface with the donor material in non-conductive solutions and oils is presented. The local influence of the magnetic field (MF) on the physical model of the friction mechanism (babbit coating Б83 (paramagnetic class) in oil М10Г2к on hardened steel 45 (ferromagnet)) according to the shaft–liner contact scheme is investigated. The magnetic susceptibility of М10Г2к oil before and after operation of the friction unit is determined, where the highest indicators of magnetic susceptibility of oil in the spent sample are noted. The influence of the action of the directed energy of the MF on the creation of a nanostructured coating on the ferromagnetic shaft (ст45) and the retention of the paramagnetic material of the babbitt liner is investigated. The magnetic-dynamic effect of the mechanism of 'prowling' by the products of wear of the insertion site on the friction surface of small wear particles in the intersurface working space 'steel shaft–insert Б83' is established. The effect of the mechanism of separation of paramagnetic material on the ferromagnetic surface during the formation of protective films on the friction surfaces is noted. The intensity of the coating under which the conditions of wear resistance of babbitt are maintained is determined. It is established that the intensity of wear under the influence of MF decreases by 1.5–2 times.

Key words: bearing, friction, magnetic field, nanostructure, wear products.

Corresponding author: Mykhailo Mykolayovych Svyryd
E-mail: svirid_mn@ukr.net

Citation: M. M. Svyryd, O. Y. Sydorenko, V. V. Kozlov, and S. V. Cherepov, Peculiarities of Steel–Babbitt Surface Interaction under Ultimate Friction in a Magnetic Field, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 365–382 (2022).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0365

Представлено методику насичення поверхні тертя матеріалом донора в електронепровідних розчинах і оливах. Досліджено локальний вплив магнетного поля (МП) на фізичну модель механізму тертя (баббітове покриття Б83 (парамагнетного класу) в оливі М10Г2к по загартованій сталі 45 (феромагнетику)) за схемою контакту вал–вкладень. Визначено магнетну сприйнятливість оливи М10Г2к до і після напрацювання вузла тертя, де відмічено найбільші показники магнетної сприйнятливості оливи у відпрацьованому зразку. Досліджено вплив дії направленої енергії МП на створення наноструктурного покриття на феромагнетний вал (ст45) та утримання парамагнетного матеріалу вкладиша з баббіту. Встановлено магнетно-динамічний ефект механізму «рискання» продуктами зносу місця впровадження на поверхню тертя дрібних часток зносу у міжповерхневому робочому просторі «сталевий вал–вкладень Б83». Відмічено дію механізму сепарації парамагнетного матеріалу на феромагнетну поверхню під час формування захисних плівок на поверхнях тертя. Визначено напруженість роботи покриття, за яких витримуються умови зносостійкості баббіту. Встановлено, що інтенсивності зношування під впливом МП зменшується в 1,5–2 рази.

Ключові слова: підшипник, тертя, магнетне поле, наноструктура, продукти зношування.

(Received July 7, 2021)

1. INTRODUCTION

Conversion of gas turbine engines (GTE) for gas pumping is a fundamentally new direction with the requirements of extending the life of aircraft engines, up to 30–50 thousand hours, and sometimes up to 100 thousand hours of operation, the cost of which currently reaches a quarter of a billion UAH. However, about 20–25% of natural gas compression compressors lose their performance due to the failure of the babbitt bearing (liner) of the main support unit of the rotor, which works in a lubricating medium according to the friction scheme of the shaft–insert. Structural composition of the friction surface of the shaft there are alloys based on iron (ferromagnetic class) and paramagnetic elements of the babbitt coating.

The third element of the friction pair is the oil. Analysis of spent oils shows that their content is enriched with all the elements from which the parts of the target functional system (FS) are made, both in the molecular state and in the form of small particles that come into contact with the oil as it moves along the transmission. [1, 2]. The saturation of the components of wear actively comes from the most loaded contact points of friction pairs. Operational practice of technical means indicates that 70–80% of mechanisms fail due to wear of friction surfaces and reduction of bearing parameters of lubricating medium. Each of the elements characterizes the wear of a separate unit of the mecha-

nism of the FS part, depending on their structural and elemental components, load and temperature effects.

The equivalent problem affects all working mechanisms that perform energy transfer or conversion. For internal combustion engines, mechanical impurities at a concentration of 0.1% in the oil significantly affect the wear of the contact surfaces. However, the amount of impurities ambiguously affects the wear and depends on the gap between the friction surfaces. In the article [3] it is noted that even large impurities can migrate in the space between the friction surfaces. Those larger than 15 microns are selected by filter elements (fine cleaning 10–15 microns), but all that is less returns back to the contact zone passing through the cycle of the lubrication cycle.

Oil purification of aircraft GTE in the process of refueling the lubrication system is controlled up to the range of 10–16 μm. The most important characteristic of the oil condition is the antifriction properties that are able to protect the working surfaces in conditions of ultimate and liquid friction.

The structural component of the babbitt surfacing on the inserts in the sliding bearings (SB) of the turbine shaft is tin (β-Sn) (Б83, Б89) with magnetic parameters of the paramagnetic class.

There are many ways to restore and keep a sliding bearing in working condition, from surfacing to electroerosive and laser technology. Each of them is more or less adjusted and improved. For example, an intermediate layer of copper helps to ensure the removal of temperature from the friction zone.

2. PROBLEM STATEMENT AND PURPOSE OF RESEARCH

The primary parameter characterizing the operating conditions of the tribosystem is the formation, during the friction process, of protective surface films capable of fulfilling the technical requirements of the designed mechanism. The leading helper in the formation of protective surfaces are donors of elements with characteristic properties and directed action of auxiliary energy flows towards the unstable surface structure of the friction surfaces of a details pair during mechanical movement. Donors must be subject to directional movement under the action of external energy flows in non-conductive lubricating media.

The aim of the work is to determine the influence of magnetic field (MF) on the tribocoupling ‘babbitt coating–oil–steel’ in the formation of surface structures at the macro and micro levels to study the parameters of SB tribo restoration in gas pumping units.

The basis of this technique of surface restoration is based on the mechanisms of application of nanocoatings from donor materials during operation. For this purpose it is necessary: 1) to formulate a model of wear of a shaft of the turbine in pair with an insert of the babbitt

bearing; 2) to characterize the direction of MF and the power of magnetic fluxes through the contact zone at the time of friction; 3) determine the mechanical parameters and chemical composition of alloying elements on the friction surface.

Since wear particles have a wide range of both properties and composition (particle fraction, mechanical parameters and significant differences in magnetic susceptibility), this allows us to conclude that it is impossible to simultaneously sort and move the entire range of materials in the space of the contact zone. Therefore, it is necessary to emphasize the base material in the structure and the system of influence on them, which will simplify both the study of the interaction conditions of the elemental composition and the technology of testing the material control mechanism (wear products) in the surface contact volume during friction.

The disadvantages of the babbitt liner after melting include: transitions in the surfacing of non-continuous and porous coatings that are associated with overheating; penetration to the steel base with the formation of cracks, much slower etching, as evidenced by the presence of the intermetallic phase of FeSn, which increases the fragility of the working area.

Given that babbit SB (Б83) work due to the basic element of tin, according to the physical properties of the wear products, under the action of MF, will be concentrated in the zone of actual tribological contact, where is the highest density of magnetic lines (ML).

The research hypothesis is based on the control of wear and simultaneous renewal of friction surfaces by nanocoating during operation.

Even at a small MF intensity of 0.1–0.5 T, all magnets change their internal structure which in the crystal cell the mobility of point and linear defects increases [4].

An important factor of influencing at the parameters of the interaction of surfaces during relative displacement is the surface deformation and reduction of the hardness of wear products due to changes in the dislocation structure of the material under the action of magnetoplastic effect (MPE) [5]. Too little additional MF energy ($B \sim 0.2$–1 T) is able to detach the dislocations from the stoppers, displace the Burgers vector, reduce the strength and increase the deformation parameters of the crystals [5]. Deformation in MF of austenitic steel X18H9T and steel 3 leads to additional generation of acoustically emission signals. When testing samples in MF and without it, the main reason for the impact of MF on plastic deformation is not a change in the thermoactivation parameters of plastic flow, but a significant restructuring of dislocation ensembles involved in the deformation process [6].

The origin of the effect of the orientation of the crystalline layers of tin from the melt on the surface of polycrystalline samples in the MF

from the centers of crystallization reproduces the directed structural macroscopic regions of the surface layers [7]. Studies have shown that in the molten and crystallized layers, the orientation throughout the volume is probable.

3. MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH

The choice of research conditions of sliding bearings is carried out according to ГОСТ 16429-70 on types of friction: liquid, boundary and without greasing. As the lubricating medium in the contact zone decreases, the friction acquires transient mixed boundary lubrication, with the formation of boundary films, the thickness of which varies from 0.01 to 0.09 μm [8]. The bearing capacity of bearings, on the same type of long-term modes, at easy and average conditions, the *PV* parameter fluctuates about 715 MPa·m/s, for babbitt coverings on the basis of tin [9].

Babbitt inserts are always operated in oil, which in the process of operation is saturated with wear products (WP) of different fractions and elements of details. We studied the WP particles in М10Г2к oil during the formation of two surfaces as a result of friction. Their size and number (Fig. 1) on the surface plane are determined using a metallographic microscope, which shows that the fractional composition of the WP is quite wide, but dominated by particles with a value close to 2–10 μm.

The calculation of the magnetic susceptibility of the oil is performed according to the algorithm.

The frequency of oscillations in the circuit is equal to:

$$f = \frac{1}{2}\pi\sqrt{LC}.$$

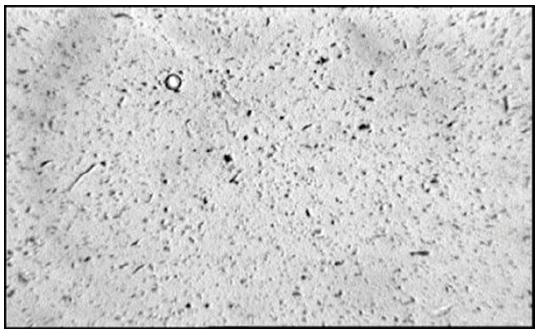


Fig. 1. Wear surface in the operated oil, quantitative and fractional composition of oil М10Г2к (×400).

Inductance of MF:

$$L = \mu_0 \mu_{oil} S_{loop} N_{loops}.$$

Hence the frequency of the empty coil is equal to:

$$f_0 = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\mu_0 S_{loop} N_{loops} C},$$

where μ_0—magnetic permeability of vacuum, S_{loop}—loop area, N_{loops}—the number of turns in the coil.

The frequency of the circuit with the filled coil is calculated as:

$$F_{oil} = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\mu_0 \mu_{oil} S_{loop} N_{loops} C},\ f_0^2 = f_{oil}^2 \mu_{oil},\ \chi = f_0^2 / f_s^2. \quad (1)$$

The influence of MF on changes in the structural parameters of magnets in the formation of the internal order of the material increases the deformation component by 10–15%. In this case, without deformation, the mechanical and plastic properties do not change, which indicates the dislocation mechanism of deformation parameters in the electro-plastic effect [9].

MF reduces the binding energy of dislocations and increases their mobility towards the surface during friction [10]. That is, the change in the energy state of the surface during friction affects the movement of linear defects of the crystal bed (dislocations) in the direction of decreasing entropy by directing towards a positive gradient to the surface with the formation of protective films. The analysis of admissible loadings of working sliding bearings (Table 1) allows drawing conclusions on substantiation the parameters of tribological process modelling.

The study of babbitt coatings is based on the energy ratio E/A, according to the publication [11], which indicates a virtually unchanged value of the allowable parameter for a certain range of load ratios and sliding speeds.

Thus, the basis for the creation of surface protective films (coatings) is the production of wear products during friction. Under conditions of

TABLE 1. Limit modes of operation of products from material Б83 ГОСТ 1320-74.

Mark of babbit	Load characteristics	Specific pressure p, kgf/sm^2	Circular speed v, m/s	The intensity of work PV, kgf/m sm^2 s	Operating temperature, °C	Using
Б83	Quiet	150	50	7500	70	Bearings operating at high speeds and medium loads
	Shock	100		500		

friction, the area of actual contact (AAC) perceives an increase in load from 10 to 10000 times compare to the load on the nominal area. If we take into account the maximum contact loads, the tangential area in the AAC will take about 40% of the nominal area [12]. From here, 60% of the space and volume above it is filled with oil and WP (Fig. 2).

WP that has its own internal unstable (excess) energy will interact with the loose structure of the surface layer and fill the 'energy wells' on the defects of the crystal structure. Experimental studies of the pair of shaft–liner are based on the force of resistance and are a function of a number of parameters related to the mode of operation and the environment in which the mechanism operates (Fig. 2).

Thus, the presented physical model controls the mechanism of tribocoupling of the contact zone and its influence on the initial parameters, the basis of which is wear.

Tribological studies of sliding bearings when lubricated with oils and under the influence of the directed action of the MF have several fields of similarity: kinematic—in speed and load for the two considered movements; at dynamic similarity systems of force fields of an electro-magnetic origin are realized; mechanical—copies geometric, kinematic and dynamic similarities; thermal processes are controlled by *PV* parameter.

Therefore, each of the similarities may be a specific field for achieving and defining a tribological model with mixed lubrication.

The physical model of contact is presented (Fig. 2): shaft is the ferromagnetic material, the insert is a babbitt coating (β-Sn paramagnetic base) applied to the ferromagnetic base. The recovery model is based on the influence of the directed action of MF on the WP, which are formed during friction from both surfaces.

At the moment of collision of surfaces the MPE is present in the point A at zones of AAC have the maximum mechanical deformation of

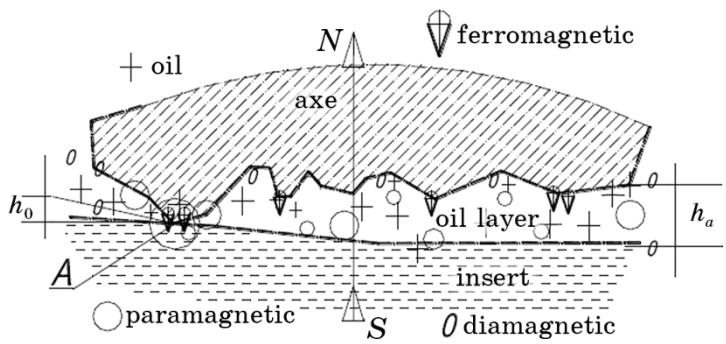


Fig. 2. Scheme of interaction of lubricating medium with nanoparticles of metals in the area of working contact of the tribological unit under the action of MF at point A.

materials of para- and ferro- magnetic classes. The moment of contact is characterized by temperatures much higher than the Curie materials, so at the time of contact the steel acquires paramagnetic properties, which equalizes the magnetic parameters of both materials (*i.e.* tin and steel) for some time. Under these conditions, the largest amount of ML is concentrated through the point, which significantly increases the magnetic induction B and draws ferro- and para-magnetic components of materials into the contact zone. In parallel with the saturation mechanism, the diamagnetic components of the materials will be removed from the areas around the contact by mixing with the oil filling the depressions in the rough topography of the surface.

At the points of contact, there is no physical distance between the surfaces, and the induction of MF between the poles is constant. According to Coulomb's law, the force of interaction of magnetic poles $F = k_{\text{magn}}(M_1M_2)/r^2$, where k_{magn}—magnetic constant, which depends on the choice of units of 'amount of magnetism', M_1 i M_2—the amount of magnetism at the poles, r—the distance between the poles (the thickness of the separate tribo film and the volume of oil between the surfaces during liquid lubrication). Thus, the force of interaction of magnetic poles F, which at the poles according to the experimental data is equal to the magnetic induction $B = 0.3$ T, due to surface roughness, the distance between surfaces decreases or increases, which affects the migration of ML at a particular time at these points of contact. Given that the AAC of friction surfaces is 0.1–0.0001 of the total working area, which in our case is equal to 1 cm^2, the magnetic induction of 0.3 T is compacted 100 times per area of 1 mm^2 and passes without resistance only in places of actual contact on freshly created planes, and can reach up to $B = 30$ T in the point state, moving over an area of 1 cm^2. That is, the magnetic flux through the AAC will be, at the points of contact of significant value, $F = (0.3 \cdot 10000/100) = 30$ Wb. According to A. V. Chichinadze the topography of each of the surfaces has upper points of location at a distance of 0.8 mm to 10 mm [13] from each other, which are on the bearing surface, and in a fraction of a second (contact time, at a relative displacement of 2 m/s, is $4 \cdot 10^{-4}$–$5 \cdot 10^{-3}$ s) change their position and shape of contact on the plane of friction. It is known that the speed of propagation of the MF reaches 300000 km/s, which allows it with a large margin of time to disappear and form elsewhere throughout the field of actual contact.

However, if the magnets are far enough apart and their axes are directed in one direction, the force with which one acts on the other can be described as $F = (3\mu m_1 m_2)/(2\pi r)$, where m_1 i m_2—magnetic moments. The equation shows that the strength of the interaction between the magnets decreases quite rapidly—in proportion to the third degree of the distance between them.

However, in the area of contact (more than 60%) between the exist-

ing irregularities of the rough surface in the volumes of the recesses is oil mixed with WP of different classes of magnetic parameters. When changing the mechanisms of friction and lubrication conditions, the action of the MF affects the sorting of the WP between the surfaces due to the energy costs of the field to move them. Hence, according to Coulomb's law, in the places of depressions, the distance ha (Fig. 2, h_a) the force of the MF will decrease significantly due to the distance between the contact surfaces in the cube to the distance between the poles (from literature [14]) in the fourth degree. At a distance of up to 5 μm (Fig. 2, h_a) the friction takes place according to the rules of liquid lubrication of the interaction of contact surfaces, and the magnetic induction is $B = 0.012$ T, which reduces the field strength by 25 times from the specified. This mechanism of moving the WP in the intersurface volume will find a place for diamagnetic particles that can be part of the friction surfaces.

Thus, the physical conditions of the tribological process, under the action of MF, due to the magnetic properties of each of the materials involved in the technology of restoration of surfaces and the parameters of the roughness of the friction surfaces.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Used Materials

Experimental data are obtained on a friction machine СМЦ-2 according to the scheme shaft–insert. Operating parameters in the conditions of extreme or mixed lubrication for Б83 does not exceed the PV factor (750 MPa = 7500 kgf/sm^2 (Table 1)), therefore we choose research modes P_{max} (loading) = 7.5 MPa = 76.48 kgf/sm^2, V_{max} (speed) = 2 m/s, angular velocity of the shaft $n = 764$ min^{-1}, the roughness of the contacting surfaces: $R_{zj} = 1.6$ μm for shaft and $R_{zb} = 3{,}2–6{,}3$ μm for the bearing with a babbitt covering, contact area 1 sm^2. For the organization of the magnetic environment used neodymium magnets made according to ГОСТ 17809-72 at the size of 10×10×10 mm. The medium is М10Г2к motor oil, MF $B = 0.3$ T, directed perpendicular to the plane of friction from the coating to the center of the shaft, *i.e.* from the pole 'S' to the pole 'N' (S/N). The diameter of the pin $d = 50$ mm, the length of the bearing liner 10 mm. The path of friction of the liner is determined by the scheme, from the length of the sector of the circle $l_2 = 2\pi R = 0.157$ m. At a speed of 2 m/s the path in 1 km the insert will overcome in 8.33 min. Tribological wear parameters are recorded gravimetrically on ANG200C scales with an accuracy of 0.0001 g.

The ratio of MF to oil is characterized by an unbalanced magnetic moment of unpaired electrons, the spins of which compensate each other with certain frequency parameters of the system. The order of

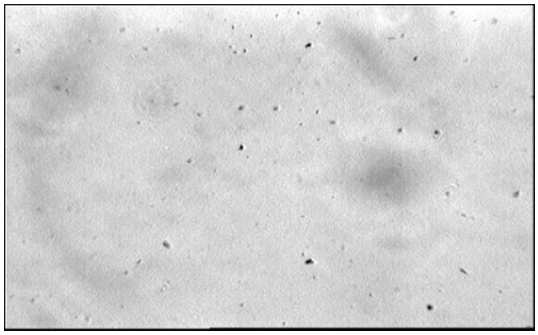


Fig. 3. Quantitative and fractional composition of the WP in the operated oil M10Г2к after friction under the action of MF (×400).

which affects the magnetic susceptibility of the material (environment), χ_M the content of impurities changes the susceptibility of the system. The study of oil samples on the fractional parameter of the WP after friction under the action of MF indicates a significant reduction in the number of fine particles (Fig. 3). As they are separated into a magnetic flux that is concentrated in the AAC sites, the software moves faster in the oil volume. From what the basic part of them is constantly, in a zone of normal contact and takes part in restoration of zones of AAC.

The results of oil replacement are investigated on the equipment developed at the Institute of Magnetism of the National Academy of Sciences of Ukraine which are presented in Table 2. It is seen that the magnetic susceptibility (MS) of the oil sample M10Г2к after friction without MF is $\chi = 2.94$ (Fig. 1.), due to the free movement of the WP in the volume of oil. Their presence is controlled only by the technological capacity of filter systems. In the oil sample after friction in the MF (Fig. 3) $\chi = 2.69$ smaller, as part of the WP, fixed in the mass of the lubricant MF and sent to the contact zone for magnetic-tribological deposition on the excited surface deformation.

The tribo-magnetic parameters of the operated oil calculated by algorithm (1) are presented in Table 2.

TABLE 2. Determination of magnetic susceptibility χ of oil.

	Contour core with filled coil F (M10Г2к), Hz	Average value χ (M10Г2к), 10^{-4}
Control sample of oil	13.36973	2.49
Sample oil after friction in MF	13.36946	2.69
Sample oil after friction without MF	13.36926	2.94

4.2. Analytical Substantiation of Results of Tribological Researches

The basis of tribological contact is the directed action of energy imbalance in the contact zone, so the directed effect of MF on the contact plane depends on the correct location (in this case) of permanent magnets relative to the friction zone. For this purpose, the ML fields are directed from the counter body (*i.e.*, the model shaft of the turbine) perpendicular to the friction zone of the babbitt insert deposited on a steel (ferromagnetic) base (Fig. 4).

The directed action of the force MF allows the wear products of the ferromagnetic class to be the first grouped on the surface in the direction of the field (Fig. 5), followed by paramagnetic tin particles formed during the wear of the babbitt insert.

With liquid lubrication, the working surfaces of the shaft and the insert are separated from each other by a layer of oil, the thickness h_a (Fig. 2) which must be greater than the sum of the heights R_{z1} i R_{z2} surface roughness (Fig. 5). Under such conditions, the babbitt coating absorbs the external load and prevents wear of the working surfaces of

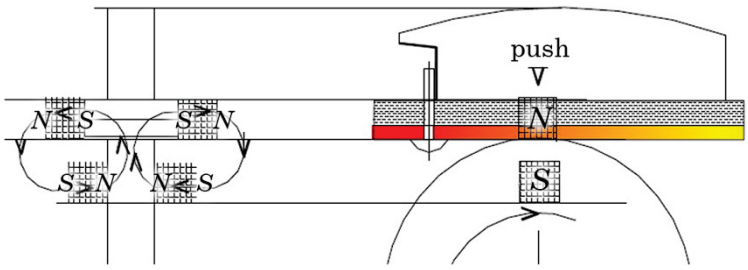


Fig. 4. The layout of the magnets for the directional action of the MF from the shaft to the babbitt through the zone of tribological contact during the application of ferro- and paramagnetic WP.

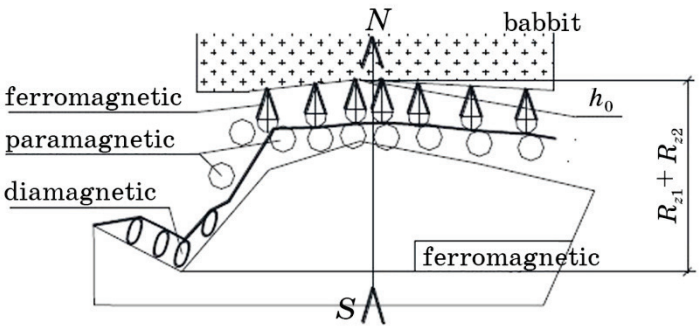


Fig. 5. Model of layer-by-layer arrangement of wear products between paramagnetic friction surfaces in the directional MF from the shaft on the SB.

the shaft and the insert, preventing their direct contact. In this case, the resistance to movement will provide only internal friction in the oil layer. The coefficient of friction at liquid greasing is insignificant (0.008–0.005), losses on friction and heat release in the bearing are the lowest.

However, not everything is so simple, the greatest wear is observed on the surfaces of antifriction materials with a semi-liquid or boundary nature of lubrication, the coefficient of friction increases to the level 0.008–0.01 [15].

Given the tribological parameter of the babbitt coating without the action of MF (Fig. 6, *a*), we observe wear at the level of 0.15 mg/km on the path of 12 km. When the path increases to 18 km, the wear decreases sharply, which can be explained by the formation of intermediate protective tribological films on the friction surface, which in stable conditions are sufficient for operational parameters. Under the action of MF, based on 12 km, wear is characterized by a significant reduction of almost half to 0.085 mg/km (Fig. 6, *b*) with increasing path gradually decreases wear, due to the formation of protective tribological films on the work surface with constant addition of oil from the total oil mass to the zone contact. In parallel on points of AAC there is a mechanical rubbing with the maintenance of particles of wear in MF. The results of wear are presented in Fig. 6, *b*, the coefficient of friction at a stable mode of friction (Fig. 6, *b* columns 5, 6, 7) is 0.08–0.05.

The structure of high-tin babbitt Б83 consists of two reinforcing phases: β-phase, these are SnSb crystals with a size of 100–200 μm with a hexagonal and rhombohedral lattice; η-phase in the form of large connection needles (Cu_6Sn_5), and β-Sn filler with paramagnetic properties.

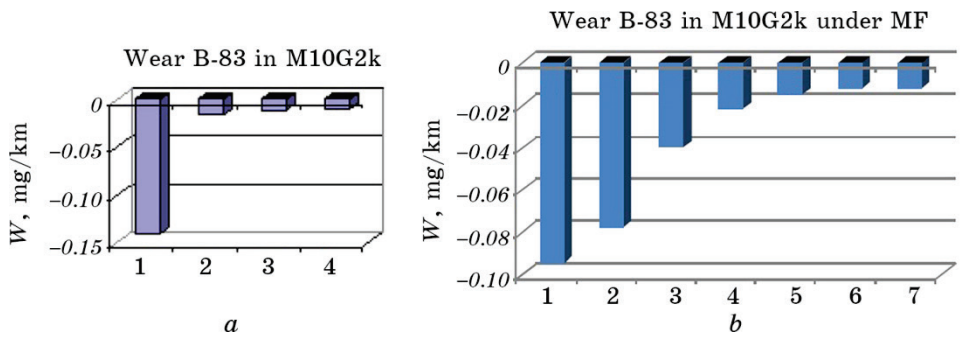


Fig. 6. Tribological parameters of Б83 according to Ст45 hardened to martensite in M10Г2к: 2—wear intensity without MF, 3—wear intensity in MF directed to the center of the shaft: 1—distance 12 km, 2—18 km, 3—30 km, 4—42 km (*a*), wear resistance of a babbitt covering under the influence of MF: 1—12 km, 2—18 km, 3—30 km, 4—42 km, 5—45 km, 6—50 km, 7—55 km (*b*).

Significant effect on magnets with a crystalline structure is the effect of MPE [16], according to which the plastic parameters of magnets of ferro- and paramagnetic classes of both wear products and friction surfaces increase. Based on the combined parameters of the deformation of the mechanical component and the flow of MPE contact zone forms a mixed coating of the elemental composition of the surface materials of both components of the friction pair. The layered structure of which is located from the ferromagnetic material to the paramagnetic on the outer layers of the surface depending on the magnetic susceptibility of the material.

MF in the AAC zone by increase the deformation of the metal by 4–8% [17], changes the ratio of stresses on the surface area of the weakly magnetic tin by rubbing it between the contact areas filling them, which significantly reduces the specific load on the contact.

At normal contact around the AAC zone, the wear products of the ferro- and paramagnetic class (Fig. 5) accumulate in the intercontact volume, the denser the greater their magnetic susceptibility.

Ferro- and paramagnetic structures are grouped into magnetic domains which at different states of the material are oriented parallel to the direction of the MF. This behaviour of the system characterizes the mechanism of accumulation of the donor for application to the friction surface, in the amount that wears out. The rest of the wear products is transported by oil to the filters and sludge.

The mechanism of construction of the surface layer at the points of AAC is based on the change of the parameters of the crystal bed of the ferromagnet during the transition through the Curie point. The initial layer is grouped from ferromagnetic WP (since they have a magnetic susceptibility of about $\chi_m = 700$, in iron-based alloys at 0.002 T and permeability $875 \cdot 10^{-6}$ N/A^2). The initial stage of movement of the components of the friction unit begins with tin (Curie point 30°C) above which acquires a diamagnetic state (magnetic susceptibility $\chi = +4.5 \cdot 10^{-6}$). According to the magnetic properties, it will move from the contact point and settle around the contact where the MF will be kept until cooling. Then mechanically move to the friction surface in the form of 'scales' (Fig. 7, *b*) And in the contact zone instantly acquire paramagnetic parameters (Fig. 5). In this case, it is logical to assume that the paramagnetic parameter of iron with b.c.c. bed will be much higher than tin (*i.e.*, the number $\mu_{Fe} > \mu_{Sn} = 1.00009$). When the contact temperature falls below the Curie temperature of iron, its crystal bed acquires a ferromagnetic state and is intensively formed at the points of AAC under the action of a significant MF. At temperatures below 30°C paramagnetic tin is shifted to a layer of metal coating.

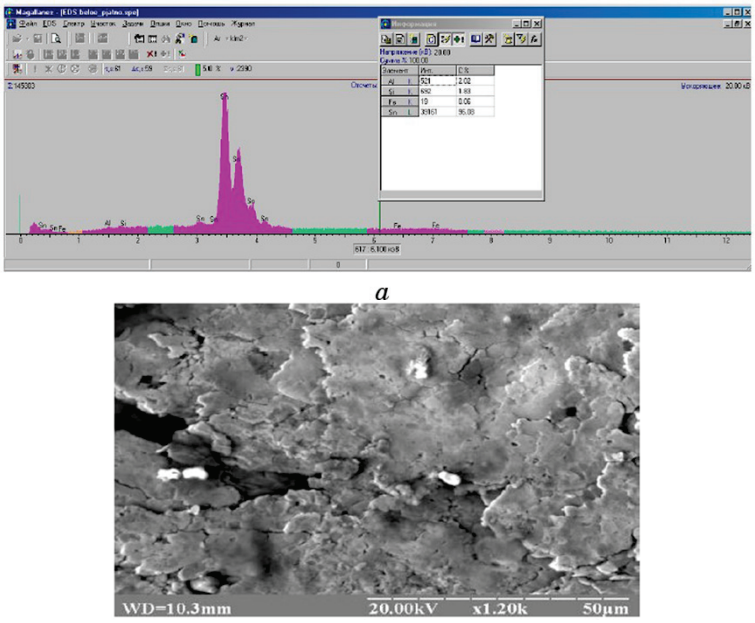
Subsequent interaction of the ferromagnetic shaft with the sliding bearing in the direction of the MF in the babbitt alloy (tin-based) interacts with the tin layer.

Therefore, when the MF is directed to the sliding bearing from the shaft, the ferromagnetic component will move to the coating and will be covered with a 'scaly' structure of tin.

However in the mixed mode of friction all mechanisms of greasing which will correct force of resistance are possible.

Changing the direction of the MF from the insertion of the babbitt coating 'S' to the shaft pole 'N' (S/N), the WP of the ferromagnetic class remain on the shaft pressed MF with reduced strength under the action of the MPE. Meanwhile, the paramagnetic WP cover the surface by placing it on the shaft on top of the ferromagnetic layer according to the magnitude of the magnetic favorability (Fig. 2). Given the decrease in the hardness and strength of the WP particles, the movement of tin in the contact zone takes place on the coating of the ferromagnetic class in the plastic state of the diamagnetic phase at temperatures below 20°C. The basis of plasticization of macrohomogeneities (cracks, inclusions, microdefects, displacement of dislocations) is the concentration of mechanical stress and MPE which allow to reduce the level of residual stresses on the volume of material with a crystalline structure under the action of pulsed MF [18, 19].

Metallographic studies of the friction surfaces of steel 45 paired



a

b

Fig. 7. Formation of a tin coating on the steel surface in the direction of the MF according to Fig. 2: chemical analysis of surface formation (*a*), topography of tin layering on steel surface (*b*).

with a babbitt coating (Б83) in the medium of oil М10Г2к under the influence of MF indicate the accumulation and retention of tin on the friction surface (Fig. 7, *b*).

Tin conglomerates from Б83 wear products create a scaly film that covers the surface with a solid layer 1–4 μm thick. The movement of tin on the surface of steel 45 in the MF is directed in the opposite direction from the direction of friction. According to the obtained metallographic results of the surface layer, the location of the tin forms conglomerates stretched along the direction of the friction track forming surface films. Due to the low melting point of the friction unit, the tin film acts as a lubricant. The deformation change of tin during creep reaches $\varepsilon = 5\%$ [20] changing the ratio of dynamically fractional processes, creating structural surface films of conglomerate structure.

Thus, the surface of the shaft will have the structure of a 'sandwich' of steel and tin with impurities of other elements. Thus, the mechanism of the friction regime is characterized by the shear resistance of the tin surfaces in the oil at the level of AAC interacting on the protrusions of the roughness.

However, the mechanisms of interaction of MF on energy-unstable areas of crystalline materials are insufficiently studied, so they need fundamental research in this direction, taking into account the known mechanisms of friction and wear in tribology.

According to B. I. Kostetsky, the conditions of normal friction and wear in accordance with the structural-energy theory require compliance with several postulates:

1) Localization of plastic deformations, destruction of the internal structure of the upper layers in the secondary structures formed by friction. In our case, the plastic deformation in the AAC zone is increased by the action of MPE in paramagnetics.

2) In terms of B. I. Kostetsky, the dynamic equilibrium of mechanochemical processes of formation and destruction of secondary structures ensures the established course of the process, maintained and renewed by supplying oxygen from the outside. Given the paramagnetic properties of oxygen, which will be displaced in the space between the poles of the magnet, *i.e.* between the friction planes, the conditions for the formation of oxide tribological films are added.

The initial stage on the way of 12 km, the process of surface smoothing is characterized by almost twice less wear (Fig. 6, *b*) to $I = 0.085$ mg/km compared to wear without MF (Fig. 6, *a*) $I = 0.148$ mg/km. The running-in stage up to 42 km takes place with a gradual decrease in wear to the level of 0,008–0,005 mg/km. The reduction of wear (Fig. 6, *b*) of the Б83 coating under the action of MF is due to the stable amount of WP as donor materials at the points of AAC. Particles of ferromagnetic material from the shaft and paramagnetic tin saturate the contact zone due to their delay in the area of the positive gradient of paramagnetic materials relative

to the MF. Where their number reaches a critical thickness of up to 2–3 microns is stabilized, due to the restructuring of the dislocation structure, which allows to soften the surface layers of the ferromagnetic and paramagnetic components of the materials used (steel and tin) below the Curie temperature. In addition, a significant effect on the content of these materials and their oxides (with sufficient oxygen (paramagnetic) and the minimum component of hydrogen (diamagnet)) in the contact zone, create in the field of action of MF at the points of AAC thin tribological films [19].

Simultaneous action of MF and mechanical load increases the course of dislocations that have the same symptoms as in separate action, but pass thousands of times faster [21].

The wear resistance of the SB shaft is explained by the change in the structural component of the ferrite-perlite steel and part of the ferrite α-Fe—ferromagnetic environment to austenitic γ-Fe (austenite—paramagnetic) in the surface layers under the action of MF with mechanical change of the deformation component. The structure acquires a layered composition, where the structure of α-Fe will house the austenitic component (γ-Fe) which has a higher hardness [22].

So a set of parameters: deformation component, WP application under the influence of MPE, MPE serves as an important characteristic of the creation of tribological films and balancing wear processes.

As noted earlier, the complex mechanical and magnetic action significantly increases the deformation and chemical components in the formation of tribological parameters of surface films. According to the data of [23], the volume of protective films decreases and their cover area increases in parallel.

Under these parameters, the following conditions are maintained at the contact of the conjugate tribological surface: constant volume of protective film of reduced thickness, changes in the mechanism of friction disturbs the energy balance of the parameters of the protective films, keeping paramagnetic protective films in the contact zone.

Thus, the multilayer friction surface is formed in the process of imbalance of perception of energy flows of MF on the structural components of the material.

The scientific novelty is to reveal the mechanism of friction of ferro- and paramagnetic pairs under the directed action of MF. The influence of MF on the structural hierarchy of nanocoatings on the surface of a ferromagnetic material with a two-layer structure, first a layer of a ferromagnetic component and then a layer of a paramagnet, is determined. The basis of structural transformations is the directed action of the MF on the mechanical deformation component and the mechanism of the MPE and the creation of tribological films of a thin servitural structure.

Practical significance. Conditions for reducing wear of friction sur-

faces, control and restoration of the tribological unit in the process of operation allows to increase the durability of the whole mechanism.

5. CONCLUSIONS

1. Using the calculation and experimental methods, the magnetic susceptibility of the oil medium is determined, which is equal to $\chi = 2.69 \cdot 10^{-4}$ after the formation of friction pair surfaces, which is almost 8.5% less than the susceptibility of the oil that worked without MF.
2. It is established that in the process of boundary lubrication, the magnetic flux density due to the total number of the actual contact area points, it can be more than $F = 30$ Wb at magnetic induction $B = 0.3$ T. At point contact, the effect of MF is significantly increased by moving the ML on the normal contact of the friction surface.
3. The analysis of the influence of the directed action of the MF on the sorting mechanism of the WP in the lubricating medium in which the surface layer is formed, which reduces wear by almost half. The paramagnetic component is formed on the friction surface in the form of scales with traces of shear on the surface.
4. Changing the energy state of the tribosystem, by conveying the force of the MF to the ferromagnetic surface of the detail (shaft) leads to the retention of nanoparticles of materials in the contact zone, which allows creating a significant gradient of change in the deformation component of friction surfaces.

Recommendations (practical). Methods of tribomagnetic surface treatment during operation allow obtaining multi-layer coatings on the working surfaces of details.

REFERENCES

1. M. A. Rassokhin, A. V. Yurkin, and A. S. Perevalov, *Process Modelling*, No. 4: 72 (2019).
2. D. I. Vladimirov and A. N. Nikonorov, *Eurasian Scientific J.*, No. 10: 12 (2016).
3. E. F. Parovay and I. D. Ibatullin, *Bulletin of the Samara State Aerospace University*, **14**, No. 3, Part 2: 375 (2015) (in Russian).
4. A. M. Dovgalev, *Working and Material Science*, **20**, No. 3: 18 (2018) (in Russian).
5. E. V. Darinskaya, *Magnitoplasticheskiy Effect: Osnovnye Svoystva i Fizicheskie Mehanismy* [Magnetoplastic Effect: Basic Properties and Physical Mechanisms] (Disser. for. Dr. Phys.-Math. Sci.) (Moscow: A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, R.A.S: 2004) (in Russian).
6. I. Papirov and P. Stoev, *J. Kharkiv National University. Nucleus, Particles, Fields*, No. 1069(4): 66 (2013).
7. E. V. Charnaya, C. Tien, and M. K. Lee, *Phys. Solid State*, **52**, No. 7: 1539

(2010).
8. O. U. Stelmakh, S. P. Shymchuk, V. A. Radziyevsky, R. Ye. Kostyunik, and K. K. Badir, *Lutsk National Technical University 'Naukovi Notatky'*, Iss. 66: 332 (2019) (in Ukrainian).
9. O. A. Gavrysh, Yu. Yu. Vityuk, and T. A. Royk, *New Technologies of Standardized Virobics* (Kyiv: NTUU 'KPI': 2012) (in Ukrainian).
10. Licai Fu and Lingping Zhou, *J. Materials Research and Technology*, **8**:2880 (2019).
11. A. M. Antypenko, O. M. Byelas, and V. A. Voytov et al., *Osnovy Tribologiyi* (Ed. V. A. Voytov) (Kharkiv: KhNTUSG: 2008) (in Ukrainian).
12. N. G. Polyushkin, *Osnovy Teorii Treniya Iznosa i Smazki* (Krasnoyarsk: Krasnoyarsk State Agrarian University: 2013) (in Russian).
13. A. V. Chichinadze, E. D. Brown, N. A. Boucher et al., *Osnovy Tribologii (Trenie, Iznos, Smazka)* (Ed. A. V. Chichinadze) (Moscow: Mashinostroenie: 2001) (in Russian).
14. G. Kolm and A. Friman, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **88**, No. 4: 703 (1966) (in Russian).
15. S. A. Chernavsky, *Plain Bearings* (Moscow: State Scientific and Technical Publishing House of Engineering Literature: 1963) (in Russian).
16. M. O. Vasiliev, *Usp. Fiz. Met.*, **8**, No. 1: 65 (2007) (in Russian).
17. M. V. Kraev and V. S. Kraeva, *Bulletin of NTU 'KhPI'. Series: Innovative Technologies and Equipment Handling Materials in Mechanical Engineering and Metallurgy*, No. 35 (1257): 30 (2017) (in Russian).
18. A. M. Khimko, O. Ye Yakobchuk, S. M. Zadniprovska, A. P. Kudrin, and M. M. Svyryd, *Sposib Vidnovlennya Poverkhni Tertya v Impulsnomu Mahnitnomu Poli* [The Way to Renew the Rubbing Surface in an Impulse Magnetic Field]: Patent 45918 UA, G01N3/56, Application u200907999, 07/29/2009. Publ. 11/25/2009, Bul. 22 (2009) (in Ukrainian).
19. N. N. Kuznetsov, *Obrabotka Materialov Davleniem*, No. 3 (24): 126 (2010) (in Russian).
20. V. P. Soldatov, G. I. Kirichenko, V. D. Natsik, and Yu. G. Kazarov, *Low Temperature Physics*, **38**, No. 10: 966 (2012).
21. R. B. Morgunov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **174**, No. 2: 131 (2004) (in Russian).
22. G. V. Snezhnoy, Aerospace Technic and Technology, No. 10 (87): 22 (2011) (in Ukrainian).
23. M. M. Svirid, S. M. Zanko, L. S. Brother, L. B. Priymak, and O. L. Shevchenko, *Problems of Friction and Wear*, **1**, Iss. 49: 44 (2008) (in Ukrainian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 383–391
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0383
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.80.Ba, 62.20.Qp, 64.60.My, 81.30.Kf, 81.40.Gh, 81.65.Lp

Laser Surface Strengthening of Heat-Resistant Titanium Alloy for Gas Turbine Engines

V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov,
O. V. Ovchinnikov*, and O. V. Zavgorodny*

Zaporizhzhya National University,
66 Zhukovsky Str.,
UA-69600 Zaporizhzhya, Ukraine
**Zaporizhzhia Polytechnic National University,*
64 Zhukovsky Str.,
UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine

The structural-phase state of the surface layers of the heat-resistant two-phase titanium alloy VT-8 after laser treatment in different gaseous environments is studied by the XRD and metallographic analyses. It is found out that laser melting in the atmospheres of argon, nitrogen and air leads to structural changes in the surface layers, which leads to their microhardness increase. It is shown that during laser treatment in an argon atmosphere a complete polymorphic $\beta \rightarrow \alpha'$-transformation by the martensitic mechanism occurs, which together with the raising in the degree of structure dispersion leads to an increase in microhardness values from 2.99 GPa to 5.62 GPa. During laser melting in nitrogen and air atmospheres, the change in the microhardness of the treated surfaces is due to the complex influence of several factors: increasing the degree of dispersion of the structure, formation of high-strength cubic titanium nitrides of TiN type and formation of supersaturated solid solutions of nitrogen and oxygen in α-titanium lattice. These factors cause an increase in the microhardness of the surface layers of the laser melting zone to 7.82 GPa (in a nitrogen atmosphere) and 6.56 GPa (in an air atmosphere).

Key words: laser treatment, melting zone, martensitic transformation, microhardness, phase composition.

Corresponding author: Vasyl Vasylovych Girzhon
E-mail: vgirzhon@gmail.com

Citation: V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, O. V. Ovchinnikov, and O. V. Zavgorodny, Laser Surface Strengthening of Heat-Resistant Titanium Alloy for Gas Turbine Engines, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 383–391 (2022).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0383

Методами рентґенівського фазового та металографічного аналізів досліджено структурно-фазовий стан поверхневих шарів жаростійкого двофазного титанового стопу ВТ-8 після лазерної обробки в різних газових середовищах. Встановлено, що лазерне обтоплення в атмосферах арґону, азоту та повітря призводить до структурних змін у поверхневих шарах, внаслідок чого відбувається зростання їхньої мікротвердості. Показано, що у разі лазерної обробки в атмосфері арґону відбувається повне поліморфне $\beta \rightarrow \alpha'$-перетворення за мартенситним механізмом, що разом зі зростанням ступеня дисперсності структури призводить до підвищення значень мікротвердості з 2,99 ГПа до 5,62 ГПа. Під час лазерного обтоплення в атмосферах азоту та повітря зміна мікротвердості оброблених поверхонь відбувається внаслідок комплексного впливу декількох факторів: підвищення ступеня дисперсності структури, утворення високоміцних кубічних нітридів титану типу TiN та формування пересичених твердих розчинів втілення Нітроґену та Оксиґену у ґратниці α-титану. Перераховані чинники викликають зростання мікротвердості поверхневих шарів зони лазерного обтоплення до 7,82 ГПа (в атмосфері азоту) та 6,56 ГПа (в атмосфері повітря).

Ключові слова: лазерна обробка, зона обтоплення, мартенситне перетворення, мікротвердість, фазовий склад.

(Received November 30, 2021; in final version, March 3, 2022)

1. INTRODUCTION

At present titanium alloys are one of the main constructional materials used in various industries. Applications of titanium and its alloys are associated with their unique properties: high specific strength, corrosion resistance in many aggressive environments, elevated heat resistance. However, along with the positive parameters titanium alloys have some characteristics (including low hardness values), which limit their usage as constructional materials.

Alloying and heat treatment do not allow significant increase in antifriction properties of titanium alloys. There have been some reported trials to eliminate this shortcoming by chemical-thermal processes. The largest success has been achieved in nitriding of surfaces [1–6]. This technology, although limited, is widely used in industry. The main disadvantages of the treatment are low productivity, high energy consumption and insufficient depth of a reinforced layer.

One of the promising routes to improve mechanical properties of surface layers for titanium alloys is heating and cooling at high speeds, in particular laser treatment [7–14]. Known traditional technologies for surface strengthening are quenching, cementation, nitriding, nitrocementation, hard alloy cladding techniques. Compared with all these methods surface modification by laser has following advantages for friction parts: possibility of local processing for a required areas,

fast heating and cooling of a treated zone, high manufacturability of process. At present the number of studies of surface structure formation in such treatments is still insufficient. In addition, investigations of laser treatment of surface layer structure formation in different gas environments still remain incomplete.

Therefore, the purpose is to study the structural state, phase transformations and microhardness changes in the surface layers of heat-resistant alloy VT-8 (Russia), which is close in chemical composition to alloy TC11 (USA), after laser treatment in argon, nitrogen and air.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

Samples of industrial titanium alloy VT-8 in the form of forged rods with a diameter of 10 mm are selected as a starting material. The chemical composition of the alloy is given in Table 1.

Samples for research are cut in the form of cylinders with a height of 5 mm from the initial rods. Laser treatment (LT) was performed on a pulsed YAG laser QUANT-12 (1.06 μm) in a protective atmosphere of argon, air and nitrogen. The corresponding gas is supplied in the form of a jet directly into the LT zone. The radiation power density is 0.8–1.0 GW/m^2; pulse duration—$\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ s. The diameter of the laser spot depending on the degree of defocusing of the beam ranged from 0.8–1.0 mm. Changing the degree of overlap of the laser spots is achieved by varying the frequency of the pulses. The phase composition of the surface layers of the samples after LT and the morphological features of the surface layers are controlled diffractometrically (MiniFlex Rigaku, CuK_α radiation) and metallographically (Epiquant).

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to X-ray phase analysis, the sample in the initial state has two phases. Reflections from h.c.p. α-titanium and cubic β-titanium lattices are detected (Fig. 1, *a*).

LT in argon led to a change in the phase composition. In this case reflections only from α-phase lattice are found (Fig. 1, *b*). The absence of β-phase in the surface layers is due to rapid metal cooling from β-region. Thus, it is no diffusion process but rather martensitic $\beta \rightarrow \alpha'$-

TABLE 1. Chemical composition of titanium alloy VT-8.

Ti	Chemical elements, % wt.									
	Al	Mo	Zr	Si	Fe	C	O	H	N	Other
Basis	5.8–7.0	2.8–3.8	0.5	0.2–0.4	0.3	0.1	0.15	0.015	0.3	0.3

transformation. Alloying elements dissolved in α-Ti lattice have stabilized α-phase. It is known [15] that α′-phase, which is formed in martensitic transformation, is a supersaturated solid solution of alloying elements in α-titanium. It has hexagonal lattice and a needle martensitic structure.

Precise measurements of lattice parameters for α-phase after laser treatment in argon show their decrease compared to the original sample (Table 2). This can be explained as following: β → α′-transformation results a formation of supersaturated substitution solid solution of molybdenum in α-Ti lattice. Since atomic radii of molybdenum are smaller compared with that of titanium, it is feasible to assume that lattice parameters of α-phase will decrease.

After LT in nitrogen reflections from three lattices are present on the diffraction patterns: α-titanium, cubic TiN and weak peaks from β-titanium (Fig. 1, *c*). The presence of a small β-phase amount can be explained by the following. The laser melting zone is chemically heterogeneous. Therefore, in the areas heavily enriched with nitrogen, two phases are formed: α-Ti and TiN. In this case β-phase will not be

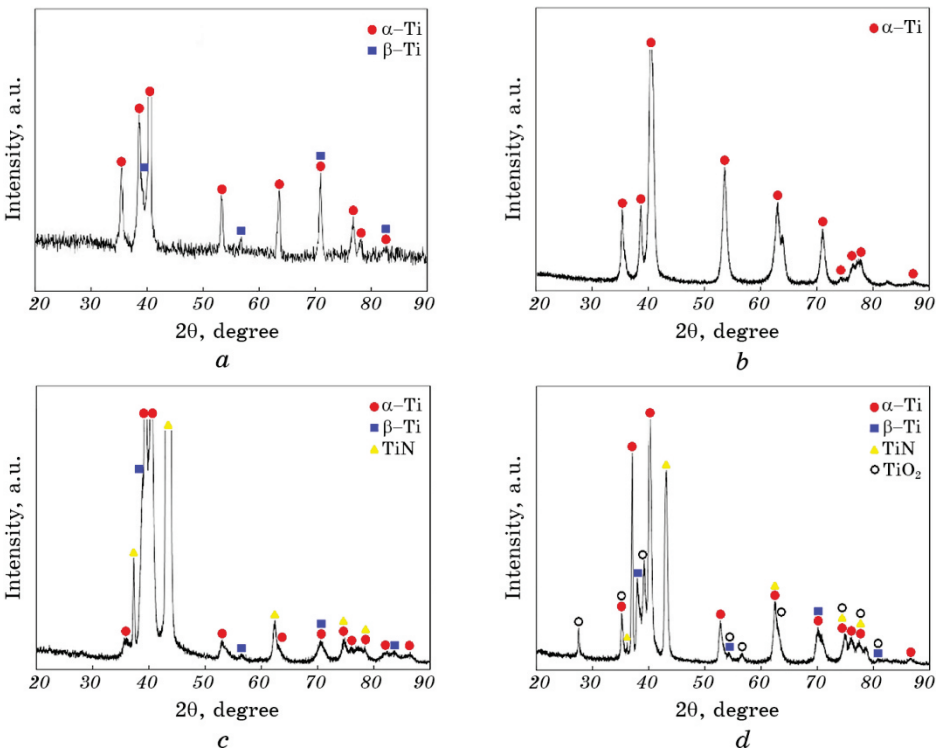


Fig. 1. XRD profiles from the surface layers of VT-8 alloy in the initial state (*a*) and after laser melting in argon (*b*), nitrogen (*c*), air (*d*).

formed at all because nitrogen is an effective stabiliser for α-phase [15, 16] according to Ti–N equilibrium diagram.

However, it could be feasible that in areas with less nitrogen, the β-phase is first formed. Then this phase decays by monothectoid mechanism and formation of molybdenum-stabilised BCC β-phase + α-Ti. Since the total picture of phase composition in surface layers with a depth of about 25–30 μm is displayed in XRD analysis, all three phases are visible on diffractograms.

Precise measurements of α-phase lattice parameters after LT in nitrogen showed an increase in them (Table 2). This could be due to the following reasons. Solubility of nitrogen [16] in α-titanium is about 3 at.% at room temperature. At larger temperatures it is much higher and can reach 22 at.%. In process of laser melting, a cooling rate of the melt is approximately 10^4 K/s. This makes it possible to obtain the high-temperature structure at room temperature. Obtained state is a supersaturated solid solution of nitrogen in α-Ti, which is the reason for the increase in lattice parameters.

It should be mentioned that two competing processes probably took place in LT under nitrogen. On the one hand, atoms of molybdenum, aluminium, and iron could replace titanium in the lattice. This would lead to a decrease in the parameters of the crystal lattice. On the other hand, some of nitrogen atoms could be embodied in octahedral pores of hexagonal lattice. This would augment parameters of the lattice. It is obvious that the formation of an embodiment solid solution influences changes in lattice parameters more compared with atom replacement. Thus, it causes the growth of α-phase parameters compared with the original sample (see Table 2).

During laser melting of the sample surface in air, four phases are found: α-Ti, β-Ti, tetragonal TiO_2 and cubic TiN (Fig. 1, *d*). In this case weak reflections from the lattice of β-phase are also present on the XRD-patterns. The reasons for their presence are similar to the treatment in nitrogen (see the above).

After LT in air, an increase in the parameters of α-Ti is also observed

TABLE 2. Lattice parameters α-Ti of VT-8 alloy after laser surface treatment in different atmospheres.

Lattice parameters, nm			
Initial state	LT in an argon atmosphere	LT in a nitrogen atmosphere	LO in the air atmosphere
$a = 0.29323 \pm$ ± 0.00001 $c = 0.46807 \pm$ ± 0.00009	$a = 0.29313 \pm$ ± 0.00008 $c = 0.46738 \pm$ ± 0.00009	$a = 0.29501 \pm$ ± 0.00008 $c = 0.47179 \pm$ ± 0.00019	$a = 0.29501 \pm$ ± 0.00008 $c = 0.47394 \pm$ ± 0.00019

(Table 2). According to [17] in Ti–O system, solubility of oxygen at room temperature in α-titanium is approximately 10 at.%. At high temperatures it reaches 35 at.%. Thus, at room temperature, a supersaturated solid solution of atmospheric gases (oxygen and nitrogen) in titanium lattice can be formed after rapid cooling. This causes an increase in the parameters of α-phase lattice.

Measurements of surface microhardness showed its growth compared with the initial state after LT in all studied atmospheres (Table 3). The change in the values of microhardness after LT in argon is associated with two factors: martensitic $\beta \rightarrow \alpha'$-transformation ($\alpha'$-phase has a higher value of microhardness compared to α-phase [18]) and augmenting of dispersion degree in the structure.

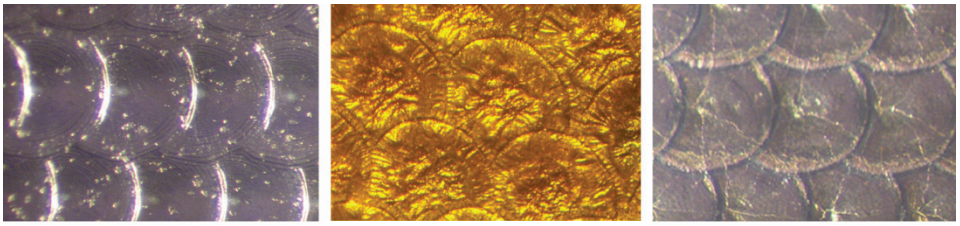
The increase in microhardness after LT in nitrogen and air is explained by the following: martensitic $\beta \rightarrow \alpha'$-transformation, increasing the degree of structure dispersion, solid-solution hardening due to embodiment of oxygen and nitrogen atoms in titanium h.c.p. lattice, titanium nitride formation. It should be noted that the values of microhardness after LT in air are slightly lower compared with those ones obtained in nitrogen. This is explained by higher concentration of TiN after LT in nitrogen which ultimately yielded an increase in total microhardness.

Significant difference between the exterior surfaces melted in different gas environments is observed. Thus, treatment in an argon environment (Fig. 2, *a*) led to the formation of the almost mirror laser spots on the surface of the samples. More or less contrasting image of such spots could be observed only in side lighting. At the same time, a weakly pronounced relief in the form of concentric circles is observed on the spots surface, which is detected earlier in [19].

The presence of significant amounts of titanium nitride in the surface layers after melting in an environment of nitrogen led to a golden colour laser spots and the formation of more advanced relief (Fig. 2, *b*). This is due to the fact that TiN nitride is a refractory compound (2930°C) and the formation of the surface macrostructure occurred very quickly, almost during the action of the radiation pulse ($\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ s). It gave no possibility for surface tension forces to smooth the sur-

TABLE 3. The phase composition of the samples and surface microhardness of alloy VT-8 after LT in various gas atmospheres.

Type of treatment	Phase composition	Microhardness of the surface, GPa
Initial state	α-Ti, β-Ti	$H_\mu = 2.99 \pm 0.02$
LT in an argon atmosphere	α-Ti	$H_\mu = 5.62 \pm 0.04$
LT in a nitrogen atmosphere	α-Ti, β-Ti, TiN	$H_\mu = 7.82 \pm 0.18$
LT in the air atmosphere	α-Ti, β-Ti, TiN, TiO_2	$H_\mu = 6.56 \pm 0.09$



a *b* *c*

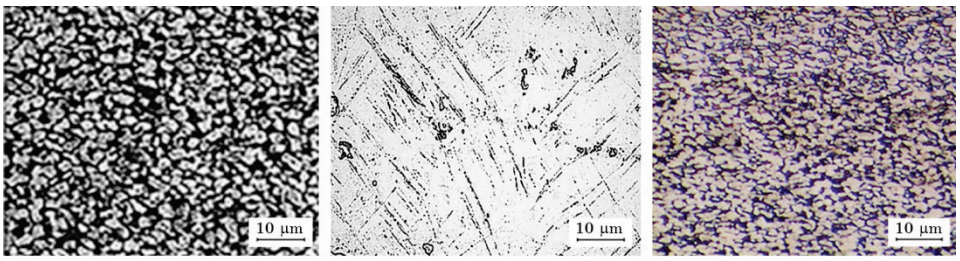
Fig. 2. Macrostructure of the surface of VT-8 alloy after laser melting in argon (*a*), nitrogen (*b*) and air (*c*).

face of the laser spot.

A characteristic feature of the spots after melting in the air is the lack of a shiny surface and the presence of light areas on the periphery of the spot. This feature can be explained by the following reasons. At high temperatures, the formation of refractory nitride TiN initially occurred. According to [20], the TiN phase actively reacts with oxygen at high temperatures. Then, when the temperature decreased to the temperature of TiO_2 oxide existence (<1860°C [17]), the oxidation of nitride began with the formation of an oxide film on the surface. The presence of light-colored areas on the periphery of the spots is explained by two factors: firstly, lower temperatures in these areas due to Gaussian energy distribution on the surface of the spots and, secondly, higher cooling rates of the melt, which did not allow sufficient oxidation. That is, light areas can be identified as a mixture of nitride and oxide.

According to metallographic analysis in the initial state grain size of α-Ti is about 3 μm, β-Ti—1.5 mm (Fig. 2, *a*).

LO in an argon atmosphere (Fig. 3, *b*) led to a change in the structure—in the surface cross-sections of the laser melting zone only the structural components of the needle shape typical for the α′-phase are



a *b* *c*

Fig. 3. The structure of the initial alloy VT-8 (*a*) and the surface layers of the cross section of the laser melting zone in an argon (*b*), and nitrogen (*c*).

observed *i.e.*, the martensitic nature of the $\beta \rightarrow \alpha'$-transformation is confirmed.

Metallographic studies of the sample after LT in nitrogen (Fig. 2, *c*) detected an increase in structure dispersion compared with original metal. It is impossible to detect the inclusion of nitrides by optical metallographic analysis.

For all treatments, the structure is almost homogeneous for the entire depth of the laser melting zone (180–200 μm).

Thus, LT of VT-8 alloy increases microhardness of the surface layers. This is caused by high cooling rates of the melt which affect final metal structure.

4. CONCLUSION

1. Due to the high cooling rates of the melt during surface laser treatment of the two-phase alloy VT-8 in argon a complete polymorphic $\beta \rightarrow \alpha'$-transformation by the martensitic mechanism occurs, which together with increasing degree of dispersion of the structure leads to an increase in microhardness from 2.99 GPa to 5.62 GPa.
2. Laser treatment of VT-8 alloy in nitrogen and air causes an increase in microhardness in the surface layers of melted metal to 5.23 GPa and 4.49 GPa, respectively. This is due to simultaneous action of several factors: increasing of dispersion degree in the structure, formation of high-strength cubic titanium nitrides and development of supersaturated solid solutions with nitrogen and oxygen in α-titanium lattice.

REFERENCES

1. G. D. Revankar, R. Shetty, S. S. Rao, and V. N. Gaitonde, *J. Mater. Res. Technol.*, **6**, No. 1: 13 (2017).
2. D. Nolan, S. W. Huang, V. Leskovsek, and S. Braun, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 5698 (2006).
3. A. Zhecheva, S. Malinov, and W. Sha, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 2467 (2006).
4. V. M. Fedirko and I. M. Pohrelyuk, *Azotuvannya Tytanu ta Yoho Splaviv* (Kyiv: Naukova Dumka: 1996) (in Ukrainian).
5. V. M. Fedirko, I. M. Pohrelyuk, and O. I. Yas'kiv, *Termodyfuziyne Bahatokomponentne Nasychennya Tytanovykh Splaviv* (Kyiv: Naukova Dumka: 2010) (in Ukrainian).
6. I. M. Pohrelyuk, M. V. Kindrachuk, and S. M. Lavrys', *Mater. Sci.*, **52**: 56 (2016).
7. O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, and E. I. Sharipov, *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, **8**, No. 2–4: 204 (1993).
8. O. M. Yvasyshyn, P. E. Markovskyy, V. L. Svechnykov, A. P. Krasavyn, and S. P. Oshkaderov, *Fizika Metallov i Metallovedeniye*, **2**: 98 (1990) (in Russian).
9. P.E. Markovsky, *Mater. Sci. Eng. A*, **190**: L9 (1995).
10. V. F. Bashev, O. E. Beletskaya, N. A. Korovina, N. A. Kutseva, and

A. A. Lysenko, *Phys. Chem. Solid State*, **6**, No. 1: 141 (2005) (in Ukrainian).
11. B. Courant, J. J. Hantzpergue, L. Avril, and S. Benayoun, *J. Mater. Process. Technol.*, **160**, No. 3: 374 (2005).
12. Y. Tian, C. Chen, S. Li, and Q. Huo, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, Nos. 1–2: 177 (2005).
13. V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, and O. F. Zdorovets, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 507 (2017) (in Russian).
14. V. V. Girzhon, V. V. Yemelianchenko, O. V. Kushch, and I. O. Bykov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 553 (2020) (in Ukrainian).
15. U. Zwicker, *Titan und Titanlegierungen* (Springer Verlag: 2013).
16. H. A. Wriedt and J. L. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **8**, No. 4: 378 (1987).
17. H. Okamoto, *J. Phase Equilib.*, **8**, No. 5: 473 (2011).
18. A. A. Il'in, B. A. Kolachev, and I. S. Pol'kin, *Titanovye Splavy. Sostav, Struktura, Svoystva* (VILS–MATI: 2009) (in Russian).
19. V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, and T. A. Dmitrenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1087 (2017) (in Russian).
20. V. G. Samsonov, *Nitridy* (Kyiv: Naukova Dumka: 1969) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 393–418
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0393
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 42.62.Cf, 81.05.Bx, 81.20.Ev, 81.20.Vj, 81.40.Gh

Ensuring Strength of the Seam of Thermal Protective Structures from Thin-Sheet Nickel Alloys Obtained by Laser Vacuum Welding

Walid Alnusirat, Alexandr Salenko[*], Sergiy Shlyk[**], Irina Gusarova[***], Petro Loboda[*], Iryna Trosnikova[*], and Iurii Bogomol[*]

Al-Balqa Applied University Al-Salt,
P.O. Box, 19117 Al-Salt, Jordan
[*]*National Technical University of Ukraine*
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave.,
03056 Kyiv, Ukraine
[**]*Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University,*
20 Pershotravneva Str.,
UA-39600 Kremenchuk, Ukraine
[***]*Yuzhnoye Design Office,*
3 Kryvorizka Str.,
UA-49008 Dnipro, Ukraine

The results of studying the laser vacuum welding of the elements of heat-shielding structures made by dispersion-hardened alloys Ni–20Cr–6Al–Ti–Y_2O_3 of increased strength are presented. Also, the designs of the heat-insulating elements which are of cellular (honeycomb) structure consisting of two plates with thickness from 0.1 to 0.14 mm with fillers inside are considered. It is shown that the shallow thickness of the plates and the complexity of the design significantly complicate the possibility to firmly connect these elements and do not allow to use the known methods like diffusion welding or vacuum soldering. It is concluded that laser welding providing satisfactory structural strength and reliability can be an alternative to known methods. Local heating at certain points prevents deformation of the parts to be joined

Corresponding author: Iryna Trosnikova, Walid Alnusirat
E-mail: itrosnikova@gmail.com, alnusirat_w@protonmail.com

Citation: Walid Alnusirat, Alexandr Salenko, Sergiy Shlyk, Irina Gusarova, Petro Loboda, Iryna Trosnikova, and Iurii Bogomol, Ensuring Strength of the Seam of Thermal Protective Structures from Thin-Sheet Nickel Alloys Obtained by Laser Vacuum Welding, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 393–418 (2022).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0393

during the welding process. The use of a pulsed Nd:YAG laser with a power of 400–500 W operating in the frequency range of 50–200 Hz allows welding with and without filler metal. It has been established that the use of filler metal has practically no effect on the mechanical properties of the welded joint, however, it significantly reduces the melt zone and increases the density of the welded joint. Based on the obtained results, it is concluded that an increase of the joint strength is achieved due to the high purity of the vacuum chamber, low vacuum (less than 10^{-2} Pa), and optimization of the welding process. It has been proved that the use of laser welding in vacuum when assembling elements of heat-shielding structures makes it possible to obtain a stronger and denser seam compared to known methods.

Key words: laser vacuum welding, strength of a welded joint, dispersion-hardened alloys, heat-shielding structures.

У роботі наведено результати дослідження лазерного вакуумного зварювання елементів теплозахисних конструкцій, виготовлених з дисперсійно-загартованих стопів підвищеної міцності Ni–20Cr–6Al–Ti–Y_2O_3. Також розглянуто конструкцію теплоізоляційних елементів, які мають комірчасту (стільникову) структуру, що складається з двох плит товщиною від 0,1 до 0,14 мм з наповнювачами всередині. Показано, що невелика товщина пластин і складність конструкції істотно ускладнюють можливість міцного з'єднання цих елементів і не дозволяють використовувати відомі методи, такі як дифузійне зварювання або вакуумне лютування. Встановлено, що альтернативою відомим методам може бути лазерне зварювання, що забезпечує задовільну міцність і надійність конструкції. Локальний нагрів у певних точках запобігає деформації деталей, що з'єднують у процесі зварювання. Використання імпульсного Nd:YAG-лазера потужністю 400–500 Вт, що працює у діапазоні частот 50–200 Гц, дозволяє проводити зварювання як з металом присадкою, так і без нього. Встановлено, що використання металу присадки практично не впливає на механічні властивості зварного з'єднання, однак значно зменшує зону розтопу та підвищує щільність зварного з'єднання. На основі одержаних результатів виявлено, що підвищення міцності з'єднання досягають за рахунок високої чистоти вакуумної камери, низького вакууму (менше 10^{-2} Па) та оптимізації процесу зварювання. Доведено, що використання лазерного зварювання у вакуумі для складання елементів теплозахисних конструкцій дає можливість одержати міцніший і щільніший шов порівняно з відомими способами.

Ключові слова: лазерне вакуумне зварювання, міцність зварного з'єднання, дисперсійно-загартовані стопи, теплозахисні конструкції.

(Received October 27, 2021; in final version, December 15, 2021)

1. INTRODUCTION

The designs of heat-shielding elements of reusable spacecraft with an external metal panel are being actively developed by leading experts from many countries [1, 2]. In fact, that the most effective thermal

protection consists of individual tiles attached to the hull of a spacecraft. Such protective tiles usually consist of upper and lower shells (plates) between which there is a honeycomb core.

The tiles are mechanically attached to the hull of the spacecraft. At the same time, tiles can be integrated either into a single system or separately from the body with subsequent placement on surfaces requiring thermal protection.

Such integration requires welding or soldering of the plates simultaneously with the installation of a U-shaped flexible heat-compensating element, as well as additional fasteners (legs) that secure the thermal protection elements on the surface of spacecraft (Fig. 1).

The promising materials used to create heat-shielding systems are multicomponent alloys based on (Ni–Cr), in particular, a five-component powder composite material consisting of metallic (Ni–Cr), intermetallic (Al–Ni_3) and oxide (Y_2O_3) phases. However, its application, despite numerous advantages, is difficult due to the exceptional complexity of welding or brazing [3–5] of non-rigid thin structural elements.

So, according to [5], when soldering structures in a vacuum furnace, prolonged exposure to high temperatures leads to the appearance of residual thermal deformations of the processed parts (Fig. 2), causing their warpage. The stability of the strength and density of the weld is

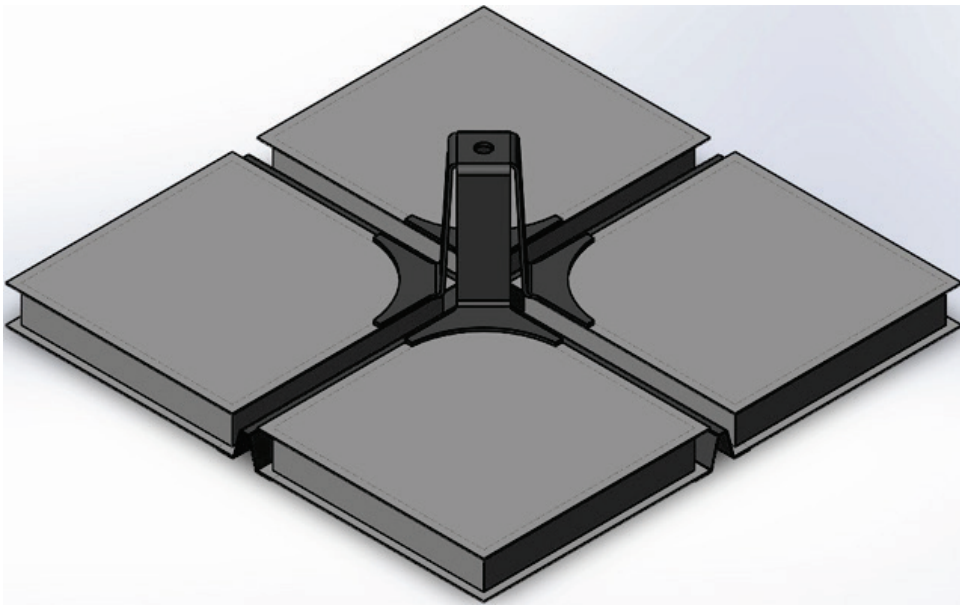
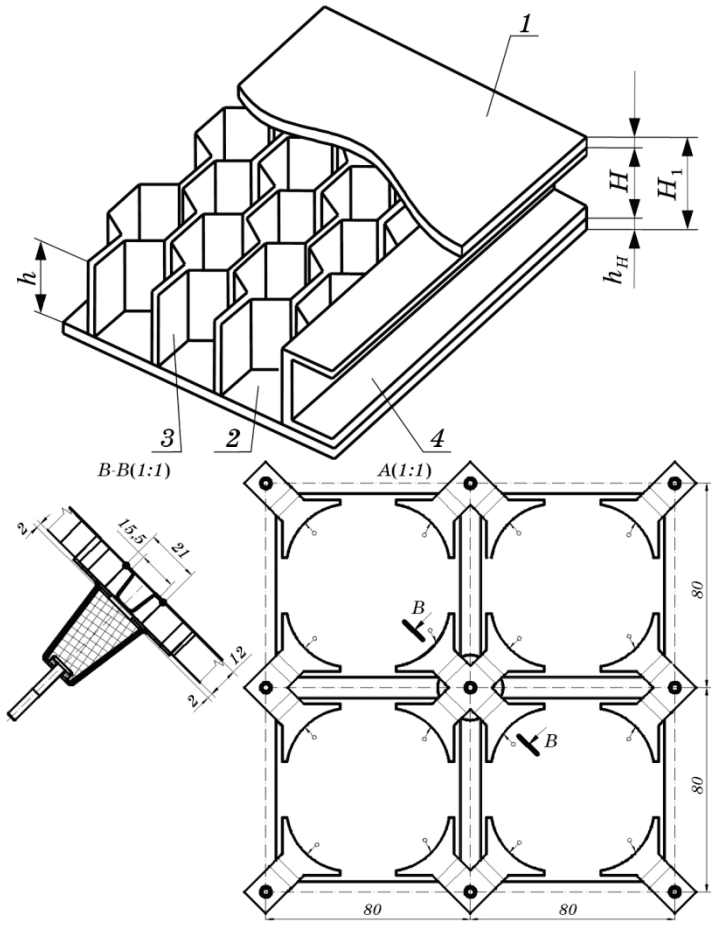


Fig. 1. Typical heat-insulating systems of spacecraft and their design. *1*—top plate; *2*—bottom plate; *3*—honeycomb filler; *4*—side plate.

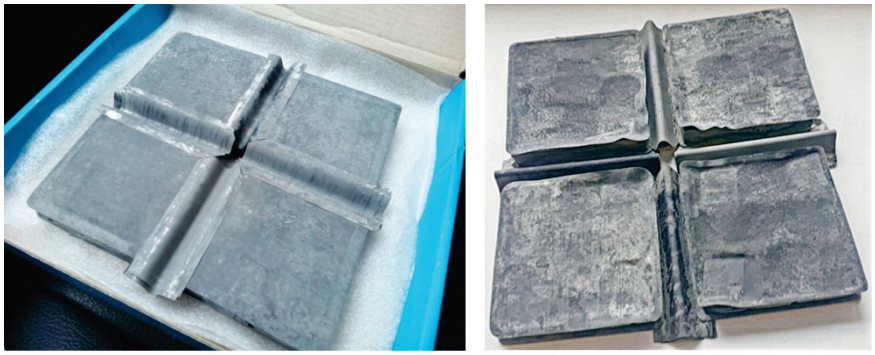


Continuation of Fig 1.

significantly reduced. The recommendation to solder in one installation is only applicable while fixing the top and bottom panels, as well as the U-shaped inserting between these panels.

The efficacy of the lasers system use in welding and related operations (different processing of the surface layer) is considered in several works [6–10]. Is usually the process is that the concentrated flow of energy enters the surface, where it is absorbed with the release of a large amount of heat.

The focused beam of high intensity, capable to evaporate the basic material and to form a steam capillary (lock slit), allows to weld elements and details with deep penetration. By moving the melt zone along the weld area, it is possible to connect thick-walled parts (Fig. 3, *a*), or parts that require significant welding. Typically, the wavelength



a *b*

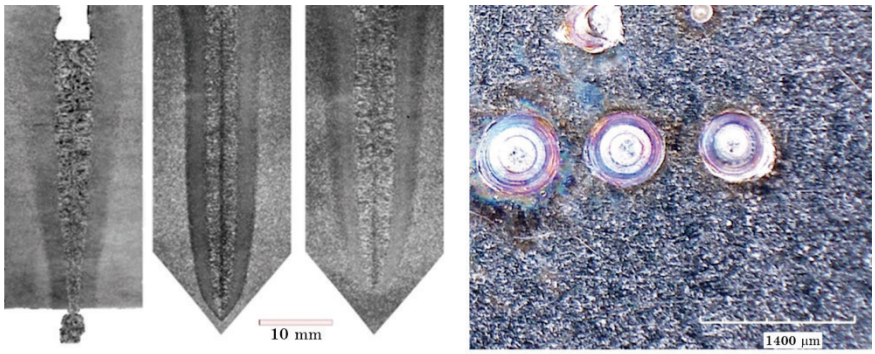
Fig. 2. Test body. *a*—initial; *b*—residual thermal deformations of workpieces after fire testing.

of modern laser radiation sources belongs to the near infrared region.

Due to the formation of the steam capillary, the degree of reflection of radiation is reduced to 10%, simultaneously with the increase in the depth of thermal penetration, which allows in some way also to equalize the thermal stresses arising during welding.

Solid-state or gas lasers with a power of 0.5 kW to 20 kW, which usually have fibre-optic means of transporting the beam, are used for welding. Pulsed lasers with lower power are used for precision welding, including refractory metals and alloys.

In [6] the authors analyze in detail the possibilities of using lasers of different types in certain processing technologies, authors of [7] give the comparison of laser and plasma effects on materials for cutting, welding, modification and the like.



a *b*

Fig. 3. Laser keyhole forming (*a*) and discrete melt bath formed by pulsed laser (*b*) according [12] and [13].

The authors of [8] give the features of using gas lasers for welding non-ferrous metals, alloyed [9], heat-resistant and difficult-to-machine materials [10]. Some researchers believe that a higher quality of permanent joints is provided under conditions of high or low vacuum [11] now. In this case, it is possible to remove various contaminants from the surface, to ensure the cleanliness of the weld pool. The absence of air or gas environment prevents thermochemical processes in the surface layer. This is especially true for cases when joints are made from materials prone to embrittlement and warpage.

Traditionally, laser vacuum welding is used for one-piece connection of critical elements and parts that require stable quality and strength.

Different papers provide information on laser welding of thin sheet blanks [12]. When working in pulse mode, a discrete melt bath is formed (Fig. 3, *b*).

It is known that the main problems of welding Ni-based heat-resistant alloys are put down to the formation of hot cracks in the weld metal and the heat-affected zone [13], as well as a number of crystal lattice defects, which sharply reduce the mechanical properties of the joint and in some cases make fusion welding difficult.

At the same time, the mechanism of initiation and development of cracks has not been sufficiently studied.

It is believed that the nucleation can take place both during the crystallization of the weld pool (crystallization cracks are formed), and during the cooling of the metal and the transition to the solid state (polygonization cracks are formed).

It is certain that the insufficient strength of the weld and its low deformation capacity are associated with the formation of microcracks.

To combat cracks, the purity of the components to be welded is increased and local powerful energy sources (laser, e-beam) are used [14].

Another problem is the porosity and low bond strength rendered by a high sensitivity of Ni to the content of impurities (P, S) and the increase of dissolved gases concentration in the weld metal. 'Hydrogen disease' occurs due to a sharp decrease in the solubility of O_2, H_2, H^+ and CO with a decrease in the temperature of the deposited liquid metal and limited opportunities for gas leakage during the crystallization of the welded joint.

However, the greatest degree of pore formation in Ni-based alloys is associated with nitrogen saturation especially in the presence of oxygen. The weld metal is prone to embrittlement and the formation of a microcracks mesh, which is caused by the appearance of the Ni–NiO eutectic (T_{pl} = 1438°C) distributed outside the crystallites during the cooling of the welding molten bath.

This reduces the strength of the grain boundaries, makes the welding seam not only porous but also brittle.

So, the prospect of using a vacuum chamber to ensure reliable pro-

tection of the welding zone from the atmosphere, as well as the use of high-purity filler metals or laser welding, is reasonable and justified.

It is of interest to weld elements of the heat-resistant dispersion-hardened alloy Ni–20Cr–6Al–Ti–Y_2O_3 by methods of local (high intensity) heating of the contact zone using the laser.

Since the connected panels are thin, it is necessary to provide such conditions for laser welding, which will be free of both through firing and significant residual stresses leading to the formation of microcracks after cooling.

The aim of the work is to study the laws of formation of parameters of strength and reliability of fixed joints from sheet blanks of small thickness from materials based on nickel and chromium.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Integration of the elements into a single body is performed by laser welding in vacuum chamber with the use of finely dispersed Ni-based solder and without it. Simultaneously, other high-temperature dispersed alloys are used. To control the weld condition and study the material structure an electron scanning microscope REM-106-I (Ukraine) is used.

To identify the composition and structure of multicomponent alloys by scanning electron microscopy, the thermal etching method is used. The essence of the method is to heat the samples up 550°C, with a holding time of 12 min after obtaining thin sections with a surface roughness of *Ra* 0.16 μm.

Sections are made according to the standard technique, material removal is less than 0.08 mm, and there are no surface defects. The size of the welding zone is changed by means of electromechanical focus control, which made it possible to ensure the local heating of the surface from 0.27 mm to 1.8 mm in diameter. The composition of the elements of the joint zone as well as adjacent areas is studied. The study is carried out by the method of energy dispersive X-ray microanalysis. At the same time, along with the alloy Ni–20Cr–6Al–Ti–Y_2O_3, studies are also carried out on other materials, the mechanical properties of which are given in Table. 1.

Welding in vacuum is carried out using a laser complex LSK-400-5 and a universal vacuum station VUP-5 [15] (Fig. 4). Some technical characteristics of LSK-400-5 are given in Table 2.

While welding, the beam in the plane of the upper workpiece is focused. Positioning is carried out by using a transverse movement table which provides welding at several points with different duration of the process. The duration of the process is from 0.1 to 0.15 s.

The effect on the surface is controlled by a mechanical beam chopper with an electric drive. The chopper is installed in the chamber through

TABLE 1. Based on nichrome mechanical properties of the used alloys.

Characteristic	T, °C	Base YuIPM-1200	Ni20Cr3Al	Ni20Cr6Al reinforced Y_2O_3
Aluminium content, %	–	–	3.0	5.0–6.0
Density, m^3/kg	–	8300	7950	7500
Tensile strength, σ_w, MPa/MPa/kg	20	738/0.09	1020/0.136	1005/0.134
	800	237/0.03	542/0.07	999
	1100	45	–	–
	1200	–	40	56
Yield strength $\sigma_{0.2}$, MPa	20	364	624	760
	800	228	457	687
	1100	40	–	–
	1200	–	35	51
Elongation δ, %	20	36.5	21	12.9
	800	36.7	18.1	2.0
	1100	32.8	18	–
	1200	–	18	22.3

the optical beam transport system. Placement of samples in a vacuum chamber is performed so that the weld bath is formed in the horizontal plane.

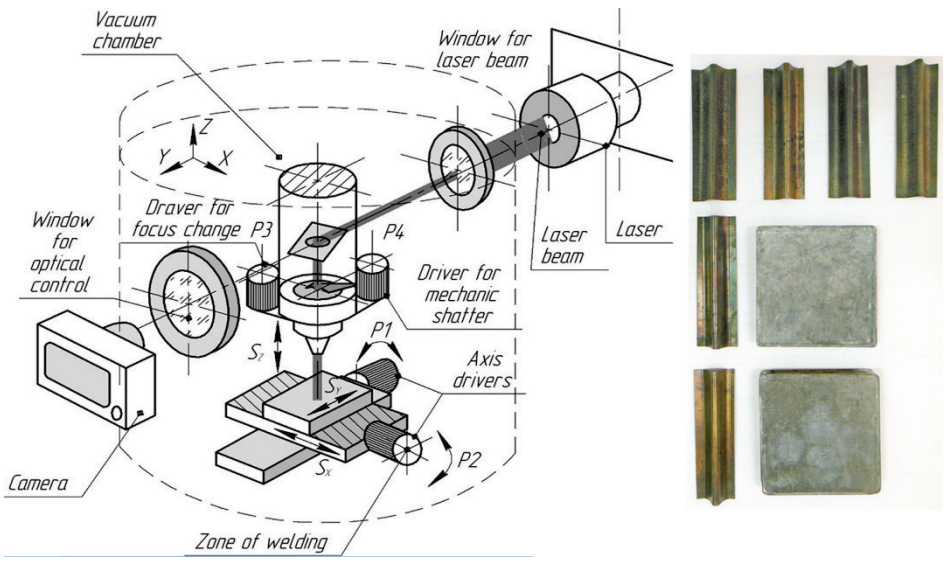


Fig. 4. The equipment used and the scheme of the beam exposure to the surface and parts of workpieces.

TABLE 2. Technical characteristic LSK-400-5.

No.	Characteristic	
1	Hydraulic drive power, kW	40
2	Number of controlled coordinates	5
3	Number of simultaneously controlled coordinates	3
4	Desktop dimensions, mm	500×1000
5	Laser type and beam wavelength, nm	Nd:YAG, 1062
6	The power of the laser average, W	410
7	Pulse frequency, Hz	50–1000
8	Accuracy of movements, mm	±0.05
9	Energy per pulse max, J	600

Welding is carried out both with and without filler metal: 1) quick-setting high-temperature powder solders type of VPR [10] (based by Ni), Table 3; 2) finely dispersed Ni powder (Ni; 5% W; 1.0–1.5% B).

Mechanical tests of the finished specimens are performed on a P-20 tensile testing machine equipped with an m-Daq ADC data acquisition system and means for displaying the load diagram (Fig. 5).

The mock-up heat-shielding section (TZS) consists of four three-layer honeycomb panels 72×72 mm in size. (Fig. 1), and four thermal compensators—U-shaped connecting elements (Fig. 2).

The connecting element consists of a package of two profiled plates with a thickness of 0.15 mm each. The edges of the connecting element and the three-layer panel are butt welded and overlapped, while ensuring a reliable connection. The height of the weld should not exceed 1.0 mm, and its width should be 2.0 mm.

TABLE 3. Quick-setting high-temperature powder solders (from granules) based on Ni.

	Contained, % mass											*T* of use, °C
	C	Cr	Al	Co	Mo	Nb	W	B	Si	Ti	Fe	
VPR11	0.5–0.6	14.0–16.0	0.1–1.01					2.0–3.0 0.6–1.2	4,0–5,0 1.8–2.2	–	3.0–5.0	1050–1120
VPR24	0.1–0.15	6.0–7.0	4.0–5.0	8.5–9.5	1.6–2.0	10.0–11.0	8.5–9.5	0.25–0.35	2.5–3.0	0.3–0.9	–	1210–1225
VPR36	0.15–0.2	8.0–10.0	2.5–6.0	8.0–10.0	1.4–2.0	2.0–5.0	2.0–6.0	0.8–1.1	–	–	–	1250
Finely dispersed Ni powder				0.1–0.2	1.6–2.0							

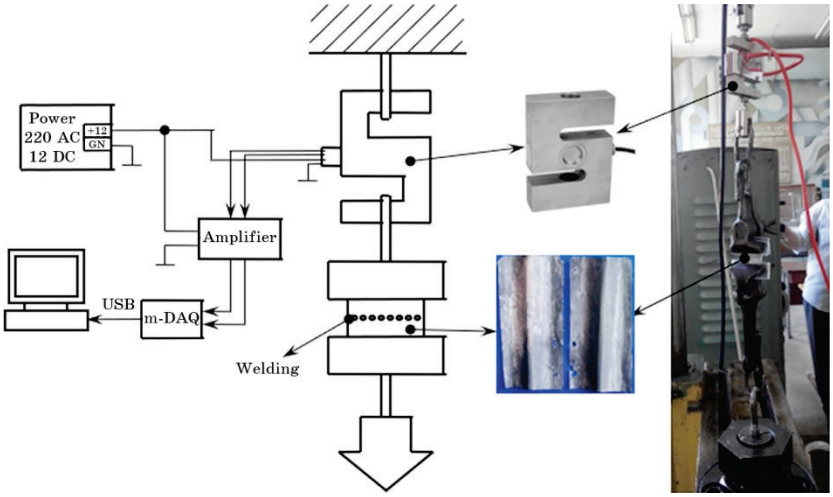


Fig. 5. The equipment used for mechanical characteristic identificating.

Pre-formed elements and details of the panel are used for welding, having performed their metrological verification and surface preparation.

It is taken into account that the formation of a U-shaped element to compensate for thermal deformations did not provide full compliance with the drawing, and the joint surfaces also required grinding to a roughness of *Ra* of 0.32 μm. It is also taken into account that the mechanical properties of heat-resistant alloys significantly depend on operating temperatures.

Based on the alloy properties of Ni–Cr composites given on Table 4. The mechanical properties of the connection should correspond as fully as possible to the properties of the base material.

TABLE 4. Ni–Cr based alloy properties.

	Parameter	Temperature T, °C		
		20–100	700	1100
1	Tensile strength σ_v, MPa	738	237	45
2	Yield strength $\sigma_{0.2}$, MPa	364	228	40
3	The limit of proportionality σ_{nn}, MPa	356	222	39
4	Elongation δ %	36.5	36.7	32.8
5	Relative narrowing ψ, %	34.2	32.6	19.0
6	Density ρ, kg/m^3	8300.0	–	–
7	Thermal conductivity λ, W/(m^2·K)	(10–11)	(28)	–
8	Specific heat C, kJ/(kg·K)	(0.44)	(0.6)	–
9	The degree of blackness of the surface, ε	0.8–0.85	–	–

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Some aspects of heat tasks given on the [17], however, the pulse heating model of laser melting requires special conditions.

The pulsed laser operating at fixed frequencies simulation. In the simulation, it is assumed that the heating of the plate surface alternated with the propagation of heat into the material at the moment of the absence of a pulse. Given result of [13], [14], let into account that the distribution of the radiation intensity at the laser exit aperture obeys the Gaussian law:

$$I(w) = I_0 \exp(w^2/w_G^2),$$

where I_0 is the radiation intensity on the beam axis; w—current radius; w_G is the radius at which the radiation intensity decreases by a factor of e. Also based on the well-known uneven heating equation

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)$$

with boundary conditions on the surface from the action of the source:

$$-k\left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=0} = q(x, y, t),$$

where $q = q_0(1 - R)$, q_0 is the radiation power density; R is the surface reflection coefficient; k is the coefficient of thermal conductivity of the material; the z axis is perpendicular to the surface and directed deep into the material. From where the heat distribution is described as follows:

$$T(x, z, t) = \frac{q(x)r^2}{\lambda}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^t \frac{P(t-\pi)\exp\left[\frac{z^2}{4at} - \frac{x^2}{4a\tau}\right]}{\sqrt{\tau}(4a\tau + r^2)}d\tau, \quad (1)$$

where λ is the thermal conductivity coefficient; a—thermal diffusion of the material of the workpiece; t is the current time; P—power of laser radiation.

Temperature on the surface of a semi-infinite body at a point with coordinates (x, y, z) provided that the laser beam moves along the surface with a speed v, and provided that heat losses from the surface are ignored:

$$\overline{T} = \frac{16}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{(c'^2 + \tau^2)(b'^2 + \overline{\tau}^2)}}\exp\left[-\frac{(2\overline{x}'^2 + \overline{v}'\tau)}{4(\overline{c}'^2 + \overline{\tau}^2)} - \frac{\overline{y}^2}{\overline{b}^2 + \overline{t}^2} - \frac{\overline{z}^2}{\overline{t}^2}\right]d\tau, \quad (2)$$

where $\overline{T} = \dfrac{16\sqrt{\pi K r T}}{P A_0}$; $\overline{v} = \dfrac{v_r}{2a}$; $\overline{x}' = \dfrac{x}{r}$; $\overline{y}' = \dfrac{y}{r}$; $\overline{z}' = \dfrac{z}{r}$; $\overline{c}' = \dfrac{c}{r}$; $\overline{b}' = \dfrac{b}{r}$; $r^2 = cb$; A_0—reflectivity of the workpiece material; P—power of laser radiation; b, c—parameters of the laser density distribution.

In this case, the temperature change is determined:

$$T(x,z,t) = \frac{P}{\pi \frac{1}{2}\rho c}\int_0^t \frac{e^{\frac{(x-v(t-z))^2}{4\alpha\tau+A^2}-\frac{y^2}{4\alpha\tau+B^2}}}{\left[(4\alpha\tau+A^2)(4\alpha\tau+B^2)\alpha\tau\right]^{1/2}} \times \\ \times\left[e^{-\frac{z^2}{4\alpha\tau}} - \eta(\pi\alpha\tau)^{1/2}\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2(\alpha\tau)^{1/2}} + \eta(\alpha\tau)^{1/2}\right)e^{\eta z+\eta^2\alpha\tau}\right]d\tau, \tag{3}$$

where x, y, z are coordinates; t is time; η is coefficient of heat transfer from the surface of the workpiece; α is the thermal conductivity coefficient; A and B are major and minor axes of the heating spot; $P = \pi qAB$ is the power of the emitter. The heat distribution will occur in the plane of the limited thickness plates.

At the end of the period between laser pulses, the surface temperature is determined by

$$T(t) = T\frac{q_l\delta}{\lambda}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{a(t-\tau)}}{\delta} + \exp\left(\frac{a(t-\tau)}{\delta^2}\right)\operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{a(t-\tau)}}{\delta}\right)\right]_{\max}, \tag{4}$$

where δ is the depth of heating; $q_l = f(f^c, p, t)$.

Under the conditions of pulsed laser exposure, the theory of thermal destruction is usually used to describe the evaporation mechanism.

The one-dimensional problem of thermal conductivity in the coordinate system associated with a moving boundary, with the evaporation of a semi-infinite body, has the form

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial T}{\partial T} = v\frac{\partial T}{\partial z} + a\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \\ &-K\frac{\partial T}{\partial z} = qv - \rho v\Delta H, \quad z = 0 \\ &T(z,0) = T(\infty,t) = 0 \end{aligned}\right\}.$$

where v—the velocity of the evaporation front; ΔH—the difference between the specific enthalpies of the solid and gaseous phases:

$$\Delta H = L_U - \frac{1}{2}R_0 T,$$

L_U—specific heat of vaporization; R_0—universal gas constant.

Let the process is stationary, so the solution of the boundary value problem in a moving coordinate system has the form

$$T(z, t) = T_0 e^{-\frac{zv_0}{a}} = \frac{q - \rho v \Delta H}{vc\rho} e^{-\frac{zv_0}{a}}, \tag{5}$$

here

$$v_0 = \frac{q}{\rho\left(L_U + 2.5\dfrac{R_0 T_0}{A}\right)}.$$

In the conditions of intensive evaporation after some time from the beginning of influence of laser radiation (delay time t_U) the constant speed of movement of the evaporation front in depth of material ν_0 is established.

The delay time is determined by the equation as

$$t_U = \frac{\pi K \rho c (T_U - T_0)}{Uq^2}, \tag{6}$$

where C—specific heat; T—intense evaporation temperature; T_0—initial temperature.

Consider the distribution of heat in the body, provided that the radiation power is evenly distributed on some treated surface, and the radiation arrives normally. In time δt the energy $W\delta t$ will reach the surface. The volume of evaporated material will be for the formed funnel Sbl. Based on the law of conserved energy we have the equation: $Sh\rho bl = W\delta t$, where h—the amount of heat required to evaporate a unit mass of material; ρ—material density.

Transforming this expression and assuming that we will have the growth rate of the funnel as:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{W}{h\rho\rho s}. \tag{7}$$

On the other hand, there is a certain transfer of energy deep into the material due to thermal conductivity. This phenomenon leads to the formation of a destructive layer—a layer with altered physical and mechanical properties. The problem of the motion of the phase boundaries taking into account the thermal conductivity is known as the Stefan problem. Assuming that the heat spreads normally to the surface, we have a one-dimensional non-stationary equation of thermal conductivity as

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{D}\frac{\partial T}{\partial t} \tag{8}$$

for the temperature inside the material $T(z, t)$ together with the boundary conditions at the moving border $z = l(t)$ and on the reverse side of the workpiece. So, $D = K/(\rho c)$—temperature conductivity; K, ρ, c—thermal conductivity, density and specific heat.

The condition on the moving boundary is obtained as a result of using the law of conservation of energy in the form as

$$\frac{W}{A} = L_v \rho \frac{ds}{dt} - K \frac{\partial T}{\partial z}, \tag{9}$$

where L_v—latent heat of vaporization per unit mass.

Another limiting condition is that the temperature of the moving limit is approximately equal to the temperature of the boiling point, so and $z = l(t)$, $T = 0$, when $l \to \infty$.

Despite the fact that in practice there is some evaporation of the material at the boiling point, the approximation is satisfactory.

While maintaining sufficient accuracy, it is possible not to take into account the violation of continuity at the phase boundary.

This formulation of the problem is more difficult than the classical one, but obtaining a simple solution is possible when the velocity of the boundary moves close to the velocity in the limit mode of evaporation. Then there will be equation as

$$\left| \frac{K(\partial T/\partial t)l^*}{L_v \rho (dl/dt)} \right| = \frac{KO(T_v/l^*)}{L_v \rho O(W/h\rho A)}, \tag{10}$$

where the characteristic distance at which the temperature drops in the material. This distance is

$$l^* = \frac{D}{(W/h\rho A)}. \tag{11}$$

Then for dimensionless velocity of the evaporation limit depending on the dimensionless time

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{d\tau} &= \left[1 + \varepsilon \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\tau^{1/2}}{2} \right) - \frac{1}{\pi\pi\tau^{1/2}} e^{-\frac{\tau}{4}} \right\} \right] \times \\ &\times \frac{2}{\pi} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon}{\pi\tau^{1/2}} \right\} \arcsin \left\{ \left(1 - \frac{\pi\varepsilon^2}{4\tau} \right)^{1/2} \right\}. \end{aligned} \tag{12}$$

Solving this equation allows us to calculate the growth dynamics of the molten bath during the time of laser exposure to a certain area of the surface. Together with (12) it is possible to estimate the shape of the groove after exposure to a pulsed laser beam and to determine the

dynamics of the destruction of the material, *i.e.* to determine the thickness of the layer with altered physical and mechanical properties.

In this case, it is taken into account that plates of shallow thickness are in contact with each other along a limited plane. The deformation of the plates and loose contact are not taken into account.

The problem is solved for two cases: 1) contact welding of plates along the plane; 2) butt welding in the wall area.

The curves of semi-obtained temperature increase on the surface and over the cross section are shown in Fig. 6. Table 5 also shows the results of modelling the process for the cases of contact welding and butt welding, implemented in ANSYS [15]. To control the temperature used the probe: 1st—on the centre of welding point; 2nd—on the upper panel. The patterns of temperature distribution over the surface and over the section of the workpieces in the contact zone are obtained. The time (number of pulses) has been determined for the temperature in the centre of irradiation to reach 1475°C (temperature of phase transformations) and 1800°C.

Thus, the zone of formation of hot microcracks can be significant and have the area up to 2–3 areas of laser action. Uneven heating, as follows from Table 5, will lead to the formation of localized macrodefects, including intermetallics, which reduce the strength of the joint. For Nd:YAG laser when operating at a frequency of 125 Hz with a power of 0.5 kW, the heating time of the welding point of 0.8 mm part should not exceed 40–45 ms.

After laser exposure, temporary destruction in the area of exposure is possible, with the formation of burn-through (holes) at the point of contact of parts, as shown in Fig. 6, *a*.

Preliminary heat treatment is carried out while preparing samples for welding (forming U-shaped elements, honeycomb filler strips).

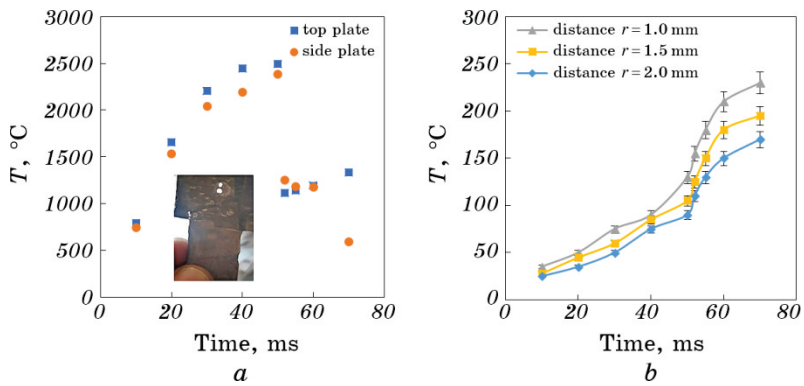
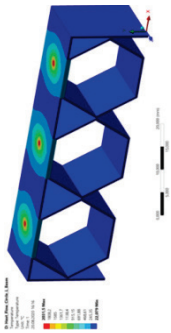
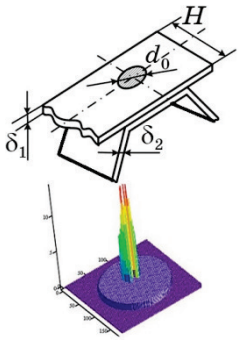
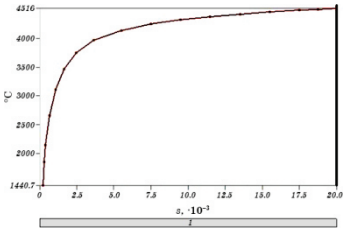
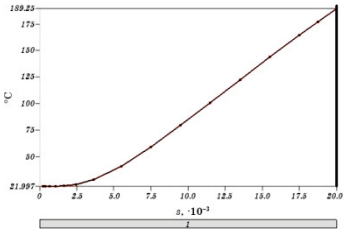
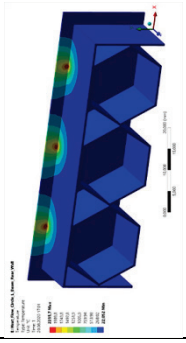
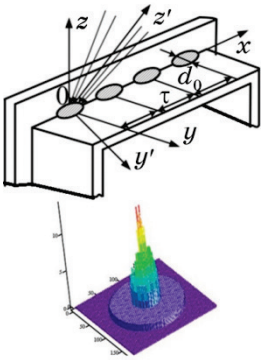
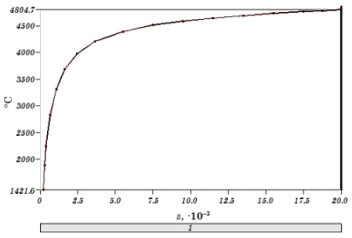
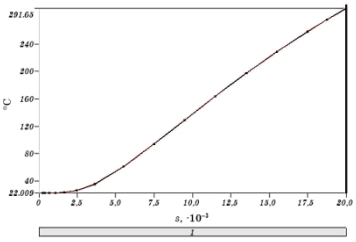


Fig. 6. Temperature rise in the heating centre (*a*) and behind the area of direct irradiation (*b*).

This made it possible to improve the structure of the processed ele-

TABLE 5. Results of modelling the vacuum welding process.

Welding options and modes	Scheme and the distribution of heat on the surface of the workpieces	Temperature fields
Contact Thickness: $\delta_1 = 0.14$ mm; $\delta_2 = 0.14$ mm; $d_0 = 0.5$ mm; $H = 14.0$ mm; clamping force—5 N; beam power—400 W; pulse repetition rate—125 Hz; pulse energy—8 J. 		1st probe—on central point  2nd probe—on upper panel 
Edge Thickness: $\delta_1 = 0.14$ mm; $\delta_2 = 0.14$ mm; $d_0 = 2.5$ mm; $H = = 14.0$ mm; clamping force—20 N; beam axis angle—$\pi/4$ (coordinate system XOZ_1Y_1); beam power—400 W; pulse repetition rate—125 Hz; pulse energy—8 J. 		1st probe—on central point  2nd probe—on upper panel 

ments and to reduce the interlayer cracking of the material with the release of some particles of coagulated material used in sintering (Fig. 7, *a*, *b*; Fig. 8).

The workpieces are destroyed even with relatively small deformations without heat treatment. Based on the results of modelling temperature fields (Table 2) according to (4), the welding mode is selected.

Microelectronic analysis of the welding points showed that the weld bath is formed unevenly; the material splashed out of the weld pool and formed a rather large (up to 200 μm) droplet influx. Almost all points had through penetration (due to the shallow thickness of the workpieces, $h = 0.14–0.4$ mm), while the shape of the obtained holes differed from the correct geometric circle. This is due to the fact that the used laser with a wavelength of 1062 nm with the specified pulse generation parameters is powerful enough to perform welding operations. The attempt to form a seam with a linear feed motion slightly improved the results, however, it is not possible to fully obtain stable seam parameters. The reason may also be the shutter used the response time of which ($T = 0.07$ s) is comparable to the duration of the laser action on the surface. The model of the heat-shielding element and the microe-

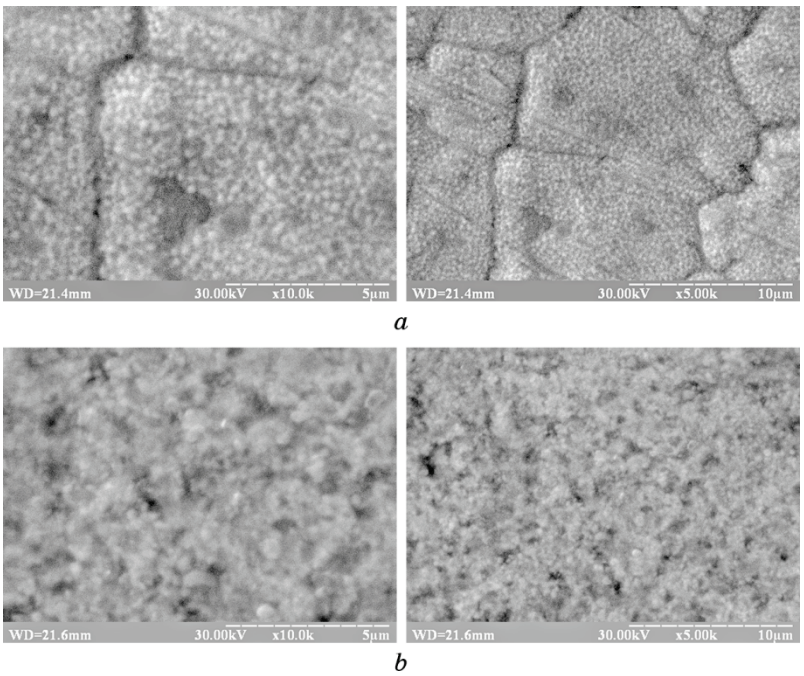


Fig. 7. Breaking of the workpiece (0.4 mm) during bending. *a*—before heat treatment; *b*—after heat treatment.

lectronic photo of the welding places are shown in Fig. 8.

It is found out that the low thermal conductivity of nickel and nickel alloys during welding leads to the increase in grain size and, as a consequence, to a decrease in the toughness and strength of the weld in general.

The attempts to carry out the heat treatment aimed at preventing structural changes in the welding zone and in the near-welding zone are less effective than the introduction of melt modifier additives (Ti, Mo, Al) and limiting the welding energy per unit length.

Prevention of the formation of nickel aluminides is carried out by rapid cooling the samples for 3 to 5 min after welding by blowing a vacuum chamber with argon cooled to a temperature of –30...–20°C.

The analysis of the welding points (Fig. 8) showed that the weld pool is not formed uniformly, with the material splashing out of the weld pool and the formation of rather large (up to 200 μm) drip sag.

Almost all the points had through penetration (which is caused by the shallow thickness of the workpieces, h = 0.14...0.4 mm), while the shape of the obtained holes is different from the geometric regular circle. Comparison with the theoretical parameters of the weld pool showed that the actual dimensions of the melting point are significantly larger than the theoretical ones, Fig. 9, and the deviation from the

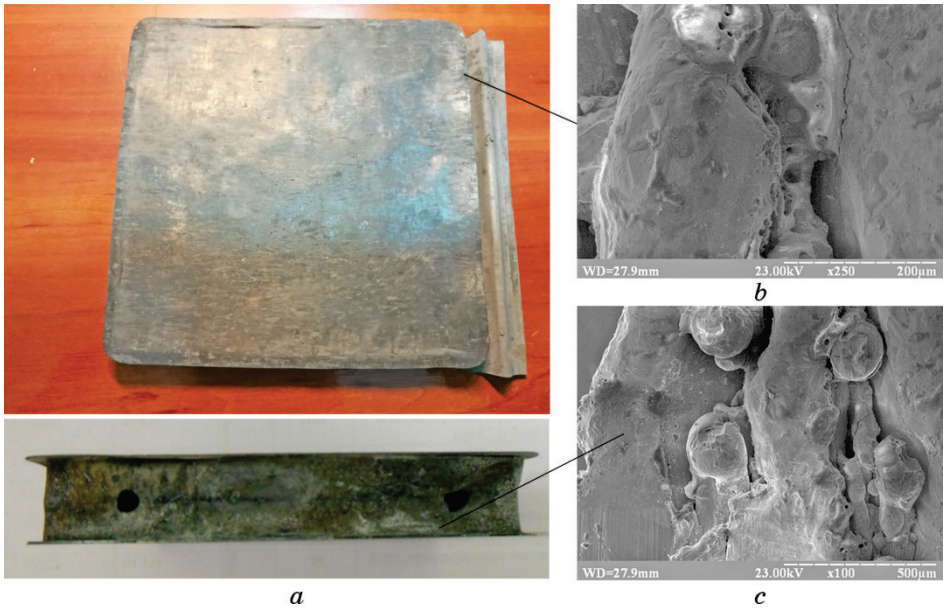


Fig. 8. Real model of a heat-shielding panel made of alloy Ni–20Cr–6Al–1Ti–1Y_2O_3 (*a*) and microelectronic photos of elements of the weld bath (upper side (*b*) and down side (*c*)).

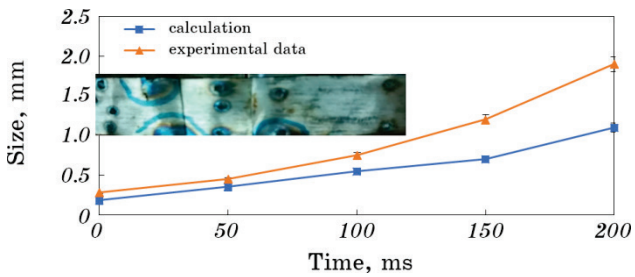


Fig. 9. Comparison of the sizes, mm, of welding points depending on the time, ms, of exposure to the beam.

correct shape indicates that the melting of the material occurs rather unevenly.

The microelectronic images obtained by us when studying the ends of the bath confirm the same thing. This situation can be explained by the fact that the used infrared laser with a power of 500 W with the indicated pulse generation parameters is powerful enough to perform welding operations, and the formation of the seam should occur with a linear feed move.

The cause may also be the shutter used the response time of which is comparable with the duration of the exposure.

The result of studying the trace element composition of the welding zone with and without filler metal (Fig. 10, *a*) is also of our interest. The analysis is carried out at three points—directly in the melt zone, in the near region of the weld, which is heated above 950°C, and on the supporting surface (Fig. 8, *b*).

Table 6 shows a comparison of the results obtained laser welding and brazing in vacuum (both in a clean zone and using a filler powder of the VPR type).

The presence of a significant proportion of C is caused by carbon

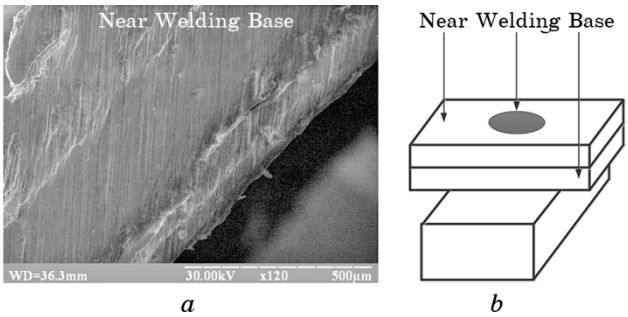


Fig. 10. Study of an element of the weld zone on a thin plate. *a*—microelectronic photograph of the welding zones; *b*—diagram of welding zones.

'poisoning' of the surface from the graphite tile of the Table 6, which is used as a thermal insulation element together with ceramic plates of Al_2O_3. This becomes obvious if we neglect the insignificant proportion of Na, S, Cl, K, Ca detected during the analysis and present in parts of the vacuum chamber.

The presence of oxygen at the points under study can be explained by the oxidation of a rather loose layer on the surfaces (Fig. 10), and this oxygen remains in the molten bath after the process is finished. It is obvious that the use of laser welding provides better structural and elemental characteristics, since the lack of atmosphere and local heating do not lead to significant changes in the base material in the area around the weld.

The use of solders as filler materials has a definite effect on the structure and quality of the formed weld; however, it requires further optimization of the process.

In this case, only partial melting of one of the plates is possible, and when using additional heat conductors and ballasts, the process can be reduced to a process [11].

Subsequent mechanical tests of the resulting joint showed that the welded joint is destroyed by a static load perpendicular to the plane of formation of the weld point. It is found that the fault occurs mainly in the heat-affected zone, in the place of cracking.

At the same time, it is noted that a significant decrease in the number of pulses (up to 5–10 per cycle) leads to the formation of a low-strength joint, although no burn-through of the weld is observed.

Due to local heating of the workpiece, no significant structural

TABLE 6. Mass fraction of elements for various types of welding.

	Laser welding			Laser welding with VPR (air plasma cutting)			Soldering process		
	Near	Weld-ing	Sup-port	Near	Weld-ing	Sup-port	Near	Weld-ing	Sup-port
C	24.3	15.81	4.79	33.8	12.1	4.79	57.25	52.16	7.75
O	4.6	3.05	6.67	4.6	17.4	16.7	34.96	34.96	2.51
Na	2.38	0.07	0.23	2.4	–	–	–	–	–
Al	2.76	5.72	6.63	1.7	22.1	16.6	–	–	6.16
S	0.28	0.05	0.0	–	–	–	–	–	–
Cl	2.25	0.0	0.04	–	–	–	–	–	–
K	0.47	0.08	0.01	–	0.2	–	1.15	2.93	–
Ca	0.39	0.1	0.1	–	–	–	0.48	0.47	–
Ti	0.56	0.1	0.0	–	1.18	–	1.1	1.31	–
Cr	17.6	15.8	21.6	10.7	6.15	20.7	1.15	9.95	17.55
Ni	44.2	58.1	59.04	43.8	37.2	39.2	0.45	–	64.33
Y	0.21	1.12	0.89	0.4	0.8	1.9	1.1	0.2	1.9

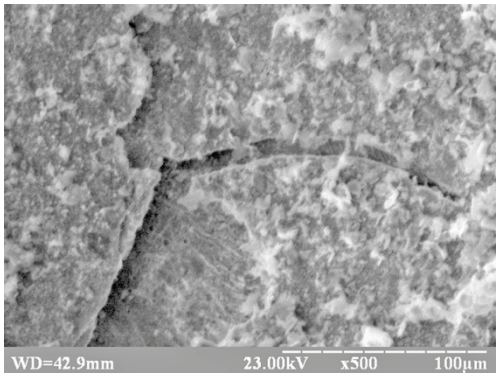


Fig. 11. Grids of microcracks in a weld at insignificant dynamic loading.

changes are observed. At the same time, the resulting joint is prone to cracking with destruction of the contact zone when the load of 30–40% of the critical value for the material is applied (Fig. 11).

Comparison of the results of welding without filler metals and solder for VPR showed that the spread of adhesion strength at five points on ten samples is higher, when are welded with additives. At the same time, the strength characteristics continue rise slightly. Another important characteristic is elongation, which is the maximum for welding with filler material. It accounts for only 30–35% of the characteristics of the starting material (Fig. 12).

Further development of the process can improve these indicators, most likely by preventing the formation of a porous structure with microcracks. Since the initial billet from Ni–20Cr–6Al–Ti–Y_2O_3 obtained by powder metallurgy [16], is subsequently rolled into sheets of the required thickness (0.4–0.14 mm), changes in its structure and phases

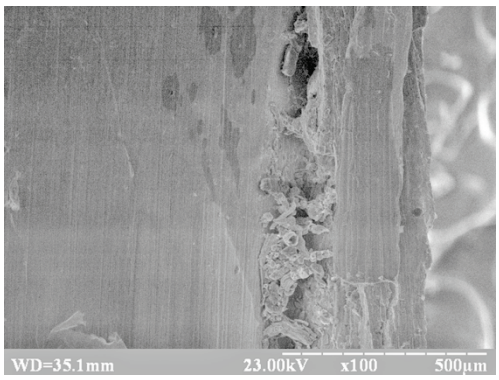


Fig. 12. The appearance of a porous structure at the welding site when using additive materials.

occur. At the same time, the initial porosity decreases with a simultaneous increase in the number of intermetallic compounds and oxides on the surface. This phenomenon worsens and in some cases almost completely excludes weldability.

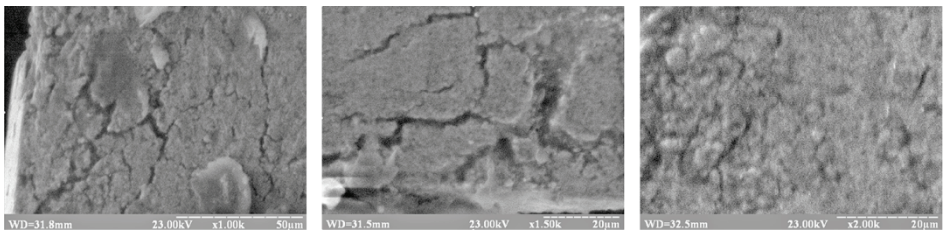
Electron microscopic studies have shown that in the Ni–20Cr–6Al–Ti–Y_2O_3 plates there is a clearly pronounced granular structure, and the surfaces of the two mating samples are practically identical. In Fig. 13 the particles are on the order of 1–2 μm; microvoids and cavities are observed in the surface layer. The entire investigated surface (Fig. 13, *b*, *c*) is covered with a network of microcracks.

It can be assumed that the alloy contains a large amount of nickel aluminides, intermetallic compounds with an ordered cubic body-centred crystal lattice. We are able to examine these intermetallic compounds in some micrographs of the end parts of the plates. This explains a number of failures while obtaining a reliable weld joint in the traditional way. The conclusions are also proved by the pictures of the destruction of the samples during mechanical tests on the rupture machine R-20 (Fig. 14). We have that in all cases there is almost fragile destruction of welded points; relative elongation is almost absent.

The presence of additive material has a certain positive effect: the relative elongation of the samples is larger (laser + s), as evidenced by a small horizontal part of the diagram 'stress-deformation', Fig. 14. The tests are performed at a temperature of $T = 20°C$ and at an operating temperature of 600°C (condition of the outer shell of the apparatus at the entrance to the dense layers of the atmosphere).

At room temperature (20°C) obtained quite high values of welding strength: the average yield strength of 350 MPa, but the elongation is less than $\delta < 1\%$. When the temperature rises to 600°C, the results are different: the maximum strength of the weld section in terms of the contact area is 0.4–0.5 of the strength of the base metal or about 130–145 MPa [σ_b], relative elongation of specimens welded with filler material is $\delta = 1.3...2.2\%$, without additives—$\delta = 0.5...1.1\%$

Since the sintered dispersion-strengthened composite is prone to the



a *b* *c*

Fig. 13. Microphoto of test samples: *a*—surface layer; *b*, *c*—end side of the workpiece 0.14 mm thick.

formation of intermetallic inclusions which affect the mechanical properties of the material, further search for special methods of ensuring the welding process is required.

Another factor affecting the low weldability of elements into a single structure is the unevenness of the structural composition and oxide inclusions observed on the surface of the workpiece, apparently representing conglomerates of Y_2O_3. Rather large areas can be explained by incomplete mix of nanoparticles and their tendency to form separate surface clusters. In these zones, thermodynamic instability can manifest itself, and when exposed to heat they cause an exothermic reaction of aluminium oxidation, as a result of which burn-through and fistulas occur (for thin-sheet blanks).

Thus, improvement of the quality of welding and ensuring the strength of the welded seam is possible both due to more efficient preparation of the initial blanks, and to the optimization of the modes of performing welding in a vacuum chamber [17–19].

Another important point is to ensure a certain temperature regime of welding under which the growth of hot microcracks in the seam and the active formation of intermetallics in the near-weld zone are inhibited.

The use of volumetric heating means simultaneously with laser welding can be an interesting solution to this problem.

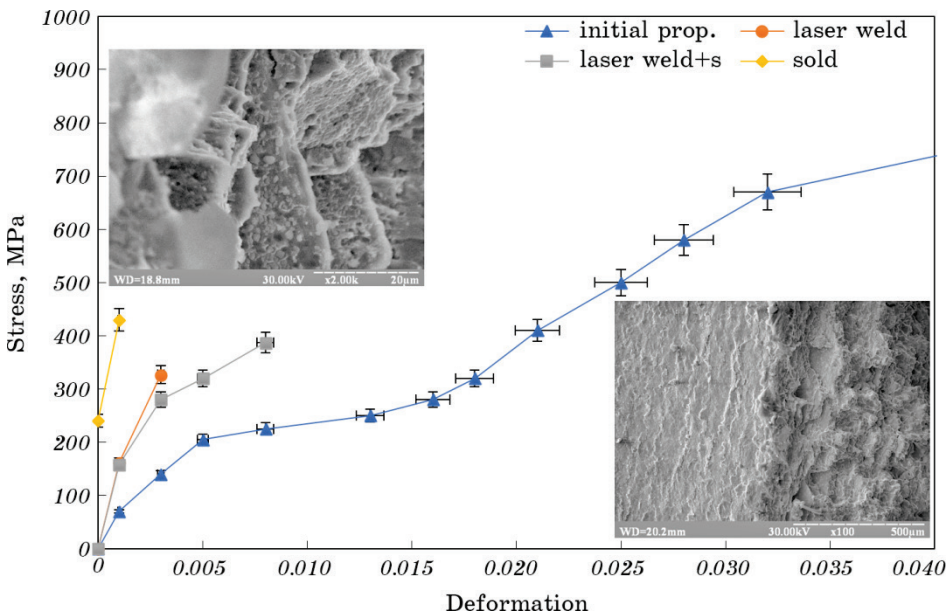


Fig. 14. Results of mechanical tests and fracture of a destroyed specimen obtained under static loading with photomicrographs of destruction of samples under the action of static load.

Taking into account the provisions on the prevention of cracking of the welded seam, further research should be aimed at ensuring a tight fit and high-quality connection of elements before welding. Another way to improve the quality of the joint is to increase the vacuum level to 10^{-3} Pa, as well as to ensure the required cooling cycle of the workpiece. A promising method is a high-frequency laser welding using screens and heat sink elements.

4. CONCLUSIONS

The tests of welded joints made by spot welding of powder dispersion-hardened alloy are carried out.

Welding points made in a vacuum chamber with a pressure of 10^{-2} Pa have burn-through in the weld seam caused by the action of a laser beam, and the diameter of the obtained holes is directly determined by the number of radiation pulses.

A decrease in the number of pulses decreases the strength of the joint point and the maximum strength of the weld section in terms of the contact area is 0.4–0.5 of the strength of the base metal or about 130–145 MPa [σ_b] (the result of testing on the temperature $T = 600°C$).

To obtain a high-quality welded joint, it is necessary to accurately provide the pulse energy and use lasers with a short pulse duration from 1.0 to 50 ms. The laser used did not allow to obtain rational welding conditions, which explains the presence of significant defects and burns at the joints.

It is shown that the presence of special additives in the molten bath (VPR-36 solder is used in the experiments) reduces the change in the parameters of the formed welded joint, while the strength properties of the contact point remain practically unchanged. At the same time, it is due to the introduction of additive material (VPR type) that the relative elongation of the samples is increased to $d = 1.3...2.2\%$.

Further research should be aimed at finding rational welding conditions, ensuring the required composition of the filler metal in the molten bath, as well as the formation of a continuous weld.

Improvements are also required in the vacuum chamber: the use of a drive system for controlled movement of the workpiece will enable more stable welding process.

ACKNOWLEDGMENTS

The work is carried out under the project No. 607182 of the 7th European Framework Program for the creation of ultra-light thermal protection structures.

The authors are grateful for the opportunity to carry out the re-

search data in conjunction with the Yuzhnoye State Enterprise Design Bureau (topic No. 384/17 'Manufacturing and welding of elements of the TZS model'). 'Yuzhnoye' is a high-tech research and production centre of Ukraine in the field of creation and production of spacecraft and launch vehicles, and for which these studies are relevant and significant. Special thanks to the Institute for Problems of Materials Science named after I. N. Frantsevich of the National Academy of Sciences of Ukraine which provided blanks, materials and powders for experimental research. We would also like to express our gratitude to the V. N. Bakul Institute for Superhard Materials for assistance in carrying out certain laboratory studies and tests.

REFERENCES

1. I. O. Husarova, O. M. Potapov, T. A. Manko, Y. V. Falchenko, L. V. Petrushintsev, G. A. Frolov, and V. P. Soltsev, *Tekhnologicheskie Sistemy*, No. 4: 47 (2017) (in Russian).
2. O. Uyanna and H. Najafi, *Acta Astronautica*, No. 176: 341 (2020).
3. V. I. Lukin, V. S. Rylnikov, A. N. Afanasyev-Khodykin, and O. B. Timofeyeva, Welding International, No. 28 (7): 562 (2014).
4. R. Rai, J. W. Elmer, T. A. Palmer, and T. Debroy, *J. Physics D: Appl. Phys.*, No. 40 (18): 5753 (2020).
5. O. F. Salenko, V. T. Shchetynin, Ye. Ye. Lashko, I. O. Husarova, V. P. Solntsev, and O. O. Sytnyk, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 2: 115 (2018) (in Ukrainian).
6. G. Muthukumaran and P. Dinesh Babu, *J. Brazilian Society Mech. Sci. Engineering*, No. 43: 103 (2021).
7. Ivan Michalec and Milan Marônek, *Acta Polytechnica Hungarica*, No. 9 (20): 197 (2012).
8. C. Cai, H. Chen, and W. Zhang, *Opto-Electronic Engineering*, No. 44 (10): 945 (2017) (in Chinese).
9. I. N. Nawi, M. Saktioto Fadhali, M. S. Hussain, J. Ali, and P. P. Yupapin, *Proc. Engineering*, No. 8: 374 (2011).
10. Y. Geng, M. Akbari, A. Karimipour, A. Karimi, A. Soleimani, and M. Afrand, *Infrared Phys. Technol.*, No. 103: 1 (2019).
11. U. Reisgen, S. Olschok, S. Jakobs, and C. Turner, *Welding in the World*, No. 60: 403 (2016).
12. J. A. Francis, N. Holtum, S. Olschok, M. J. Roy, A. N. Vasileiou, S. Jakobs, U. Reisgen, and M. C. Smith, *J. Mater. Processing Technol.*, **274**: 116269 (2019).
13. Piotr Sęk, *Open Engineering*, **10**, No. 1: 674 (2020).
14. L. I. Sorokin, *Svarochnoe Proizvodstvo*, No. 9: 3 (2004) (in Russian).
15. V. M. Bychkov, A. S. Selivanov, A. Yu. Medvedev, A. V. Supov, B. O. Bolshakov, R. R. Grin, and F. F. Musin, *Vestnik UGATU*, **16**, No. 7: 112 (2012) (in Russian).
16. W. Alnusirat, *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, **6**, Iss. 3: 263 (2019).

17. W. Alnusirat, A. Salenko, O. Chencheva, S. Shlyk, I. Gusarova, and A. Potapov, *EUREKA: Phys. Engineering*, No. 5: 88 (2021).
18. V. Dragobetskii, V. Zagirnyak, S. Shlyk, A. Shapoval, and O. Naumova, *Przegląd Elektrotechniczny*, No. 95 (5): 39 (2019) (in Polish).
19. S. P. Murzin, E. L. Osetrov, and A. M. Nikiforov, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, No. 10 (3): 884 (2008) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 3, pp. 419–430
https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0419
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 02.50.-r, 07.05.Fb, 07.60.Pb, 61.82.Bg, 81.40.Gh, 81.70.Bt

Influence of Weld Pool Low-Frequency Oscillations on the Formation of Crystallites' Size and Welded Metal Microstructure

V. O. Lebedev and S. V. Novykov*

Welding Department, Kherson Branch of the Admiral Makarov National University of Shipbuilding,
44 Ushakova Ave.,
UA-73003 Kherson, Ukraine
**E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,*
11 Kazymyr Malevych Str.,
UA-03150 Kyiv, Ukraine

On the analysis of last researches dedicated an increase of welding constructions technological strength with periodical effect on weld pool melt its established insufficiency knowledge about influence on formation of weld metal by oscillations with frequency range up to 5 Hz. Based on this, the result of researches is presented of the influence of harmonic mechanical trans-verse weld pool oscillations with a frequency of 2.5–4.5 Hz and an amplitude of 0.003–0.007 m ranges to formation of crystallite size and the microstructural components of weld metal obtained by GMAW with feeding of a low alloyed melting wire onto a base of construction medium carbon steel. The crystallite size analysis is got on the contour graphs base of crystallite size dependence from oscillations parameters and parameters of technological mode: ν—frequency; A—amplitude; V—surfacing speed and I—amperage of arc current. This dependence is model obtained by least squares method of regression analysis by the plan of experiments by 'Latin squares' method. Amplitude–frequency characteristics influence to a formation of structural components of weld metal microstructure is researched by the optical microscopy methods. Amplitude–frequency characteristics influence to a formation of structural components of weld metal microstructure which are contributed to increase of weld metal hardness value is researched, the influence of crystal-

Corresponding author: Novykov Sergii Volodymyrovych
E-mail: novykov76@ukr.net

Citation: V. O. Lebedev and S. V. Novykov, Influence of Weld Pool Low-Frequency Oscillations to Formation of Crystallites Size and Welded Metal Microstructure, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 419–430 (2022).
DOI: 10.15407/mfint.44.03.0419

lite size value on weld metal hardness, as well. The importance of this work is in formation trends to get of maximum effective welded metal microstructure with minimum material and energy resources and simplicity construction of an installation for surfacing mechanized as well.

Key words: arc surfacing, weld pool oscillations, crystallites size.

З аналізу останніх досліджень, присвячених підвищенню технологічної міцності зварювальних конструкцій за періодичного впливу на розтоп зварювальної ванни, встановлено, що недостатньо знань щодо впливу на формування металу шва в умовах коливань з частотним діапазоном до 5 Гц. Відповідно наведено аналіз впливу гармонічних механічних поперечних коливань зварювальної ванни з частотою 2,5–4,5 Гц та амплітудою 0,003–0,007 м на формування розміру кристалітів та структурних складових металу шва у випадку автоматизованого натоплення у CO_2 низьколеґованим дротом на зразки з конструкційної середньовуглецевої сталі. Аналіз розміру кристалітів проведено на основі контурних графіків, побудованих на базі залежності розміру кристалітів від параметрів коливань та параметра технологічного режиму: ν — частоти; A — амплітуди; V — швидкості натоплення та I — сили струму зварювальної дуги. Ця залежність є моделлю, яка отримана методом найменших квадратів регресійного аналізу за планом експериментів, що створено на базі методу «латинських квадратів». Дослідження впливу амплітудно-частотних характеристик коливань на формування структурних компонентів мікроструктури металу шва здійснювали методами оптичної мікроскопії. Досліджено вплив амплітудно-частотних характеристик на формування структурних компонентів мікроструктури металу шва, які сприяли підвищенню твердості металу шва, а також вплив величини розміру кристалітів на твердість металу шва. Важливість даної роботи полягає у формуванні тенденцій одержання максимально ефективної мікроструктури зварного металу з мінімальними матеріально-енергетичними витратами на базі простої за конструкцією установки для натоплення.

Ключові слова: дугове натоплення, коливання зварювальної ванни, розмір кристаліту.

(Received October 26, 2021; in final version, November 5, 2021)

1. INTRODUCTION

Increasing of welding constructions technological strength is one of the actual challenges today. It is known that a significant strength increase, hardness in particular, is a result of increasing the degree of weld metal dispersion crystallites. One of the simplest and cheapest ways of weld metal microstructure formation is mechanical harmonic weld pool or welding tool oscillations application. Nowadays, the more researched and informed field of knowledge is influence of oscillations over 5 Hz [1–3], by the other hand, the characteristic changes in the

microstructure is already has observed at a frequency value of 2.5 Hz with an amplitude value at some microns [4], that determines the need of additionally researches in field of oscillation with frequency range from 2.5 to 5 Hz.

2. EXPERIMENTAL

Installation for surfacing provided weld pool oscillations had been created for research influence of low-frequency oscillations on microstructure of welded metal. The surfacing is performed with a feed melting wire ∅1.2 mm directly into the arc zone due to a semi-automatic wire feeder *1* (Table 1, Fig. 1).

Arc current is regulated by setting the appropriate feed rate of electrode wire with the appropriate switches on the control panel of the wire feeder device. An arc current magnitude is controlled by an ammeter is set on the front panel of power supply *2* is rectifier welding universal VDU-506. The rectilinear movement of the welding torch *3* carried out due to movable frame *4* where welding torch is fixed. Movement speed is smoothly set by the corresponding toggle switch on the control panel of a movable frame. Oscillation process of sample for

TABLE 1. Nomenclature of basic units of the surfacing installation and welding materials.

Equipment and materials	The model	The manufacturer	Country of production
Semi-automatic wire feeder	PSh 107V	The Pilot Paton Plant	USSR
Rectifier welding universal	VDU-506	The plant ‘СиМЗ’	Ukraine
Welding torch	Prototype	The Pilot Paton Plant	Ukraine
Movable frame	Prototype	The Pilot Paton Plant	Ukraine
Stepper motor	Kinco-K306-24AT	Kinco Automation	PRC
Movable plate	Prototype	Ilnitsky factory of mechanical welding equipment	Ukraine
Control block	Prototype	Ilnitsky factory of mechanical welding equipment	Ukraine
Programming console	Kinco MD 224L-11	Kinco Automation	PRC
Material of samples	Ст 3 (A568M)	–	Ukraine
Solid welding wire	ER70S-6	–	PRC

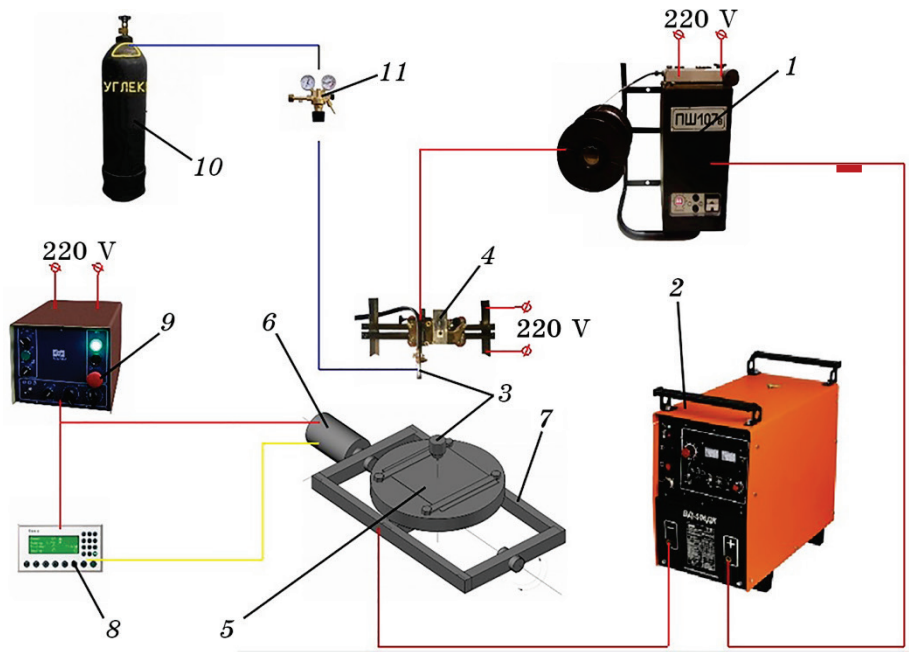


Fig. 1. Structural scheme of the surfacing installation: *1*—semi-automatic wire feeder; *2*—power supply; *3*—welding torch; *4*—welding torch movable frame; *5*—sample for surfacing; *6*—stepper motor; *7*—movable plate; *8*—control console; *9*—control block; *10*—CO_2 gas balloon; *11*—gas reducer. *Red line*—power main; *blue line*—gas main; *yellow line*—main for data input.

surfacing *5* took place due to movable plate, which is able to move in an arc of a circle with centre O to a certain angle α (Fig. 2) is determines of the magnitude of oscillation amplitude *A*.

The circle centre is axis parallel to the surfacing axis and through which passed the shaft of the stepper motor *6*, which brought into oscillation the movable plate *7*. Stepper motor parameters are entered thanks to the control console *8*. Starting of the stepper motor, its stop, control, programming and processing of an oscillation mode is carried out by the control block *9* on the basis of the controller of the PLC Kinco-K306-24AT. CO_2 supply to the arc zone is carried out from a gas balloon *10*, and gas flow is regulated by a reducer *11*. CO_2 consumption is constant in all experiments and is range to 9–12 l/min.

All samples for surfacing are metal plates with a thickness of 8 mm from sheet steel. The samples sizes are not constants, and they had at the range by the width of 30–25 mm and by the length—120–180 mm.

Before surfacing, all surfaces of each sample are cleaned from a protected coating, pollution and rust by grinding machine. The surface degreasing is made by acetone.

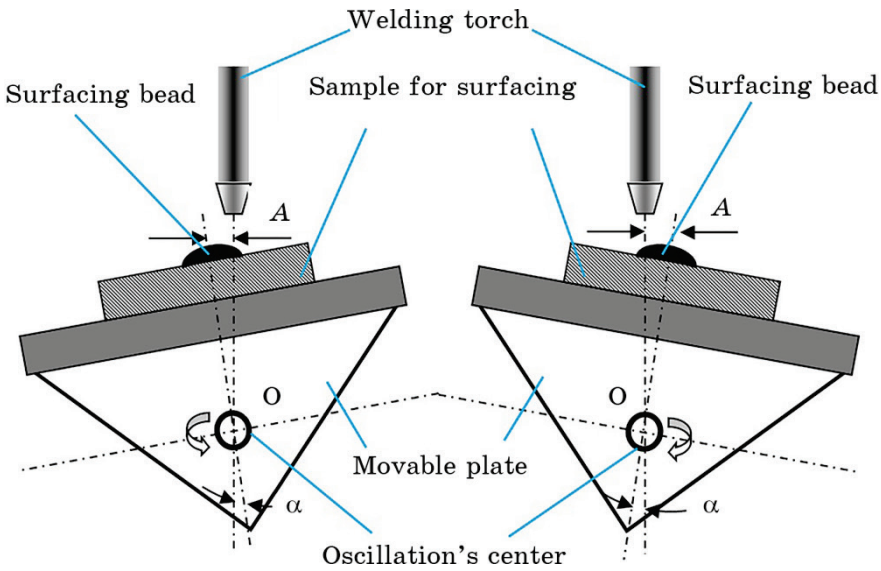


Fig. 2. Scheme of movable plate traverse oscillations, where A—oscillations amplitude, α—the deviation angle from the surfacing process axis, O—oscillation's centre.

An influence of oscillation mode with frequency $\nu = 2.5–4.5$ Hz and amplitude $A = 0.003–0.007$ m ranges on crystallite size δ and corresponding average hardness values B of welded metal is researched. Appropriate samples are obtained on to technological modes with current $I = 100–200$ A and velocity $V = 0.0028–0.0072$ m/s ranges. Experiments are carried out according to the plan of 'Latin squares' [5] for 25 samples obtained by MAG surfacing in CO_2. For comparison, 5 samples are obtained without weld pool oscillations by the same surfacing type, it's are been designated*.

For further researches, a micro section is obtained by cutting some part of the sample, followed by mechanical and chemical treatment, which includes grinding, polishing and chemical etching. Cleanliness class of research surface of micro section is 14. Weld metal crystallite size value are measured in upper, medium and root part of bead and average hardness value B (Table 2).

In this work, a separate crystal of a polycrystalline conglomerate, which is bounded by adjacent surfaces–grain boundaries, is considered a crystallite. The grain size is measured as the average value of random cross sections of grains in the plane of the metallographic section.

All metallographic researches are carried out on a NEOPHOT-32 microscope and microstructures views ware obtained by an Olympus digital camera. The hardness value is measured by Vickers using a hardness tester LECO M-400.

TABLE 2. The crystallites size value δ in the weld metal of surfacing beads obtained at the appropriate oscillatory and technological modes.

Experiment number	I, A	V, m/s	ν, Hz	A, m	δ, μm			$B \cdot 10^7$, Pa
					Upper part	Medium part	Root part	
1*	100	0.0028	–	–	258	208	82	170
1	100	0.0028	4	0.007	65	113	57	192
2	100	0.0039	3.5	0.006	105	108	54	202
3	100	0.005	4.5	0.003	90	101	46	222
4	100	0.0061	2.5	0.004	25	67	26	226
5	100	0.0072	3	0.005	48	58	37	211
6	125	0.0028	3.5	0.003	78	90	57	207
7*	125	0.0039	–	–	127	148	46	167
7	125	0.0039	3	0.007	67	116	56	220
8	125	0.005	4	0.004	69	100	35	226
9	125	0.0061	4.5	0.005	114	70	59	237
10	125	0.0072	2.5	0.006	–	55	26	270
11	150	0.0028	4.5	0.006	117	120	42	217
12	150	0.0039	4	0.005	97	132	45	229
13*	150	0.005	–	–	36	113	65	214
13	150	0.005	2.5	0.007	36	43	39	211
14	150	0.0061	3	0.003	79	159	48	224
15	150	0.0072	3.5	0.004	110	79	30	253
16	175	0.0028	3	0.004	185	176	64	206
17	175	0.0039	2.5	0.003	48.5	52.5	30	184
18	175	0.005	3.5	0.005	130	133.5	48,5	215
19*	175	0.0061	–	–	88.6	133	34	222
19	175	0.0061	4	0.006	155	130	43	226
20	175	0.0072	4.5	0.007	55	77	57	213
21	200	0.0028	2.5	0.005	–	174	53.3	193
22	200	0.0039	4.5	0.004	60	90	48.3	224
23	200	0.005	3	0.006	147	195	47	220
24	200	0.0061	3.5	0.007	162	108.3	30	213
25*	200	0.0072	–	–	50	53	24	200
25	200	0.0072	4	0.003	109	89	40	196

3. RESULTS AND DISCUSSION

With data obtained (Table 2) shows a tendency to dispersion degree increase due to oscillations in comparison without those is observed in not whole amplitude–frequency range, in addition, a hardness values B in some surfacing samples are higher where the crystallite size is larger (Fig. 3). Thus, an increase the microstructure dispersion degree is not the only way to corresponding increase the hardness can be assumed. One of the probable reasons is prevail of microstructure com-

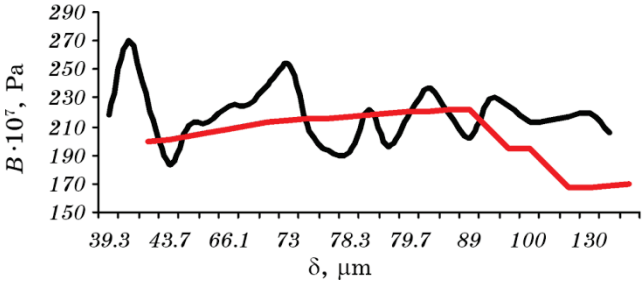


Fig. 3. The graph of mean value of hardness dependence of welded metal B on the crystallite size δ, according with the data in Table 2. *Black line*—with oscillations applied; *red line*—without oscillations (interpolated according by data marked*).

ponents formation, in particular acicular ferrite [6], that contributes hardness value increase over increase of dispersion degree of microstructure. This is assumption stipulates further research of weld pool oscillations influence on microstructure not only as an influence factor on crystallite size but the one of influence on certain structure components formation.

The main influencing factors to degree of microstructure dispersion under mechanical oscillations are fluctuations in the temperature gradient and diffusion processes in the zone of the crystallization front, fragmentation of grains and an obstruction to its growth as well. There is not currently theory of describe the formation of a microstructure taking into causes these factors, which determines the use of statistical methods for processing experimental data as the most convenient and accurate for technological needs.

Processing of measurement results, δ is carried out by the least squares method of regression analysis [7] using the STATISTICA software and represents is the model of dependence of the response δ on independent factors: I, V, A, ν:

$$\begin{aligned}\delta = {} & 0.000861939780195999 - 0.000004574680543779 44I - \\ & - 0.000152825723295094\nu - 0.099658715277177IVA + \\ & + 0.000125847261742664IV\nu + 0.0663135721635428IV^2 + \\ & + 0.000103968124488349IA\nu^2 - 0.0378703542888321IVA\nu^2 + \\ & + 13.5922416750269IA\nu V^2 + 0.000000004179355027512 38I^2\nu - \\ & - 0.000000548232819770337V\nu I^2 + 0.00174124657326777V\nu^2 + \\ & + 2.00770982113061AV\nu^2 + 3.40689322091218\nu V^2 - \\ & - 0.00593263564907643A\nu^2 - 3331.1722125233V^3.\end{aligned} \tag{1}$$

Model adequacy is evaluated by Fisher's, χ^2 criteria and a determine of minimization criteria accordance of residual vector ε. The significance of each of factors of obtained model is checked using t-statistics. Model (1) is adequate and has a degree of compliance with true dependence at the level of 86–89%.

According to the obtained regression model (1), contour graphs of a depend crystalites size value from amplitude and frequency values are obtained for each of arc current and surfacing velosity rate values, from the analysis of which it is found that the minimum of crystallite size are most ofren formed at frequency values 2.5 and 4.5 Hz. Amplitude value A is determined by relation of arc current I and surfacing speed V (Fig. 4, *a* and *b*). Also, the relation allows to choose an technologicals modes where the least crystallite size formation posible both at frequency values 2.5 Hz and at 4.5 Hz (Fig. 4, *c* and *d*). In general, there is no general relationship between technological and oscillatory parameters for crystalites formation of the minimum size.

From crystallite size values analysis (Table 2) and repression model (1) follows that the size can be reduced by at least 1.57–2.7 times compared to samples obtained without oscillations, but when the surfacing with arc current of 200 A crystallite size can on the contrary, increase due to oscillations.

The main difference between the samples obtained by oscillations and those obtained without ones is not only to increase the degree of microstructure dispersion, but also to increase the useful structural components.

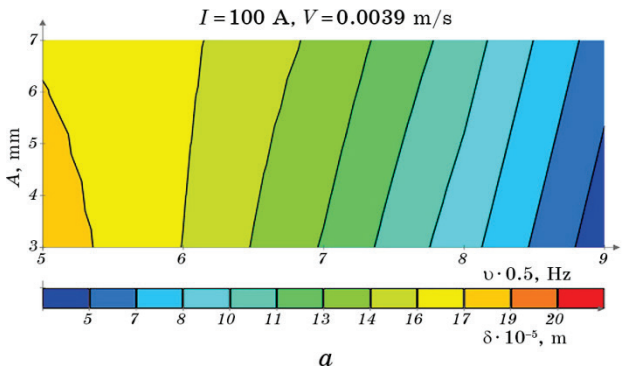
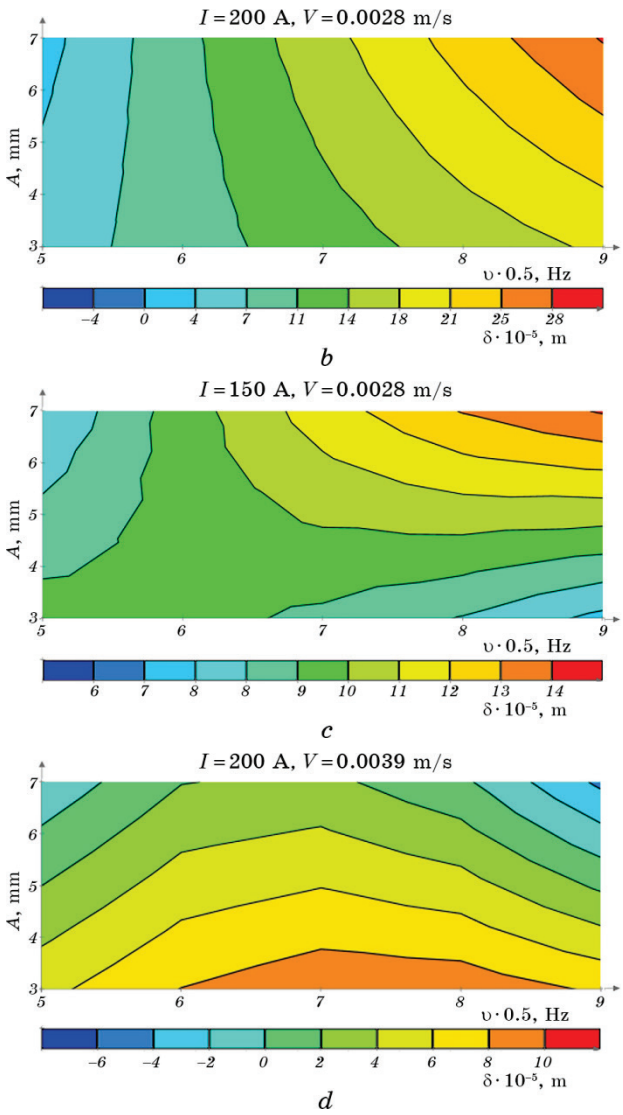


Fig. 4. Contour graphs of crystallites size dependence from the amplitude–frequency parameters of welding bath oscillations obtained at different technological modes: the least crystallite size formation at $\nu = 4.5$ Hz, $A = 3$–5 mm (*a*); the least crystallite size formation at $\nu = 2.5$ Hz, $A = 6$–7 mm (*b*); the least crystallite size formation both at $\nu = 2.5$ Hz, $A = 6$–7 mm and at $\nu = 4.5$ Hz, $A = 3$ mm (*c*); the least crystallite size formation both at $\nu = 2.5$ Hz, $A = 6$–7 mm and at $\nu = 4.5$ Hz, $A = 6$–7 mm (*d*).



Continuation of Fig. 4.

Well, the samples obtained without the weld pool oscillations influence have a classical ferrite-pearlite structure with rather wide cast crystallites, as well as with ferrite layers along the boundaries of cast crystallites, which represent the release of polygonal ferrite (Fig. 5, *a*–*c*). The influence of oscillations significantly improves the microstructure, various forms of ferrite are observed (Fig. 5, *d*): polygonal—in the form of thin layers along the boundaries of cast crystallites; polyhedral—in the form of individual or groups of grains, which are most-

ly adjacent to the polygonal ferrite; lamellar ferrite with an ordered 2nd phase, which is the release of carbides in the form of parallel series in the ferrite matrix. In addition, acicular ferrite is observed in the centre of the cast crystallites, as well as small areas of perlite that have the appearance of small dark secretions adjacent to the ferrite grains. Acicular ferrite is accompanied by the release of MAC-phase, which also increases the hardness and toughness. Also, oscillations contribute to a significant reduction or even get rid of such harmful structural components as the Widmanstätt structure.

In terms of the influence on the microstructure, the oscillatory modes differ significantly from each other in the qualitative change of the microstructural components, but very significantly in their quantitative relation. The general tendency is that oscillations promote not

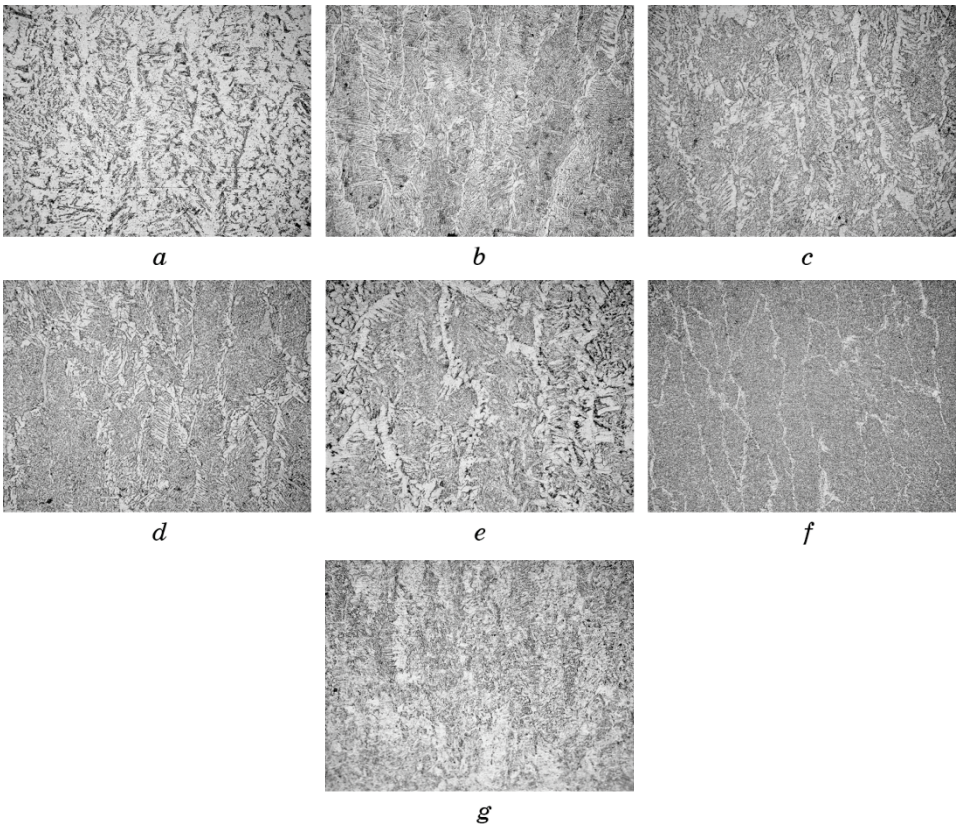


Fig. 5. Views of typical microstructure of welded metal beads obtained without oscillations and with weld pool oscillations (×200) (*a*–*c*): characteristic microstructure (*d*); microstructure with acicular ferrite in a basket-weave form (*e*); microstructure with fine-acicular ferrite (*f*); microstructure of mixture of upper and lower bainite (*g*).

only to an increase in the fraction of acicular ferrite, as the most useful component, but also to its various forms (Fig. 5, *e* and *f*).

The best microstructure of the welded metal is obtained in the mode $I = 125$ A; $V = 0.0072$ m/s; $A = 0.006$ m; $\nu = 2.5$ Hz and is a mixture of upper and lower bainite (Fig. 5, *g*).

4. CONCLUSION

The analysis of weld pool oscillations influences to the crystallites size of weld metal on the base of regression model obtained is done. From this one is established that the least crystallite size value is most often formed at frequencies with ranges 2.5 and 4.5 Hz in dependence on the ratio of current and speed surfacing which determine the effective amplitude value. That is confirmed result of work [4], but that crystallite size can be reduced by at least 1.57–2.7 times compared to samples obtained without oscillations, that is much lower in comparison with results of work [4] where crystallites size is reduced in 10 times. This is due with different conditions caring out experiments that are proved of results work [1] where crystallites size is reduced in 2.7 times at frequency value 75 Hz. In general, the tendency of oscillation application is that mechanical properties increase the more the large values of amplitude and frequency especially.

From the analysis of weld metal microstructure, it is following that the oscillations significantly improve the microstructure and increase the useful structural components number such as acicular and plate ferrite, which can be formed not only in the base microstructure but also in the crystallites body. As well as, the oscillations get rid structural components nearly or at all from harmful structural, such as the Widmanstätt structure.

REFERENCES

1. R. T. Gavabari, A. Ebrahimi, S. M. Abbasi, and A. Yazdipour, *Journal of Welding Science and Technology of Iran*, **5** (1): 133 (2019) (in Persian).
2. C.-C. Hsieh, P.-S. Wang, J.-S. Wang, and W. Wu, *Sci. World J.*, ID 895790 (2014).
3. P. K. Singh, D. Patel, and S. B. Prasad, *Indian Journal of Science and Technology*, **9** (35): 1 (2016).
4. A. A. Selvi, *Effect of Linear Direction Oscillation Grain Refinement* (Thesis Master of Science) (Ohio: Ohio State University, Mechanical Engineering: 2014).
5. M. M. Protodyakonov and R. I. Teder, *Metodika Ratsional'nogo Planirovaniya Eksperimentov* [Methodology for Rational Planning of Experiments] (Moscow: Nauka: 1970) (in Russian).
6. V. A. Lebedev, A. V. Yarovitsyn, and S. V. Novykov, *Reporter of*

the Priazovskyi State Technical University. Section: Technical Sciences, **1** (32): 113 (2016) (in Russian).

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. E. A. Vukolov, *Osnovy Statisticheskogo Analiza. Praktikum po Statisticheskim Metodam i Issledovaniyu Operatsiy s Ispol'zovaniyem Paketov STATISTICA i EXCEL* [Fundamentals of Statistical Analysis. Workshop on Statistical Methods and Operations Research Using the STATISTICA and EXEL] (Moscow: Forum: 2008) (in Russian).

Засновник: Національна академія наук України, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Передплатний індекс 74312 ISSN 1024-1809

Інформація про передплату на журнал
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»

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

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

2) через Internet:

http://presa.ua/metallofizika-i-novejshie-tehnologii.html?___SID=U

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

3) безпосереднім перерахуванням

у гривнях:

«Отримувачу»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві
Код банку: 820172
Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЕДРПОУ): 05417331
Для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ІПН) 054173326066
Код призначення платежу: 25010100
Призначення платежу: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ
Підстава: передоплата 100%

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

«Одержувачу»: Філіал АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^{б})
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067
МФО 322313
для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Призначення оплати: за журнал «Металофізика та новітні технології» для РВВ ІМФ НАНУ
Підстава: передоплата 100%

За третім способом передплати необхідно повідомити редакцію МНТ за поштовою адресою:
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РВВ,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна
(e-mail: mfint@imp.kiev.ua, факс: +380 44 4242561, телефон: +380 44 4249042)
дату сплати, назву підприємства або ім'я передплатника, адресу для поштової доставки, а за необхідности — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 12 випусків у рік.

З урахуванням пересилання поштою для передплатників в Україну передплатна вартість: одного примірника випуску — 170 грн., тому — 2040 грн.;
для іноземних передплатників передплатна вартість: одного примірника випуску — 13 USD (11 EUR), тому — 156 USD (132 EUR).

Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«Постачальник»: Інститут металофізики НАН України
«Одержувач»: Філіал АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^{б})
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067,
МФО 322313
Призначення платежу: за журнал «Металофізика та новітні технології» для РВВ ІМФ НАНУ
«Платник»:_____
Підстава: передоплата 100%

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