

Vol. 44, **No. 7**
July **2022**

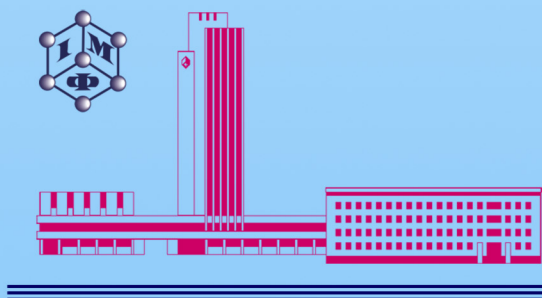
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNLOGII

Том 44, № 7 (2022)



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

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

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

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO <i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN <i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY <i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. Є. ГРЕЧНЕВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV <i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS <i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN <i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL' <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН Ук- раїни, Київ)</i>	O. A. KORDYUK <i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO <i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
К. Г. ЛЕВЧУК	<i>відповідальний секретар редколегії, д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	K. G. LEVCHUK <i>Executive Managing Editor, Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Є. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN <i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS <i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY <i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Б. МОЛОДКІН	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. B. MOLODKIN <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK <i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD' <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV <i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV <i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV <i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA <i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS		
Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 7; July, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic structure and properties	Nature of Exchange Interaction in Amorphous Alloys Based on Metals of Iron Group with Metalloids <i>O. K. KUVANDIKOV, I. SUBXANKULOV, D. H. IMAMNAZAROV, and Sh. A. KHOMITOV</i>	823
Physics of strength and plasticity	Application of Dimensional Analysis for Stable Dry Drawing Process Designing <i>A. M. DOLZHANSKIY, N. M. MOSPAN, and O. A. BONDARENKO</i>	831
Phase transformations	Determination of Technological Characteristics of Multicomponent Nickel Alloys by Calculation Methods <i>S. V. MAKSYMOVA, V. V. VORONOV, and P. V. KOVALCHUK</i>	849
	Influence of Alloying Elements on Composition of Primary Carbides in Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti– 7W–0.8Mo–0.06C System <i>V. Y. OL'SHANETSKII and O. A. GLOTKA</i>	861
	Structural Investigations of Doped Eutectic Alloys Based on Nickel with Niobium Carbide <i>G. P. DMYTRIIEVA, T. S. CHEREPOVA, T. V. PRYADKO, T. A. KOSORUKOVA, and A. V. NOSENKO</i>	873
Crystal-lattice defects	Hydrogen Absorption and Desorption by Niobium and Tantalum <i>V. A. DEKHTYARENKO, D. G. SAVVAKIN, O. O. STASIUK, and D. V. ORYSHYCH</i>	887

Structure and properties of nanoscale and mesoscopic materials	Influence of Hydrogen on Plate Deformation during Formation of Gradient Alloy of Palladium with Hydrogen <i>O. M. LYUBIMENKO</i>	899
	Structure, Phase Composition, and Hydrogen Absorption Properties of Multiphase Alloys of Ti–Zr–Mn–V System Alloyed with Holmium <i>V. A. DEKHTYARENKO, T. V. PRYADKO, D. G. SAVVAKIN, and V. I. BONDARCHUK</i>	913
	Copper and Molybdenum-Based Nanocrystalline Materials <i>V. G. GRECHANYUK, N. I. GRECHANYUK, V. O. CHORNOVOL, A. V. KOZYREV, V. I. GOTS, A. V. MATSENKO, V. A. KULICHENKO, T. D. GRABINA, and Yu. I. KOZYREVA</i>	927
	On Role of Plasma Electrons in CVD Synthesis of Carbon Nanostructures with Addition of Plasma Component of Carbon-Containing Gas <i>M. Ye. SVAVIL'NYI, V. Ye. PANARIN, and A. A. SHKOLA</i>	943

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

Executive Managing Editor—*K. H. Levchuk*

Executive Editor—*L. Ya. Yermolenko*

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

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

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

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

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

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

4 Tereshchenkivska 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.44.07>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 7; липень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Природа обмінної взаємодії в аморфних стопах на основі металів групи заліза з металоїдами <i>О. К. КУВАНДІКОВ, І. СУБХАНЛУЛОВ, Д. Х. ІМАМНАЗАРОВ, Ш. А. ХОМІТОВ</i>	823
Фізика міцності та пластичності	Застосування аналізу розмірностей для проєктування сталого процесу сухого волочіння <i>А. М. ДОЛЖАНСЬКИЙ, Н. М. МОСЬПАН, О. А. БОНДАРЕНКО</i>	831
Фазові перетворення	Визначення технологічних характеристик багатокомпонентних ніклевих стопів розрахунковими методами <i>С. В. МАКСИМОВА, В. В. ВОРОНОВ, П. В. КОВАЛЬЧУК</i>	849
	Вплив леґувальних елементів на склад первинних карбідів в системі Ni–11,5Cr–5Co–3,6Al–4,5Ti–7W–0,8Mo–0,06C <i>В. Ю. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ, О. А. ГЛОТКА</i>	861
	Структурні дослідження леґувальних евтектичних стопів на основі нікелю з карбідом ніобію <i>Г. П. ДМИТРИЄВА, Т. С. ЧЕРЕПОВА, Т. В. ПРЯДКО, Т. О. КОСОРУКОВА, А. В. НОСЕНКО</i>	873
Дефекти кристалічної ґратниці	Сорбція–десорбція водню ніобієм та танталом <i>В. А. ДЕХТЯРЕНКО, Д. Г. САВВАКІН, О. О. СТАСЮК, Д. В. ОРИШИЧ</i>	887
	Вплив водню на формозмінення пластини під час формування градієнтного стопу паладію з Гідроґеном <i>О. М. ЛЮВИМЕНКО</i>	899

Будова і властивості нанорозмірних і мезоскопічних матеріалів	Структура, фазовий склад та водневосорбційні властивості гетерофазних стопів системи Ti–Zr–Mn–V, легьованих Гольмієм <i>В. А. ДЕХТЯРЕНКО, Т. В. ПРЯДКО, Д. Г. САВВАКІН, В. І. БОНДАРЧУК</i>	913
	Нанокристалічні матеріали на основі міді та молібдену <i>В. Г. ГРЕЧАНЮК, М. І. ГРЕЧАНЮК, В. О. ЧОРНОВОЛ, А. В. КОЗИРЄВ, В. І. ГОЦ, О. В. МАЦЕНКО, В. А. КУЛІЧЕНКО, Т. Д. ГРАБІНА, Ю. І. КОЗИРЄВА</i>	927
	Про роль плазмових електронів під час CVD-синтези вуглецевих наноструктур з додаванням плазмової компоненти вуглецьвмісного газу <i>М. Є. СВАВІЛЬНИЙ, В. Є. ПАНАРІН, А. А. ШКОЛА</i>	943

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *К. Г. Левчук*

Редактор-коректор *Л. Я. Єрмоленко*

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

Художній редактор *Л. Я. Єрмоленко*

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

Адреса редакції:

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РБВ—Редакція «МНТ»

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

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

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

Підписано до друку 29.07.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 11,21. Обл.-вид. арк. 10,32.

Тираж 55 пр. Зам. № 6721 від 03.10.2022 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.44.07>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

PACS numbers: 07.55.Jg, 71.70.Gm, 74.62.-c, 75.10.Lp, 75.50.Kj, 75.50.Lk

The Nature of Exchange Interaction in Amorphous Alloys Based on Metals of the Iron Group with Metalloids

O. K. Kuvandikov, I. Subxankulov, D. H. Imamnazarov,
and Sh. A. Khomitov

*Samarkand State University,
15 University Blvd.,
UZ-140104 Samarkand, Uzbekistan*

The temperature dependence of magnetization is studied to obtain information about the nature of structural and magnetic transformations in amorphous alloys. Low-temperature magnetization provides information on spin waves, *i.e.*, the law of ‘three second’ $T^{3/2}$ is fulfilled. The spin-wave rigidity constant D , a characteristic property of an amorphous ferromagnetic, is determined from these dependencies.

Key words: amorphous alloys, spin waves, magnetization, magnetic moment, Curie temperature, exchange interaction parameter.

Для одержання інформації про характер структурних і магнетних перетворень в аморфних стопах досліджується температурна залежність намагніченості. Намагніченість в області низьких температур дає інформацію про спінові хвилі, тобто виконується закон «трьох других» $T^{3/2}$. З цих залежностей визначається константа спін-хвильової жорсткості D , яка є характерною властивістю аморфного феромагнетика.

Ключові слова: аморфні стопи, спінові хвилі, намагніченість, магнетний момент, температура Кюрі, параметр обмінної взаємодії.

(Received May 10, 2021; in final version, June 13, 2022)

Corresponding author: Oblakul Kuvandikovich Kuvandikov
E-mail: quvandikov@rambler.ru

Citation: O. K. Kuvandikov, I. Subxankulov, D. H. Imamnazarov, and Sh. A. Khomitov, The Nature of Exchange Interaction in Amorphous Alloys Based on Metals of the Iron Group with Metalloids, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 823–829 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0823](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0823)

1. INTRODUCTION

To obtain information on the nature of structural transformations occurring in amorphous alloys, the temperature dependence of the saturation magnetization was studied using a vibration magnetometer [1].

Unfortunately, little study of ferromagnetism amorphous systems at low temperatures. The first steps in this direction showed that there is the possibility of creating based on amorphous metal alloys a fundamentally new storage medium with ultrahigh information density (alloys with spin glass properties).

In order to verify the conclusions of the quantum theory on the dependence of spontaneous magnetization on temperature for amorphous alloys and to clarify the dependence of the parameter B in the ‘three-second’ law, which characterizes the exchange energy, on the composition of the alloy with different concentrations of metalloids and on heat treatment, an experimental investigation of the dependence of the saturation magnetization was carried out for the indicated alloys on temperature in the region of low temperatures.

2. MATERIALS AND METHODS

Amorphous alloys of the Co–Fe–Si–B system in the form of a strip were obtained by rapid quenching of a liquid sample on the surface of a fast-rotating disk, 15 mm wide, $\sim 12 \mu\text{m}$ thick and 10–15 m long [2].

To study the stages of crystallization and to identify intermediate phases, we can use cyclic thermomagnetic analysis, which consists in heating the alloys to appropriate temperatures with subsequent cooling. The use of the methods of thermomagnetic analysis, in contrast to the analysis of the change in electrophysical properties depending on temperature, allows obtaining reliable information about the Curie temperature T_C , temperatures of various stages of crystallization T_K and T_C of crystallizing phases [3].

In addition, the magnetization at low temperatures contains information of spin waves; the decrease in magnetization at low temperatures in ferromagnetic amorphous alloys in comparison with crystalline ones is explained by thermal excitation of the long-wavelength part of the spin wave spectrum [4, 5].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The change in magnetization with temperature is determined by the following relationship [4]:

$$I_s(T) = I_s(0)(1 - BT^{3/2}), \quad (1)$$

$$\frac{I_s(0) - I_s(T)}{I_s(0)} = \frac{\Delta I_s(T)}{I_s(0)} = BT^{3/2}. \quad (2)$$

Here

$$B = 2.612 \frac{g\mu_B}{I_s(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

where g is the spectroscopic splitting factor or Lande factor ($g=2.0023$), μ_B is the Bohr magneton, k_B is Boltzmann's constant, $I_s(0)$ is saturation magnetization at temperature $T=0$ K and in zero magnetic field, D is spin-wave rigidity constant, which is a characteristic property of a ferromagnetic, both the saturation magnetization and the Curie temperature.

If a collectivized electron with a wave vector $\mathbf{k}$ is excited into a state with a wave vector $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, and its spin changes direction to the opposite, then it can form an electron-hole pair with an energy $\hbar\omega$ with a hole, which has arisen during its excitation, for which at small values of $\mathbf{q}$ appropriate the relation $\hbar\omega = Dq^2$, where for a simple cubic lattice

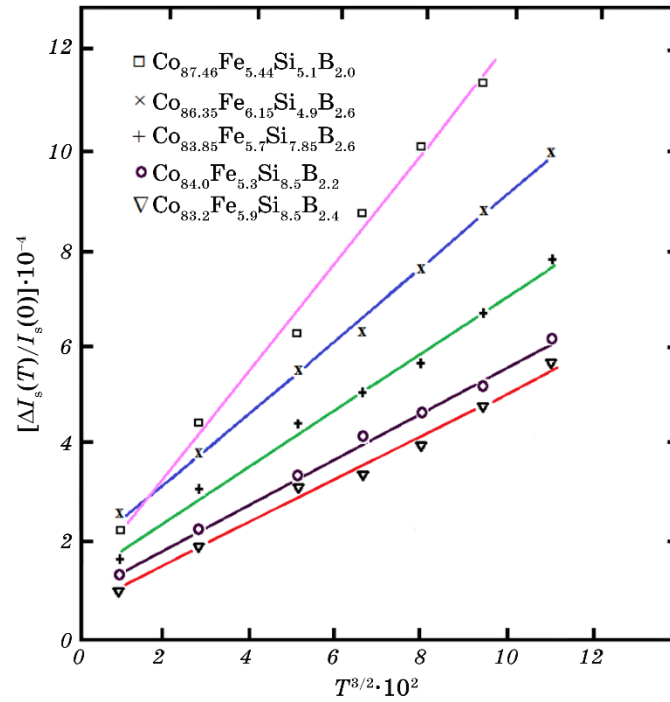


Fig. 1. Dependence of the relative saturation magnetization $\Delta I/I$ on temperature $T^{3/2}$ for the alloys of the Co-Fe-Si-B system.

$D = 2ASa^2$, S is the spin quantum number (equal to $1/2$ for an electron and $5/2$ for the Fe^{3+} ion—the main magnetic ion in most magnetic materials), A is the exchange integral, the energy of the exchange interaction of two spins located at a distance a (constant of the magnetic lattice) from each other, $\mathbf{q}$ is the wave vector.

The value of the constant D can be determined both from the neutron diffraction data and from the determination of the temperature dependence of the saturation magnetization.

From equation (2), plotting the dependence of $\Delta I/I$ on $T^{3/2}$ we can determine B , and then from equations (3) and (1) the coefficient D and the Curie temperature T_c .

Figure 1 shows the relative change in $\Delta I/I$ dependent on $T^{3/2}$ for amorphous alloys of the Co-Fe-Si-B system depending on the content of metalloids. Figure 2 shows the dependences of the magnetic moment and Curie temperature of the studied amorphous alloys Co-Fe-Si-B on the content of metalloids.

The value of the exchange constant A can be determined within the framework of the molecular field model (Heisenberg model) and the theory of spin waves.

According to the molecular field model, the exchange constant A between magnetic atoms can be expressed by the following formula

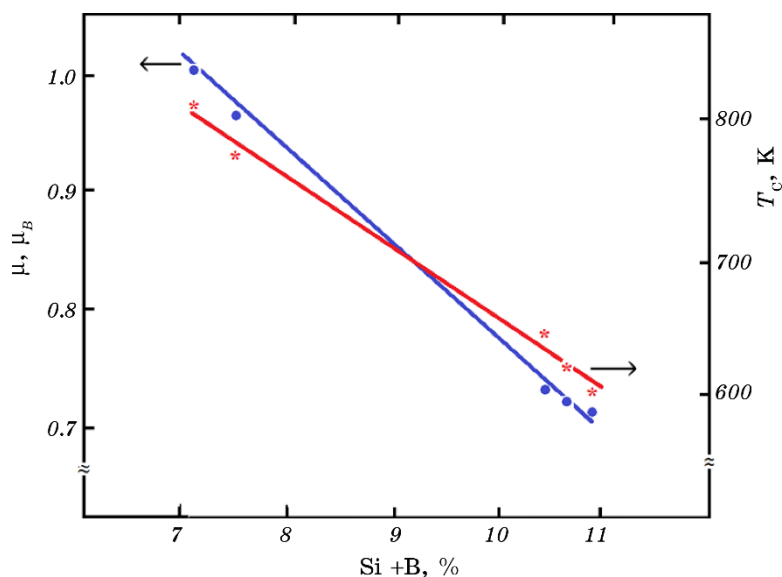


Fig. 2. Dependence of the magnetic moment μ and Curie temperature T_c of amorphous alloys of the Co-Fe-Si-B system on the concentration of metalloids.

TABLE 1. Values of magnetic parameters for amorphous alloys of the iron group.

No.	Alloy composition	S	T_C , K	B , $10^{-5} \cdot K^{-3/2}$	D , $eV \cdot A^2$	A_{eff} , eV	A_H , eV	μ_A , μ_B	A_{eff}/A_H	D/T_C , eV/K
1	Co _{87.46} Fe _{5.44} Si _{5.1} B _{2.0}	0.51	2810	0.424	0.422	0.026	30.027	1.030	0.97	5.9
2	Co _{86.35} Fe _{6.15} Si _{4.9} B _{2.6}	0.45	0770	1.08	0.252	0.022	20.036	0.975	0.62	3.6
3	Co _{83.85} Fe _{5.7} Si _{7.85} B _{2.6}	0.36	4650	1.03	0.294	0.026	00.045	0.737	0.61	4.5
4	Co ₈₄ Fe _{5.3} Si _{8.5} B _{2.2}	0.36	2620	1.05	0.291	0.027	00.043	0.729	0.64	4.7
5	Co _{83.2} Fe _{5.9} Si _{8.5} B _{2.4}	0.36	1600	1.07	0.289	0.027	70.042	0.722	0.66	4.8

$$A = \frac{3k_B T_C}{2zS(S+1)}. \quad (4)$$

In the model of spin waves, the effective value of the exchange constant between neighbouring magnetic atoms can be obtained if we assume that, in the case of amorphous alloys, the expression for the dispersion coefficient found for crystalline alloys with an f.c.c. lattice is valid [5]

$$D = \frac{1}{3} z R_1^2 A_{eff} S. \quad (5)$$

where R_1 is the radius of the first coordination sphere containing z atoms.

The calculated values of some magnetic parameters for iron group alloys are shown in Table 1.

As can be seen from Table 1, the value of the magnetic moment of the studied amorphous alloys increases with a decrease in the concentration of metalloids. The Curie temperature T_C also increases with a decrease in the concentration of metalloids. The change in T_C is explained by the dependence of the exchange interaction on the distance between iron atoms: with a decrease in its ferromagnetic interaction weakens and eventually becomes antiferromagnetic. These structural changes are characterized by high values of coordination numbers in the first coordination sphere, which are higher than those for the b.c.c. structures. Amorphous structures are also characterized by large coordination numbers in the first coordination sphere. In this respect, the most important assumption may be that, the ferromagnetism, associated with iron atoms in close-packed structures with high coordination numbers, tends to disappear. This may be due to the enhancement of the antiferromagnetic interaction between iron atoms. Co–Fe–Si–B alloys have a high Curie temperature. This reflects the nature of exchange interactions

between the magnetic moments of atoms, which are stronger between atoms of different types than between atoms of the same type.

The change in the magnitude of the magnetic moment can be explained within the framework of the concept of the transfer of electron charge from metalloid atoms (Si–B) to the d -band of the transition metal. The magnetic moment with an increase in the content of metalloids decreases due to the fact, that the magnetic states lose their d -character due to their participation in the bond with metalloid atoms (p – d -hybridization).

4. CONCLUSION

As a result of the study, it was found:

1. The law of ‘three second’ describes quite well the temperature dependence of the saturation magnetization of amorphous Co–Fe–Si–B alloys for the all studied concentrations.
2. According to the obtained experimental results, the dependence of the average magnetic moment per atom of the alloy on the concentration of the metalloid was established. It was found that the dependence of the magnetic moment on the concentration of the metalloid is linear, and with a decrease in the concentration of the metalloid, the magnetic moment of the amorphous alloy increases.
3. The obtained experimental results were used to determine the Curie temperature T_C and the parameters of the exchange interaction of the investigated alloys. It is shown that amorphous Co–Fe–Si–B alloys have a high Curie temperature and have a linear dependence of magnetic moment on the content of metalloids.

REFERENCES

1. I. I. Adamenko, V. P. Oshkaderova, and V. V. Polotnyuk, *Izuchenie Fazovykh i Strukturnykh Prevrashcheniy v Magnitozhestkikh Splavakh pri Vysokikh Temperaturakh i Skorosti Nagreva s Pomoshch'yu Vibratsionnogo Metoda* [Study of Phase and Structural Transformations in Hard Magnetic Alloys at High Temperatures and Heating Rate Using the Vibration Method] (Kyiv: 1975) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics., 1975) (in Russian).
2. V. S. Chernov and H. A. Zaryankyn, *Metally*, No. 8: 3 (1980) (in Russian).
3. I. Subhonqulov, B. Amonov, G. Bakaev, and Sh. Xomitov, *Scientific J. SamSU*, No. 1: 177 (2017).
4. L. Hou, M. Li, C. Jiang, X. Fan, Q. Luo, S. Chen, P. Song, and W. Li, *J. Alloys and Compounds*, **853**, No. 5: 157071 (2021).
5. X. Li, L. Zuo, X. Zhang, and T. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **122**, Iss. 50: 28613 (2018).
6. A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar, and S. V. Peletminskiy, *Spinovye Volny* [Spin Waves] (Moscow: Nauka: 1967) (in Russian).

7. F. E. Lyuborskiy, Kh. A. Devis, and Kh. Kh. Liberman, *Amorfnye Metallicheskie Splavy* [Amorphous Metal Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
8. O. K. Kuvandikov, *Magnitnye i Kineticheskie Svoystva Kondensirovannykh Splavov i Soedineniy na Osnove Perekhodnykh i Redkozemel'nykh Metallov* [Magnetic and Kinetic Properties of Condensed Alloys and Compounds Based on Transition and Rare-Earth Metals] (Tashkent: Fan: 2009) (in Russian).
9. M. Ghafari, Y. Sakurai, G. Peng, Y. N. Fang, T. Feng, H. Hahn, H. Gleiter, M. Itou, and S. Kamali, *Appl. Phys. Lett.*, **107**: 132406 (2015).
10. J. Barzola-Quiquia, E. Osmic, and P. Häussler, *J. Magnetism Magnetic Materials*, **526**: 167624 (2021).

PACS numbers: 01.40.gb, 01.50.ht, 02.50.-r, 06.20.Dk, 06.20.F-

Application of Dimensional Analysis for Stable Dry Drawing Process Designing

A. M. Dolzhanskiy, N. M. Mospan, and O. A. Bondarenko

*National Metallurgical Academy of Ukraine,
4 Gagarin Ave.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine*

Using the analysis of dimensions, the generalized method of designing rational modes of multiple drawing of wire with dry soapy technological lubricant is improved theoretically and experimentally, taking into account the friction mode in the drawers, other process parameters and determining the acceptable multiplicity of metal flow deformation in the mill. An algorithm is developed for calculating the rational number of rods passes through the dies during flow drawing, the use of which allows, in its implementation in practice, to ensure the stability of the technological process with the absence of wire breaks with the minimum necessary (optimal) number of metal deformation cycles and the corresponding energy consumption. The obtained results are consistent with the practice of industrial drawing with the use of dry technological lubricants on a soap base and can be used in the development of new ones and in checking the rationality of existing technological drawing processes. In the future, it is advisable to develop a program for automatic calculation according to the above algorithm for the rational number of passes during dry drawing, as well as use the presented approach to expand the initial statistical database, taking into account the properties of other steel grades that are deformed in the processes of dry and wet drawing.

Key words: metrology, dimensional analysis, measurements, wire drawing, process stability.

З використанням аналізу розмірностей теоретико-експериментальним шляхом удосконалено узагальнену методи проектування раціональних режимів багатократного волочіння дроту із сухим мильним технологіч-

Corresponding author: Anatoliy Mykhaylovych Dolzhanskiy
E-mail: a.dolzhanskiy@gmail.com

Citation: A. M. Dolzhanskiy, N. M. Mospan, and O. A. Bondarenko, Application of Dimensional Analysis for Stable Dry Drawing Process Designing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 831–847 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0831](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0831)

ним мастилом при урахуванні режиму тертя у волоках, інших параметрів процесу та визначенням доцільної кратності поточного деформування металу на стані. Розроблено алгоритм розрахунку раціональної кількості пропусків заготовки крізь волоки при поточному волочінні, використання якого дозволяє при своїй реалізації на практиці забезпечити сталість технологічного процесу з відсутністю обривів дроту за мінімально необхідної (оптимальної) кількості циклів деформації металу та відповідних енерговитрат. Одержані результати узгоджуються з практикою промислового волочіння з використанням сухих технологічних мастил на мильній основі та можуть бути використані при розробці нових та перевірці раціональності існуючих технологічних процесів волочіння. У перспективі доцільною є розробка програми автоматичного розрахунку за наведеним алгоритмом раціональної кількості пропусків при сухому волочінні, а також використання представленого підходу для розширення вихідної статистичної бази даних з урахуванням властивостей інших марок криць, які деформуються у процесах сухого і мокрого волочіння.

Ключові слова: метрологія, аналіза розмірностей, вимірювання, волочіння дроту, стабільність технологічного процесу.

(Received October 29, 2021; in final version, June 2, 2022)

1. INTRODUCTION

Hot-rolled wire rod, which is pre-produced on wire- and light-section mills is used as a blank for single and current multiple steel wire drawing. Such a wire rod carries scale layer, which is usually removed by pickling in an acid solution before drawing. After neutralization, a dried sub-lubricant coat is formed on the wire rod, which usually consists of thin ‘soft’ layers of iron oxide and lime, borax, *etc.* This provides better adhesion of process when lubricant is applied to the wire rod surface before deformation in wire dies.

Sometimes the wire rod instead of pickling is subjected to machining (alternating bending) in a roller scale breaker [1]. This operation increases contamination of the lubricant with scale dust, impairs its adhesive and antifriction properties [1]. To prevent this, such a rod is rubbed with wipers in the line, and sometimes a dry sub-lubricating layer of powdered appropriate materials is applied on its surface [2].

The wire rod is usually subjected to drawing in the flow on the drawing mills of multiple deformations in several passes. At the same time, they try to minimize the number of passes for saving resources, but it increases the required traction force (tension) of drawing process. The level of this force can approach the strength of the wire, which accompanied by its break [1]. Therefore, the main limitation for reducing the number of passes is the condition of no wire breaks during drawing.

When drawing wire with a diameter of 0.8–10.0 mm (and sometimes larger) the process lubricant is usually used a dried powdered soap (fat-

ty acid salt) of natural or synthetic origin without functional additives or with them (lime, talc, mica, *etc.* [1]).

In the drawing mill, such lubricant is stored in containers installed in front of the dies. Its involvement to the deformation centre of the following die carries out by a moving rod passing through the bulk mass of the powder, due to the adhesion of the latter to the metal surface [1].

The amount (thickness) of lubricant together with the height of the microrelief on the wire determine the mode of friction in the deformation zone, wear of the dies, drawing force conditions, product surface quality, and ultimately efficiency and cost-effectiveness of the production process [3]. Therefore, optimization of the number of passes under specific drawing conditions connected, in particular, with determination of the friction mode, and becomes an important prerequisite for designing and implementation of appropriate rational technology.

The friction mode is evaluated by the ratio:

$$\theta_i = \frac{\xi_{av,i}}{R_{a,av,i}}, \quad (1)$$

where $\xi_{av,i}$ — is the average thickness in the centre of deformation of the lubricating layer, which according to the condition of longitudinal continuity of the latter is associated with the thickness $\xi_{1,i}$ by simple geometric ratios at the exit of the i -th die by relation [3]:

$$\xi_{av,i} \approx \frac{1}{2}(\sqrt{\mu_i} + 1)\xi_{1,i}, \quad (2)$$

the metal elongation factor (coefficient of elongation) while drawing in the i -th die:

$$\mu_i = (d_{0,i} / d_{1,i})^2, \quad (3)$$

i is the number of die in the direction of n -fold drawing; $1 \leq i \leq n$; $d_{0,i}$, $d_{1,i}$ are diameters of the wire at the entry (hereinafter—index «0») and at the exit (hereinafter—index «1») of i -th die, respectively; average height of roughness is: $R_{a,av,i} = 0.5(R_{a,0,i} + R_{a,1,i})$; $R_{a,0}$, $R_{a,1}$ are heights of microrelief at entry of metal to the i -th die and exit from it respectively, while value $\xi_{1,i}$, in its turn is determined by the formula:

$$\xi_{1,i} = m_{1i} / \rho_{1i}, \quad (4)$$

where m_{1i} (kg/m²) is the relative weight of lubricant rests on the wire after leaving the die, ρ_{1i} is related density of the lubricant.

Simple transformation on formulas (1)–(3) considering provides:

$$\theta = \frac{m_{1i}(\sqrt{\mu} + 1)}{\rho_{1i}(R_{a,0,i} + R_{a,1,i})}. \quad (5)$$

Value θ_i in the range of 3–4 indicates on friction mode close to the liquid mode in deformation zone, thus determining the minimum values of f_i in the range that is generally inherent to the corresponding conditions of drawing process. This mode of drawing is desirable to minimize energy consumption, despite natural increase in lubricant consumption. Level $\theta_i < 1$ indicates approach of friction mode to the boundary one with increase of f_i . Level $\theta_i = 1$ –3 indicates presence of mixed friction mode, and $\theta_i \rightarrow 0$ can bring the friction mode closer to dry one with the appropriate values $f_i \rightarrow 0.5$ [4].

2. THEORETICAL METHODOLOGY

Known studies of these aspects relate both to the calculation of force conditions under n -fold drawing [1, 5], and determination on technological factors affecting of soap lubricant amount residues on the wire after drawing and formation of friction mode in dies [3].

The relevant research under the guidance of one of the authors of this article was earlier carried out based on statistical processing of data obtained (with participation of Dr. of Eng. Sci. I. B. Buravlev, candidate of engineering sciences Yu. B. Sigalov, and engineer L. O. Didenko) in Dnipropetrovsk Metalware Production Association (now—‘DNIPROMETYZ’) during of mass wire production made of low-carbon wire-rod made of steels: Cт0М (initial yield strength $\sigma_{T,init} = 340$ –380 MPa), Cт3кп ($\sigma_{T,init} = 268$ –380 MPa), Cт10кп ($\sigma_{T,init} = 259$ –267 MPa), Cт2кп ($\sigma_{T,init} = 230$ –240 MPa), Cт20кп ($\sigma_{T,init} = 290$ –300 MPa), CB08Г2C ($\sigma_{T,init} = 385$ –390 MPa),—having initial diameter $d_{init} = 6.40$ –6.70 mm and microrelief height $R_{a,init} = 2.0$ –6.4 μm , produced by hot rolling process with application of accelerated cooling method in Stelmor line at PJSC ‘Arselor MITTAL Kryvyi Rig’ [6], also steels Cт3кп after natural air cooling ($\sigma_{T,init} = 185$ –190 MPa) and Cт3кп after forced active (‘intensive’) cooling from rolling temperature down to 550°C ($\sigma_{T,init} = 480$ –540 MPa).

Wire samples with diameters $d_{1i} = 5.90$ –2.45 mm after drawing at a speed $V_i = 0.6$ –15 m/s in $n = 1$ –6 passes respectively, and with diameters $d_{1i} = 2.95$ –1.25 mm after deformation in $n = 1$ –7 passes of semi-finished annealed rod of diameter $d_{init} = 2.95$ –3.95 mm were taken for research. A total of 100000 products were made and 50–100 samples of wire were taken for each steel.

The mechanical properties of the wire samples were determined during standard rupture tests, the height of the microrelief—using profilometer of model ‘283’, and the amount of lubricant residue on the

same—by weight method [3] using scale ADB-200 type.

The following lubricants were used:

- sodium soap powder (as a base) in the initial state without any additives (hereinafter—‘SP’ marked),
- sodium soap powder with addition of 10% talc (‘SPT’ marked);
- sodium soap powder with addition at its initial state of 15% lime after heat treatment in a special installation at a temperature up to 150°C (‘SPL’ marked).

When passing of processing wire through the deformation line in the drawing mill, its microrelief is smoothed, and the surface layer of lubricant is repeatedly thinned, subjected to heating (up to 200–500°C), compaction and may be incompletely transferred to the next die. As a result, in the containers before the dies, the lubricant is saturated with the products of wear and thermal decomposition, loses anti-friction efficiency, and is periodically (often in uncontrolled manner) replenished by a worker, usually in the first container with fresh lubricant. Therefore, samples of these lubricants were taken periodically for analysis with averaging of their composition during the working shift of the drawing mills. It is worth mentioning that in the course of research there was a significant scatter of all experimental data (values of coefficients of variation reached 0.2–0.3), which is due to the instability of the rod’s parameters and production conditions of the drawing processes.

The density of used lubricants in the first container in the drawing direction on average was: for SP $\rho_{0SP} = 2690$ kg/m, for SPT $\rho_{0SPT} = 2730$ kg/m, for SPL $\rho_{0SPL} = 2900$ kg/m [3].

As a result, the density ρ_{1i} of lubricants residue on the wire towards the exit of the next i -th die increases with growth of cumulative metal elongation factor (cumulative coefficient of elongation):

$$\mu_{\Sigma i} = \left(\frac{d_{\text{init}}}{d_{1i}} \right)^2 \quad (6)$$

in accordance with the empirical relation:

$$\rho_{1i} = \rho_0 (1 + a(\ln \mu_{\Sigma i})^b), \quad (7)$$

where for lubricant SP, $a = 0.340$, $b = 0.583$, for SPT $a = 0.513$, $b = 0.226$, for SPL $a = 0.345$, $b = 0.198$ [3].

The formula of the view (6) is similar to equation (3) and is also used to determine the one-time coefficient of elongation in the i -th pass at $d_{\text{init}} = d_{0i}$.

The previously performed dimensional analysis and subsequent statistical data processing revealed the dependence of the relative lubricant amount m_i (kg/m²) on the wire surface on the drawing speed V_i ,

the initial (before i -th die) yield strength σ_{T0i} and the corresponding roughness of the metal R_{a0i} . In this case, the lubricant composition was factored into its density ρ_{1i} , the degree of deformation mediate—by introducing into the calculation formulas of the wire rod diameter d_{0i} at the entry to the next i -th die and wire diameter d_{1i} at its exit, and the change in height of the metal microrelief after and before of i -th die R_{a1i}/R_{a0i} that was depending on mass m_i , drawing stress σ_i in the i -th pass and the metal yield strength σ_{Ti} after deformation by empirical relation:

$$r = \frac{R_{a.1.i}}{R_{a.0.i}} = 0.57 \left(\frac{m_i}{\rho_{1i} R_{a.0.i}} \right)^{0.61} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{Tav.i}} \right)^{0.65}, \quad (8)$$

where the ratio $\sigma_i/\sigma_{Tav.i}$ is determined using the known theoretical formulas, for example [5]:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_{Tav.i}} = \ln \mu_i + 0.77\alpha + \frac{f_i \ln \mu_i}{\alpha + \alpha^2 + f_i \ln \mu_i} + \frac{0.8f_i\alpha\sigma_{Ti}}{\sigma_{Tav.i}(\alpha + f_i \ln \mu_i + 0.8\alpha)}, \quad (9)$$

α is half of the die cone angle (in common cases it is $\alpha = 0.1 \pm 0.03$ radian for steel wire drawing process), f_i is friction factor, $\mu_i = (d_{0i}/d_{1i})^2$ is metal elongation factor in the i -th pass, $\sigma_{Tav.i}$ is average value of yield strength in the pass.

For the first pass the following shall be adopted [5]:

$$\sigma_{Tav.i} = \frac{1}{3}(\sigma_{T0i} + 2\sigma_{Ti}) \quad (10)$$

and for the other cases:

$$\sigma_{Tav.i} = \frac{1}{2}(\sigma_{T0i} + \sigma_{Ti}). \quad (11)$$

In absence of experimental values of σ_{Ti} , while calculating value of cumulative elongation factor $\mu_{\Sigma i}$ before and after the i -th pass, $\sigma_{Tav.i}$ can be determined using the empirical formula [5]:

$$\sigma_{Ti} = \sigma_{T.init} + u\sqrt{\ln \mu_{\Sigma i}}, \quad (12)$$

where dimensional factor u is equal: for steel Cт0М 412 MPa, for steel Cт3кп, cooled in Stelmor line 372 MPa, for steel Cт3кп after natural air cooling 380 MPa, for steel Cт3кп after forced active cooling from rolling heat to 550°C 258 MPa, for Cт10кп 415 MPa, for Cт2кп 413 MPa, for Cт20кп 510 MPa, for CB08Г2С 451 MPa.

Using the method of inverse calculation by formula (8) allowed to determine that $f_i = 0.08$ – 0.24 , and approximation of almost invariant

dependence f_i on criterion θ_i under conditions of mixed and liquid friction in deformation zone for different lubricants creates relation [7]:

$$f_i = \frac{g}{h + q\theta_i}, \quad (13)$$

where $g = 0.25$, $h = 0.88$, $q = 1.08$.

If in equation (9) we use $\sigma_{T1,i}$, instead of value $\sigma_{Tav,i}$ we will obtain formula [5]:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_{T1,i}} = \ln \mu_i + 0.77\alpha + \frac{f_i \ln \mu_i}{\alpha + \alpha^2 + f_i \ln \mu_i} + \frac{0.8f_i\alpha}{\alpha + f_i \ln \mu_i + 0.8\alpha}, \quad (14)$$

which is used in assessing stability of drawing process: in particular, value $\sigma_i/\sigma_{T1,i} \leq 1$ indicates of a high probability of wire breaking at exit from the i -th die.

As a result, by setting the values m_i and $R_{a.1,i}$ alternately and starting from the first pass, it is possible to determine the parameters that characterize the stability (or instability) of the multiple drawing process.

Technological calculations shall take into account the difference between the cumulative elongation of metal as per formula (6) and elongation μ_i in the i -th pass as per expression (3) [1]:

$$\mu_{\Sigma i} = \prod_{i=1}^n \mu_i. \quad (15)$$

At $\mu_i = \text{const}$ for all passes, equation (15) is presented as under – at exit from i -th pass:

$$\mu_{\Sigma i} = \mu_i^i, \quad (16)$$

– at the end of drawing path (at exit from the n -th pass):

$$\mu_{\Sigma n} = \mu_{\Sigma} = \mu_i^n. \quad (17)$$

The drawing multiplicity is calculated accordingly [1]:

$$n = \frac{\ln \mu_{\Sigma}}{\ln \mu_i}$$

or

$$\mu_i = \sqrt[n]{\mu_{\Sigma}} = \mu_{\Sigma}^{1/n}. \quad (18)$$

In practice the elongation factor in the first pass (at $i = 1$) is assigned by 5–7% less than the average value with corresponding redistribution

of other μ_i values within μ_Σ framework. This leads to increase of lubricating layer thickness and improvement of friction conditions throughout the drawing process.

Also, it is known that one of the key factors in the efficiency of drawing process—that the overall metal elongation factor $\mu_{\Sigma n}$ can be achieved by different number n of passes, which affects the other parameters of the process.

The disadvantage of the known approximation of statistical data [3] presented above is the lack of consideration of the obvious influence of the drawing ratio n , even at the same values of the overall degree of deformation μ_Σ , and half the angle of the die cone on formation of friction mode and the respective drawing stability. This reduces their generalizing properties and prevents a reasonable determination of the conditions for the production process optimization.

The aim of the work was to develop approaches to the design of rational modes of multiple wire deformation with dry soap lubricant, taking into account the multiplicity and other parameters of the drawing process.

3. RESEARCH RESULTS

The presented shortcomings of the known researches have led to reasonability of expediency of returning to the analysis of initial statistical information [3] which is described above.

Now it has been taken into account that the lubricant attracting to the deformation zone during drawing depends on properties of the lubricant, diameter, roughness and yield strength of the wire rod, its movement speed, as well as conditions of metal deformation: die geometry and number of in-line deformation cycles (drawing multiplicity).

Therefore, when conducting an extended (as compared to work [3]) dimensional analysis, with appropriate algorithm [8], generalizing formula for i -th drawing pass was presented as under:

$$m_{1i} = X0V_i^{X1}\sigma_{T0i}^{X2}\alpha^{X3}R_{a0i}^{X4}d_0^{X5}d_{1i}^{X6}i^{X7}\rho_{1i}^{X8}, \quad (19)$$

where $X0$ – $X7$ — arbitrary parameters, which further shall characterize the type of relationship of variables with the response function m_{1i} .

The last member ρ_{1i} was included in the list of variables in equation (19) to compensate for the dimension quantity ‘kg’, which is proper to variable σ_{T0i} , only and due to the impossibility of experimental determination of the dynamic viscosity of dry powdered lubricants before their entering to dies.

The dimensions of the indicated variables and the response functions are as under: V_i — $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, σ_{T0i} — $\text{N}/\text{m}^2 = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$, α —dimensionless, R_{a0i} — m , d_0 — m , d_{1i} — m , i —dimensionless, ρ_{1i} — $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

$m_{1i} - \text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$.

In accordance with formula (19) equation «in dimensions of quantities» looks as follows:

$$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} = (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})^{X1} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})^{X2} 1^{X3} \text{m}^{X4} \text{m}^{X5} \text{m}^{X6} 1^{X7} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})^{X8}. \quad (20)$$

Further, from expression (20) we obtained a system of equations that determine «balance» of quantity dimensions: for quantity dimension 'kg': $1 = X2 + X8$, for quantity dimension 'm': $-2 = X1 - X2 + X4 + X5 + X6 - 3X8$, for quantity dimension 's': $0 = -X1 - 2X2$.

Consideration of this system resulted in the following:

$$X8 = 1 - X2, X1 = -2X2, X4 + X5 + X6 = 1, \text{ or } X4 = 1 - X5 - X6.$$

This led to corresponding equivalent change in formula (20):

$$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} = (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})^{-2X2} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})^{X2} 1^{X3} \text{m}^{1-X5-X6} \text{m}^{X5} \text{m}^{X6} 1^{X7} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})^{1-X2},$$

and when replacing the dimensions with appropriate parameters—identical replacement of equation (19) by the expression:

$$m_{1i} = X0 V_i^{-2X2} \sigma_{T0i}^{X2} \alpha^{X3} R_{a0i}^{1-X5-X6} d_0^{X5} d_{1i}^{X6} i^{X7} \rho_{1i}^{1-X2}. \quad (21)$$

After that, collecting parameters with the same dimensions into dimensionless groups, obtained:

$$\frac{m_{1i}}{\rho_{1i} R_{a0i}} = X0 \left(\frac{\sigma_{T0i}}{V_i^2 \rho_{1i}} \right)^{X2} \alpha^{X3} \left(\frac{d_0}{R_{a0i}} \right)^{X5} \left(\frac{d_{1i}}{R_{a0i}} \right)^{X6} (i)^{X7}. \quad (22)$$

The left part of formula (22) is similar to value θ of friction mode as evidenced by its comparison with formulas (1) and (4).

The second member of the right part is clearly a characteristic of hydrodynamic phenomena, which largely accompany transfer of dry process lubricant to the deformation zone in the die.

According to the corresponding known theoretical formulas [4, 9], the thickness of the lubricating layer (amount of lubricant) on the wire is related inversely to the metal yield strength σ_{T0i} , and at the same time the drawing speed V_{0i} can cause both increase (more often) and decrease of the lubricating layer thickness due to a complex effect of temperature and the appearance of the so-called 'tunnel effect' [10].

The third member of formula (22) is dimensionless, so it can be represented both separately with its exponent $X3$ and as a part of any dimensionless combination of this equation members.

It should be kept in mind that in mathematical expressions that describe the hydrodynamic lubricant transfer to the deformation zone

during metal processing by pressure, increasing half the angle of the die cone qualitatively determines the effect which is the same as parameter σ_{T0i} [4, 9].

The fourth and fifth members of the right-hand side of equation (22) together characterize both the relative height of the microrelief of the rod and the total metal elongation coefficient $\mu_{\Sigma i}$ at the exit of i -th pass as per formula (6).

Since parameters $X0$ – $X8$ at this stage are not quantified and taking into account the above considerations it becomes correct to convert expression (17) to the form:

$$M = \frac{m_{1i}}{\rho_{1i} R_{a,0,i}} = A \left(\frac{V_i^2 \rho_{1i}}{\sigma_{T0i} \alpha_i} \right)^{X1} \left(\frac{R_{a,0,i}}{d_{1i}} \right)^{X2} (\mu_{\Sigma i})^{X3} (i)^{X4}, \quad (23)$$

where $A = \exp(X0)$ and values $X0$ – $X4$, in general case, differ from the previous list of relevant parameters as in formula (19).

A polynomial was obtained by taking logarithm of the formula (23):

$$\ln \frac{m_{1i}}{\rho_{1i} R_{a,0,i}} = X0 + X1 \left(\frac{V_i^2 \rho_{1i}}{\sigma_{T0i} \alpha_i} \right) + X2 \ln \left(\frac{R_{a,0,i}}{d_{1i}} \right) + X3 \ln \mu + X4 \ln i. \quad (24)$$

Using the methods of regression analysis [11] in accordance with the array of experimental data presented above and expression (24), we determined the values of $X0$ – $X4$ and A .

The adequacy of the model was judged by comparing the calculated (with the index ‘calc’) values of the dimensionless combination $W = m_{1i}/(\rho_{1i} R_{a,0,i})$ as per formula (23) with its experimental (index ‘exp’) data using:

– levels of multiple correlation coefficient R and the average value of absolute (index ‘abs’) deviations for j -th implementation ($1 \leq j \leq k$):

$G_{\text{abs}} = \sum_{j=1}^k |(W_{\text{exp}} - W_{\text{calc}}) / k|$ as generalizing characteristics of approximation quality;

– the value of the standard deviation S and average value (index ‘av’) of deviations with their signs: $G_{\text{av}} = \sum_{j=1}^k (W_{\text{exp}} - W_{\text{calc}}) / k$ as characteristics of mutual deviation of the centre of scatter of experimental and calculated data.

At the first stage, the whole array of static data was subjected to consideration without selecting groups corresponding to the used lubricants and steels.

However, the obtained results were characterized by low values $R \approx 0.5$, and a detailed analysis of data revealed that too large values

G_{abs} , G_{av} and S took place in subgroups of used steels which were characterized by combination of all lubricants. This can be explained by the specific properties of lubricants (availability of additives, pre-heat treatment, *etc.*), which determine their efficiency and transfer to the deformation zone.

Therefore, in the next step, after extracting approximately 3% of the data that were recognized as errors, regression analysis was performed for the following options: all technological lubricants, when using all steels; process lubricant MP, with the use of which the corresponding steels were deformed; process lubricant MPT, with the use of which the corresponding steels were deformed; process lubricant MPL, with the use of which the corresponding steels were deformed.

The results and evaluation of the quality and approximation of experimental data as per formula (23) are presented in Table 1.

The analysis of the presented data testifies on satisfactory quality of the approximation, especially taking into account the fact that the output experimental data were obtained under production conditions, which are characterized by instability, insufficient controllability of parameters and negative human influence.

Therefore, it was considered that the obtained results can be used in the test mode to assess the optimality of the drawing technological process in relation to the rational determination of the number of passes in multiple deformation.

Calculation algorithm worked out by the authors includes the following steps.

1. Definition of initial conditions for metal deformation: diameter d_{init} of input wire-rod and its roughness value $R_{\text{a,init}}$; desired final wire diameter d_n ; steel grade, kind of lubricant; drawing speed in the first $V_{i=1}$ transition; value of dies semi-cone angle α .

2. Determination of total elongation μ_{Σ} as per formula (6) and desired number $n = 1, 2, \dots, 6$ or 7 passes according to calculation variants, which will be analysed from view point of minimization n and possibility of drawing process under condition of no wire breaks.

3. Determination of elongation factors μ_i in each of i -th passes $1 \leq i \leq n$ in accordance with formula (18). In case of elongation factor reduction in the first pass (at $i = 1$) less by 5–7% as against expected value, it will be necessary to revise accordingly other μ_i within framework μ_{Σ} for $i > 1$ according to formula:

$$\mu_{i>1} = \sqrt[n-1]{\frac{\mu_{\Sigma}}{\mu_{i=1}}} = \left(\frac{\mu_{\Sigma}}{\mu_{i=1}} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (25)$$

TABLE 1. Parameters and quality characteristics of experimental data approximation.

Drawing conditions	Approximation parameters as per formula (23)					Approximation quality evaluation			
	$A = \exp X_0$	X_1	X_2	X_3	X_4	R	G_{abs}	G_{cep}	S
All lubricants	$0.436 \cdot 10^{-5}$	-0.296	-1.065	1.688	-1.377	0.77	0.351	-0.172	0.423
MP	$10.930 \cdot 10^{-5}$	-0.258	-0.674	0.715	-0.058	0.86	0.511	-0.139	0.661
MPT	$4.493 \cdot 10^{-5}$	-0.411	-0.727	2.032	-1.534	0.82	0.3991	-0.222	0.4043
MPL	$5.385 \cdot 10^{-5}$	-0.098	-1.321	1.256	-1.535	0.78	0.29	-0.028	0.38

4. Calculation of cumulative elongation factors $\mu_{\Sigma i}$ before exit from i -th passes as per formula (15).

5. In accordance with formula (6)—calculation of wire diameters values d_{1i} at exit from i -th dies as per expression:

$$d_{1i} = \frac{d_{\text{init}}}{\sqrt{\mu_{\Sigma i}}}. \quad (26)$$

6. Calculation of speed mode in direction of drawing path using formula [3]:

$$V_{1i} = \frac{\mu_{\Sigma i}}{\mu_{i=1}} V_{1i=1}, \quad (27)$$

where $V_{1i=1}$, V_{1i} —wire speed at exit from the first and i -th die respectively.

It should be borne in mind the possible correction of the calculated values d_{1i} , μ_i and $\mu_{\Sigma i}$, that is due to the need to reconcile these parameters with the actual kinematics and necessity of some wire stock accumulation on intermediate traction drums of multiple drawing mills, as well as adopted at many metalwork companies dies diameter d_{1i} range (e.g. in production of the latter with a step of 0.05 mm).

7. Calculation of values ρ_{1i} for selected lubricant as per formula (7).

8. Calculation of values σ_{T0i} and σ_{T1i} for selected steel as per expression (12) and $\sigma_{\text{Tav},i}$ —as per formulas (10) or (11) for related passes.

9. Determination according to Table 1 data and formula (23) the level of dimensionless group $M = m_{1i}/(\rho_{1i}R_{a,0,i})$ for i -th pass starting from the first one.

10. Determination according to equation (9) the level of dimensionless group $\sigma_i/\sigma_{\text{Tcep},i}$ for i -th pass starting from the first one. Thus, for the first iteration step considering level of friction factor it is necessary to adopt its probable average value $f_i \approx 0.16$.

11. For i -th pass starting from the first one, determination of dimensionless group $r = R_{a.1.i}/R_{a.0.i}$ according to formula (8).

12. Determination of level of friction mode indicator θ_i considering formulas (1), (5) and dimensionless groups $M = m_{1i}/(\rho_{1i}R_{a.0.i})$ as per equation (23) at algorithm step 9 and $r = R_{a.1.i}/R_{a.0.i}$ as per formula (8) at algorithm step 11 is carried out as a result of combination of corresponding dimensionless groups resulting in the following:

$$\theta = \frac{M}{r} \frac{R_{a.1.i}(\mu_i^{1/2} + 1)}{R_{a.0.i} + R_{a.1.i}}. \quad (28)$$

13. Calculation of adjusted value of friction factor f_i as per formula (13).

14. Comparison of f_i last value with its previous value. If difference is more than 5–10% you shall return to algorithm step 10, specifying the last calculated value f_i and, if necessary, repeat this iterative process till a satisfactory match of f_i last and previous values is obtained.

15. Use of required parameters for determination of ratio σ_i/σ_{T1i} , which characterizes safety margin of wire strength at exit from i -th die as per formula (14).

At $\sigma_i/\sigma_{T1i} < 1$ it is necessary to pass to similar calculations for the subsequent drawing passes up to $i = n$. It should be kept in mind that the outlet geometric and kinematic parameters of the previous pass become inlet parameters for the next pass.

In case $\sigma_i/\sigma_{T1i} \geq 1$ the calculation shall be terminated with conclusion that it is impossible to implement the drawing process with multiplicity n and selected distribution of elongation factors in passes. This necessitates an increase of n .

16. Repetition of actions according to the presented algorithm at higher drawing multiplicity n .

17. Formulation of a recommendation on the minimum acceptable drawing ratio, which will be optimal for certain conditions.

As an example, according to this algorithm calculated conditions of wire rod deformation with input diameter $d_{\text{init}} = 6.5$ mm from steel Ст3кп 3 with initial yield strength $\sigma_{T,\text{init}} = 275$ MPa and characteristics of strengthening $u = 372$ MPa, value $R_{a,\text{init}} = 3$ μm on final diameter $d_n = 2.45$ mm at a speed $V_{i=1} = 1.5$ m/s of drawing at exit from the first die and value of half the angle $\alpha = 0.105$ radian of die cone (step 1) with the use of lubricant MP, for which density ρ_{1i} is determined by equation (7).

Calculations were performed at multiplicity $n = 4, 5, 6$ and 7 passes. The results obtained are shown in Table 2.

The analysis of these data shows that under the above conditions of dry wire drawing the rational (optimal) amount is $n = 5$ passes of multiple deformation, which is consistent with the practice of sustainable

TABLE 2. The results of calculations by steps of the algorithm.

Steps of the algorithm															
Parameter defined using the appropriate formula, indicated by the number in parentheses: (...)															
Pass number <i>i</i>	$\mu_i, (3), (25)$	$\mu_{\Sigma i}, (6), (15)-(17)$	$d_{1i}, \text{mm} (26)$	$V_i, \text{m}^3/\text{c}, (27)$	$\rho_{1i}, \text{kg/m}^3, (7)$	$\sigma_{\text{Tot}}, \text{MPa}, (12)$	$\sigma_{\text{TII}}, \text{MPa}, (12)$	$\sigma_{\text{T. av. } i}, \text{MPa}, (10) \text{ or } (11)$	$\sigma_i/\sigma_{\text{Tav. } i}, (9)$	$r, (8)$	$\theta_i, (5)$	$f_i, (13) \text{ (after iteration)}$	$\sigma_i/\sigma_{\text{TII}}, (14)$	Notes	
<i>n</i> = 4															
1	1.46	1.46	5.38	1.50	2821	275	724	574	0.18985	0.926	0.197	0.350	0.199	0.945	
2	1.69	2.47	4.14	2.54	3438	724	860	792	0.19317	1.147	0.229	0.362	0.197	1.156	Wire breaks
3	1.69	4.17	3.18	4.28	4556	860	1035	948	0.19760	1.142	0.231	0.369	0.196	1.154	Wire breaks
4	1.69	7.04	2.45	7.23	6175	1035	1262	1149	0.19847	1.140	0.231	0.371	0.195	1.154	Wire breaks
<i>n</i> = 5															
1	1.33	1.33	5.64	1.50	2764	275	704	561	0.18452	0.906	0.191	0.341	0.200	0.926	
2	1.52	2.02	4.58	2.28	3142	704	804	754	0.18798	0.964	0.201	0.348	0.199	0.977	
3	1.52	3.07	3.72	3.47	3841	804	927	866	0.19418	0.958	0.204	0.358	0.197	0.974	
4	1.52	4.67	3.02	5.27	4863	927	1079	1003	0.19778	0.954	0.206	0.364	0.196	0.972	
5	1.51	7.04	2.45	8.00	6175	1079	1262	1171	0.19740	0.952	0.205	0.364	0.196	0.973	
<i>n</i> = 6															
1	1.23	1.23	5.86	1.50	2729	275	688	550	0.18018	0.637	0.149	0.331	0.202	0.668	
2	1.42	1.75	4.92	2.13	2977	688	767	728	0.18267	0.889	0.187	0.337	0.201	0.906	

CONTINUATION OF TABLE 2.

3	1.42	2.48	4.14	2.99	3445	767	860	814	0.19088	0.883	0.191	0.351	0.199	0.902
4	1.42	3.52	3.47	4.25	4139	860	973	917	0.19541	0.879	0.194	0.359	0.197	0.900
5	1.42	5.00	2.91	6.03	5060	973	1107	1040	0.19786	0.876	0.195	0.363	0.197	0.899
6	1.41	7.04	2.45	8.49	6175	1107	1262	1185	0.19846	0.863	0.193	0.364	0.196	0.888
$n = 7$														
1	1.19	1.19	5.96	1.50	2718	275	681	546	0.17852	0.573	0.139	0.328	0.203	0.609
2	1.35	1.61	5.13	2.03	2898	681	747	714	0.18078	0.806	0.175	0.333	0.202	0.826
3	1.35	2.17	4.41	2.73	3239	747	823	785	0.18834	0.801	0.178	0.346	0.199	0.823
4	1.34	2.93	3.81	3.66	3747	823	912	868	0.19538	0.783	0.180	0.357	0.197	0.808
5	1.34	3.93	3.29	4.91	4404	912	1012	962	0.19926	0.780	0.181	0.364	0.196	0.806
6	1.34	5.26	2.84	6.57	5212	1012	1028	1020	0.20116	0.777	0.182	0.367	0.196	0.806
7	1.34	7.04	2.45	8.81	6175	1028	1262	1145	0.20126	0.777	0.182	0.367	0.196	0.805

industrial management of such a process. At $n = 4$ passes, it is probable that the wire will break at the exit of the second die, thus preventing the process wire from entering the next die and in general—obtaining products. At $n = 5, 6$ and 7 , the stability of the drawing process is ensured, but the use of extra cycles of metal deformation due to use in the process of the appropriate number of dies and traction drums with their electric drives, a priori reduces the energy efficiency of the technology.

4. CONCLUSIONS

Using dimensional analysis, the generalized method of designing rational modes of multiple wire drawing with dry soap lubricants has been improved theoretically and experimentally, taking into account the friction mode in dies, other process parameters and determining the appropriate multiplicity of in-line metal deformation in the drawing mill.

The presented algorithm for calculating the rational number of passes of the rod through the dies during the in-line drawing allows in its practical implementation to achieve the stability of the technological process with no wire breaks and minimum required (optimal) number of cycles of metal deformation and corresponding energy consumption. The obtained results are consistent with the practice of industrial drawing with the use of dry soap-based lubricants and can be used in the development of new and testing the rationality of existing drawing processes.

In future, it is advisable to develop a program for automatic calculation of rational number of passes for dry drawing with application of the presented algorithm, as well as using the presented approach to expand the outlet statistical database taking into account properties of other steel grades that are deformed under dry and wet drawing processes.

REFERENCES

1. Yu. I. Kokovikhin, *Tekhnologiya Staleprovolochnogo Proizvodstva* [Steel Wire Technology] (Kyiv: ISIO: 1995) (in Russian).
2. A. Dolzhanskiy and I. Lomov, *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost'*, No. 8–9: 515 (2002) (in Russian).
3. A. Dolzhanskiy, *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost'*, No. 4: 46 (1998) (in Russian).
4. G. Kolmogorov, *Gidrodinamicheskaya Podacha Smazki pri Obrabotke Metallov Davleniem* [Hydrodynamic Lubrication for Metal Forming] (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
5. A. Dolzhanskiy, *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost'*, No. 2:

- 70 (2003) (in Russian).
6. S. Zhuchkov, A. Horbanev, and B. Kolosov, *Nauka Innov.*, **3**, No. 3: 43 (2007) (in Ukrainian).
 7. A. Dolzhanskiy, V. Kovalev, and O. Dolzhanskiy, *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost'*, No. 5: 48 (2002) (in Russian).
 8. T. Kepich and O. Kutsenko, *Osnovy Teoriyi Podibnosti ta Analiz Rozmirnostey ta Yikh Zastosuvannya v Zadachakh Mekhaniky* [Fundamentals of Similarity Theory and Dimension Analysis and their Application in Problems of Mechanics] (Kyiv: KNU: 2004) (in Ukrainian).
 9. A. Kal'chenko, K. Pashchenko, and S. Kurguzov, *Teor. Tekhnol. Metall. Proizv.*, **32**, No. 1: 26 (2020) (in Russian).
 10. A. Dolzhanskiy, *Izv. VUZov. Chern. Met.*, No. 3: 31 (1997) (in Russian).
 11. V. Borovikov, *Statistica: Iskusstvo Analiza Danykh na Komp'yutere* [Statistica: the Art of Computer Data Analysis] (Saint Petersburg: Izdatel'stvo 'Piter': 2003) (in Russian).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.43.-j, 61.66.Dk, 64.70.D-, 65.40.gh, 81.30.Bx

Визначення технологічних характеристик багатокомпонентних ніклевих стопів розрахунковими методами

С. В. Максимова, В. В. Воронов, П. В. Ковальчук

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

В роботі представлено результати з моделювання температурного інтервалу топлення і фазового складу багатокомпонентних ніклевих стопів, що одержані шляхом застосування метод розрахункового конструювання стопів, а саме методики CALPHAD у поєднанні із статистичним обробленням одержаних результатів. Зокрема, розрахунковим шляхом визначено температури ліквідусу та солідусу для низки експериментальних стопів системи Ni–Cr–Co–Al–(Me). Встановлено ступінь впливу адгезійно-активних елементів (Ti, Nb, Zr) на температуру ліквідусу та фазовий склад стопів даної системи. Визначено орієнтовний вміст легуючих елементів для забезпечення необхідної температури топлення експериментальних припоїв. При цьому показано, що легування стопів Цирконієм суттєво знижує температуру солідусу, значно розширюючи інтервал топлення експериментальних стопів, що пов'язано з формуванням в них низькотемпературної цирконійової евтектики. Вивчено вплив Титану та Ніобію на кількість та термічну стабільність γ' -фази в експериментальних стопах. Досліджено вплив тяжкотопких компонентів (Mo, W, Re) на наявність топологічно щільно-пакованих (ТЩП) фаз. Зазначається, що часткове заміщення Вольфраму Ренієм в експериментальних стопах системи Ni–Cr–Co–Al–(Me) дає змогу значно понизити кількість шкідливих μ - та ρ -фаз.

Corresponding author: Svitlana Vasylivna Maksymova
E-mail: maksymova.svitlana15@ukr.net

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

Citation: S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, Determination of Technological Characteristics of Multicomponent Nickel Alloys by Calculation Methods, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 849–860 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0849](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0849)

Ключові слова: припій, паяння, ливарні жароміцні нікелеві стопи, математичне моделювання (CALPHAD), адгезійно-активні елементи.

The main goal of this work is to determine the melting temperature range and phase composition of multicomponent Ni-based alloys by applying the methods of design of alloys (CALPNAD method) in combination with statistical processing of the results. In particular, the liquidus and solidus temperatures for a number of experimental alloys of the Ni–Cr–Co–Al–(Me) system are calculated. The degree of influence of adhesive-active elements (Ti, Nb, Zr) on the liquidus temperature and phase composition of alloys of this system is established. The approximate content of alloying elements to ensure the required melting point of experimental filler metals is determined. As shown, alloying zirconium significantly reduces the solidus temperature thus significantly expanding the melting range of experimental alloys. This effect is associated with the formation of low-temperature zirconium eutectic. The influence of titanium and niobium on the amount and thermal stability of the γ' -phase in experimental alloys is studied. The influence of refractory components (Mo, W, Re) on the presence of topologically close-packed (TCP) phases is studied. As noted, partial replacement of tungsten by rhenium in experimental Ni–Cr–Co–Al–(Me)-based alloys significantly reduces the amount of harmful μ - and p -phases.

Key words: brazing, brazing filler metal, foundry heat-resistant nickel alloys, mathematical modelling (CALPHAD), adhesive-active components.

(Отримано 3 квітня 2022 р.; остаточн. варіант — 2 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Поява нових жароміцних матеріалів, розробка високоефективних схем охолодження деталей і вузлів газотурбінних двигунів (ГТД) вимагають розробки нових припоїв, технологічних режимів паяння і способів нанесення припоїв. Процес паяння був і залишається єдиним універсальним способом з'єднання ливарних нікелевих жароміцних стопів при виготовленні елементів ГТД, а також при їх ремонті, герметизації технологічних отворів, тощо [1, 2]. При цьому ключовим питанням, пов'язаним з технологією паяння жароміцних нікелевих стопів, є поліпшення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей з'єднань [3].

Сучасні ливарні жароміцні нікелеві стопи являють собою складні багатокомпонентні системи, до складу яких може входити до 12–15 легуючих елементів, сукупна дія яких визначає їхні фізико-механічні властивості — тривалу міцність, пластичність, втому, опір окисненню та газовій корозії та ін. [4, 5]. Цілком очевидно, що у такому випадку знайти оптимальний склад для одержання бажаного комплексу властивостей доволі складно, оскільки це потребуватиме значних витрат часу і коштів. Сказане вище справедливо і

при розробці припоїв для паяння жароміцних ніклевих стопів. Сучасні припої для паяння жароміцних ніклевих стопів, як правило, також є складно-легованими стопами, які містять депресанти і елементи, що мають забезпечувати необхідний рівень експлуатаційних характеристик паяних з'єднань [6, 7].

У зв'язку з цим під час розробки припоїв необхідним інструментом стають методи математичного розрахунку, наприклад, CALPHAD, PHACOMP, та ін. [3–7].

Зокрема, концепція методи CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) шляхом прогнозування стабільних фаз, їх складу, а також термодинамічних властивостей в тих областях фазової діаграми, де відсутня експериментальна інформація, дає можливість будувати фазові діаграми [8–13]. Таким чином, метода CALPHAD об'єднує всю експериментальну інформацію про фазові рівноваги в системі і всю термодинамічну інформацію, одержану при проведенні термохімічних і теплофізичних досліджень.

Найбільш повно такий підхід реалізовано в програмному комплексі JMatPro (Java-based Materials Properties) компанії «Sente Software» [14–16]. Даний програмний комплекс призначений для моделювання широкого спектру властивостей багатокомпонентних систем на різній основі (Fe, Al, Ti, Ni, Co та ін.), містить спеціалізовані термодинамічні бази даних для моделювання процесів охолодження (кристалізації) або нагрівання матеріалів [14–16].

Метою даного дослідження є визначення температурного інтервалу топлення і фазового складу багатокомпонентних ніклевих стопів шляхом застосування метод розрахункового конструювання стопів, а саме методики CALPHAD у поєднанні зі статистичним обробленням одержаних результатів.

2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Для термодинамічних розрахунків фазового складу експериментальних стопів була використана спеціалізована програма для моделювання властивостей багатокомпонентних криць та стопів JMatPro. Даний програмний комплекс дає змогу здійснювати термодинамічні розрахунки для багатокомпонентних систем, зокрема, на ніклевій основі з визначенням типу, об'ємної частки фаз, що виділяються (γ , γ' , MC, M23C6, M6C, M3B2 та ін.), хемічного складу фаз і температурної області їхнього існування [16].

Термодинамічні розрахунки базуються на оцінці енергетичних функцій Гіббса кожної фази для заданої температури [11, 12].

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta G_i^m + \Delta G_i^{xs}, \quad (1)$$

де ΔG_0 — вільна енергія фази у чистому вигляді, ΔG_i^m

енергія від змішування компонентів фази, ΔG_i^{xs} — надлишкова вільна енергія від змішування компонентів фази.

Вільну енергію (ΔG_m) для багатокомпонентної системи можна представити рівнянням:

$$\Delta G_m = \sum_i x_i \Delta G_0^i + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v \Omega_v (x_i - x_j)^v, \quad (2)$$

де x_i — мольна частка компонента i , ΔG_0^i — вільна енергія фази для чистого компонента i , R — універсальна газова константа, T — температура, Ω_v — коефіцієнт взаємодії, що залежить від значення v (на практиці значення v зазвичай не перевищує 2) [12].

Виходячи з необхідності забезпечення високого рівня експлуатаційних характеристик стопу легування базової системи проводили із урахуванням впливу кожного конкретного елементу на властивості жароміцних ніклевих стопів [17]:

- елементи, які забезпечують жаростійкість стопу: Cr, Al,
- елементи, що зміцнюють твердий розчин: Co, Mo, W,
- елементи, які утворюють γ' -фазу: Al, Ti, Nb,
- карбідоутворювальні елементи: Ti, Nb, Zr.

Межі вмісту Алюмінію, Титану та Ніобію в експериментальних стопах були обрані виходячи з міркувань забезпечення жароміцно-

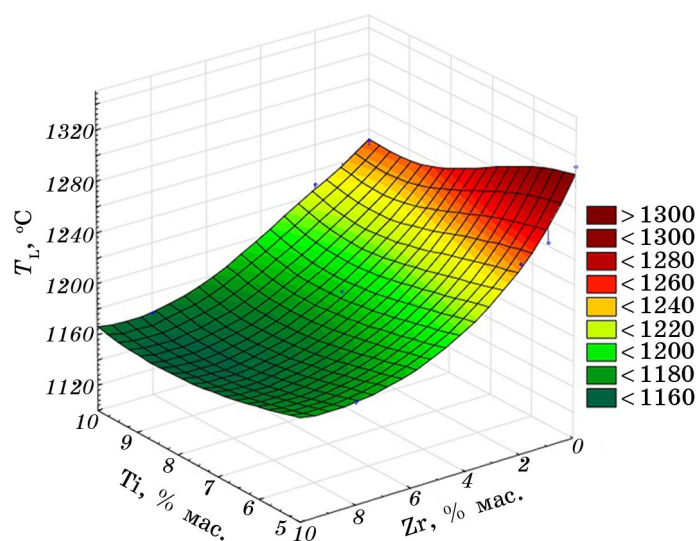


Рис. 1. Ділянка поверхні ліквідусу стопів системи Ni–Cr–Co–Al–Me, в залежності від вмісту Титану та Цирконію, побудована за розрахунковими даними.

Fig. 1. The liquidus surface area of Ni–Cr–Co–Al–Me alloys, depending on the titanium and zirconium content, is based on calculated data.

сти стопу за рахунок утворення необхідної об'ємної частки зміцнювальної γ' -фази $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В процесі проведення досліджень одержано низку значень температур ліквідусу і солідусу, а також фазовий склад експериментальних стопів системи Ni-Cr-Co-Al-Me . Розрахункові дані в подальшому піддавали обробленню методами статистичної аналізи з метою побудови поверхонь ліквідусу, які дали змогу оцінити вплив легуючих елементів на температуру топлення стопів даної системи (рис. 1).

Завдяки одержаним розрахунковим даним встановлено, що зі збільшенням кількості Титану з 5 до 15% мас. у базовому стопі температура ліквідусу знижується з 1360°C до 1253°C (рис. 2, а). При цьому подальше збільшення вмісту Титану у стопі приводить не до пониження температури топлення, а лише до пониження температури солідусу (до 1150°C). В свою чергу, збільшення вмісту Ніобію з 5 до 20% мас. приводить до практично рівномірного пониження температури ліквідусу та солідусу з $1375\text{--}1330^\circ\text{C}$ до $1215\text{--}1150^\circ\text{C}$ (рис. 2, б).

Відомо, що одночасна присутність кількох легувальних елементів-депресантів (таких як Ti , Nb , Zr) може чинити більш ефективний синергетичний вплив на пониження температури топлення,

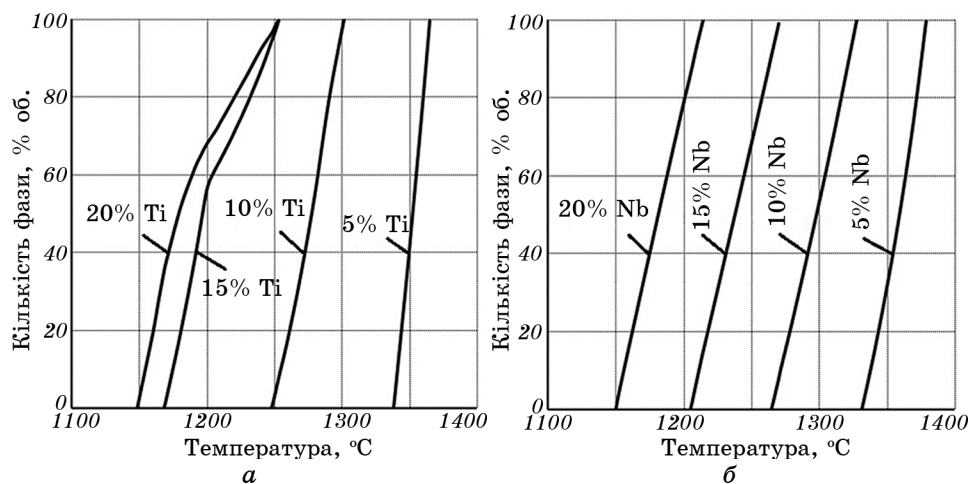


Рис. 2. Залежність інтервалу топлення стопів системи Ni-Cr-Co-Al-Me від вмісту Титану (а) та Ніобію (б).

Fig. 2. Dependence of the melting range of the Ni-Cr-Co-Al-Me -based alloys on the content of titanium (a) and niobium (b).

ніж еквівалентна кількість одного елемента.

Легування стопу одночасно Титаном та Ніобієм у сумарній кількості близько 10% мас. приводить до суттєвого пониження температури ліквідусу та збільшення інтервалу топлення (рис. 3). Для забезпечення необхідної температури топлення припою сумарна кількість даних елементів має знаходитись на рівні 18–20% мас.

Легування базового стопу Цирконієм чинить істотний вплив на температуру топлення стопів системи Ni–Cr–Co–Al–(Me) лише в кількості до 5% мас (рис. 4), після чого інтенсивність впливу на температуру ліквідусу суттєво падає. Введення Цирконію у склад експериментальних стопів суттєво знижує температуру солідусу — від 1045°C (для стопу, що містить 1% мас. Zr) до 849°C (для стопу, що містить 10% мас. Zr), що значно розширює інтервал топлення експериментальних стопів. Таке пониження температури солідусу пов'язано з формуванням низькотемпературної евтектики, яка містить у своєму складі Цирконій.

Одержані розрахункові дані було підтверджено шляхом вимірювання інтервалів топлення за допомогою диференційної термічної аналізи на установці ВДТА-8М (швидкість нагріву та охолодження складала 40°C/хв.) [18, 19]. Так, зокрема, при дослідженні стопів,

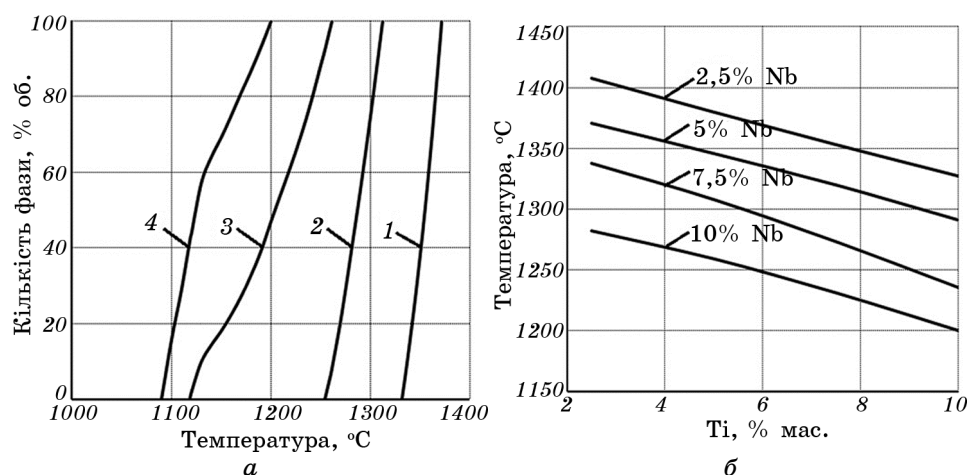


Рис. 3. Залежність інтервалу топлення (а) та температури ліквідусу (б) стопів системи Ni–Cr–Co–Al–Me від вмісту адгезійно-активних компонентів (% мас.): 1 — 2,5% Ti + 2,5% Nb, 2 — 5% Ti + 5% Nb, 3 — 7,5% Ti + 7,5% Nb, 4 — 10% Ti + 10% Nb.

Fig. 3. Dependence of melting range (a) and liquidus temperature (б) of Ni–Cr–Co–Al–Me-based alloys on the content of adhesive-active components (% wt.): 1—2.5% Ti + 2.5 % Nb, 2—5% Ti + 5% Nb, 3—7.5% Ti + 7.5% Nb, 4—10% Ti + 10% Nb.

легованих 2% мас. Цирконію встановлено наявність у складі стопів легкотопкої складової на основі інтерметаліду $\text{Ni}(\text{Me})_x\text{Zr}_y$ з температурою топлення 1101–1103°C [19].

Відомо, що забезпечення необхідного рівня роботоздатності ливарних жароміцних ніклевих стопів при підвищених температурах відбувається шляхом зміцнення дрібнодисперсними частками γ' -фази матриці з γ -твердого розчину на основі Ніклю.

Тому, під час дослідження фазового складу стопів окрему увагу зосереджено на вивченні впливу адгезійно-активних елементів на формування зміцнювальної γ' -фази. Дана фаза складається з інтерметаліду Ni_3Al , окрім Алюмінію вона може містити Титан та Ніобій [20].

Зокрема, найбільшу кількість (до 90% об.) і найширший інтервал існування до 1280°C забезпечує введення в стоп 10% мас. Титану (рис. 5). При спільному легуванні 5% мас. $\text{Ti} + 5\%$ мас. Nb спостерігається незначне зменшення кількості зміцнювальної фази (до 85% об.) та пониження температури її розпаду. Слід зазначити, що обидва ці параметри перевищують розрахункові значення для промислового ливарного жароміцного стопу ЖС6У.

Подальше збільшення кількості Ніобію (більше 5% мас.) в стопі приводить до стрімкого зменшення кількості γ' -фази у низькотемпературній області (до 33% об.).

Високі показники стійкості до високотемпературної корозії ли-

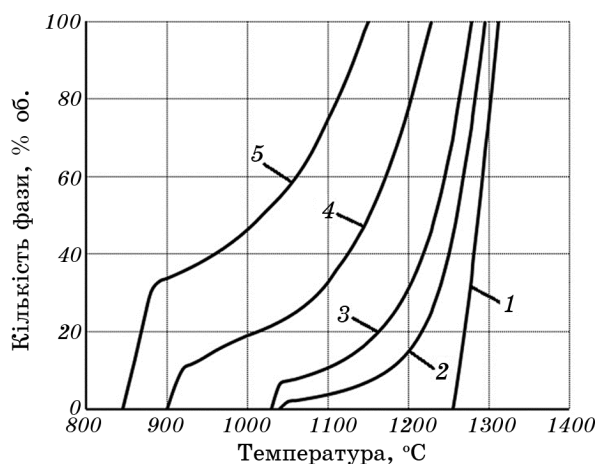


Рис. 4. Залежність інтервалу топлення від легування Цирконієм базового стопу системи Ni-Cr-Co-Al-Me (% мас.): 1 — 0% Zr, 2 — 1% Zr, 3 — 5% Zr, 4 — 10% Zr.

Fig. 4. Dependence of the melting range of the Ni-Cr-Co-Al-Me -based alloy on the zirconium doping (% wt.): 1—0% Zr, 2—1% Zr, 3—5% Zr, 4—10% Zr.

варних ЖНС досягаються переважно завдяки легуванню Хромом. В той же час необхідність підвищення жароміцності викликає необхідність підвищеного легування стопу такими ефективними при високих температурах елементами, як Вольфрам, Молибден та Рений, що при високому вмісті в стопі Хрому приводить до утворення з цими елементами крихких топологічно щільно-пакованих (ТЩП) фаз [17].

В експериментальному стопі системи Ni–Cr–Co–Al–(Me), який містить у своєму складі 2% мас. Мо та 2,5% мас. W фіксується до 12,5% об. σ -фази (рис. 6, а) з температурою повного розчинення близько 1025°C, а також незначна кількість μ - та ρ -фаз.

Збільшення вмісту Вольфраму у стопі до 5% мас. (рис. 6, б) викликає різке збільшення (до 4,5% об.) кількості μ -фази (стабільної до $\sim 700^\circ\text{C}$) та високотемпературної π -фази (з інтервалом існування $\sim 700\text{--}1150^\circ\text{C}$). Дані фази є крихкими та, крім цього, сприяють додатковому локальному накопиченню внутрішніх напружень, що сприяє понижень механічних характеристик, особливо довготривалої міцності при підвищених температурах.

Часткове заміщення Вольфраму Ренієм (2,5% мас. W + 2,5% мас. Re) дає змогу значно понизити кількість μ -фази і виключити ρ -фазу з діапазону робочих температур ливарних ЖНС (рис. 6, в).

Одержані за допомогою методики CALPAD розрахункові дані в подальшому було використано під час розробки і дослідження низ-

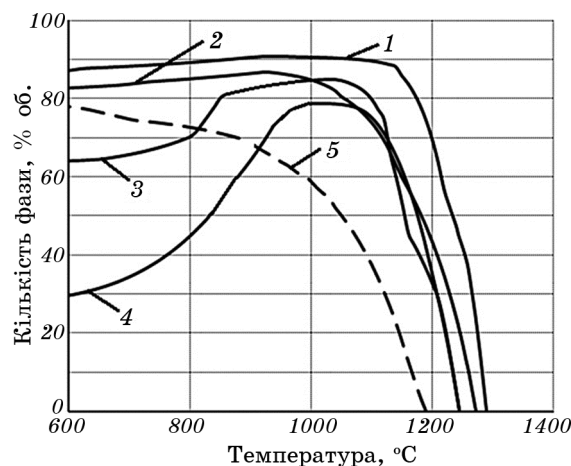


Рис. 5. Залежність об'ємного відсотку γ' -фази від вмісту адгезійно-активних компонентів у стопі (% мас.): 1 — 10% Ti, 2 — 5% Ti + 5% Nb, 3 — 10% Ti + 5% Nb, 4 — 5% Ti + 10% Nb.

Fig. 5. Dependence of the mole percentage of γ' -phase on the content of adhesive-active components in the alloy (% wt.): 1—10% Ti, 2—5% Ti + 5% Nb, 3—10% Ti + 5% Nb, 4—5% Ti + 10% Nb.

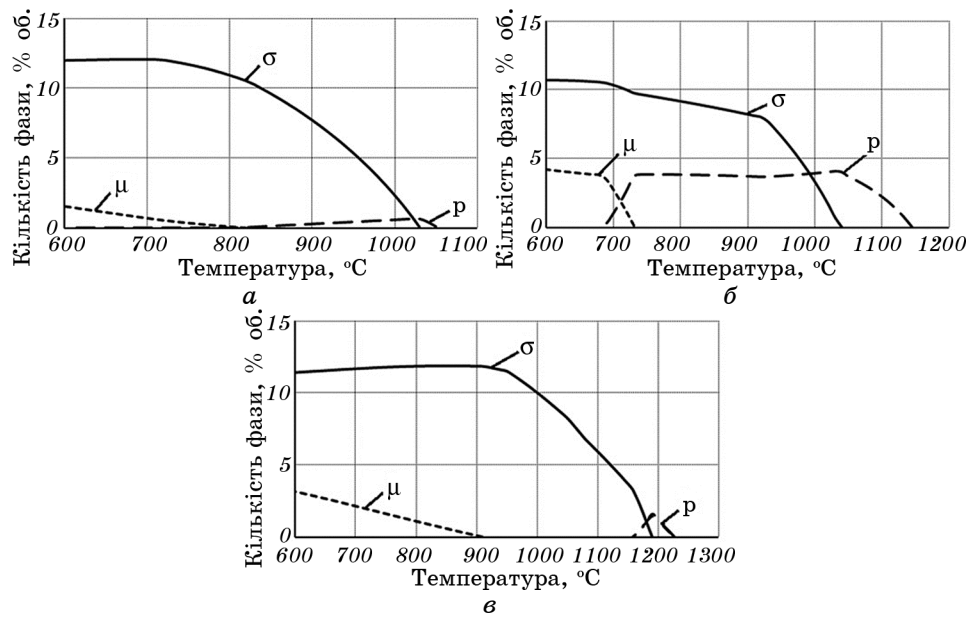


Рис. 6. Залежність об'ємного відсотку ТЦП-фаз у стопі системи Ni–Cr–Co–Me від вмісту тяжкотопких компонентів (% мас.): 2% Mo + 2,5% W (а), 2% Mo + 5% W (б), 2% Mo + 2,5% W + 2,5% Re (в).

Fig. 6. Dependence of the volume percentage of TCP-phases in Ni–Cr–Co–Me-based alloy on the content of refractory components (% wt.): 2% Mo + 2.5% W (a), 2% Mo + 5% W (б), 2% Mo + 2.5% W + 2.5% Re (в).

ки перспективних припоїв для паяння ливарного жароміцного нікелевого стопу ЖС6У.

4. ВИСНОВКИ

За результатами проведених розрахункових досліджень з використанням програмного пакету JMatPro було встановлено наступне.

Введення в стоп системи Ni–Cr–Co–Al–Me Титану чи Ніобію приводить до пониження температури ліквідусу і солідусу, проте для забезпечення необхідної температури топлення припою їх кількість у припої має сягати понад 20% мас.

Легування стопу одночасно Титаном та Ніобієм у сумарній кількості близько 15% мас. приводить до суттєвого збільшення інтервалу топлення, проте для забезпечення необхідної температури топлення припою сумарна кількість даних елементів має знаходитись у межах 18–20% мас.

Легування базового стопу Цирконієм чинить істотний вплив на

температуру топлення стопів системи Ni–Cr–Co–Al–(Me) лише до 5% мас., після чого інтенсивність впливу на температуру ліквідусу суттєво падає. При цьому легування стопів Цирконієм сприяє зниженню температури солідусу від 1045°C (для стопу, що містить 1% мас. Zr) до 849°C (для стопу, що містить 10% мас. Zr), значно розширюючи інтервал топлення експериментальних стопів, що пов'язано з формуванням низькотемпературної цирконієвої евтектики.

Найбільшу кількість (до 90% об.) і найширший інтервал існування γ' -фази (до 1280°C) забезпечує введення в стоп 10% мас. Титану. При спільному легуванні 5% мас. Ti + 5% мас. Nb спостерігається незначне зменшення кількості даної фази (до 85% об.) та понижується температура її розпаду.

При дослідженні фазового складу експериментальних стопів встановлено, що збільшення вмісту Вольфраму у стопі до 5% мас. викликає різке збільшення (до 4,5% об.) кількості μ -фази (стабільної до ~700°C) та високотемпературної р-фази (з інтервалом існування ~700–1150°C). В свою чергу, часткове заміщення Вольфраму Ренієм (2,5% мас. W + 2,5% мас. Re) дає змогу значно знизити кількість μ -фази і виключити р-фазу з діапазону робочих температур ливарних ЖНС.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Квасницький, Г. Ф. Мьяльница, М. В. Матвиенко, Е. А. Бутурля, Д. Чуньлинь, *Автоматическая сварка*, № 8: 22 (2019).
2. А. Г. Евгенов, И. А. Галушка, С. В. Шуртаков, В. А. Игнатов, *Труды ВИАМ*, № 2: 3 (2019).
3. V. Kvasnytskyi, V. Korzhyk, V. Kvasnytskyi, H. Mialnitsa, D. Chunlin, T. Pryadko, M. Matvienko, and Y. Buturlia, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, No. 6: 6 (2020).
4. В. П. Кузнецов, В. П. Лесников, Н. А. Попов, *Структура и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов* (Екатеринбург: Издательство Уральского университета: 2016).
5. Е. Н. Каблов, Н. В. Петрушин, И. Л. Светлов, И. М. Демонис, *Технология легких сплавов*, № 2: 6 (2007).
6. S. H. Zhou, Y. Wang, J. Z. Zhu, T. Wang, L. Q. Chen, R. A. MacKay, and Z. K. Liu, *Superalloys 2004* (Champion: 2004), p. 969.
7. С. В. Гайдук, В. В. Кононов, В. В. Куренкова, *Современная электрометаллургия*, 126, № 1: 44 (2017).
8. N. Saunders, M. Fahrman, and C. J. Small, *Superalloys 2000* (Champion: 2000), p. 803.
9. M. Markl, A. Müller, and N. Ritter, *Metall Mater. Trans. A*, 49: 4134 (2018).
10. W. Huang and Y. A. Chang, *Mater. Sci. Eng. A*, 259: 110 (1999).
11. M. Perrut, *Aerospace Lab.*, No. 9: 1 (2015).
12. N. Saunders, *Superalloys 1996* (Champion: 1996), p. 782.
13. H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: the*

- Calphad Method* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007).
14. <https://www.senteseoftware.co.uk/jmatpro>.
 15. N. Saunders, Z. Guo, X. Li, A. P. Miodownik, and J-Ph. Schillé, *JOM*, **55**, No. 12: 60 (2003).
 16. А. Сидоров, *САПР и графика*, **4**: 66 (2015).
 17. Е. А. Шеин, *Труды ВИАМ*, № 3(39): 10 (2016).
 18. С. В. Максимова, В. В. Воронов, П. В. Ковальчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 11: 1539 (2019).
 19. С. В. Максимова, П. В. Ковальчук, В. В. Воронов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 8: 1079 (2021).
 20. Г. И. Морозова, *Феномен γ' -фазы в жаропрочных никелевых сплавах* (1992).
 21. R. Darolia, D. F. Lahrman, and R. D. Field, *Superalloys 1988* (Champion: 1988), p. 255.

REFERENCES

1. V. V. Kvasnitskiy, G. F. Myal'nitsa, M. V. Matvienko, E. A. Buturlya, and D. Chun'lin', *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 8: 22 (2019) (in Russian).
2. A. G. Evgenov, I. A. Galushka, S. V. Shurtakov, and V. A. Ignatov, *Trudy VIAM*, No. 2: 3 (2019) (in Russian).
3. V. Kvasnytskyi, V. Korzhyk, V. Kvasnytskyi, H. Mialnitsa, D. Chunlin, T. Pryadko, M. Matvienko, and Y. Buturlia, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, No. 6: 6 (2020).
4. V. P. Kuznetsov, V. P. Lesnikov, and N. A. Popov, *Struktura i Svoystva Monokristallicheskiykh Zharoprochnykh Nikielovykh Splavov* [Structure and Properties of Single-Crystal Heat-Resistant Nickel Alloys] (Yekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo Universiteta: 2016) (in Russian).
5. E. N. Kablov, N. V. Petrushin, I. L. Svetlov, and I. M. Demonis, *Tekhnologiya Legkiykh Splavov*, No. 2: 6 (2007) (in Russian).
6. S. H. Zhou, Y. Wang, J. Z. Zhu, T. Wang, L. Q. Chen, R. A. MacKay, and Z. K. Liu, *Superalloys 2004* (Champion: 2004), p. 969.
7. S. V. Gayduk, V. V. Kononov, and V. V. Kurenkova, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **126**, No. 1: 44 (2017) (in Russian).
8. N. Saunders, M. Fahrman, and C. J. Small, *Superalloys 2000* (Champion: 2000), p. 803.
9. M. Markl, A. Müller, and N. Ritter, *Metall Mater. Trans. A*, **49**: 4134 (2018).
10. W. Huang and Y. A. Chang, *Mater. Sci. Eng. A*, **259**: 110 (1999).
11. M. Perrut, *Aerospace Lab.*, No. 9: 1 (2015).
12. N. Saunders, *Superalloys 1996* (Champion: 1996), p. 782.
13. H. L. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: the Calphad Method* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007).
14. <https://www.senteseoftware.co.uk/jmatpro>.
15. N. Saunders, Z. Guo, X. Li, A. P. Miodownik, and J-Ph. Schillé, *JOM*, **55**, No. 12: 60 (2003).
16. А. Сидоров, *САПР и Графика*, **4**: 66 (2015) (in Russian).
17. Е. А. Шеин, *Trudy VIAM*, No. 3(39): 10 (2016) (in Russian).
18. S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1539 (2019) (in Russian).

19. S. V. Maksymova, P. V. Kovalchuk, and V. V. Voronov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1079 (2021) (in Ukrainian).
20. G. I. Morozova, *Fenomen γ' -Fazy v Zharoprochnykh Nikelevykh Splavakh* [The Phenomenon of γ' -Phase in Heat-Resistant Nickel Alloys] (in Russian) (1992).
21. R. Darolia, D. F. Lahrman, and R. D. Field, *Superalloys 1988* (Champion: 1988), p. 255.

PACS numbers: 02.60.-x, 61.50.Ks, 61.66.-f, 64.10.+h, 64.75.+g, 68.37.Ef

Influence of Alloying Elements on the Composition of Primary Carbides in the Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–0.8Mo–0.06C System

V. Y. Ol'shanetskii and O. A. Glotka

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

In this work, theoretical modelling of the thermodynamic processes of the release of excess phases is carried out using the CALPHAD method. As well as a practical study of the structure and distribution of chemical elements in carbides, depending on alloying using scanning electron microscopy. It has been established that in typical carbides, for the system Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–0.8Mo–0.06C, there is a tendency to degeneration and phase reactions depending on the level of alloying with the given elements. The mathematical dependences of the influence of alloying on the temperature of precipitation (dissolution) of carbides and the change in the chemical composition of the alloy on the content of elements in carbides are established. The obtained dependences were experimentally confirmed using scanning electron microscopy on nickel-based superalloys.

Key words: superalloy, carbides, modelling, tantalum, scanning electron microscopy.

У цій роботі проведено теоретичне моделювання термодинамічних процесів виділення надлишкових фаз методом CALPHAD, а також практичне вивчення будови та розподілу хемічних елементів у карбідах залежно від легування за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Встановлено, що у типових карбідах для системи Ni–11,5Cr–5Co–3,6Al–4,5Ti–7W–0,8Mo–0,06C спостерігається тенденція до деградації та фазових реакцій залежно від рівня легування заданими елементами. Встановлено

Corresponding author: Olexandr Glotka
E-mail: Glotka-alexander@ukr.net

Citation: V. Y. Ol'shanetskii and O. A. Glotka, Influence of Alloying Elements on the Composition of Primary Carbides in the Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–0.8Mo–0.06C System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 861–871 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0861](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0861)

математичні залежності впливу легування на температуру виділення (розчинення) карбідів та зміни хемічного складу стопу від вмісту елементів у карбідах. Одержані залежності були експериментально підтверджені за допомогою сканувальної електронної мікроскопії на жароміцних стопах на основі ніклю.

Ключові слова: жароміцні стопи, карбіди, моделювання, тантал, сканувальний електронний мікроскоп.

(Received March 22, 2021; in final version, June 16, 2022)

1. INTRODUCTION

The most important step in improving the structure of superalloys was the production of materials without any grain boundaries at all, that is, single crystals. That required not only the modernization of the directional crystallization technology in order to grow single crystals with a given orientation, but also the development of special compositions of superalloys, as well as their heat treatment modes [1–6]. Since there are no grain boundaries in single crystals, there is no need to introduce elements that strengthen them into the alloy. This circumstance has significantly simplified the system for alloying superalloys for growing single crystals. In addition, using the anisotropy of physical and mechanical properties, it is possible to choose such a rational orientation of the single crystal (axial or azimuthal) relative to the direction of action of the main stresses, which would provide the best mechanical properties and the maximum service life of the product [7–13].

The role of carbides is very complex in nickel-based superalloys. They influence on mechanical properties depending on their morphology and distribution. Single crystals alloys are characterized by the presence of primary carbides of spherical, block or script-like morphology [14–19]. The main method for studying such fine structures is x-ray spectroscopy, which fully makes it possible to determine the main characteristics of the fine structure [20–24].

The aim of this work is to study the specifics of the influence of alloying elements on the distribution of various types of carbides in the structure, their topology and morphology, as well as their composition for a multicomponent system such as Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–0.8Mo–0.06C using the computational prediction method CALPHAD (passive experiment) versus data obtained by scanning electron microscopy (SEM) (active experiment).

2. MATERIAL AND RESEARCHTECHNIQUE

Modelling of thermodynamic processes occurring during crystallization

(cooling) or heating in the structure of alloys was carried out by the CALPHAD method [25, 26].

Modelling of these processes allows for computational prediction and comparative assessment of the effect of alloying elements in carbides of different types on their distribution and phase composition in the alloys under study. Calculations were carried out for each investigated composition individually with a stepwise introduction of a specific alloying element into a fixed composition of a multicomponent system.

Depending on the alloying system of the alloy, the results obtained by modelling the crystallization process make it possible to calculate the temperatures and the amount of precipitated types of carbides, as well as their chemical composition.

In the multicomponent alloying system (Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–0.8Mo–0.06C) the range of variation of the elements was chosen from considerations of the maximum and minimum amount of the element introduced into the superalloys. Thus, for the study were selected carbide-forming elements in the following alloying ranges: carbon (0.02–0.2)%; hafnium (0.1–2.5)%; niobium (0.1–4)%; titanium (1–6)%; tantalum (0.5–12)% by weight.

The alloy crystallization process was simulated from the temperature of the liquid state (1600°C) to room temperature (20°C) with a temperature step of 10°C over the entire range, which made it possible to determine the temperature sequence of phase precipitation during the crystallization process.

Predictive calculations were carried out based on the initial chemical composition of the alloy with the determination of the most probable precipitation of the amount and type of carbides in the structure, as well as their chemical composition after modelling the crystallization process.

The experimental alloy was obtained on a UVNK-8P high-gradient unit for directional (mono) crystallization in special ceramic blocks with pre-installed starting crystals in accordance with the serial technology. The required cooling rate was provided by immersing the cast molds into a liquid metal crystallizer (aluminium melt) at a rate of 10 mm/min. To obtain a given crystallographic orientation, we used starting crystals (seeds from an alloy of the binary system Ni–W), which had deviations from the main crystallographic direction [001] by an angle no more than $\alpha \leq 5^\circ$. The growth of a single crystal in the sample was ensured by melting the outer surface of the seed with the metal that was poured. Before pouring, the melt was kept in a crucible at a metal overheating temperature of 1620°C for 8...10 minutes. The samples were poured under the following parameters: pouring temperature 1580°C; lower heater temperature 1610°C; the temperature of the upper heater was 1580°C. The alloy of the following composition Ni–11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–0.8Mo–0.06C was taken as a basis, in which the value of tantalum was

changed from 0 to 5%.

The composition of carbides was experimentally determined using the REM-106I scanning electron microscope with an energy-dispersive x-ray spectral microanalysis system. This method was used to study the morphology and chemical composition of precipitated carbides in the alloy structure. The conversion of qualitative values into quantitative analysis was carried out automatically according to the instrument program. The relative error of the method is $\pm 0.1\%$ (by weight). The calculation results of the type of carbides and their chemical composition were compared with the experimental data obtained using electron microscopy.

The obtained values were processed in the Microsoft Office software package in the EXCEL package. The obtained dependences have rather high coefficients of determination $R^2 \geq 0.9$ and can be used for predictive calculations of the indicated characteristics with a relative error of $\pm 3.1\%$.

3. RESEARCH RESULTS AND DISCUSSION

The study of phase separation during crystallization of the investigated alloy in the temperature range (1600–20°C) showed that the most probable is the separation of the main phases in the following order: γ —solid solution; primary carbides; eutectic $\gamma + \gamma'$; type γ' intermetallic compound based on (Ni_3Al) . As known [27–30], primary carbides have a high decomposition temperature and well harden alloys at elevated operating temperatures. The main elements that make up their composition are titanium, tantalum, hafnium, and niobium. In this regard in the future modelling and experimental study of the distribution of these elements will be carried out.

It was found that the dependences of the dissolution (precipitation)

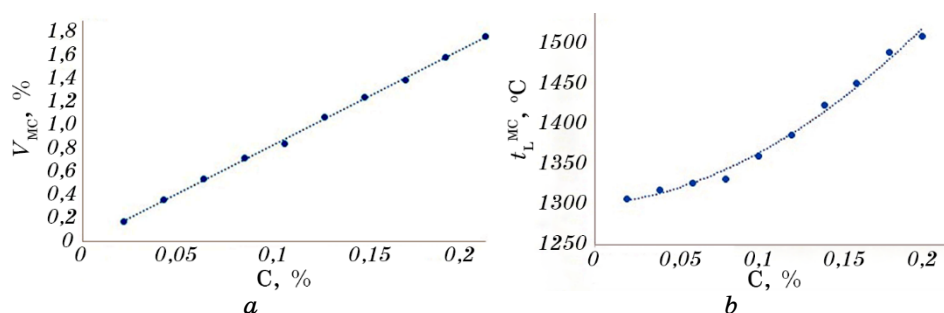


Fig. 1. Temperature dependences of dissolution (precipitation) of primary carbides (a); the amount of primary carbides MC (b) on the carbon content in the alloy.

TABLE 1. Dependences of the temperature of dissolution (precipitation) of carbides and the content of alloying elements in primary carbides on the content of alloying elements in the alloy.

Alloying element	Dissolution (precipitation) temperatures of carbides, °C	The amount of carbides (V) and the content of elements in carbide (C), % wt.
C	$t_L^{MC} = 1818.18(C)^2 - 188.18(C) + 1299$	$V_{MC} = 8.8758(C) - 0.0013$
Ta	$t_L^{MC} = 1.672(C_{Ta})^2 - 15.173(C_{Ta}) + 1349.8$	$C_{Ta} = -0.7427(C_{Ta} \text{ in alloy})^2 + 15.668(C_{Ta} \text{ in alloy}) + 0.189;$ $C_{Ti} = 57.135e^{-0.182}(C_{Ta} \text{ in alloy});$ $C_W = 32.103e^{-0.35}(C_{Ta} \text{ in alloy})$
Ti	$t_L^{MC} = 0.7677(C_{Ti})^3 - 6.7459(C_{Ti})^2 + 10.757(C_{Ti}) + 1342$	$C_{Ta} = 1.3478(C_{Ti} \text{ in alloy})^2 - 14.527(C_{Ti} \text{ in alloy}) + 89.293;$ $C_{Ti} = -0.6788(C_{Ti} \text{ in alloy})^2 + 8.8497(C_{Ti} \text{ in alloy}) + 2.6473;$ $C_W = -0.4277(C_{Ti} \text{ in alloy})^2 + 3.4424(C_{Ti} \text{ in alloy}) + 1.7964$
Hf	$t_L^{MC} = -6.6371(C_{Hf}) + 1325.2$	$C_{Hf} = 24.526\ln(C_{Hf} \text{ in alloy}) + 68.343;$ $C_{Ta} = -14.96\ln(C_{Hf} \text{ in alloy}) + 19.696;$ $C_{Ti} = 1.8744(C_{Hf} \text{ in alloy})^{-1.111}$
Nb	$t_L^{MC} = 5.8807(C_{Nb})^2 - 23.849(C_{Nb}) + 1329.7$	$C_{Ta} = -0.8811(C_{Nb} \text{ in alloy})^2 - 0.6181(C_{Nb} \text{ in alloy}) + 52.036;$ $C_{Ti} = 0.7664(C_{Nb} \text{ in alloy})^2 - 7.5143(C_{Nb} \text{ in alloy}) + 28.911;$ $C_{Nb} = -0.5051(C_{Nb} \text{ in alloy})^2 + 12.876(C_{Nb} \text{ in alloy}) - 0.7022$

of MC carbides and the amount of MC carbides on the carbon content have a complex character (Fig. 1) and are optimally described by dependencies (Table 1).

Thermodynamic modelling showed the dependence of the temperature of the carbide liquidus on titanium alloying (Fig. 2). An extremum is observed at 5% Ti in the alloy. This is associated with the precipitation of the σ -phase in the alloy, which reduces the operational properties. An increase in the titanium content in the alloy leads to an increase in its concentration in the MC carbide up to 31% (Table 1). At the same time, the tantalum content in the carbide decreases to the level of 50%.

An increase in the tantalum content in the alloy leads to the appearance of an extremum of temperatures of the carbide liquidus at Ta content of 7% in the alloy, which is associated with the formation of the σ -phase in the alloy (Fig. 3, *a*). When tantalum is added into the alloy, a change in the base of MC carbides from titanium to tantalum is observed (Fig. 3, *b*). The transition of MC carbide to tantalum-based carbide leads

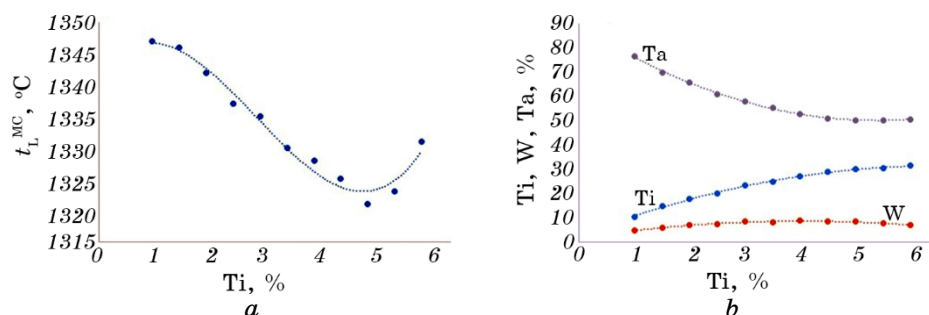


Fig. 2. Temperature dependence of the dissolution of carbides of the MC type (a); the amount of tantalum, titanium, and tungsten in the MC carbide (b) versus the titanium content in the alloy.

to an increase in interatomic bonds, which contributes to an increase in the temperature of dissolution (precipitation) of carbide (Fig. 3, a). At the same time a decrease in the indicated dependences (Table 1) is observed in the content of titanium and tungsten.

It was found that hafnium decreases the temperature of dissolution (precipitation) of primary carbides (Fig. 4), which is described by a linear relationship (Table 1). When the content of hafnium is more than 0.1%, the morphology of the carbide changes. Ti-based carbide is converted to Hf-based carbide, in which the hafnium content reaches 54.8%, and its concentration increases to 87% at 2.5% Hf. Accordingly, titanium and tantalum reduce the concentration in the primary carbide from 21% to 0.5% and from 52% to 5.7%, respectively.

Niobium has an ambiguous effect on the temperatures of carbide formation (Fig. 5), decreasing to a concentration of 2% and increasing at a higher content. The minimum on the dependence of the carbide liquidus disappears with an increase in niobium in carbide to 22% and a predominance of titanium in MC. With an increase in the concentration of

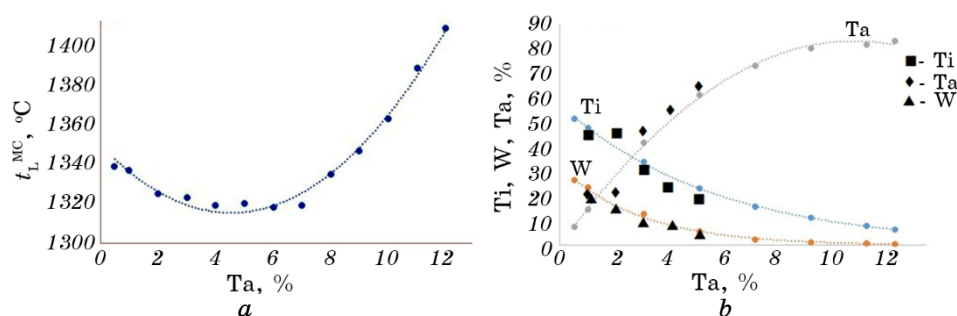


Fig. 3. Temperature dependence of the dissolution of MC type carbides (a) and the amount of tantalum, titanium and tungsten in MC carbide (b) on the tantalum content in the alloy (■, ▲, ◆—points obtained experimentally (Table 2)).

TABLE 2. Changes in the compositions of primary carbides depending on the tantalum content in the alloy of the Ni-11.5Cr-5Co-3.6Al-4.5Ti-7W-0.8Mo-0.06C system.

Method of obtaining results	Element content, % by weight						
	Ti	Ta	Cr	Co	Mo	W	C
0% Ta							
Calculated	55.66	—	0.6	—	0.14	28.69	14.92
Experimental	57.7	—	0.28	0.3	3.5	23.3	14.92
1% Ta							
Calculated	48.85	13.49	0.54	—	0.12	23.16	13.83
Experimental	45.01	21.46	0.23	0.25	0.95	18.3	13.8
2% Ta							
Calculated	42.02	27.09	0.45	—	0.13	17.63	12.68
Experimental	46.59	21.42	0.27	0.15	0.75	17.2	13.62
3% Ta							
Calculated	35.8	39.14	0.36	—	0.1	12.89	11.68
Experimental	33.91	45.05	0.34	0.16	0.6	8.26	11.68
4% Ta							
Calculated	28.6	51.5	0.27	—	0.08	8.99	10.53
Experimental	23.61	54.28	1.15	0.36	1.08	8.99	10.53
5% Ta							
Calculated	23.83	60.22	0.2	—	0.07	5.84	9.75
Experimental	19.01	63.68	1.05	0.25	0.4	5.86	9.75

niobium over 3.5% carbide is formed the base of which is dominated by niobium. This leads to changes in the forces of interatomic bonds and an increase in the temperature of dissolution (precipitation) of carbide.

The results of calculating the phase composition obtained according to the dependences (Table 1) were further compared with the experimental data obtained using electron microscopy in the microprobe mode on a scanning electron microscope REM-106I. Figure 6 shows the typical morphology of carbides depending on the amount of tantalum in the alloy. It was found that carbides are precipitated with different morphology typical for primary precipitates in the form of rough cubic (block) and hieroglyphs (scripts). The size of primary carbides is practically independent of the amount of tantalum in the alloy (Fig. 6).

The chemical composition of carbides was determined experimentally by x-ray spectral microanalysis with the help of which the intensity of x-ray radiation was recorded depending on the energy (keV). It was found experimentally that the composition of carbides includes titanium, tantalum, tungsten, molybdenum, cobalt, and chromium in the

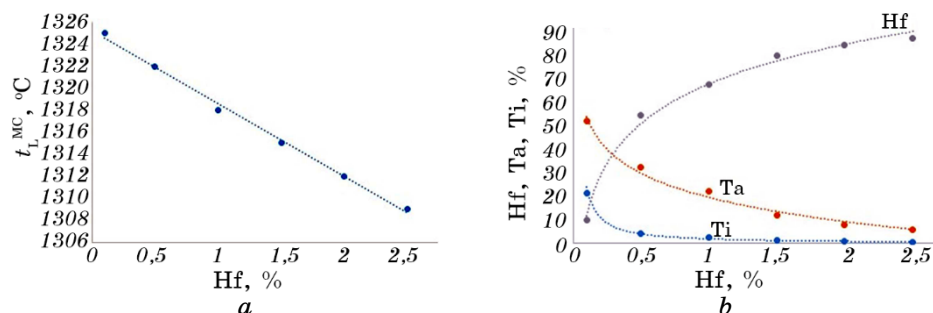


Fig. 4. Temperature dependence of the dissolution of MC carbides (*a*) and the amount of tantalum, titanium and hafnium in MC carbide (*b*) on the content of hafnium in the alloy composition.

following ratios with the calculated values (Table 2). The errors in determining the elements by this method did not exceed $\pm 1\%$ by weight.

Table 2 shows that the calculated and experimental data are in good agreement with each other for almost all elements. It was found that when the alloy contains 4% Ta, the carbide base changes from titanium to tantalum (the tantalum concentration in the carbide exceeds 50%). A decrease in the amount of tungsten in the carbide is less than 10% and an increase in chromium and molybdenum up to 1%, which is explained as the interchangeability of these elements in the crystal lattices. An increase in tantalum to 5% in the alloy increases its concentration in the carbide by more than 60% and reduces the titanium to below 20%. Such a distribution of elements in carbides can be associated with the properties of the material, in particular, in the work [31] it is indicated that the alloy obtains optimal properties with the introduction of 4% Ta. This is explained not only by a change in the carbide composition, but also by the occurrence of other structural transformations in the alloy.

Thus, the calculated data obtained by the CALPHAD method for

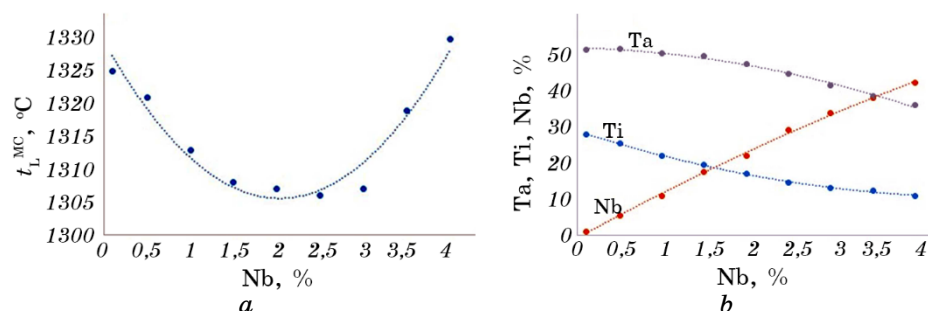


Fig.5. Temperature dependence of the dissolution of carbides of the MC type (*a*) and the amount of tantalum, titanium and niobium in the MC carbide (*b*) on the content of niobium in the alloy composition.

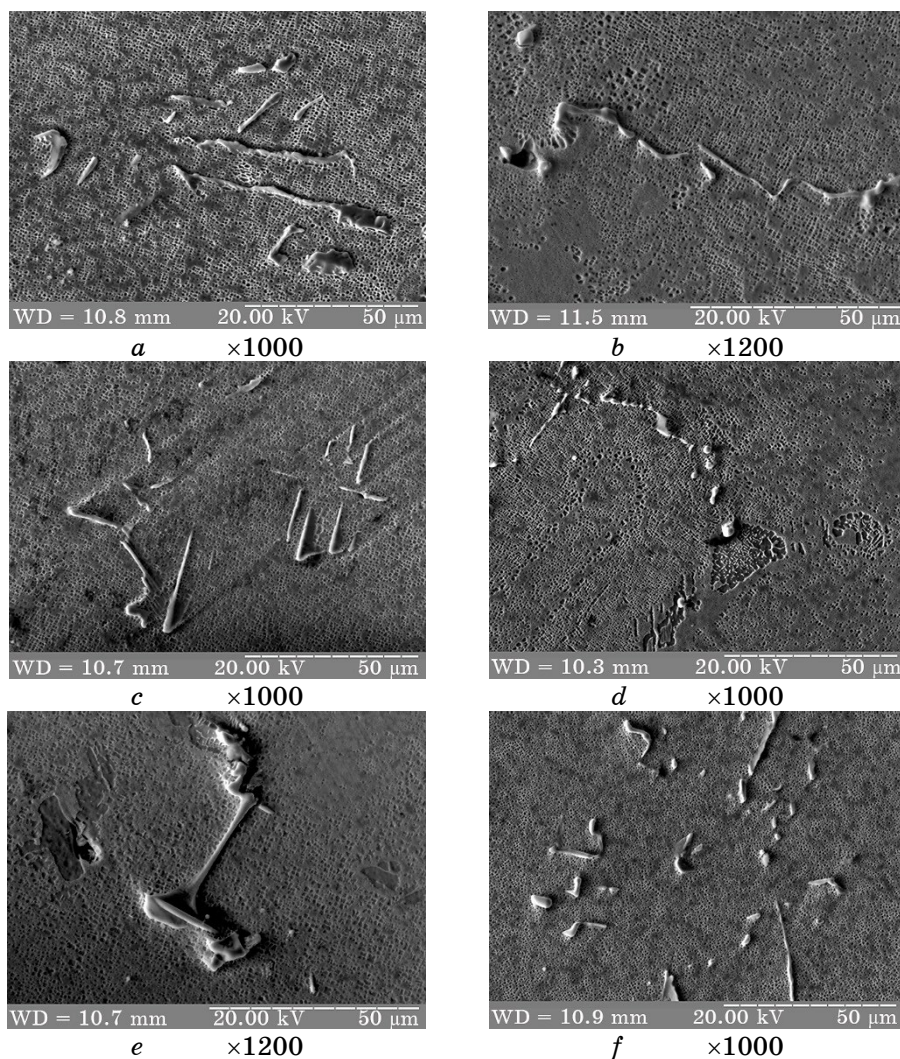


Fig. 6. Typical morphology of carbides in the alloy structure of the Ni-11.5Cr-5Co-3.6Al-4.5Ti-7W-0.8Mo-0.06C system: *a*—0% Ta; *b*—1% Ta; *c*—2% Ta; *d*—3% Ta; *e*—4% Ta; *f*—5% Ta.

determining the type and chemical composition of carbides showed good convergence and agreement with the experimental data obtained by electron microscopy.

4. CONCLUSIONS

Based on an integrated approach for the multicomponent system Ni-

11.5Cr–5Co–3.6Al–4.5Ti–7W–4Ta–0.8Mo–0.06C new regression models have been obtained, that make it possible to adequately predict the chemical composition of carbides from the chemical composition of the alloy.

1. Dependences of the influence of alloying elements on the temperature of dissolution (precipitation) of carbides were established. It was shown that the temperature dependences vary with the element content and closely correlate with the thermodynamic processes occurring in the system, that is, the curves exhibit extrema accompanying a change in the stoichiometry of carbides or the precipitation of new phases.

2. It was found that with an increase in the concentration of titanium over 5% and tantalum over 7%, the σ -phase is formed in the alloy, which reduces the mechanical properties. Hafnium content of more than 0.1% leads to a change in the carbide base from titanium to hafnium, which reduces the temperature of carbide formation (dissolution). The introduction of niobium of about 2% reduces the temperature of formation (dissolution) of carbides to a minimum. However, when the concentration of niobium in the carbide is more than 20%, the carbide liquidus begins to increase.

3. A comparative assessment of the calculated results obtained by the CALPHAD method and the experimental data obtained by the x-ray spectroscopy method has been carried out. The results obtained for determining the type and chemical composition of carbides are consistent with each other.

4. The optimal content of tantalum in this system has been determined, which should be from 4% to 7%. Introducing tantalum in an amount of less than 4% is impractical due to the fact that titanium remains in the carbides as a base and more than 7% due to the formation of the σ -phase and a decrease in the properties of the alloy.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

REFERENCES

1. O. M. Horst, D. Schmitz, J. Schreuer, P. Git, H. Wang, C. Körner, and G. Eggeler, *J. Mater. Sci.*, **56**: 7637 (2021).
2. B. Chen, W.-P. Wu, and M.-X. Chen, *Acta Mech. Solida Sin.*, **34**: 79 (2021).
3. M. Mazzarisi, S. L. Campanelli, A. Angelastro, F. Palano, and M. Dassisti, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **112**: 157 (2021).
4. W. Song, X. G. Wang, J. G. Li, Y.-S. Huang, J. Meng, Y.-H. Yang, J.-L. Liu, J.-D. Liu, Y.-Z. Zhou and X.-F. Sun, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **33**: 1689 (2020).

5. A. Borouni and A. Kermanpur, *J. Mater. Eng. Perform.*, **29**: 7567 (2020).
6. O. A. Glotka, *J. Achievements Mater. Manufacturing Eng.*, **1** (102): 5 (2020).
7. Y. H. Kvasnytska, L. M. Ivaskevych, O. I. Balytskyi, I. I. Maksyuta, and H. P. Myalnitsa, *Mater. Sci.*, **56**, Iss. 3: 432 (2020).
8. O. A. Balitskii, V. O. Kolesnikov, A. I. Balitskii, J. J. Elias, and M. R. Havrylyuk, *Archives of Materials Science and Engineering*, **104** (2): 49 (2020).
9. S. Yang, J. Yun, and C. S. Seok, *J. Mech. Sci. Technol.*, **34**: 4605 (2020).
10. B. Yin, G. Xie, X. Jiang, S. Zhang, W. Zheng, and L. Lo, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **33**: 1433 (2020).
11. A. Pandey and K. J. Hemker, *JOM*, **67**: 1617 (2015).
12. L. Chai, J. Huang, J. Hou, B. Lang, and L. Wang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **24**, Iss. 6: 2287 (2015).
13. A. A. Glotka and A. N. Moroz, *Met. Sci. Heat Treat.*, **61**: 521 (2019).
14. C. Z. Zhu, R. Zhang, C. Y. Cui, Y. Z. Zhou, Y. Yuan, Z. S. Yu, X. Liu, and X. F. Sun, *Metall. Mater. Trans. A*, **52**: 108 (2021).
15. S. A. Oh, R. E. Lim, J. W. Aroh, A. C. Chuang, B. J. Gould, J. V. Bernier, N. Parab, T. Sun, R. M. Suter, and A. D. Rollett, *JOM*, **73**, Iss. 1: 212 (2021).
16. Y. Chen and H. M. Wang, *J. Mater. Res.*, **21**: 375 (2006).
17. Y. H. Kong, Q. Z. Chen, and D. M. Knowles, *J. Mater. Sci.*, **39**: 6993 (2004).
18. A. I. Balitskii and L. M. Ivaskevych, *Strength of Materials*, **50**, Iss. 6: 880 (2018).
19. S. Tin, T. M. Pollock, and W. Murphy, *Metall. Mater. Trans. A*, **32**: 1743 (2001).
20. N. V. Petrushin, E. M. Visik, M. A. Gorbovets, and R. M. Nazarkin, *Russ. Metall.*, **2016**: 630 (2016).
21. Z. Yu, J. Qiang, J. Zhang, and L. Liu, *J. Mater. Res.*, **30**: 2064 (2015).
22. G. D. Pigrova and A. I. Rybnikov, *Phys. Metals Metallogr.*, **114**: 593 (2013).
23. A. A. Glotka and S. V. Gaiduk, *J. Appl. Spectrosc.*, **87**, 812 (2020).
24. A. Balyts'kyi, *Procedia Structural Integrity*, **16**: 134 (2019).
25. H. Ohtani, *Springer Handbooks* (Berlin, Heidelberg: Springer: 2006), p. 1001.
26. N. Saunders, U. K. Z. Guo, X. Li, A. P. Miodownik, and J.-Ph. Schillé, *JOM*, **55**: 60 (2003).
27. S. Tin and T. M. Pollock, *Metall. Mater. Trans. A*, **34**, 1953 (2003).
28. K. G. Buchanan, M. V. Kral, and C. M. Bishop, *Metall. Mater. Trans. A*, **45**: 3373 (2014).
29. B.-P. Wu, L.-H. Li, J.-T. Wu, Z. Wang, Y.-B. Wang, X.-F. Chen, J.-X. Dong, and J.-T. Li, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **21**: 58 (2014).
30. A. A. Hlotka and S. V. Haiduk, *Mater. Sci.*, **55**: 878 (2020).
31. A. G. Andrienko, S. V. Gayduk, V. V. Kononov, *Novi Materialy i Tekhnologii v Metalurgiyi ta Mashinobuduvanni*, **2**: 81 (2012) (in Russian).

PACS numbers: 61.66.Dk, 68.37.Hk, 81.05.Bx, 81.05.Uw, 81.30.Bx, 81.70.Pg

Structural Investigations of Doped Eutectic Alloys Based on Nickel with Niobium Carbide

G. P. Dmytriieva, T. S. Cherepova, T. V. Pryadko, T. A. Kosorukova,
and A. V. Nosenko

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

The melting temperature, microstructure, and phase composition of cast eutectic alloys with niobium carbide, in which the metal base represented by nickel or nickel and cobalt, are studied by methods of physicochemical analysis. The properties of the studied alloys are comparable with the corresponding properties of the industrial eutectic composite based on cobalt with niobium carbide. The melting point of the eutectic (solidus) of nickel-based alloys is above 1300°C and does not differ from the corresponding value for cobalt serial alloy. The structure of alloys has slightly over-eutectic features and is determined by the presence of primary undeveloped niobium carbide dendrites in the eutectic of dispersed eutectic carbide crystals in an alloyed metal base. In the phase composition of the studied alloys, along with a solid solution of alloying elements in Nickel (γ) and niobium carbide (NbC), there are metastable phases enriched in chromium and rhenium. According to the complex of structural properties, cast eutectic alloys of nickel with niobium carbide are promising for use as an alternative to cobalt alloys of the XTH series.

Key words: cobalt, nickel, niobium carbide, eutectic, melting point, structure, phase composition.

Методами фізико-хімічної аналізи досліджено температуру топлення, мікроструктуру, фазовий склад литих легованих евтектичних з карбідом Ніобію сплавів, в яких металева основа представлена Нікелем, або Нікелем і

Corresponding author: Galyna Petrivna Dmytriieva
E-mail: galina1225@gmail.com

Citation: G. P. Dmytriieva, T. S. Cherepova, T. V. Pryadko, T. A. Kosorukova, and A. V. Nosenko, Structural Investigations of Doped Eutectic Alloys Based on Nickel with Niobium Carbide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 873–885 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0873](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0873)

Кобальтом нарівно. Властивості досліджених стопів порівняні з відповідними властивостями промислового евтектичного композиту на основі Кобальту з карбідом Ніобію. Температура топлення евтектики (солідус) стопів на основі Ніклю вища за 1300°C і не відрізняється від відповідного значення для кобальтового серійного стопу. Структура стопів має ознаки злегка заевтектичної і визначається присутністю первинних нерозвинених дендритів карбіду Ніобію в евтектиці з дисперсних евтектичних кристалів карбіду в легованій ніклевій, або нікель-кобальтовій металевій основі. В фазовому складі досліджених стопів нарівні з твердим розчином легувальних елементів в ніклі (γ) і карбіду Ніобію (NbC) присутні метастабільні фази, збагачені Хромом і Ренієм. За комплексом структурних властивостей досліджені литі евтектичні ніклевій з карбідом Ніобію стопи є перспективними для застосування в якості альтернативи кобальтовим стопам серії ХТН.

Ключові слова: Кобальт, Нікель, карбід Ніобію, евтектика, температура топлення, структура, фазовий склад.

(Received May 18, 2022; in final version, June 13, 2022)

1. INTRODUCTION

Industrial cast eutectic cobalt-carbide alloys of XTH series [1, 2, 3] developed at G. V. Kurdyumov IMPh of the N.A.S.U. are natural composites, which use the advantage of structure formation of highly dispersed metal-carbide stable structure due to eutectic crystallization reaction between solid solution based on metal and monocarbide of refractory metal MeC [4, 5]. Alloys are used as wear-resistant and heat-resistant to protect against wear of the contact surfaces of the blades in turbines GTE and TVD [6–8]. For the purpose of economic expediency, it is important to replace the cobalt base of such alloys with much cheaper nickel without losing the basic properties required of alloys for this purpose. This requires structural studies of the properties of eutectic alloys with niobium carbide, in which the metallic cobalt base is replaced by nickel partially or completely, denoted as Ni (Ni + Co)–NbC. The parameters of structure formation primarily include the eutectic melting point (solidus), microstructure and phase composition.

The advantage of using nickel is seen not only in economic feasibility and in the simplification of the use of nickel protective wear-resistant and heat-resistant alloy on parts of gas turbine engines. It also consists in the absence of polymorphic transformations in nickel-based alloys; in the probable additional strengthening due to γ' -phase; in the same thermodynamic conditions of two-phase equilibrium of nickel and cobalt with niobium carbide with a melting diagram of the eutectic type [9, 10].

The melting diagram of the quasi-binary cross section of Ni–NbC (NbC_{0.92}) of the ternary system of Ni–Nb–C elements according to the literature data is determined by the following eutectic crystallization parameters: melting point of eutectic in the range from 1330 to 1350°C, the proportion of eutectic in the range from 6 to 12% wt. [11, 12]. According to [13], the eutectic crystallization reaction takes place at a temperature of 1345°C and contains elements (at.%): from 4 to 7.2 Nb and from 3.2 to 6 C, nickel—the rest, and the cross section is deviated from the equiatomic towards niobium (Fig. 1).

To give the eutectic nickel alloy the desired properties, doping similar to cobalt serial alloy is required [14]. Properly determined composition and content of alloying elements in eutectic alloys based on nickel with niobium carbide and study of their melting point, structure and phase composition is an important step in creating new industrial alloys to protect against wear of contact surfaces of gas turbine blades.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Samples for the study weighing 25–30 grams were made in an arc furnace by the method of electric arc melting with a non-consumable tungsten electrode in argon, on a copper water-cooled hearth. The crys-

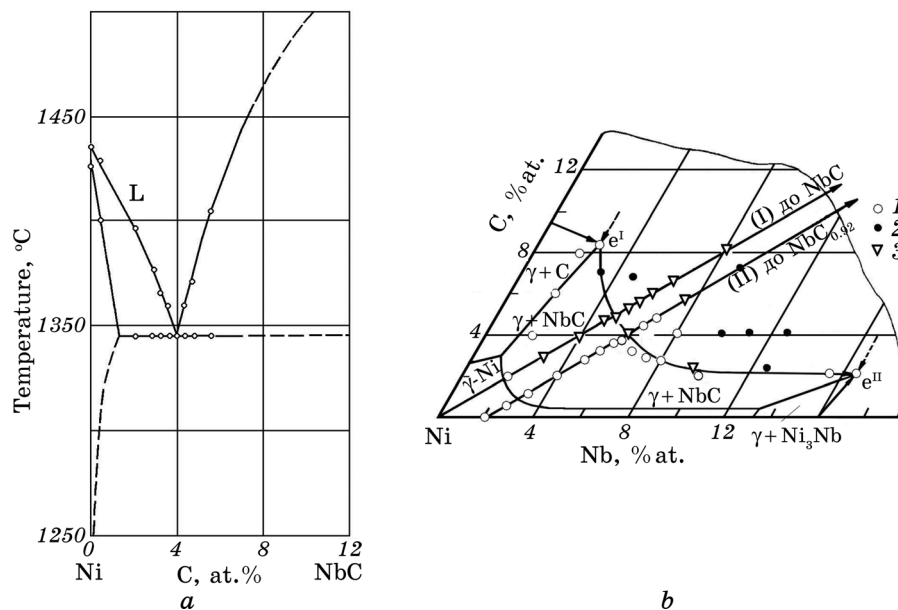


Fig. 1. Phase diagram of the Ni–Nb–C system [13]: quasi-binary cross section of Ni–NbC (a), Ni-angle of the melting diagram of the ternary system of elements C–Ni–Nb (b).

tallization rate of the melt is $\approx 150^\circ/\text{s}$. The study of structural properties was performed on cast samples, as serial cobalt alloys XTH are used in the cast state. The charge materials for the smelting of alloys were: nickel grade (99.9%), cobalt K1 (99.35%), electrolytic chromium ERC (99.5%), tungsten in HTP rods (99.95%), aluminium A-995 (99.95%), rhenium powder, niobium NBSH-00 (99.95%), spectrally pure graphite. The chemical composition of the alloys, determined by fluorescence X-ray spectral analysis on a VRA-30 spectrometer, coincides with the nominal composition within an error of $\pm 0.5\%$. The melting point was investigated by the method of high-temperature differential thermal analysis (VDTA) in an atmosphere of ultra-high argon pressure thermal analyser VDTA-8M with a heating and cooling rate of $80^\circ/\text{min}$, or by the method of differential scanning calorimeter (DSC) on the calorimeter 'Netzsch DSC 404 F1 Pegasus'. Analysis of the content of metal components in the phase components of alloys was performed according to the data of energy-dispersive X-ray spectroscopy, obtained on the equipment: JSM-7100F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope (Jeol). Microstructural analysis (ISA) was performed using an optical microscope 'Neophot-32'.

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to an experimental study, the melting point of the alloy of the eutectic composition of the Ni–NbC system is defined as 1335°C , and the composition of the alloy contains $\approx 12\%$ vol. (11% wt.) NbC.

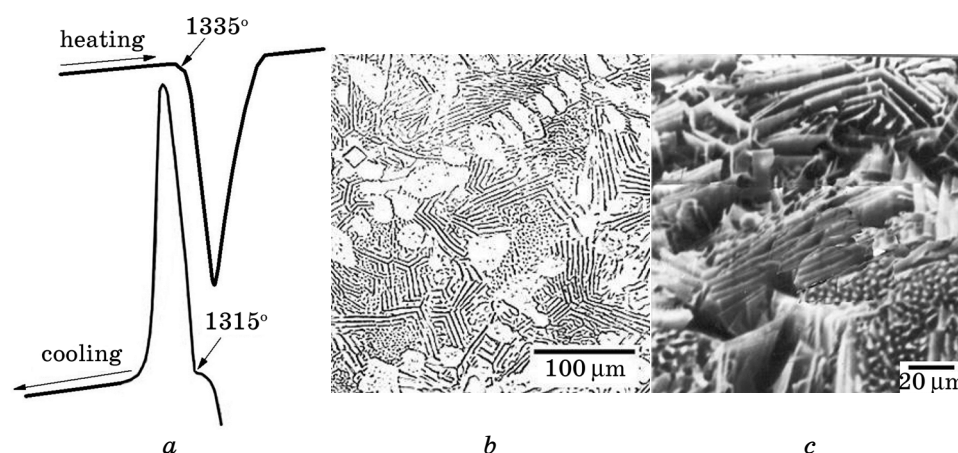


Fig. 2. Parameters of crystallization of the eutectic composition of the Ni–NbC system: thermal curves of heating and cooling (*a*), nickel-carbide eutectic colonies in the microstructure of the alloy (*b*), the shape of carbide crystals in the structure of the eutectic colony of the alloy with etched metal phase (*c*).

TABLE 1. Solubility of alloying elements in Nickel.

Element	Maximum solubility in Ni		Maximum solubility temperature and type of reaction, °C
	% mas.	at. %	
Cr	46.97	50	1345 (eutectic)
W	39.9	17.5	1500 (eutectic)
Al	10.4	21	1385 (eutectic)
Re	40	17.4	1620 (peritectics)
Nb	20.83	13.5	1285 (eutectic)
C	0.71	3.4	1314 (eutectic)

The crystallization interval is $\approx 20^\circ\text{C}$. Thermal curves of heating with the melting temperature of the alloy (1335°C) and cooling with the crystallization temperature (1315°C) are shown in Fig. 2, *a*. In the structure of the eutectic alloy there are primary crystals of the embodiment phase—niobium monocarbide, which generates and conducts crystallization (Fig. 2, *b*). Carbide crystals in the eutectic colony (Ni + NbC) with a thickness of $\approx 1\ \mu\text{m}$ and a length of $\approx 20\ \mu\text{m}$ have a lamellar-rod shape (Fig. 2, *c*).

Alloying of nickel-carbide eutectic alloys is made for a number of reasons, including to ensure the phase and structural stability of γ -solid solution at high temperatures by stabilizing and strengthening elements such as Cr, W, Mo. Al and Ti are used to ensure the optimal ratio of the total content of γ' -forming elements [15]. Re, Cr, and W take part in the strengthening of a nickel-based solid solution by slowing down the mobility of grain boundaries. Rhenium most intensively slows down the diffusion of atoms of alloy components [16].

In the studied in the work of nickel with niobium carbide alloys used the same alloying complex as in the industrial cobalt alloy XTH based on the eutectic Co + NbC [17], alloying elements which serve in the following amount (% wt.): chromium (18–20), tungsten (9–10), aluminium (2–4), (possible introduction of molybdenum in the amount of up to 2%). When dissolved in cobalt and nickel, these elements reduce their melting point. To prevent this, based on the analysis of modern heat-resistant nickel alloys for casting blades GTE [18], the content of alloying elements in the studied alloys is further supplemented with rhenium, which increases the melting point of cobalt and nickel, according

TABLE 2. Chemical composition of the studied alloys.

Element	Cr	W	Al	Re	Mo	Nb	C	Ni (Ni + Co)
% mas.	18–20	3–9.5	2–3	4.5–6	≤ 2	15–15.5	1.8–2	rest

to the phase equilibrium diagram.

By reducing the solubility in nickel, the elements that make up the alloy are distributed in a number: Cr, Al, W, Re, Nb, C [19]. Analysis of the maximum dissolution temperature (Table 1) tungsten and rhenium may have a positive effect on the melting point of the studied alloys.

Taking into account the results of the analysis of the solubility of alloying elements in nickel, the technological regulation of smelting alloy ingots requires certain conditions when loading the charge and the melt temperature $\geq 1700^\circ\text{C}$. The most optimal doping limits are given in Table. 2.

The influence of nickel on the melting temperature of a serial cobalt alloy without rhenium is represented by thermal heating and cooling curves (VDTA method) for alloys, the alloying complex of elements of which includes (% wt.): 20 Cr, 9.5 W, 2 Al, 15 Nb, 2 C (Fig. 3). The metal base of the studied alloys is nickel, or nickel and cobalt in equal proportions, or only cobalt. Melting of eutectic in a nickel-based alloy (Fig. 3, *a*) begins at a temperature of 1300°C (solidus), crystallization occurs at 1290°C , interval of melting–crystallization is 10°C , which minimizes possible segregation. The obtained data of thermal analysis prove a decrease in the alloying temperature of the alloy of the eutectic composition in the Ni–NbC system by 35°C .

The presence of in the metal base of alloy the nickel in equal proportions with cobalt does not change the melting temperature (Fig. 3, *b*), because these elements are completely mutually soluble. The melting point of the base alloy based on cobalt exceeds the melting point of nickel alloys, reaching 1320°C (Fig. 3, *c*). This is obviously due to the higher melting point of cobalt (1494°C) than nickel (1453°C).

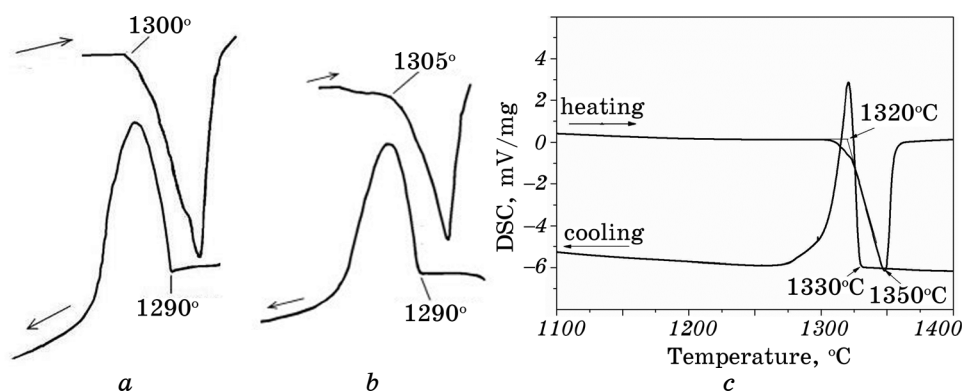


Fig. 3. Thermal curves of heating and cooling of alloys of the system of elements Ni (Ni + Co)–NbC and alloy XTH: based on nickel (*a*), based on nickel and cobalt equally (*b*), XTH based on cobalt (*c*).

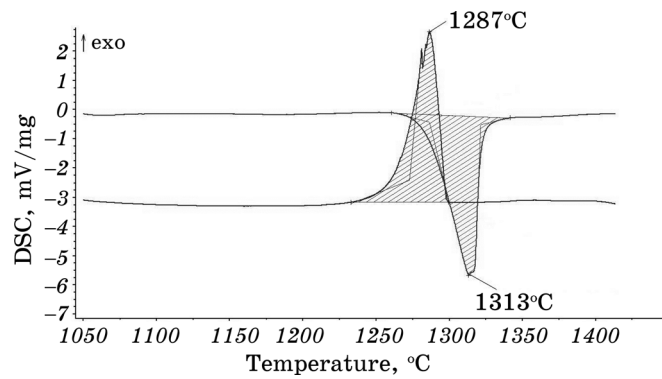


Fig. 4. Thermal heating and cooling curves of an alloy based on nickel with niobium carbide additionally doped with rhenium (DSC method).

However, despite the fact that the melting point of Ni (Ni + Co) NbC alloys is lower than the melting point of cobalt alloy by $\approx 10\text{--}15^\circ\text{C}$, it remains within the technological requirements for the melting point of industrial wear-resistant and heat-resistant alloys ($\geq 1300^\circ\text{C}$).

Figure 4 shows the heating and cooling curves of an alloy based on nickel with niobium carbide, which further contains rhenium and the content of alloying elements in which is (% wt.): 20 Cr, 9 W, 3 Al, 4.5 Re, 15 Nb, 2 C, Ni—the rest.

The solidus temperature of the alloy containing rhenium, and the melting point of which is 1314°C , is preceded by the thermal effect of solid-phase transformation, similar to that in the alloy XTH based on cobalt [20]. Additional doping with rhenium raises the melting point of

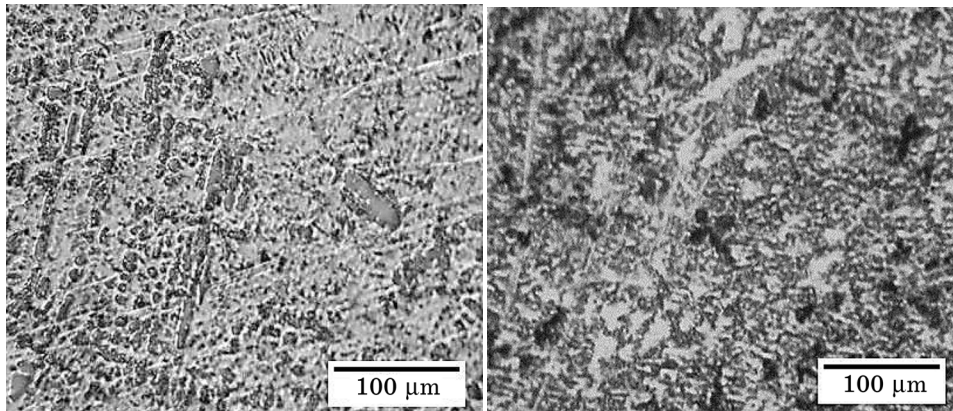


Fig. 5. Typical structure of eutectic alloys with niobium carbide: nickel-based alloy (a), cobalt-based alloy (b).

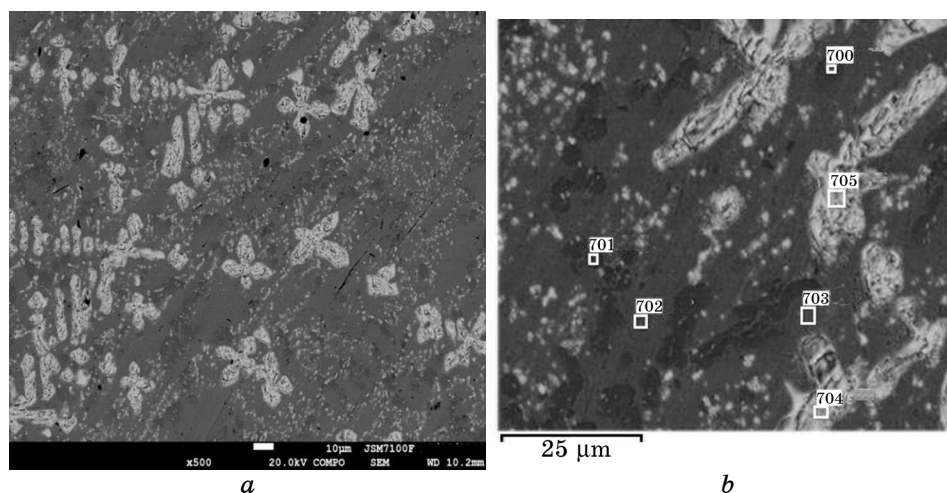


Fig. 6. Phase components of eutectic alloy based on nickel with niobium carbide: microstructure (*a*), zones for determining the phase composition (*b*).

the nickel-based alloy to the level of serial cobalt—niobium carbide eutectic composite XTH.

The structure formation of doped cast alloys of Ni (Ni + Co)—NbC begins with the crystallization of niobium carbide from liquid, and ends with the crystallization of eutectic and this process looks like $P \rightarrow \text{NbC} \rightarrow (\gamma + \text{NbC})$. The shape and dispersion of the carbide phase crystals depends on the composition of the alloy and the cooling rate during crystallization. The studied alloys have a typical structure, which is characteristic of slightly over-eutectic two-phase serial cobalt alloys with niobium carbide. The structural components of alloys, both

TABLE 3. Phase composition of the alloy based on nickel without carbon.

No. zone	Composition, % mas.					
	Ni	Cr	W	Nb	Al	Mo
700	9.03	74.13	9.85	0	0	6.99
701	17.18	66.86	9.11	0	0.32	6.54
702	70.15	19.69	3.36	1.75	2.93	2.12
703	70.54	19.53	3.54	1.69	2.64	2.06
704	2.06	1.43	2.99	93.52	0	0
705	1.78	1.35	3.34	93.52	0	0
Nominal composition	58	18	3	15	2	2

cobalt-based and nickel-based, are undeveloped niobium carbide dendrites (dark phase) in eutectic (Fig. 5). A feature of the structure of such natural composites is the dispersion of structural elements and its stability up to temperatures close to the melting point.

The content of niobium carbide in nickel alloys $\approx 15\%$, which is commensurate with the corresponding value for the alloy XTH. The high content of carbide in the form of dispersed structural components in combination with heat-resistant metal base should provide sufficient properties of hardness and wear resistance of nickel-based alloys when used as protective materials for contact surfaces of gas turbine blades at high temperatures.

Determination of the distribution of alloying elements in the phase components of Ni (Ni + Co)–NbC alloys was performed by the EMF method. The results of the study of the phase composition of alloys based on nickel, or nickel and cobalt were compared with the phase composition of the base alloy XTH, smelted under identical conditions.

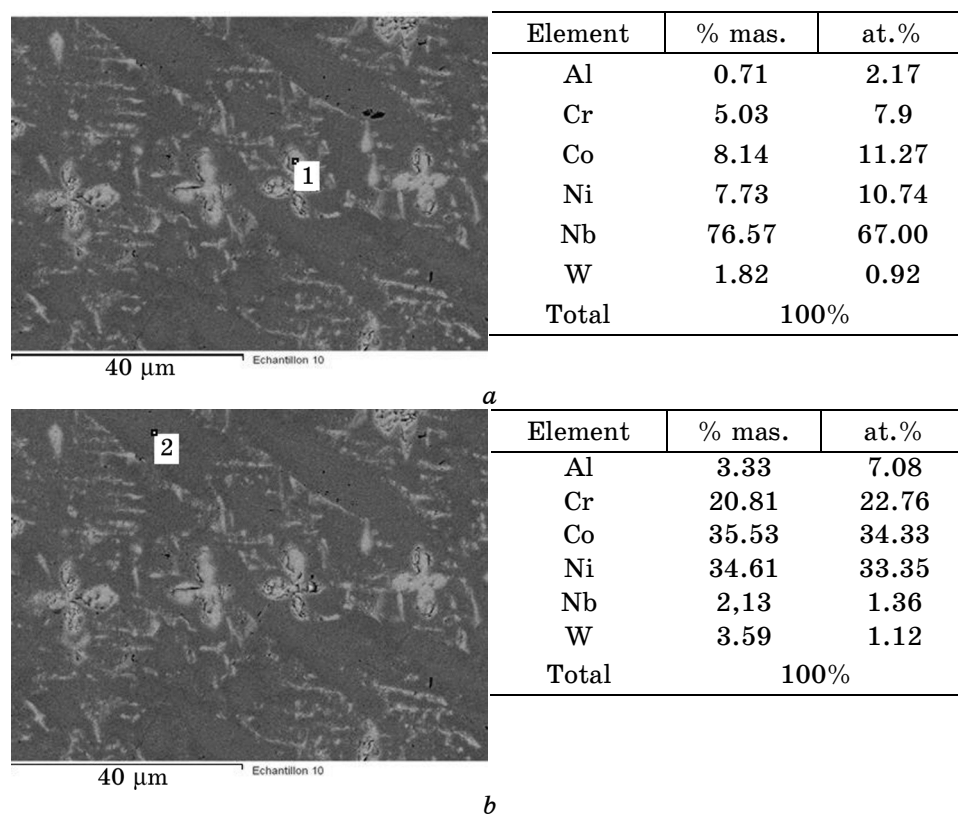


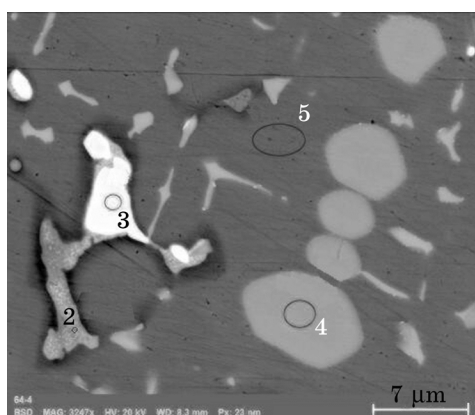
Fig. 7. Content of metallic elements: in niobium carbide crystal (a), in eutectic component of cobalt-nickel alloy (b).

The phase composition of the alloy, which contains (% wt.): 18 Cr, 3 W, 2 Al, 2 Mo, 15 Nb, 2 C, Ni—the rest, is shown in Fig. 6 and in Table 3. According to the study, it is determined that the specified alloy is two-phase, as well as the base cobalt alloy. The alloy phases are niobium carbide and eutectic (Ni + NbC).

Other carbide-forming elements present in the primary crystals of niobium carbide present in the alloy structure (samples 704, 405) are almost insoluble. The metal base of the eutectic component of the alloy is a solid solution of chromium, tungsten, aluminium and molybdenum in nickel (samples 702, 703). The chromium-based phase component (samples 700, 701) can be interpreted as a metastable carbide based on it.

The result of the study of the phase composition of the structural components of the alloy, the metal base of which consists of nickel and cobalt equally, and which contains the following elements (% wt.): 18.2 Cr, 3 W, 2 Al, 15 Nb, 2 C are presented in Fig. 7.

The obtained results indicate that in the case of replacement of the cobalt base of the alloy equally by nickel, the quantitative phase composition of the alloy does not change, it remains two-phase and is represented by primary crystals of niobium carbide in eutectic. The amount of niobium in carbide is approaching 77% (spectre 1, Fig. 7, *a*), and the eutectic consists of solid solution on base nickel-cobalt and dispersed crystals of niobium carbide (spectre 2, Fig. 7, *b*).



Zone	Ni	Cr	W	Al	Re	C	Nb
2	42.45	18.87	6.66	2.69	4.82	2.51	21.99
3	21.61	47.2	19.65	0.63	6.35	3.05	1.49
4	1.37	1.23	4.89	0.13	0.36	7.09	84.93
5	55.68	24.66	6.63	3.63	6.35	1.96	1.09

Fig. 8. Structure and chemical composition of the phases of nickel-niobium carbide alloy additionally doped with rhenium.

With additional rhenium doping, the quantitative phase composition of the nickel alloy changes. In Figure 8 shows the phase composition of the alloy containing (% wt.): 18 Cr, 9.5 W, 3 Al, 6 Re, 15.5 Nb, 1.8 C, nickel—the rest. According to experimental data, this alloy is not two-phase. Niobium carbide (grey phase, spectre 4) contains some tungsten. The metal base of the alloy is a γ -solid solution of alloying elements in nickel (spectre 5) with dispersed particles of niobium carbide. Besides, the alloy contains additional phase components. One of them is enriched with chromium (spectre 3) and is determined alloyed by carbide based on it. The formation of this phase is explained by the fact that when the alloy contains several carbide-forming elements (in this alloy—Nb, Cr, W), then with sufficient carbon may be their carbides, and in the phase composition may be present phases not only based on niobium-carbide, but and based on chromium and tungsten.

The increase in the number of phase components of the alloy can also be explained by the fact that in a cast multicomponent eutectic alloy at a high crystallization rate from a liquid, the solubility of the components in the solid state does not correspond to phase equilibrium and promotes the formation of metastable intermediate phases [21]. The appearance of such phases can also be caused by segregation, which alloys with rhenium are prone to [22]. Thus, the results of the study prove that the phase composition of a natural eutectic cast composite based on nickel with niobium carbide, additionally alloyed with rhenium, is not two-phase.

4. CONCLUSION

The process of structure formation in alloyed eutectic composites Ni (Ni + Co)—NbC, which occurs under non-equilibrium conditions of ultrafast eutectic crystallization is determined by the following parameters:

1. The melting point of the studied alloys with niobium carbide, in which as a metal component contain nickel, or nickel and cobalt equally, is obtained as 1300°C. Additional doping with rhenium raises the melting temperature to the level of alloy of cobalt with niobium carbide—the serial industrial eutectic composite XTH.
2. Alloys have a typical structure, which is characteristic of slightly over-eutectic two-phase serial cobalt alloys with niobium carbide series XTH. The main structural components are undeveloped NbC dendrites in nickel-carbide eutectic (γ + NbC).
3. The phase composition of the studied alloys contains a multicomponent solid solution based on nickel and also doped niobium carbide. With additional doping with rhenium, alloys change the phase composition, supplemented by metastable phases containing rhenium and chromium.

The data obtained on the structure formation of Ni (Ni + Co)–NbC alloys provide a basis to investigate their high-temperature physical and mechanical properties, in particular heat-resistance and wear-resistance to determine the feasibility of using as an alternative to cobalt industrial alloys XTH.

REFERENCES

1. G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, T. A. Kosorukova, and V. I. Nichiporenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 973 (2015) (in Russian).
2. T. S. Cherepova, G. P. Dmitrieva, A. V. Nosenko, and A. M. Semirga, *Science and Innovation*, **10**, No. 4: 20 (2014).
3. H. P. Dmytrieva, T. S. Cherepova, T. A. Kosorukova, and T. V. Pryadko, *Materials Science*, **55**, No. 2: 181 (2019).
4. A. K. Shurin and G. P. Dmitrieva, *Metallofizika*, **53**: 91 (1974) (in Russian).
5. A. K. Shurin, O. M. Barabash, G. P. Dmitrieva, V. E. Panarin, and T. N. Legkaya, *Metally*, No. 6: 184 (1974) (in Russian).
6. G. I. Peychev, A. K. Shurin, V. E. Zamkovoy, G. P. Kalashnikov, and N. V. Andreychenko, *Aviatsionno-Kosmicheskaya Tekhnika i Tekhnologiya*, No. 3: 58 (2000) (in Russian).
7. G. I. Peychev, V. E. Zamkovoy, and N. V. Akhrameev, *Tekhnologicheskie Sistemy*, No. 2: 5 (2000) (in Russian).
8. V. A. Boguslaev, Yu. F. Basov, and Yu. D. Kurchenko, *Tekhnologicheskie Sistemy*, No. 3: 9 (2001) (in Russian).
9. A. K. Shurin, G. P. Dmitrieva, and N. V. Razumova, *Metally*, No. 6: 67 (1988) (in Russian).
10. H. P. Dmytriyeva, T. S. Cherepova, and A. K. Shurin, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 1/12: 44 (1996) (in Ukrainian).
11. G. M. Leyderman and G. M. Nikolaeva, *Neorganicheskie materialy*, **9**, No. 10: 1721 (1973) (in Russian).
12. G. P. Dmitrieva, A. K. Shurin, V. V. Polotnyuk, and S. V. Zolkina, *Metallofizika*, **3**, No. 6: 38 (1981) (in Russian).
13. V. N. Gridnev, O. M. Barabash, and T. N. Legkaya, *Metally*, No. 6: 221 (1985) (in Russian).
14. T. S. Cherepova, G. P. Dmytriieva, T. V. Pryadko, M. V. Kindrachuk, O. V. Tisov, O. I. Dukhota, A. O. Yurchuk, and O. V. Gerasymova, *Functional Materials*, **28**, No. 1: 69 (2021).
15. T. Gayger, R. Shtikler, and Dzh. X. Uayt, *Zharoprochnye Splavy dlya Gazovykh Turbin* [Heat Resistant Alloys for Gas Turbines] (Moscow: Metallurgiya: 1981), p. 174 (in Russian).
16. E. N. Kablov, N. V. Petrushin, L. B. Vasilenok, and G. I. Morozova, *Materialovedenie*, No. 2: 23 (2000) (in Russian).
17. G. Dmytriieva and T. Cherepova, *Chemistry of Metals and Alloys*, **8**, No. 3/4: 83 (2015).
18. *Supersplavy II. Zharoprochnye Materialy dlya Aerokosmicheskikh i Promyshlennnykh Energoustanovok* [Superalloys II. Heat-Resistant Materials for Aerospace and Industrial Power Plants] (Moscow: Metallurgiya: 1995) Vol. 2 (in Russian).

19. O. M. Barabash and Yu. N. Koval', *Struktura i Svoystva Metallov i Splavov* [Structure and Properties of Metals and Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 1986) (in Russian)
20. G. P. Dmytriieva, T. S. Cherepova, and T. V. Pryadko, *Prog. Phys. Met.*, **22**, No. 4: 678 (2021).
21. Yu. M. Taran, I. M. Spyrydonova, and O. Yu. Bereza, *Metaloznaustvo ta Obrobka Materialiv*, No. 1: 3 (2008) (in Ukrainian).
22. E. N. Kablov, I. L. Svetlov, and N. V. Pervushin, *Materialovedenie*, No. 4: 32 (1997) (in Russian).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Yx, 64.75.-g, 68.43.Mn, 82.30.Rs, 82.80.-d

Hydrogen Absorption and Desorption by Niobium and Tantalum

V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakín, O. O. Stasiuk,
and D. V. Oryshych

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

Studies are shown that tantalum and niobium have different kinetics of hydrogen uptake. Tantalum, in contrast to niobium, is able absorb actively hydrogen at room temperature, reaching a hydrogen capacity at the level of $TaH_{1.9}$. Active absorption of hydrogen by niobium is observed only at heating to temperatures of 400–500°C, reaching the hydrogen capacity of $NbH_{1.23}$. The kinetics of hydrogen evolution from both hydrogen-saturated metals is similar, the process takes place at room temperature, but in different pressure conditions.

Key words: niobium, tantalum, hydrogenation, dehydrogenation, powder.

Проведене дослідження показало, що тантал та ніобій мають різну кінетику поглинання Гідрогену. Тантал, на відміну від ніобію, здатен активно поглинати Гідроген при кімнатній температурі, досягаючи водневої місткості на рівні $TaH_{1.9}$. Активне поглинання Гідрогену ніобієм спостерігається лише при температурах 400–500°C, досягаючи водневої місткості $NbH_{1.23}$. Кінетика виділення Гідрогену з обох насичених Гідрогеном металів має схожий характер, процес відбувається при кімнатній температурі, але в різних баричних умовах.

Ключові слова: ніобій, тантал, гідрування, дегідрування, порошок.

(Received May 25, 2022; in final version, June 13, 2022)

Corresponding author: Volodymyr Anatoliyovych Dekhtyarenko
E-mail: Devova@i.ua

Citation: V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakín, O. O. Stasiuk, and D. V. Oryshych, Hydrogen Absorption and Desorption by Niobium and Tantalum, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 887–897 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0887](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0887)

1. INTRODUCTION

Influence on the phase composition and physical and mechanical characteristics of metallic materials through their interaction with hydrogen is the basis of many technologies. In particular, the temporary saturation of metals and alloys with hydrogen provides an effect on the defects of their crystal structure, phase composition and microstructure (so-called hydrogen treatment) [1, 2], which is used to achieve the desired mechanical properties. Metal hydrides are brittle and rather low-strength materials compared to the source materials [3, 4]. Such mechanical characteristics of hydrides facilitate their grinding to obtain powders of a desirable dispersion, so the technology of hydrogenation-grinding and dehydrogenation of metals is widely used in the production of powders [5, 6]. In addition, a number of powder technologies for the manufacture of alloys are based on the use of hydrogen-saturated powders [7–9] as starting materials, which provides significant advantages for achieving the desired sets of characteristics of the final alloys. In particular, atomic hydrogen released from the crystal lattice of metals is able to reduce surface oxide films, which are always present on the surface of particles and are barriers to mutual diffusion in the powder system [10–12]. These phenomena lead to a significant activation of diffusion processes that accelerate sintering and chemical homogenization of blended elemental powder systems.

Hydrogen-saturated powders of titanium and zirconium are used for the synthesis of alloys based on these metals, including alloys of Ti–Zr–Nb and Ti–Zr–Nb–Ta systems, which are promising biomedical materials [13–20]. The production of alloys of these systems from multicomponent powder blends requires the use of starting powders of a determined size. Since niobium and tantalum are plastic metals [21], the production of powders of a given fraction is a complicated process. However, [22] like most transition metals, niobium and tantalum are able to inversely interact with hydrogen, and accordingly, obtaining hydrides based on them will allow to obtain powders of a given fraction. In addition, dissolved hydrogen in them has an additional positive contribution to the consolidation of particles under vacuum heating of the compacted powder blend.

In addition to the above, modern developments in the field of hydrogen energy are important, which require detailed knowledge of the kinetics of the processes of inverse saturation of materials with hydrogen for the development of hydrogen batteries [2, 23–25]. That is why the conditions of interaction of various metals and alloys with hydrogen, including thermal, pressure and time parameters of hydrogen saturation and the reverse process of hydrogen evolution from metals, are extremely important data for basic knowledge and applied developments.

The purpose of this study is to establish the temperature-pressure conditions of sorption–desorption of hydrogen by tantalum and niobium, which will allow the use of these hydrogenated materials in various technologies, in particular, to obtain powders of a given fraction.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

Niobium of industrial production FOCT 26252-84 and tantalum FOCT 492-73 were used as starting materials. Industrially produced niobium powder (less than 100 μm in size) was also used in some experiments.

The study of the processes of interaction of the studied materials with hydrogen, in different conditions, was carried out using the IVGM-2M equipment [26], which allows to conduct research at temperatures from -160 to 750°C and hydrogen pressures from 0.01 to 10 MPa. The amount of hydrogen absorbed by the material was calculated from the pressure difference before and after heating in the closed volume in which the study was performed (volumetric method), and also controlled by the difference in sample weight before and after hydrogen saturation (gravimetric method).

Desorption of hydrogen from hydrogenation products was investigations on an automated dilatometric complex (ADC) with a mass spectrometric [27].

Investigations of the phase composition of the obtained hydrogenation and dehydrogenation products were performed on a Rigaku x-ray diffractometer using CuK_α ($\lambda = 1.5406$) radiation.

The grinding process was performed in a Retsch PM100 planetary mill in a steel drum with steel balls for 30 seconds. The capacity of the drum is 250 ml, the speed of rotation is 650 rpm, and the diameter of the balls is 14 mm.

The size of the powder particles is determined by a laser analyser Malvern Mastersizer 2000.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Investigations of Sorption–Desorption Processes

The study of the process of interaction of both starting materials (niobium and tantalum) with hydrogen, in the monolithic state, was carried out under the same conditions (hydrogen pressure 0.6 MPa and different temperatures), for the possibility of correct comparison. In the first stage, the test materials were kept at room temperature and the specified pressure for 24 hours. It was found that these hydrogenation conditions led to the active absorption of hydrogen by tantalum, while the absorption of hydrogen by niobium was not recorded.

The interaction of tantalum with hydrogen began from the first seconds of contact of the sample with hydrogen (Fig. 1) and lasted for 60 minutes. The amount of absorbed hydrogen was reached 1.04% wt., which corresponds to the formula composition $\text{TaH}_{1.9}$. Increasing the holding time by another 120 minutes at the same hydrogen pressure did not lead to the continuation of the absorption process (Fig. 1). The reverse process of hydrogen evolution with the obtained tantalum hydride was investigated at an initial pressure of 0.0002 MPa. The study was performed in the same chamber without contact of the sample with the atmosphere (air) between experiments. As can be seen from the dependence (Fig. 1), the process of hydrogen evolution from tantalum is occurring at room temperature without the use of thermal or mechanical activations. Thus, in 180 minutes it is possible to remove all the absorbed hydrogen from the material, this result was also confirmed by gravimetric method. In addition, another indirect confirmation of the release of all hydrogen is that after the sorption-desorption cycle the metal sample remained ductile.

However, it should be noted that for the alloys manufacturing by powder technology from hydrogen-saturated powders, the evolution of all hydrogen at room temperature is undesirable. First, non-hydrogenated tantalum is a plastic material, so its grinding to obtain powders of a given fraction is a difficult and time-consuming process. Secondly, when sintering non-hydrogenated particles, there is no positive effect of hydrogen on the activation of diffusion processes [28].

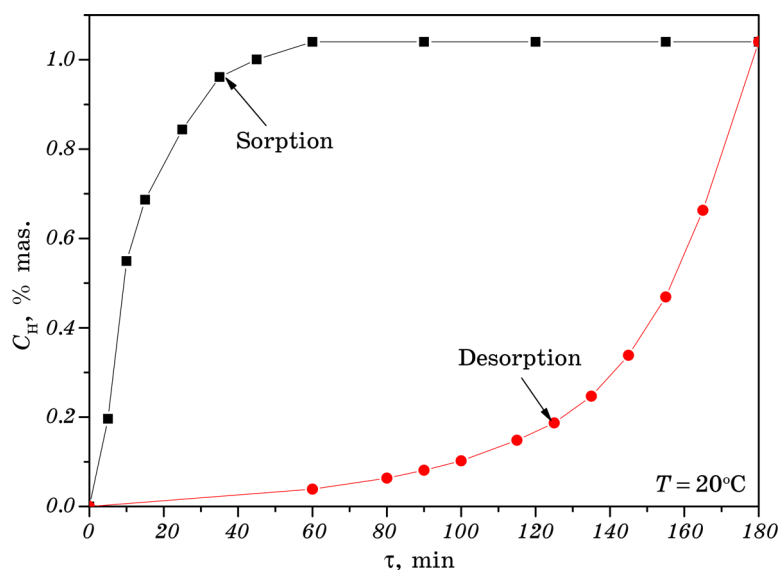


Fig. 1. Kinetics of sorption-desorption of hydrogen by tantalum at room temperature.

That is why it was important to find conditions that would allow to keep at least part of the absorbed hydrogen in the crystal lattice of tantalum at room temperature. Dissolved hydrogen in the crystal lattice increases the brittleness of the metal and, upon further heating, improves the sintering kinetics of the particles.

In the experiment described above, tantalum was saturated with hydrogen at room temperature and a hydrogen pressure of 0.6 MPa. After that, activation heating was carried out to a temperature of 600°C at the same hydrogen pressure (Fig. 2). This heating temperature was chosen by analogy with the temperature range (400–600°C) of the active interaction of titanium with hydrogen [29]. After carrying out the specified activation heating, cooling to room temperature and removing of hydrogen environment, 0.16% wt. Hydrogen in tantalum was preserved in open air, which corresponds to the composition $\text{TaH}_{0.29}$. It is important that the amount of hydrogen stored in the metal led to a significant embrittlement of tantalum, *i.e.*, to the possibility of obtaining powders of the required size fraction.

It was established by x-ray phase analysis (Figure 3) that the obtained hydrogenated product consists of tantalum, which has a cubic lattice and the unit cell parameter $a = 0.3333 \pm 0.0009$ nm, as well as tantalum hydride with orthorhombic lattice and unit cell parameters $a = 0.4810 \pm 0.0009$ nm, $b = 0.3450 \pm 0.0009$ nm, $c = 0.4801 \pm 0.0009$ nm. This result confirms that the activation heating allows to remain the

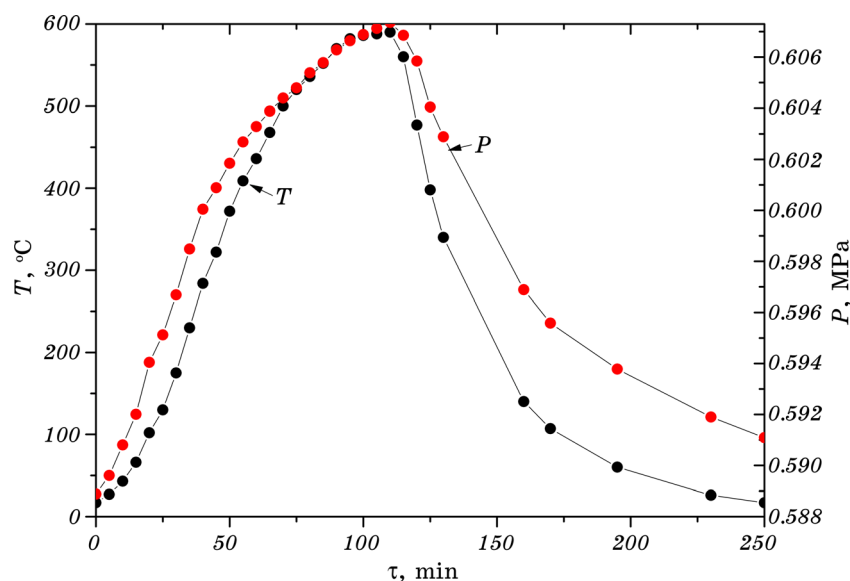


Fig. 2. Changes in pressure and temperature versus time on tantalum heating under hydrogen atmosphere.

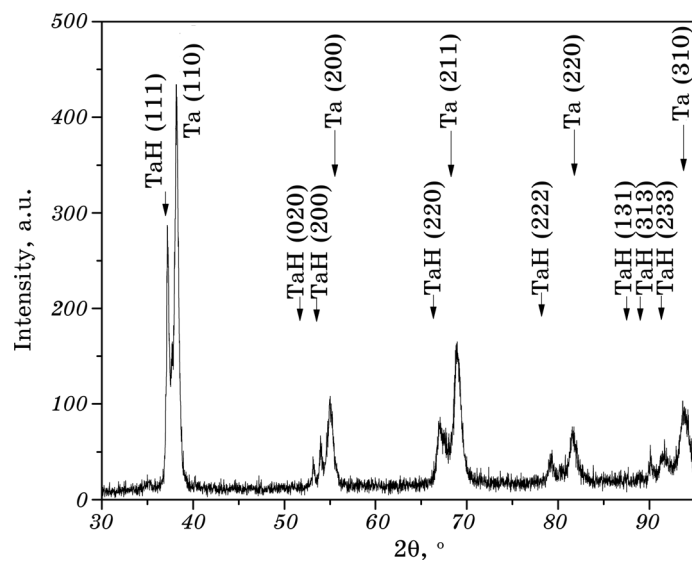


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of hydrogenated tantalum.

part of the absorbed hydrogen in the tantalum at room temperature in open air.

As for niobium, the process of hydrogen uptake at 0.6 MPa and room temperature did not begin within 24 hours. It was suggested that the inactivated niobium surface is a barrier for hydrogen sorption, thus, this process requires a longer incubation period. To test this assumption, niobium was additionally aged at the specified hydrogenation pa-

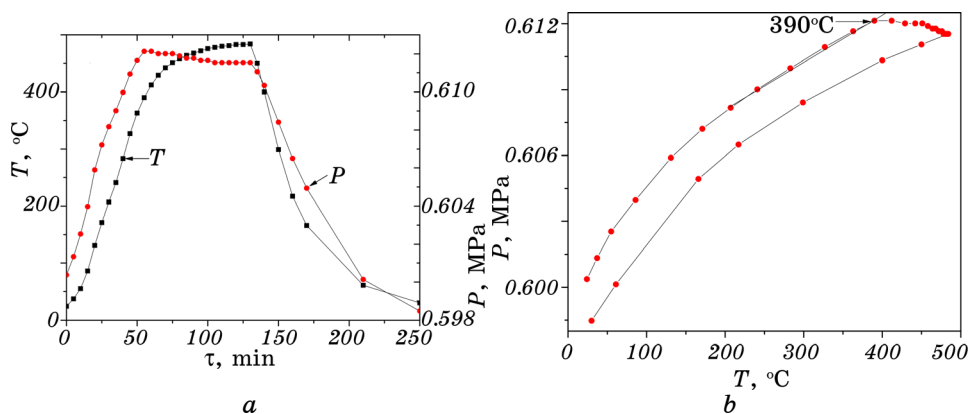


Fig. 4. Dependences at the hydrogenation of niobium: temperature and pressure of hydrogen in the chamber versus time (a), pressure versus temperature (b).

rameters for 48 hours, but the increase in holding time did not lead to appreciable hydrogen uptake. Active hydrogen uptake by niobium was recorded only during heating (Fig. 4) and during isobaric-isothermal exposure at temperatures of 400–500°C and the pressure of 0.6 MPa. This temperature range of hydrogenation was chosen by analogy with titanium [29] and tantalum for the possibility of correct comparison of the obtained data. In addition, the ability to saturate all elements necessary for the synthesis of alloys of Ti–Zr–Nb and Ti–Zr–Nb–Ta in one chamber (simultaneously) will greatly simplify the process of powder manufacturing

The temperature of the beginning of intensive hydrogen absorption by niobium was determined from hydrogen pressure-temperature dependence (Fig. 4, *b*), while the amount of absorbed hydrogen and the time required to achieve this concentration were determined from the temperature vs. time and hydrogen pressure vs. time dependences (Fig. 4, *a*). The active absorption of hydrogen for niobium begins at a temperature of 390°C, and the absorption process itself takes about 65 minutes, after which it ends. As a result, it is possible to achieve the amount of absorbed hydrogen at 1.31% wt., which corresponds to the formula composition of $\text{NbH}_{1.23}$. The movement of hydrogen-saturated niobium from the hydrogen environment to open air at room temperature leads to the beginning of the reverse process of hydrogen evolution. Under these conditions, the concentration of absorbed hydrogen

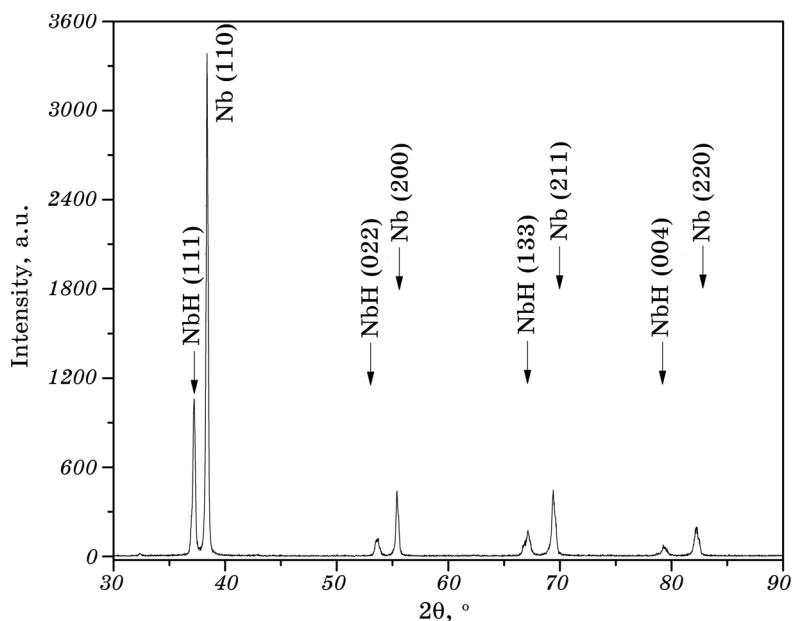


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hydrogenated niobium.

in niobium is reduced to 0.52% wt., which corresponds to the formula composition $\text{NbH}_{0.48}$.

It was determined by x-ray phase analysis (Figure 5) that the obtained hydrogenated product consists of metal niobium, which has a cubic lattice and the unit cell parameter $a = 0.3314 \pm 0.0009$ nm, as well as niobium hydride phase with orthorhombic lattice and unit cell parameters $a = 0.3401 \pm 0.0009$ nm, $b = 0.4836 \pm 0.0009$ nm, $c = 0.4839 \pm 0.0009$ nm.

The process of hydrogen evolution from niobium resumes when material was placed under vacuum at room temperature. A sample of hydrogen-saturated niobium was placed in a vacuum ($4 \cdot 10^{-3}$ Pa) chamber and kept for about a day at room temperature, after which the sample was removed from the chamber and x-ray phase studies were performed again. It was found that only metal niobium is present in the structure (Fig. 6.) with the crystal lattice parameter $a = 0.3310 \pm 0.0009$ nm.

3.2. Investigations of Powders

It was important to show that the involved modes of saturation of these metals with hydrogen provide their embrittlement, which facilitates

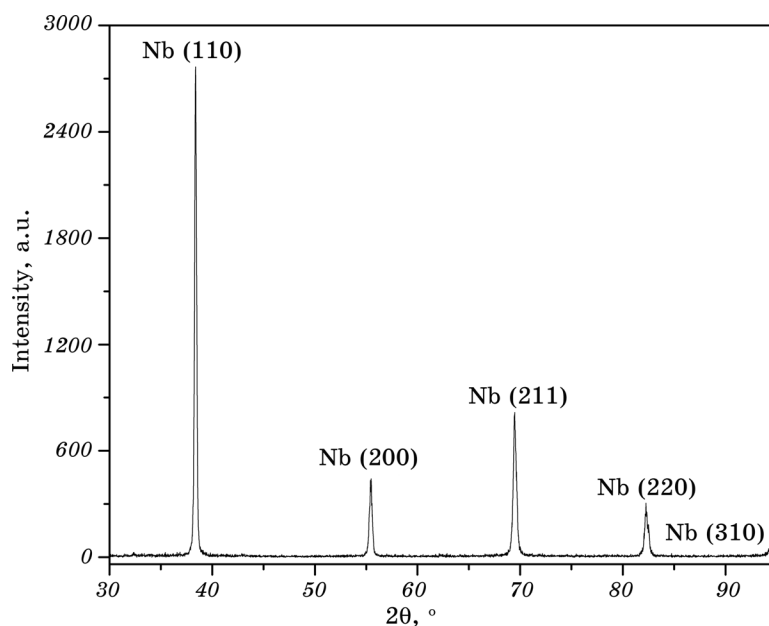


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of preliminary hydrogenated niobium after subsequent holding in vacuum chamber at room temperature.

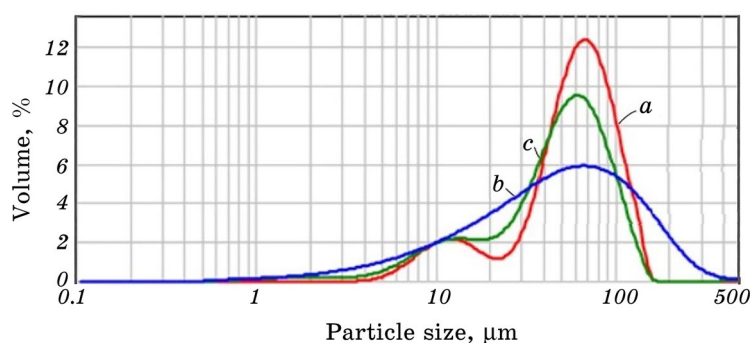


Fig. 7. Size distribution curves of niobium powder: *a*—the initial state, *b*—initial powder after grinding, saturated with hydrogen, *c*—followed by grinding.

the process of grinding and obtaining powders of a given fraction. Industrial niobium powder with an average particle size of 70 μm was selected for the study (Fig. 7, *a*). In the first stage of the study, this powder was ground in a planetary mill for 30 seconds (Fig. 7, *b*). As can be seen from the powder size distribution curve (Fig. 7, *b*), the average particle size has not changed, at the same time the number of small particles (30 μm or less) was increased and particles of significantly larger size (up to 400 μm , not observed in the original powder) appeared. The increased number of fine particles is the result of grinding the powder, however, the simultaneous appearance of large particles is associated with their deformation and adhesion to each other during grinding, which indicates their sufficient plasticity.

In the second stage, the starting powder was first saturated with hydrogen, as described above, and then subjected to grinding (Fig. 7, *c*). From the curve (Fig. 7, *c*) it is seen that the powder particles were crushed, the average particle size decreases from 70 (in the original) to 60 μm , with an increase in the relative number of smaller particles and a decrease in the number of particles larger than 60 μm . This also indicates that during grinding there is no significant deformation and adhesion of particles to each other. The obtained result suggests that the hydrogen-saturated powder is brittle enough to grind.

Summarizing all the above, it can be argued that to obtain partially hydrogenated niobium and tantalum with the formation of hydride phases, we can use the temperature range of hydrogenation of titanium (400–600°C) [29]. However, the involved hydrogen saturation modes do not allow the creation of tantalum and niobium hydrides, which would be quite stable at room temperature, retaining a significant amount of absorbed hydrogen on the air. Moreover, the release of all absorbed hydrogen by niobium that occurs in a vacuum at room

temperature is a negative trait, because of effect of hydrogen on the activation of diffusion processes during sintering is lost.

4. CONCLUSIONS

1. The process of absorption and release of hydrogen by tantalum occurs at room temperature without the use of thermal or mechanical activation treatments, solely due to changes in pressure conditions. Heating in a hydrogen atmosphere to a temperature of 600°C increases the amount of hydrogen absorbed by tantalum, and after cooling to room temperature and removing the hydrogen atmosphere allows to partially preserve hydrogen in the metal.

2. The process of active interaction of niobium with hydrogen is observed only when metal is heated to 400–500°C. The release of hydrogen from hydrogenated niobium occurs at room temperature due to changes in pressure conditions, in particular in a vacuum niobium loses all absorbed hydrogen.

3. Hydrogenated niobium and tantalum when kept at room temperature in open air partially retain the absorbed hydrogen in an amount that provides sufficient fragility of these metals and facilitates the production of powders of a desirable size fraction.

REFERENCES

1. O. M. Ivasyshyn, D. H. Savvakín, V. A. Dekhtyarenko, and O. O. Stasiuk, *Mater. Sci.*, **54**: 266 (2018).
2. V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakín, V. I. Bondarchuk, V. M. Shyvanyuk, T. V. Pryadko, and O. O. Stasiuk, *Prog. Phys. Met.*, **22**: 307 (2021).
3. V. Goltsov, *Yavlenie Upravlyayemogo Vodorodofazovogo Naklepa Metallov i Spлавov. Svoystva Konstruktsionnykh Materialov pri Vozdeystvii Rabochikh Sred* [The Phenomenon of Controlled Hydrogen-Phase Hardening of Metals and Alloys. Properties of Structural Materials under the Influence of Working Environments] (Kyiv: 1980) (in Russian).
4. Z. Fang, P. Sun, and H. Wang, *Advanced Engineering Mater.*, **14**, No. 6: 383 (2012).
5. Z. Z. Fang, J. D. Paramore, P. Sun, K. S. Chandran, Y. Zhang, Y. Xia, F. Cao, M. Koopman, and M. Free, *Int. Mater. Reviews*, **63**, No. 7: 407 (2018).
6. O. Ivasishin, D. Eylon, V. Bondarchuk, and D. Savvakín, *Defect and Diffusion Forum*, **277**: 177 (2008).
7. O. M. Ivasishin, A. N. Demidik, and D. G. Savvakín, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **38**: 482 (1999).
8. R. Kulagin, A. Mazilkin, Y. Beygelzimer, D. Savvakín, I. Zverkova, D. Oryshych, and H. Hahn, *Mater. Letters*, **233**: 31 (2018).
9. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakín, D. V. Oryshych, O. O. Stasiuk, and Li Yuanyuan, *MATEC Web Conf.*, **321**: 03009 (2020).

10. O. Ivasishin, D. Savvakín, F. Froes, and K. Bondareva, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **41**, No. 7/8: 382 (2002).
11. O. Ivasishin, D. Savvakín, K. Bondareva, V. Mokson, and V. Duz, *Sci. Innovation*, **1**, No. 2: 44 (2005) (in Russian).
12. D. G. Savvakín and M. M. Gumenyak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3: 349 (2013) (in Russian).
13. M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaco, and J. Planell, *J. Royal Society Interface*, **5**, No. 27: 1137 (2008).
14. W. Khan, M. Kapoor, and N. Kumar, *Acta Biomaterialia*, **3**, No. 4: 541 (2007).
15. L. Liu, C. Yang, F. Wang, S. Qu, X. Li, W. Zhang, Y. Li, and L. Zhang, *Mater. Design*, **79**: 1 (2015).
16. Y. Zhang, X. Wang, W. Zhang, W. Huo, J. Hu, and L. Zhang, *Mat. Sci. Engineering A*, **696**: 360 (2017).
17. M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani, and A. Gogia, *Prog. Mat. Sci.*, **54** No. 3: 397 (2009).
18. L. Zhang, K. Kim, P. Yu, W. Zhang, U. Kunz, and J. Eckert, *J. Alloys Compds.*, **428**, No. 1–2: 157 (2007).
19. M. Calin, L. Zhang, and J. Eckert, *Scripta Mater.*, **57**, No. 12: (2007).
20. M. Niinomi, *Mater. Sci. Engineering A*, **243**, Iss. 1–2: 231 (1998).
21. F. Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference* (Springer: 2000).
22. Yu. V. Levinsky, Yu. B. Patrikeev, and Yu. M. Filyand, *Vodorod v Metallakh i Intermetallidakh. Termodinamicheskie, Kineticheskie i Tekhnologicheskie Kharakteristiki Metall-Vodorodnykh Sistem* [Hydrogen in Metals and Intermetallics. Thermodynamic, Kinetic and Technological Characteristics of Metal-Hydrogen Systems] (Moscow: Scientific World: 2017) (in Russian).
23. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 521 (2015).
24. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakín, and I. K. Evlash, *Mater. Sci.*, **51**: 492 (2016).
25. V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 683 (2015) (in Russian).
26. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Mater. Diagnos.*, **56**: 41 (1990) (in Russian).
27. O. M. Ivasishin, O. B. Bondarchuk, M. M. Gumenyak, and D. G. Savvakín, *Phys. Chem. Solid State*, **12**, No. 4: 900 (2011) (in Ukrainian).
28. D. H. Savvakín, M. M. Humenyak, M. V. Matviichuk, and O. H. Molyar, *Mater. Sci.*, **47**: 651 (2012).
29. O. I. Dekhtyar, O. M. Ivasishin, D. Yu. Kovalev, O. M. Korduban, V. K. Prokudina, V. I. Ratnikov, D. G. Savvakín, A. Ye. Sychev, and M. M. Gumenyak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 9: 1153 (2014) (in Russian).

PACS numbers: 62.20.-x, 64.80.-v, 66.30.-h, 68.43.-h, 81.05.Bx, 81.40.-z

Вплив Гідрогену на формозмінення пластини під час формування градієнтного стопу паладію з Гідрогеном

О. М. Любименко

*Донецький національний технічний університет,
пл. Шибанкова, 2,
85300 Покровськ, Україна*

В роботі проведено дослідження та аналізу відеозапису експерименту вигину пластини з чистого паладію та пластини зі стопу α -PdH_{0,0071} при температурі 200°C при підвищенні концентрації Гідрогену в паладії на $\Delta n = 0,00355i$, де $i = 1, 2, 3, 4$ та одержано тимчасові градієнтні стопи α -PdH_{0,00355}, α -PdH_{0,0071}, α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0142}, α -PdH_{0,0177}, α -PdH_{0,0213} H/Pd. Вперше експериментально встановлено, що при 200°C з ростом концентрації на $\Delta n = 0,00355$ H/Pd максимальні вигини пластини для стопу α -PdH_n мають більшу величину ніж вигини для пластини з чистого паладію та є майже повністю зворотними в інтервалі від 0 до 0,16 мм для обох пластин. В експериментах вперше зафіксовано, що при температурі 200°C при досягненні максимального вигину пластини зі стопу α -PdH_n спостерігається уповільнення процесу згинання пластини з досягненням плато тривалістю в кожному експерименті від 4 до 7 с. Експериментально підтверджено, що при $T = 200^\circ\text{C}$ фізична природа виникнення в перші секунди максимального вигину пластини обумовлена формуванням тимчасового градієнтного стопу α -PdH_n з шарами певної товщини, які мають інші фізичні властивості ніж чистий паладій. А також зафіксовано під час формування максимального вигину зміну кінетики транспортування Гідрогену в середину для пластини зі стопу α -PdH_{0,0071} через зміну в механізмі розподілення та виникнення воднево-концентраційних напружень.

Ключові слова: вигин, Гідроген, паладій, градієнтний стоп, концентрація.

Corresponding author: Olena Mykolayivna Liubymenko
E-mail: e.n.lyubimenko@gmail.com

*Donetsk National Technical University,
2 Shybankov Sqr., UA-85300 Pokrovs'k, Ukraine*

Citation: O. M. Lyubimenko, Influence of Hydrogen on Plate Deformation during Formation of Gradient Alloy of Palladium with Hydrogen, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 899–911 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0899](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0899)

In this work the study and analysis of video recording of bending experiment of pure palladium plate and plate of $\alpha\text{-PdH}_{0.0071}$ at 200°C with increasing hydrogen concentration in palladium by $\Delta n = 0.00355i$, where $i = 1, 2, 3, 4$ and time graded alloys $\alpha\text{-PdH}_{0.00355}$, $\alpha\text{-PdH}_{0.0071}$, $\alpha\text{-PdH}_{0.0105}$, $\alpha\text{-PdH}_{0.0142}$, $\alpha\text{-PdH}_{0.0177}$, $\alpha\text{-PdH}_{0.0213}$ H/Pd are obtained. It is experimentally established for the first time that at 200°C with increasing concentration by $\Delta n = 0.00355\text{H/Pd}$ the maximum plate bends for the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy are larger than those for the pure palladium plate and are almost completely reversed in the range from 0 to 0.16 mm for both plates. In the experiments it is first recorded that at 200°C when the maximum bending of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy plate is reached, a slowing down of the plate bending process is observed with reaching a plateau of duration in each experiment of 4 to 7 s. It is experimentally confirmed that at $T = 200^\circ\text{C}$ the physical nature of the appearance in the first seconds of the maximum bending of the plate is due to the formation of temporary gradient $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy with layers of a certain thickness that have other physical properties than pure palladium. And also, a change in the kinetics of hydrogen transport inside for the plate from the $\alpha\text{-PdH}_{0.0071}$ alloy, due to a change in the mechanism of distribution and occurrence of hydrogen-concentration stresses in the plate from the $\alpha\text{-PdH}_{0.0071}$ alloy is fixed during the formation of the maximum bend.

Key words: bending, hydrogen, palladium, $\alpha\text{-PdH}_n$ gradient alloy, concentration.

(Отримано 6 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 13 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

На даний час для одержання із водневих сумішей Гідроґену високого ступеню очистки з кількістю домішок від 10^{-6} до $10^{-8}\%$ [1, 2] використовується мембранна технологія. В мембранних технологіях використовують паладій, який витримує в процесі експлуатації водневі, термічні та механічні навантаження [3, 4]. Процес дифузії Гідроґену в метал супроводжується розширенням кристалічної ґратниці металу, яке впливає на експлуатаційні показники мембран. При цьому в металі, із якого виготовляють мембрани, виникають внутрішні напруження, індуковані градієнтами концентрації Гідроґену в металі. У залежності від величини цих напружень, вони викликають воднево-пружні або воднево-пластичні ефекти. В даній роботі розглянемо воднево-пружні ефекти, а саме — сильне формозмінення (вигин) паладієвої пластини в результаті виникнення, наростання та релаксації внутрішніх напружень під впливом Гідроґену [5].

Мета даної роботи — експериментальне вивчення поведінки пластини з чистого паладію та стопу паладію з Гідроґеном ($\alpha\text{-PdH}_n$), де n — концентрація Гідроґену в паладії при зміні концентрації Гідроґену (n) на $\Delta n = in$, де $i = 1, 2, 3, 4$, а $n = 0,00355\text{H/Pd}$.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Заготовку з паладію чистотою 99,98% прокатували на прокатному стані до товщини 0,27 мм, а далі вирізали з неї пластини розмірами (68×5,5×0,27 мм). Потім ці зразки відпалювали в вакуумі при температурі 700°C протягом 1 години та охолоджували разом з піччю до кімнатної температури. Далі на одну зі сторін паладійової пластини електролітично наносили мідну плівку товщиною 0,69 мкм. Один з підготовлених зразків встановлювали одним кінцем в тримач в середину камери воднево-вакуумної установки ВВУ-4 [6] так, щоб зверху була мідна сторона. Виконували дослідження в камері при температурі 200°C та при зміні тиску Гідроґену 0,0025 МПа до 0,0365 МПа, який дає змогу забезпечити необхідну концентрацію Гідроґену в паладії.

Встановлений у камері зразок при температурі експерименту, а саме 200°C, для зняття залишкових напружень повільно нагрівали в вакуумі зі швидкістю 3°C/хв., витримували протягом 30 хвилин і охолоджували разом з електропіччю. Після цього переходили до основної частини дослідження, в ході якого вели відео запис відеокамерою та за допомогою катетометру вимірювали вигин вільного кінця зразка через вікно в робочій камері під час подачі Гідроґену до тисків, які забезпечують необхідну концентрацію Гідроґену в паладії.

Відеозаписи експерименту дали змогу одержати щосекундно данні по зміні форми зразка під час насичення Гідроґеном та витримки в водневому середовищі. Усі відеозаписи розшифровували в програмі Sony Vegas. При відеоаналізі точність проведених вимірювань склала: за часом — 0,04 секунди, стріли вигину — $\pm 0,3$ мм.

За допомогою відеозапису провели для паладійової пластини аналізу:

- 1) вигину під час подачі Гідроґену в камеру ВВУ-4,
- 2) досягнення максимального вигину та формування ґрадієнтного стопу паладію з Гідроґеном,
- 3) зменшення вигину та повернення пластини зі стопу α -PdH_n в початковий стан,
- 4) процесу витримки пластини зі стопу α -PdH_n в середовищі Гідроґену та подальшого її насичення Гідроґеном з поетапним дослідження по пунктам 1–3.

Така методика проведення експерименту дала змогу дослідити та провести аналізу усіх етапів зміни форми паладійової пластини при водневому впливі в інтервалі концентрацій Н *n* від 0,00355Н/Pd до 0,0213Н/Pd при зміні цієї концентрації на $\Delta n = 0,00355$ Н/Pd.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За описаною вище методикою було виконано експерименти при

температурі 200°C , коли насичували односторонньо пластину з чистого паладію Гідроґеном при зміні концентрації на $\Delta n = in$, де $i = 1, 2, 3, 4$, а $n = 0,00355 \text{ H/Pd}$ — це вміст Гідроґену в паладії (обраний експериментально). Тобто одержували стоп Гідроґену в паладії: $\alpha\text{-PdH}_{0,00355}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0142}$ (рис. 1). Необхідні концентрації вмісту Гідроґену в паладії одержували в камері установки ВВУ-4 завдяки регулюванню тиску Гідроґену в камері від $0,0025 \text{ МПа}$ до $0,0365 \text{ МПа}$. Як видно з рис. 1, змінення форми пластини з чистого паладію, як і в описаних раніше експериментах [6], відбувається в два часових етапи. Розглянемо це більш детально (рис. 1, крива 1).

На першому етапі пластина швидко згинається безпосередньо вже в процесі відкриття вентиля на установці за час $t_{\text{H}} = 2,4 \text{ с}$ (див. стовбець 3 в табл. 1), а при досягненні заданого тиску $P_{\text{H}_2} = 0,0025 \text{ МПа}$ (стовбець 3, в табл. 1) вигин пластини вже досягає експериментально помітної величини.

Далі при постійному тиску Гідроґену P_{H_2} в камері зразок продовжує насичуватися Гідроґеном та вигинатися. Стріла вигину досягає свого максимуму $Y_{\text{max}} = 1,05 \text{ мм}$ за проміжок часу $\Delta t_{\text{max}} = 13 \text{ с}$ від початку подачі Гідроґену, а далі, вигин пластини стабілізується по величині з утворенням плато, після чого пластина повільно розпрямляється. Це свідчить про поступове зменшення напружень у зразку в результаті вирівнювання градієнта концентрації Гідроґену по перетину зразка. Через $t_{\text{min}} = 300 \text{ с}$ від початку експерименту досягається стаціонарний початковий стан ($Y_{\text{min}} = 0 \text{ мм}$), який в

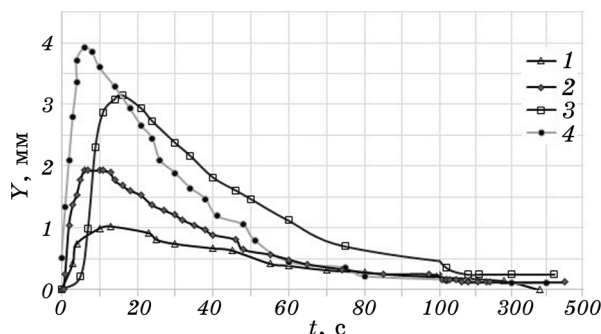


Рис. 1. Залежність зміни вигину чистої паладійової пластини від часу витримки у Гідроґені при зміні концентрації Гідроґену в паладії до: 1 — $0,00355$, 2 — $0,0071$, 3 — $0,0105$, 4 — $0,0142 \text{ H/Pd}$.

Fig. 1. The dependence of pure palladium plate bending on the exposure time in hydrogen when changing the hydrogen concentration in palladium to: 1— 0.00355 , 2— 0.0071 , 3— 0.0105 , 4— 0.0142 H/Pd .

ТАБЛИЦЯ 1. Експериментальні та розраховані показники для паладійової пластини.**TABLE 1.** Experimental and calculated indicators for the palladium plate.

№	P_{H_2} , МПа	Δn , Н/Рd	t_n , с	$\Delta t_{\max}$, с	$Y_{\max}$, мм	$Y_{\min}$, мм	$t_{\min}$, с	$\gamma \cdot 10^{-6}$, м/с	$h_1 \cdot 10^{-3}$, мм	$h_2 \cdot 10^{-3}$, мм	$\lambda = y_{\max}$, мм
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Частина 1. Для чистої паладійової пластини											
1	0,0025	0,0035	$\frac{2}{4}$	13	1,05	0	300	2,08	46,2	223,8	0,76
2	0,012	0,0071	$\frac{1}{5}$	9	2	0,09	240	3,00	76,9	192,1	1,80
3	0,022	0,0105	$\frac{1}{8}$	16	3,15	0,12	400	1,69	102,6	166,4	3,07
4	0,0365	0,0142	$\frac{3}{5}$	7	3,9	0,12	150	3,86	67,8	202,2	3,44
Частина 2. Для пластини зі стопу α -PdH _{0,0071}											
1	0,022	0,0035	$\frac{1}{4}$	10	1,25	0,07	450	27	170,84	99,16	0,86
2	0,0365	0,0071	$\frac{1}{7}$	10	2,37	0,16	510	27	170,84	99,16	1,75
3	0,049	0,0106	$\frac{2}{9}$	10	3,44	0,09	600	27	170,84	99,16	2,61
4	0,075	0,0142	$\frac{3}{6}$	10	5,27	0,12	510	27	170,84	99,16	3,51

подальшому протягом 300 с до завершення експерименту залишається незмінним. Таким чином, експериментально встановлено, що вигин зразка повністю зворотній.

Аналогічним чином процес вигину відбувався і для інших кривих 2, 3, 4, представлених на рис. 1, табл. 1, частина 1. За час напуску t_n Гідрогену в камеру до тиску P_{H_2} змінювалася величина вигину пластини до максимального значення $Y_{\max}$ за час $\Delta t_{\max}$, а далі спостерігали розпрямлення пластини за час $t_{\min}$ до величини залишкового вигину ($Y_{\min}$).

Друга серія експериментів виконувалася вже при насиченні чистого паладію до складу стопу α -PdH_{0,0071}, а потім в цьому стопі змінювали вміст Гідрогену в паладії на $\Delta n = 0,00355i$, де $i = 1, 2, 3, 4$, та одержували стоп складом α -PdH_{0,00105}, α -PdH_{0,00142}, α -PdH_{0,00177}, α -PdH_{0,00213} Н/Рd (табл. 1, частина 2). Одержані часові залежності представлено на рис. 2.

У другій частині експерименту (рис. 2, крива 1) за описаною вище методикою насичували стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ до складу стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0106}$, коли тиск Гідроґену в робочій камері установки ВВУ-4 було збільшено від 0,022 до 0,0365 МПа за $t_n = 1,4$ с. Після закінчення напуску вигин продовжував збільшуватися і через 10 с від початку подачі Гідроґену в камеру було досягнуто максимальний вигин пластини: $Y_{\max} = 1,25$ мм. Другий етап почався з того, що максимальний вигин утримувався протягом 2 с (рис. 2, крива 1) і далі пластина почала розпрямлятися. Час досягнення кінцевого стаціонарного вигину ($Y_{\min} = 0,07$ мм) пластини склав 450 с і в ході додаткового витримування 400 с не змінився.

Експериментально зафіксовано, що при насиченні пластини зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ та зміні концентрації Гідроґену кінетика вигину не змінюється, але є деякі особливості в процесі розпрямлення, а саме утворення плато для кожної кривої (рис. 2), коли величина максимального вигину протягом 2–7 с не змінюються.

Цікаво проаналізувати кінетику розпрямлення пластини з чистого паладію (рис. 3, криві 1, 3) та пластини зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ (рис. 3, криві 2, 4) при зміні концентрації Гідроґену на однакову величину на 0,0071 Н/Рд та 0,0142 Н/Рд.

Як бачимо з рисунку 3 при подачі Гідроґену в камеру ВВУ-4 вигин пластини спостерігається не з самого початку подачі Гідроґену, а протікає з деяким уповільненням тривалістю 2–3 с, яке можна пояснити наявністю деякого латентного періоду створення стопу паладію з Гідроґеном та тим, що потрібен деякий час для початку процесу дифузії. Після цього вигин пластини формується дуже швидко, і майже за час подачі Гідроґену до камери досягає своєї максимальної величини з утворенням плато. Далі починається процес розпрямлення зразка, який протікає майже по однаковому кінетичному механізму для кривих 1–4 на рис. 3. Це дозволяє зробити висновок про

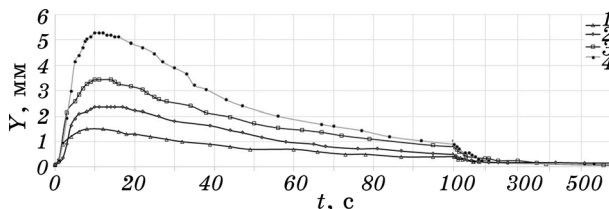


Рис. 2. Залежність зміни вигину пластини зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ від часу витримки при заданому тиску Гідроґену при зміні концентрації Гідроґену в паладії на 1 — 0,00355, 2 — 0,0071, 3 — 0,0105, 4 — 0,0142 Н/Рд.

Fig. 2. Dependence of the change in the plate bending of the $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ alloy on the holding time at a given hydrogen pressure when the hydrogen concentration in palladium changes by 1—0.00355, 2—0.0071, 3—0.0105, 4—0.0142 Н/Рд.

те, що кінетика розпрямлення пластини на другому, більш тривалому, етапі однакова для пластини з чистого паладію та зі стопу α -PdH_{0,0071}. Цікавим є той факт, що різниця у величині вигину для кривих 1 та 2 на рис. 3 знаходиться в межах 1 мм при зміні концентрації на $\Delta n = 4n = 0,0142\text{сН/Рd}$, а при зміні концентрації в 2 рази менше попереднього значення на ($\Delta n = 2n = 0,0071\text{Н/Рd}$) різниця становить приблизно 0,5 мм в інтервалі від 15 с до 85 с, а далі, як бачимо, величина різниці в вигині зменшується. Також експериментально зафіксовано, що при зміні концентрації на $\Delta n = 1n = 0,00355\text{Н/Рd}$ та $\Delta n = 3n = 0,0106\text{Н/Рd}$ різниця відповідно складає 0,25 мм та 0,75 мм (криві 1 та 3 на рис. 1 та рис. 2 відповідно). Наявність такої різниці можна пояснити різними по величині значеннями водневих концентраційних напружень, які виникають в пластині під час насичення пластини при досягненні максимального вигину пластиною та одержанні з чистого паладію нового матеріалу, а саме тимчасового градієнтного стопу паладію з Гідроґеном. Основною характеристикою цього стопу є градієнт концентрації Гідроґену в ньому, який є просторовою та часовою функцією параметрів процесу насичення металу Гідроґеном (температура, тиск газоподібного Гідроґену тощо). Очевидно, що саме градієнт концентрації Гідроґену визначає характеристики та властивості тимчасового градієнтного матеріалу метал-Гідроґен, а саме: градієнти дилатації кристалічної ґратниці, градієнти сил міжатомової взаємодії та механічних властивостей, градієнти водневих концентраційних напружень.

Процес дифузії Гідроґену в паладій, формування та трансформація градієнтів концентрації Гідроґену сильно відхиляються від закономірностей, які описуються класичними законами Фіка з «ідеальним» коефіцієнтом дифузії [8]. Відповідно, ефективний коефіцієнт дифузії Гідроґену в паладії є складною функцією його концентрації [8].

Для попередньої аналізи тимчасового градієнтного стопу α -PdH_n в умовах нашого експерименту користуємося досягненнями математичної теорії дифузії [9]. Використовуємо для наших цілей рішення одномірної дифузійної задачі зі змінним коефіцієнтом дифузії $D(n)$, що є ступеневою функцією концентрації n дифузанта:

$$D(n) = D_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^K,$$

де $n = f(x, t)$ — концентрація Гідроґену, $n_0 = \text{const}$ — гранична концентрація Гідроґену, дорівнює рівноважній розчинності Гідроґену в паладії при даних температурі та тиску Гідроґену, D_0 — «ідеальний» коефіцієнт дифузії Гідроґену в паладії тобто, коефіцієнт дифузії при $n \rightarrow 0$, $K \geq 0$ — показник статичної концентраційної залежності.

Процес створення тимчасового градієнтного стопу α -PdH_n описано в роботі [10]. По перетину пластини при її насиченні Гідроґеном

виникають шари тимчасового ґрадієнтного стопу паладію з Гідроґеном ($\alpha\text{-PdH}_n$) з певною концентрацією Гідроґену, яка в глибину паладійової пластини зменшується. Цей шар стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ товщиною (h_1), в момент досягнення максимального вигину насичується Гідроґеном до концентрації, близької до рівноважної концентрації (n_0) при заданих температурах та тисках Гідроґену (P_{H_2}). Інший (шар 2) майже не містить Гідроґен. Його товщина дорівнює $h_2 = h - h_1$, де $h = 0,27$ мм.

Оцінимо та розрахуємо товщину сформованого шару тимчасового ґрадієнтного стопу для чистої паладійової пластини (рис. 1) та пластини зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ (рис. 2).

Приймаємо час формування автолокалізаційного шару ґрадієнтного стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ (пластинка 1) рівним часу $t = 13$ с (рис. 1, крива 1), за який досягається максимальний вигин пластини. Товщина цього шару розраховується за рівнянням [9]:

$$h_1 = X = 2w\sqrt{D_0 t},$$

де D_0 — коефіцієнт дифузії Гідроґену в паладії ($1,14 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 200°C [8]), t — час досягнення максимального вигину, w — константа, яка визначає рух фронту дифузанта з кінцевою швидкістю (рис. 4) [9].

З рисунку 4 наочно видно, що у рамках цього моделю зі зростанням k дифузійний фронт Гідроґену стає дедалі крутішим і при $k = 4$ концентрація Гідроґену на дифузійному фронті різко падає до нуля. Цей випадок ($k = 4$, крива 1, $w = 0,36$), добре моделює формування та зростання автолокалізованого шару тимчасового ґрадієнтного стопу

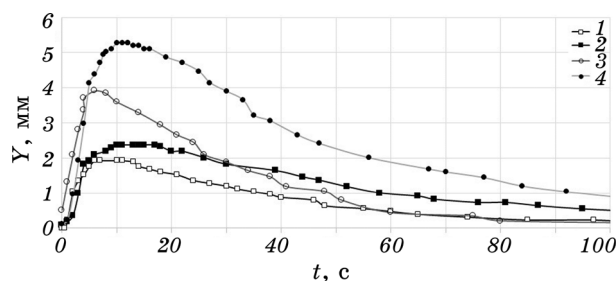


Рис. 3. Залежність зміни вигину пластини з чистого паладію (криві 1, 3) та стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ (криві 2, 4) від часу при зміні концентрації Гідроґену в паладії на 0,0071 (криві 1, 2), 0,0142 Н/Рd (криві 3, 4).

Fig. 3. Time dependence of bending change of pure palladium plate (curves 1, 3) and $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ alloy (curves 2, 4) when changing hydrogen concentration in palladium by 0.0071 (curves 1, 2), 0.0142 Н/Рd (curves 3, 4).

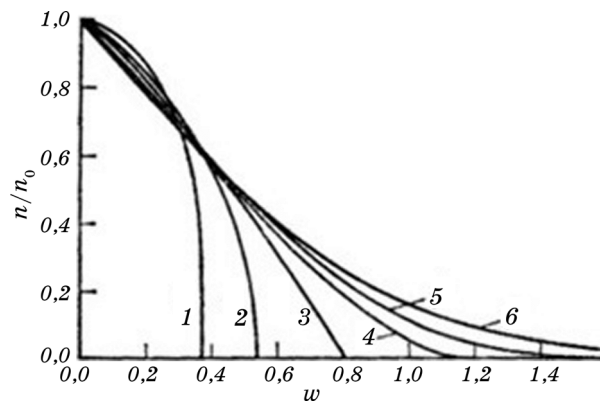


Рис. 4. Наведене значення концентрації n/n_0 в функції від w [9]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 — відповідно $k = 4, 2, 1, 1/2, 1/4, 0$.

Fig. 4. The value of the concentration n/n_0 as a function of w [9]: 1, 2, 3, 4, 5, 6—respectively $k = 4, 2, 1, 1/2, 1/4, 0$.

α -PdH_n, принаймні, на першому етапі насичення чистої пластини Гідроґеном (до моменту досягнення максимального вигину пластини). А для пластини, яка попередньо містить Гідроґен, або стопу α -PdH_n одержуємо $k = 1$, $w = 0,8$ (рис. 4, крива 3).

Розрахунок дає для автолокалізаційного шару ґradientного стопу α -PdH_n товщину $h_1 = 46,2$ мкм.

Товщину шару (h_2), в якому не міститься Гідроґен, можемо знайти за допомогою рівняння:

$$h_2 = h - h_1,$$

де $h = 0,27$ мм — товщина досліджуваної пластини.

Відповідно, для цього випадку товщина пластинки 2, ненасиченої Гідроґеном, становить $h_2 = (270 - 46,2)$ мкм = 223,8 мкм. Розраховані значення представлено в табл. 1.

Визначимо за допомогою рівняння [11] максимально можливе теоретичне значення вигину пластини:

$$\lambda = \frac{\alpha \Delta n l^2}{h},$$

де $\alpha = 0,068$ — коефіцієнт, який враховує вміст Гідроґену в паладії, Δn — концентрація Гідроґену в паладії при заданих умовах (T , P_{H_2}), $l = 6 \cdot 10^{-2}$ м — довжина пластини, яку використовуємо в експерименті.

Продовжуючи порівняння цих оцінок з нашим теоретичним

моделем, одержані значення теоретичного максимального вигину занесемо до табл. 1 (стовбець 11).

Цікаво проаналізувати (рис. 5), чи є залежність між концентрацією Гідрогену в паладії та товщиною автолокалізаційного шару стопу α -PdH_n.

Як бачимо з рисунку 5, *a*, товщина автолокалізаційного шару ґрадієнтного стопу α -PdH_n (h_1) та товщина шару паладійової пластини без Гідрогену (h_2) зменшується при концентрації Гідрогену в паладії 0,01H/Pd. Проте, криві для розрахованого максимального вигину пластини та експериментальний вигин мають однаковий характер з деякими відхиленнями в межах похибки експерименту.

Однак цікаво, що для пластини зі стопу α -PdH_{0,0071} (рис. 5, *б*) товщина автолокалізаційного шару ґрадієнтного стопу α -PdH_n (h_1) та товщини шару паладійової пластини без Гідрогену (h_2) мають однакові величини при зміні концентрації Гідрогену в паладії. Криві для розрахованого максимального вигину пластини та експериментальний максимальний вигин мають однаковий характер з деякими відхиленнями. Таке відхилення можна пояснити тим, що для розрахунку використовувався ідеальний коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії, а не реальний. Реальний коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії при заданій температурі включає в себе зміни концентрації Гідрогену в паладії та швидкість проникнення Гідрогену через поверхню вглиб паладію (γ).

Оцінимо параметр швидкості проникнення Гідрогену через поверхню вглиб паладію (γ):

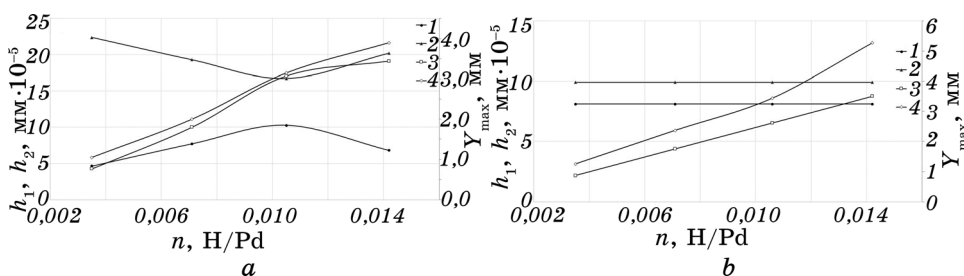


Рис. 5. Залежність від вмісту Гідрогену в паладії для експериментального максимального вигину (1), розрахованого максимального вигину (2), автолокалізаційного шару ґрадієнтного стопу α -PdH_n (3) та товщини шару паладійової пластини без Гідрогену (4): для чистого паладію (*a*), стопу α -PdH_{0,0071} (*б*).

Fig. 5. Dependences of hydrogen content in palladium for the maximum experimental bending (1), calculated maximum bending (2), autolocalization layer of gradient alloy α -PdH_n (3) and palladium plate layer thickness without hydrogen (4): for pure palladium (*a*), alloy α -PdH_{0.0071} (*б*).

$$\gamma = \frac{h}{t_{\max}} = \frac{0,027 \cdot 10^{-3}}{13} = 2,08 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Розрахована швидкість проникнення для пластини з чистого паладію представлена в табл. 1, стовбець 8, та, як бачимо, вона зі зростанням тиску Гідрогену в камері збільшується в 1,85 рази, а вигин пластини в 3,7 рази.

На основі встановлених фактів, можна висловити припущення, що модуль градієнта концентрації Гідрогену dH_n/dh для градієнтного ступу $\alpha\text{-PdH}_n$ утворюється і постійно змінюється в процесі насичення Гідрогеном, викликає формозмінення пластинки та визначається закономірностями проникнення Гідрогену (зокрема, швидкістю проникнення (табл. 1, стовбець 8)) та часом досягнення максимальних воднево-концентраційних напружень в пластині) в даних експериментальних умовах.

Проте необхідно відзначити, що час досягнення максимального вигину для пластини зі ступу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ є постійним для усіх чотирьох експериментів (табл. 1, частина 2) і складає 10 с. Тому відповідно швидкість проникнення величина стала $\gamma = 27 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$, але при цьому вигин пластини зростає при збільшенні концентрації Гідрогену в паладії. Отже, зміна механізму транспортування Гідрогену в середину для пластини зі ступу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$, відбувається із-за зміни поведінки воднево-концентраційних напружень та їх розподілення в пластині під час формування максимального вигину для пластини.

Кінцеве уявлення про перебіг цього процесу залишається ще остаточно не вивченим, тому наші наступні роботи будуть присвячені такому експериментальному і теоретичному вивченню.

4. ВИСНОВКИ

1. Вперше при температурі 200°C проведено дослідження та аналізу відеозапису експерименту вигину пластини з чистого паладію при підвищенні концентрації Н в паладії на $\Delta n = 0,00355 \text{ Н/Рд} = \text{const}$ та одержано тимчасові градієнтні стопи $\alpha\text{-PdH}_{0,00355}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,00105}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,00142}$. Також досліджено вигини пластини зі ступу $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$, коли змінювали вміст Гідрогену в паладії на $\Delta n = 0,00355i$, де $i = 1, 2, 3, 4$, та одержано стоп складом $\alpha\text{-PdH}_{0,00105}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,00142}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,00177}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,00213} \text{ Н/Рд}$.

2. Вперше експериментально встановлено, що при 200°C з ростом концентрації на $\Delta n = 0,0035 \text{ Н/Рд}$ максимальні вигини пластини для ступу $\alpha\text{-PdH}_n$ мають більшу величину ніж вигини пластини з чистого паладію. Формозмінення пластини складається з етапу досягнення максимального вигину та наступного більш тривалого етапу розпрявлення пластини. При цьому формозмінення пластини є майже

повністю зворотними для обох пластин в інтервалі від 0 до 0,16 мм.
 3. В експериментах при температурі 200°C при досягненні максимального вигину пластини зі стопу α -PdH_n спостерігається уповільнення процесу згинання пластини та гальмується зростання наступного шару стопу (α -PdH_n), відповідального за вигин з досягненням плато тривалістю в кожному експерименті від 4 до 7 с.

4. Вперше при температурі 200°C експериментально зафіксовано в інтервалі від 15 с до 85 с на кінетичних кривих розпрямлення наявність різниці у величині вигину для пластини з чистого паладію та стопу α -PdH_{0,0071}, так при зміні концентрації: на $\Delta n = 4n = 0,0142\text{H/Pd}$ знаходиться в межах 1 мм; для $\Delta n = 2n = 0,0071\text{H/Pd}$ різниця становить приблизно 0,5 мм; для $\Delta n = 1n = 0,00355\text{H/Pd}$ складає 0,25 мм; та для $\Delta n = 3n = 0,0106\text{H/Pd}$ складає 0,75 мм. Наявність такої різниці можна пояснити водневими концентраційними напруженнями, які виникають в пластині під час насичення пластини Гідроґеном при досягненні максимального вигину пластиною та побудовою нового матеріалу, а саме тимчасового градієнтного стопу паладію з Гідроґеном.

5. Висловлено припущення, що при $T = 200^\circ\text{C}$ особлива фізична природа формування в перші секунди максимального вигину пластини обумовлена формуванням тимчасового градієнтного стопу α -PdH_n з шарами певної товщини, які мають інші фізичні властивості ніж чистий паладій, та про зміну механізму транспортування Гідроґену в середину для пластини зі стопу α -PdH_{0,0071}, зміною природи виникнення воднево-концентраційних напружень і розподіленням їх в пластині під час формування максимального вигину для пластини зі стопу α -PdH_{0,0071}.

Автор висловлює подяку доценту М. В. Гольцовій за допомогу в проведенні експерименту (здійсненні відеозапису експерименту).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. H. Lee, Y. Jang, D. H. Han, S. M. Lee, and S. S. Kim, *J. Environmental Chemical Engineering*, **9**, Iss. 6: 106509 (2021).
2. Zhengzhao Han, Ke Xu, Ningbo Liao, and Wei Xue, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, No. 46: 23715 (2021).
3. Mostafa El-Shafie, Shinji Kambra, and Yukio Hayakawa, *South African J. Chemical Engineering*, **35**: 118 (2021).
4. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 3.
5. Zh. L. Glukhova, V. A. Goltsov, T. A. Schegoleva, R. V. Kotelva, and O. M. Lyubimenko, *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Applications*, **1**, No. 4: 334 (2008).
6. В. А. Гольцов, Е. Н. Любименко, Ж. Л. Глухова, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **45**, № 5: 55 (2009).
7. О. М. Любименко, О. А. Штепа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 12:

- 1639 (2021).
8. Е. Э. Вике, Х. Бродовский, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 91.
 9. А. И. Райченко, *Математическая теория диффузии в приложениях* (Киев: Наукова думка: 1981).
 10. E. P. Feldman, E. N. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. Applied Physics*, **127**, No. 24: 245104 (2020).

REFERENCES

1. Y. H. Lee, Y. Jang, D. H. Han, S. M. Lee, and S. S. Kim, *J. Environmental Chemical Engineering*, **9**, Iss. 6: 106509 (2021).
2. Zhengzhao Han, Ke Xu, Ningbo Liao, and Wei Xue, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, No. 46: 23715 (2021).
3. Mostafa El-Shafie, Shinji Kambra, and Yukio Hayakawa, *South African J. Chemical Engineering*, **35**: 118 (2021).
4. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 3.
5. Zh. L. Glukhova, V. A. Goltsov, T. A. Schegoleva, R. V. Kotelva, and O. M. Lyubimenko, *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Applications*, **1**, No. 4: 334 (2008).
6. V. A. Gol'tsov, E. N. Lyubimenko, and Zh. L. Glukhova, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **45**, No. 5: 55 (2009) (in Russian).
7. O. M. Lyubimenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021) (in Ukrainian).
8. E. Wicke, H. Brodowsky, and H. Züchner, *Vodorod v Metallakh* [Hydrogen in Metals] (Eds. G. Alefeld and J. Völkl) (Moscow: Mir: 1981), vol. 2, p. 91 (in Russian).
9. A. I. Raychenko, *Matematicheskaya Teoriya Diffuzii v Prilozheniyakh* [Mathematical Theory of Diffusion in Applications] (Kyiv: Naukova Dumka: 1981) (in Russian).
10. E. P. Feldman, E. N. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. Applied Physics*, **127**, No. 24: 245104 (2020).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Yx, 64.75.-g, 68.43.Mn, 82.30.Rs, 82.80.-d

Structure, Phase Composition and Hydrogen Absorption Properties of Multiphase Alloys of Ti–Zr–Mn–V System Alloyed with Holmium

V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakín, and V. I. Bondarchuk

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

The effect of an RE element (holmium) on the phase composition, microstructure, and hydrogen absorption properties of multiphase alloys of the Ti–Zr–Mn–V system comprised of the Laves phase and b.c.c. solid solution is studied. It is found out that holmium practically does not dissolve in the initial phases of the alloy, and it forms a new phase in combination with oxygen, holmium oxide. The crystallites of holmium oxide precipitate on the surface of the crystallites of the Laves phase and b.c.c. solid solution. It is determined that the formation of the new phase leads to a change in the structure of the initial alloys from eutectic to multiphase, that causes an increase in the grain surface area of the phase constituents. It is shown that the crystallites of holmium oxide raise the temperatures at which hydrogen absorption and desorption occur, as well as decrease the hydrogen capacity of the alloy.

Key words: Laves phase, b.c.c. solid solution, multiphase alloy, microstructure, phase composition, hydrogenation.

Досліджено вплив легування РЗМ (Гольмій) на фазовий склад, мікроструктуру та водневосорбційні властивості гетерофазних стопів системи Ti–Zr–Mn–V зі структурою фази Лавеса та ОЦК-твердого розчину. Встановлено, що введений в стоп Гольмій, практично не розчиняється у вихідних фазах, а з'єднавшись з Оксигеном, утворює нову фазу, оксид Гольмію. Утворені кристали оксиду Гольмію розміщуються виключно по поверхні кристалів інтерметаліду. Визначено, що утворення нової фази приводить

Corresponding author: Volodymyr Anatoliyovych Dekhtyarenko
E-mail: Devova@i.ua

Citation: V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakín, and V. I. Bondarchuk, Structure, Phase Composition, and Hydrogen Absorption Properties of Multiphase Alloys of Ti–Zr–Mn–V System Alloyed with Holmium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 913–926 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0913](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0913)

до зміни структури стопів від евтектичної до гетерофазної, зі збільшенням площі поверхні зерен співіснуючих фаз на порядок. Показано, що присутність у фазовому складі стопу кристалів оксиду Гольмію приводить до погіршення процесів поглинання та виділення Гідрогену, а також до пониження водневої місткості стопу.

Ключові слова: фаза Лавеса, ОЦК-твердий розчин, гетерофазні стопи, мікроструктура, фазовий склад, гідрування.

(Received May 4, 2022; in final version, May 19, 2022)

1. INTRODUCTION

It has now been shown that storing hydrogen in a bound state (metal hydrides) is a more cost-effective and safe way than in liquid or gaseous states [1–5]. Among the existing variety of materials for hydrogen sorption, the AB_2 -type intermetallics (hexagonal Laves phase of $C14$ type) and multiphase alloys based on them are recently used, especially in transport [6–10]. In this class of materials, an important place is occupied by the Ti-based alloys. Therefore, the increasing requirements for these materials demand the development and production of new alloys based on this type of compounds. Based on the previous data [11–13], several researchers have shown that the improvement of the kinetics of sorption–desorption processes and significant increase of the amount of absorbed hydrogen in the alloys based on the Laves phase can be achieved only by additional alloying of this phase [14–16].

The hydrogen absorption properties of a single-phase alloy comprised of hexagonal $C14$ -type Laves phase additionally alloyed with nickel, cobalt, or copper were studied in [17], and the relationship between the change of the unit cell volume and the amount of absorbed hydrogen was found out. The authors noted that the crystal lattice parameters gradually increased in the sequence of alloying elements $Ni \rightarrow Fe \rightarrow Cu$, so the unit cell volume changed from 165.591 to 166.771 Å³. The increase in the unit cell volume when replacing nickel with copper was explained in [17], according to the data of [18], by the different atomic radii of these elements (0.125 nm and 0.128 nm, respectively), while the amount of all other components was constant. The increment in the unit cell volume of the alloys in the $Ni \rightarrow Fe \rightarrow Cu$ sequence led to an increase in the amount of absorbed hydrogen in a range of 1.79–1.81 % wt. [17].

The effect of adding RE elements (La, Ce, Ho) into the alloys based on the $C14$ type Laves phase on their hydrogen absorption properties was investigated in [19]. These elements were chosen due to their ability to interact with hydrogen and form a hydride phase. The authors of [19] claim that the alloying with RE elements enhances the hydrogenation kinetics. In contrast to the original composition, the same alloys with RE elements can absorb hydrogen at room temperature. However, the

data on the possible changes in the amount of hydrogen absorbed by the alloys after adding RE elements were not provided.

Our previous studies [20, 21] of multiphase alloys of the Ti–Zr–Mn–V and Ti–Zr–Mn–V–Cr systems confirmed that adding the elements with a larger atomic radius, which can form stable chemical compounds with hydrogen, usually leads to enhanced hydrogen absorption. Nevertheless, it is necessary to take into account other factors that can limit this pattern. An analysis of the literature [22–26] showed that most researchers have used for Ti-based alloys with a Laves phase structure, or multiphase alloys comprised of AB₂-type intermetallic phase and b.c.c. solid solution, the elements from the same period (zirconium and hafnium) or group (from vanadium to nickel) of titanium in the periodic table. However, these elements, except zirconium, vanadium, and chromium, have low affinity for hydrogen or do not react with it at all [10]. In addition, the elements of the same group with titanium with higher atomic number have smaller atomic radii [18]. Therefore, to clarify the above mentioned pattern, additional alloying was necessary to choose an element with a significantly larger atomic radius compared to other components of the alloy, that could efficiently interact with hydrogen. The RE metals met these requirements.

In this work, holmium was chosen to verify the effect of alloying by RE elements on the hydrogen adsorption properties of multiphase alloys of the Ti–Zr–Mn–V system. According to [19], La, Ce, and Ho affect the hydrogen absorption properties of the Ti–Zr–Mn–V alloys almost in the same way. Despite the fact that holmium (Ho) has the smallest atomic radius among these RE elements (atomic radii of Ho and La are 0.179 and 0.187 nm, respectively [18]), it meets all the conditions that are needed to increase the hydrogen capacity of the alloy: its atomic radius is larger compared to other components of the Ti–Zr–Mn–V system (0.160 nm for zirconium and lower for other elements), and holmium can form with hydrogen a chemical compound HoH₃. To clarify the effect of holmium addition, the previously studied alloys of hypoeutectic Ti_{47.5}Zr₃₀Mn_{17.5}V₅ [20, 27] and hypereutectic Ti_{44.18}Zr_{27.9}Mn_{20.93}V₇ [28] compositions were selected. The studies were carried out by comparing the structure, phase composition and hydrogen adsorption properties of the alloys (Table 1) with those without holmium (Ti_{47.5}Zr₃₀Mn_{17.5}V₅ and Ti_{44.18}Zr_{27.9}Mn_{20.93}V₇) as a reference which were studied in detail in [27, 28]. According to [27, 28], there were eutectic component and primary crystallites in the both alloys without holmium. There were primary crystallites of the b.c.c. solid solution in the Ti_{47.5}Zr₃₀Mn_{17.5}V₅ alloy, while the Ti_{44.18}Zr_{27.9}Mn_{20.93}V₇ alloy contained the Laves phase. The range of holmium content was chosen the same as for the multiphase alloys of the Ti–Zr–Mn–V system [20, 21], *i.e.*, 2 and 5 at.% (Table 1). Holmium replaced only manganese, and so it increased the total amount of hydride-forming constituent in the alloy (Table 1, alloys 1, 2); in order to maximize the unit cell volume, all

TABLE 1. Nominal composition of the alloys.

Alloy No.	Composition									
	at. %					% wt.				
	Ti	Zr	Mn	V	Ho	Ti	Zr	Mn	V	Ho
1	47.5	30	15.5	5	2	35.28	42.45	13.20	3.95	5.12
2	47.5	30	12.5	5	5	33.56	40.38	10.13	3.76	12.17
3	43.29	27.34	20.51	6.86	2	32.52	39.14	17.68	5.48	5.18
4	41.97	26.50	19.88	6.65	5	30.07	36.18	16.34	5.07	12.34

components were replaced (Table 1, alloys 3, 4).

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

The alloys were manufactured by arc melting in argon atmosphere. Ingots of 30 g were produced using iodide titanium (of 99.95% purity), iodide zirconium (99.975%), electrolytic vanadium (99.9%), electrolytic manganese (99.9%) and holmium (99.9%) as raw materials. The ingots were remelted 4–5 times to achieve sufficient uniformity.

The interaction of the alloys with hydrogen was studied by the Sieverts method at an IVGM-2M unit [29] under mild conditions (room temperature, absolute pressure ~ 0.6 MPa), as well as upon continuous heating up to 550°C (heating rate 0.125°C/s) and during isothermal exposure at selected temperature under the same hydrogen pressure. The alloys in as-cast state were studied; cylindrical specimens with a diameter of 11–12 mm and a height of 4–5 mm were used. The amount of absorbed hydrogen was calculated from the change in pressure in a closed volume, and was also determined by weighing samples on VLR 20 scales with an accuracy of $1.5 \cdot 10^{-5}$ g. The investigation included only one hydrogenation cycle in order to determine the effect of holmium on the first hydrogenation in the Ti–Zr–Mn–V–Ho alloys.

The phase composition and parameters of crystalline lattices of the alloy before and after hydrogenation were determined by x-ray phase analysis. Metallographic examinations were performed with a scanning electron microscope VEGA3 TESCAN equipped with EDX detector XFlash610M (Bruker).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structure and Phase Composition

The microstructures of the alloys are shown in Fig. 1. As seen, the

addition of holmium into the eutectic alloys of the Ti–Zr–Mn–V system, regardless of its amount and the elements it replaced, resulted in significant microstructural changes. After adding holmium (regardless of its concentration), the microstructure of the alloy changed from two-phase (eutectic) (Fig. 1, *a*) to three-phase (Fig. 1, *b–e*), with a significant change in the morphology of the phase constituents.

In order to distinguish the phases and to determine their chemical composition, the alloys were investigated using local energy-dispersion analysis (Table 2).

Based on the above data (Table 2), it can be suggested that holmium is practically insoluble in the phase components of the initial alloys, and in combination with oxygen it forms a separate phase, holmium oxide (white crystallites, Figs. 1, *b–e*). According to the chemical composition of the crystallites (in particular, the manganese concentration), the bright-grey phase is intermetallic, and the dark-grey one is Ti-based b.c.c. solid solution.

On the example of the $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{12.5}\text{V}_5\text{Ho}_5$ alloy microstructure (Fig. 1, *c*), it is seen that the crystallites of holmium oxide are located at the grain boundaries. It can be assumed that the segregation of holmium oxide occurred during solidification, and then a gradual saturation of holmium with oxygen by diffusion in the solid state with a gradual

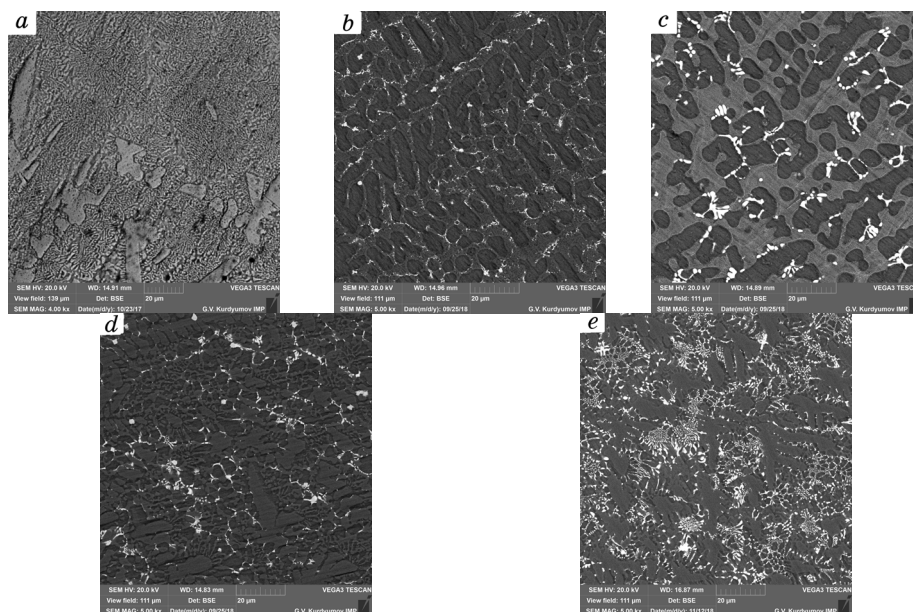


Fig. 1. Microstructure of cast alloys: $\text{Ti}_{44.18}\text{Zr}_{27.9}\text{Mn}_{20.93}\text{V}_7$ [28] (*a*), $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17.5}\text{V}_5\text{Ho}_2$ (*b*), $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{12.5}\text{V}_5\text{Ho}_5$ (*c*), $\text{Ti}_{42.39}\text{Zr}_{27.34}\text{Mn}_{20.51}\text{V}_{6.86}\text{Ho}_2$ (*d*), $\text{Ti}_{41.97}\text{Zr}_{26.5}\text{Mn}_{19.88}\text{V}_{6.65}\text{Ho}_5$ (*e*).

TABLE 2. Chemical composition of the phases.

Alloy No.	Chemical composition (± 0.03 at.%)											
	Bright grey areas					Dark grey areas					White areas	
	Ti	Zr	Mn	V	Ho	Ti	Zr	Mn	V	Ho	Ho	O
1	45.84	27.57	21.18	5.29	0.12	63.71	29.50	4.49	1.96	0.34	62.49	34.96
2	42.08	27.57	23.38	6.45	0.52	62.56	29.25	4.95	2.63	0.61	63.04	36.96
[27] (initial)	32.10	18.90	42.00	7.00	—	56.70	36.70	2.80	3.80	—	—	—
3	31.76	23.41	33.35	11.37	0.11	64.87	28.20	4.62	1.93	0.38	63.52	36.48
4	32.04	23.05	33.09	11.35	0.47	64.38	27.71	4.54	2.71	0.66	63.75	36.25
[28] (initial)	28.85	25.88	34.95	10.32	—	68.71	26.41	3.36	1.52	—	—	—

formation of the oxide phase took place.

To confirm the data obtained by scanning electron microscopy and energy-dispersion analysis, the phase composition of the alloys was determined by XRD method (Fig. 2, Table 3). It was found that all the alloys (Table 1), regardless of their chemical composition, still comprised the C14-type Laves phase and b.c.c. solid solution, and additionally holmium oxide Ho_2O_3 was detected, as well as some traces of pure holmium.

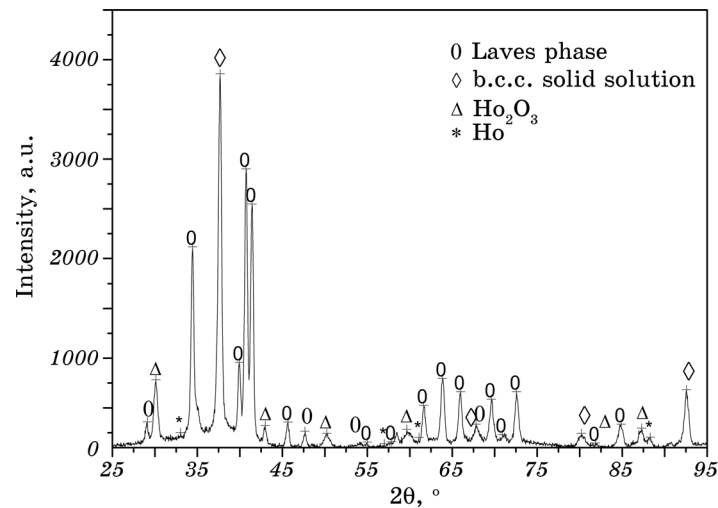
**Fig. 2.** Diffractogram of cast $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15.5}\text{V}_5\text{Ho}_2$ alloy.

TABLE 3. Lattice parameters of the phases.

Alloy No.	Lattice parameters (± 0.0009 nm)							
	As-cast				Hydrogenated			
	λ -phase	β -phase	Ho ₂ O ₃	Ho	λ -phase	δ -phase	Ho ₂ O ₃	HoH ₃
1	$a = 0.5194$ $c = 0.8533$	$a = 0.3375$	$a = 1.0270$	$a = 0.3575$ $c = 0.5649$	$a = 0.5575$ $c = 0.9157$	$a = 0.4585$	$a = 1.0571$	$a = 0.6307$ $c = 0.6559$
2	$a = 0.5193$ $c = 0.8530$	$a = 0.3374$	$a = 1.0256$	$a = 0.3565$ $c = 0.5633$	$a = 0.5578$ $c = 0.9162$	$a = 0.4596$	$a = 1.0549$	$a = 0.6306$ $c = 0.6558$
[27] (initial)	$a = 0.5186$ $c = 0.8528$	$a = 0.3366$	—	—	$a = 0.5574$ $c = 0.9155$	$a = 0.4588$	—	—
3	$a = 0.5185$ $c = 0.8517$	$a = 0.3374$	$a = 1.0260$	$a = 0.3569$ $c = 0.5638$	$a = 0.5576$ $c = 0.9159$	$a = 0.4579$	$a = 1.0572$	$a = 0.6306$ $c = 0.6558$
4	$a = 0.5182$ $c = 0.8513$	$a = 0.3373$	$a = 1.0266$	$a = 0.3567$ $c = 0.5636$	$a = 0.5570$ $c = 0.9150$	$a = 0.4580$	$a = 1.0535$	$a = 0.6303$ $c = 0.6555$
[28] (initial)	$a = 0.5189$ $c = 0.8523$	$a = 0.3357$	—	—	$a = 0.5585$ $c = 0.9150$	$a = 0.4574$	—	—

The volume fractions of the phases were determined by Rietveld analysis; the surface areas of the crystallites of the phase constituents were measured with free distributed ImageJ software. In the alloys 1 and 2, the amounts of holmium oxide, Laves phase, and b.c.c. solid solution equalled 7.74–10.68, 45.45–41.90, and 46.81–47.42%, respectively (Table 1); the surface area of individual grains of the phases was 80–300 μm^2 . In alloys 3 and 4, the amounts of holmium oxide and Laves phase equalled 7.85–10.83 and 73.24–70.50%, respectively, and the surface area of their individual grains was 200–300 μm^2 ; the amount of b.c.c. solid solution was 18.91–18.67%.

It was important to know what changes occurred in the volume of the Laves phase crystal lattice as a result holmium adding, to be able to determine its effect on the total amount of absorbed hydrogen. Besides, according to the data of [30, 31], one can suggest that it is also possible to calculate the radius of the tetrahedral internode in the Laves phase lattice. The approximation of hard spheres is applied, and the expression $R_s(C14) = 0.074475a$ (where a is the lattice parameter) is used only for one type of internodes A_2B_2 —it was noted in [30, 31] that dissolved hydrogen occupies exactly them. Comparison of the volume of the unit cell and the radius of the tetrahedral internode (A_2B_2) of the Laves phase for the base composition (without holmium) and alloys with holmium (Fig. 3) shows that Ho addition did not lead to significant changes, despite the atomic radius of holmium (0.179 nm, [18]) is larger than the atomic radii of other components. This result is explained by the fact that holmium is practically insoluble in the Laves phase and b.c.c. solid

solution, and in combination with oxygen it forms a new phase. The increase in the volume of the unit cell of the Laves phase in alloys 1 and 2 in comparison with the base composition $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{17.5}\text{V}_5$ [27] (Fig. 3) was caused by a significant decrease in the Mn amount in this phase (Table 2).

It is also worthwhile to note that according to the JCPDS (International Center for Diffraction Data) the lattice parameter of holmium oxide of stoichiometric composition Ho_2O_3 is 1.0606 nm. However, given the measured values of chemical composition and lattice parameter (1.0256–1.0270 nm) of holmium oxide, as well as the presence of traces of pure holmium which did not interact with oxygen, it can be suggested that oxygen content in the alloy was not high enough to achieve the stoichiometric composition of the oxide.

3.2. The process of Hydrogen Sorption–Desorption

The interaction of the materials with hydrogen was started at room temperature. The coarse crystallites of Laves phase in multiphase alloys of the Ti–Zr–Mn–V system are known to promote the interaction of the material with hydrogen at room temperature [32, 33]. Therefore, active hydrogenation of the alloys with holmium (Table 1) was expected, as they had much larger surface area of Laves phase crystallites ($80\text{--}300\text{ }\mu\text{m}^2$) compared to the base alloys ($2\text{--}8\text{ }\mu\text{m}^2$) [20, 28]. The alloys of the Ti–Zr–Mn–V–Ho system, as well as the base alloys [20, 28], were exposed at room temperature and an absolute hydrogen pressure of 0.6 MPa for 24–48 hours; however, this did not lead to surface activation and to the expected active hydrogen absorption.

To determine the temperature of active hydrogenation of alloys of the Ti–Zr–Mn–V–Ho system, they were heated in a hydrogen atmosphere up to $450\text{--}550^\circ\text{C}$ at a rate of $4\text{--}5^\circ\text{C}/\text{min}$ and at a constant pressure of 0.6 MPa.

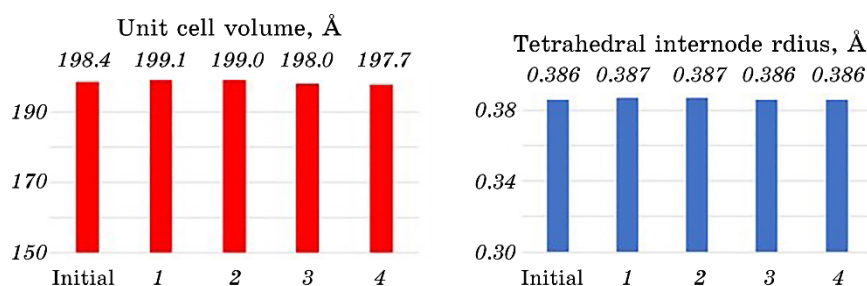


Fig. 3. Unit cell volume and tetrahedral internode radius (A_2B_2) of C14 type Laves phase in the studied alloys.

According to the literature [20, 28], the alloys without holmium in the first hydrogenation actively absorb hydrogen at 450°C; the amounts of hydrogen absorbed after isothermal exposure H/Me were ~ 1.81 and 1.70 for the alloys $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{17.5}V_5$ and $Ti_{44.18}Zr_{27.9}Mn_{20.93}V_7$, respectively (Fig. 4, *a, b*). In contrast, the isothermal exposure of Ti–Zr–Mn–V–Ho alloys at 450°C for 1 hour did not result in hydrogen absorption. In the alloys $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{15.5}V_5Ho_2$ and $Ti_{42.39}Zr_{27.34}Mn_{20.51}V_{6.86}Ho_2$, active hydrogen absorption started at 470°C, and the amounts of absorbed hydrogen H/Me equaled ~ 1.71 and 1.60 , respectively (Fig. 4, *c, d*). When the holmium content increased to 5 at.%, the temperature of the absorption beginning raised up to 530°C. The amounts of absorbed hydrogen H/Me were ~ 1.69 and 1.58 for the alloys $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{12.5}V_5Ho_5$ and $Ti_{41.97}Zr_{26.5}Mn_{19.88}V_{6.65}Ho_5$, respectively (Fig. 4, *e, f*).

As seen from Figure 4, the process of hydrogen absorption for all alloys at elevated temperatures has a similar nature and consists of two stages with noticeably different rates of interaction. The data of [4, 10] allow to suggest that the first stage of interaction with hydrogen corresponds to the formation of a supersaturated solid solution, whereas the second is the formation of the hydride phase.

It was previously shown that the process of hydrogen absorption in alloys with a two-phase structure (Laves phase and b.c.c. solid solution)

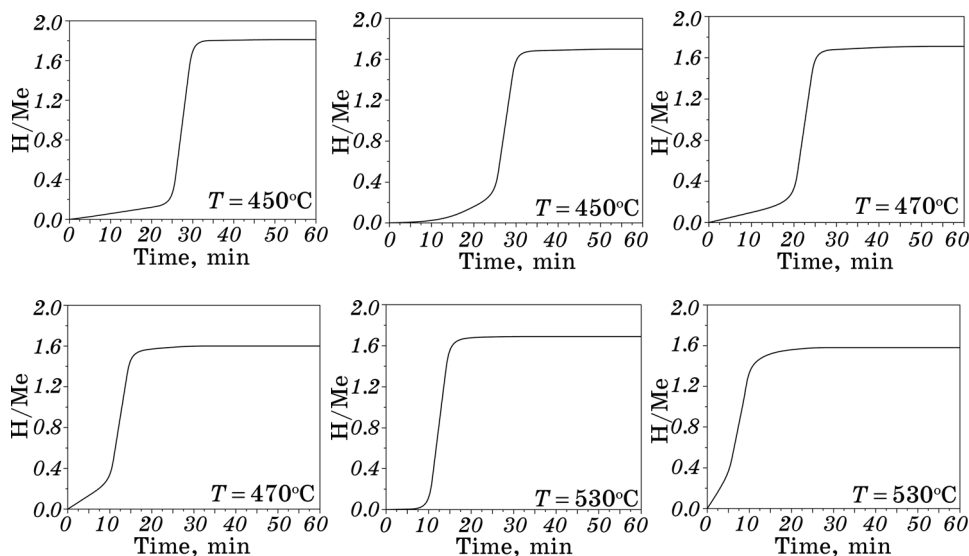


Fig. 4. Time curves of saturation of alloys with hydrogen under isothermal exposure at a hydrogen pressure of 0.6 MPa: $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{17.5}V_5$ [20] (*a*), $Ti_{44.18}Zr_{27.9}Mn_{20.93}V_7$ [28] (*b*), $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{15.5}V_5Ho_2$ (*c*), $Ti_{42.39}Zr_{27.34}Mn_{20.51}V_{6.86}Ho_2$ (*d*), $Ti_{47.5}Zr_{30}Mn_{12.5}V_5Ho_5$ (*e*), $Ti_{41.97}Zr_{26.5}Mn_{19.88}V_{6.65}Ho_5$ (*f*).

begins at room temperature on the crystallites of the Laves phase [33]. The coarsening of the phase constituents enhances the length of inter-phase boundaries and promotes hydrogenation, as it increases the mismatch of bulk expansion between neighbouring crystallites of two phases at the initial stages of hydrogenation, which causes higher stresses and surface cracking [33], activating hydrogen absorption. However, in the alloys with holmium (Table 1), despite the rather large surface area of the Laves phase crystallites, the absorption of hydrogen at room temperature did not occur, that can be explained by the formation of a new phase, holmium oxide (Fig. 1, *c*). It can be assumed that, in addition to clearly revealed coarse precipitates of the oxide phase (Fig. 1, *c*), a thin oxide film not visible by scanning electron microscopy formed on other surfaces of the phase constituents (Laves phase and b.c.c. solid solution). Holmium oxide film on the surface of Laves phase crystallites reduces their catalytic ability by lowering the active area for the dissociation of hydrogen molecules, forming a barrier layer that prevents the penetration of hydrogen into the lattice at room temperature.

The increment of holmium content, and accordingly its oxide volume fraction, enhance the barrier effect of the oxide film, so higher temperatures are required to activate the process of interaction with hydrogen. Nevertheless, the ratio of total amount of absorbed hydrogen to the fraction of Laves phase and b.c.c. solid solution was calculated by ImageJ software, and the results allow to suggest that the hydrogen capacity of these phases persisted virtually unchanged; therefore, the hydrogen content in the alloy remained proportional to the volume fraction of Laves phase and b.c.c. solid solution.

Beside holmium oxide which precipitated in the bulk of the alloy, an additional barrier to hydrogenation at room temperature was formed by the film of TiO_2 type which is always present on the surface of titanium alloys. As the temperature increases, this surface film gradually breaks down, and its barrier effect decreases due to the enhanced mobility of atoms in the lattice, that makes it possible to hydrogenate Ho-containing alloys at 470°C.

XRD phase analysis showed that the saturation of the alloys with hydrogen did not cause the decomposition of the phases or the formation of new phases, except the hydrides based on initial phases (Fig. 5, Table 3). The hydrogenation product obtained by saturating the investigated alloys of the Ti–Zr–Mn–V–Ho system with hydrogen comprised a hydride based on the Laves phase, δ -hydride, and holmium oxide. In addition to these phases, traces of holmium hydride of stoichiometric composition HoH_3 were also detected.

A comparison of the lattice parameters of holmium oxide (Table 3) shows that the parameter significantly increased after hydrogenation as compared to the initial state. It can be assumed that this increase

occurred because during heating holmium additionally absorbed oxygen atoms from the surface (in oxide films) and/or from the bulk of the material. The formed oxide phase absorbed additional oxygen atoms and gradually reached the stoichiometry composition Ho_2O_3 stable for this system. This property of holmium to bind oxygen present in the alloy potentially should improve the hydrogen absorption properties by reducing the amount of oxygen dissolved in the lattice, and so freeing the internodes for hydrogen atoms. The placement of one oxygen atom (which is 16 times larger than a hydrogen atom) in an internode leads to distortion of neighbouring internodes in each crystallographic direction [34], preventing the dissolution of hydrogen and reducing the total amount of absorbed hydrogen.

Mass-spectrometry of the hydrogenated alloys of Ti–Zr–Mn–V–Ho system under heating in vacuum showed that the entire process of hydrogen desorption from the Ho-containing alloys slightly shifted to higher temperatures in comparison with alloys without holmium [20]. At an initial pressure of $4 \cdot 10^{-3}$ Pa, hydrogen desorption in the hydrogenated alloys of the Ti–Zr–Mn–V–Ho system started at $80 \pm 5^\circ\text{C}$ (Fig. 6) which was 25°C higher compared to the alloys without holmium. Two peaks of gas desorption were observed: at 320°C (hydrogen desorption from hydride based on intermetallics), and at 370°C (hydrogen desorption from δ -hydride formed on the base of b.c.c. solid solution); in alloys without holmium, these temperatures were 265 and 390°C , respectively [20]. The calculations of areas under desorption curves showed that in the alloys of the Ti–Zr–Mn–V–Ho system 98–99% of hydrogen are desorbed at 550°C , whereas for the alloys without holmium the

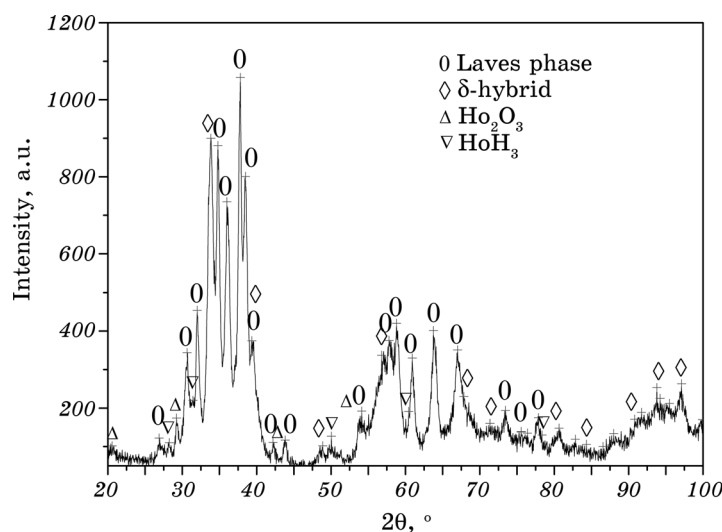


Fig. 5. Diffractogram of hydrogenated $\text{Ti}_{47.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{15.5}\text{V}_5\text{Ho}_2$ alloy.

corresponding temperature was 480°C [20, 28]. This delay in gas desorption in the alloys of the Ti–Zr–Mn–V–Ho system can also be explained by Ho_2O_3 precipitates and scale, that formed a barrier and delayed hydrogen diffusion from other phases to the surface.

The results of SEM, EDX, XRD phase analysis, and hydrogen sorption–desorption curves allow to adjust the previously determined pattern of the choice of alloying elements. When choosing an additional alloying element, it is necessary to take into account not only its atomic radius and ability to form a stable chemical compound with hydrogen, but also the mutual solubility with the main components of the alloy.

The above results allow to claim that the addition of holmium which is practically insoluble in the Laves phase and b.c.c. solid solution, alongside with other positive features of this alloying element, leads to both deterioration of hydrogen absorption properties (temperatures of hydrogen sorption–desorption) and reduction in the total amount of hydrogen absorbed. First, holmium is not soluble in the phase constituents of the alloys, it does not increase the lattice volume, and so it does not promote hydrogen absorption. Second, the total amount of absorbed hydrogen even decreases because holmium oxide precipitates in the alloy (in our experiments its volume fraction was 7.74–10.83%), which does not interact with hydrogen, and at the same time makes a significant contribution to the total weight of the material. And third, the hydrogen absorption conditions deteriorate because holmium oxide precipitates on the surface of Laves phase crystallites and b.c.c. solid solution, reduces the catalytic effect of the surface, and forms additional barrier

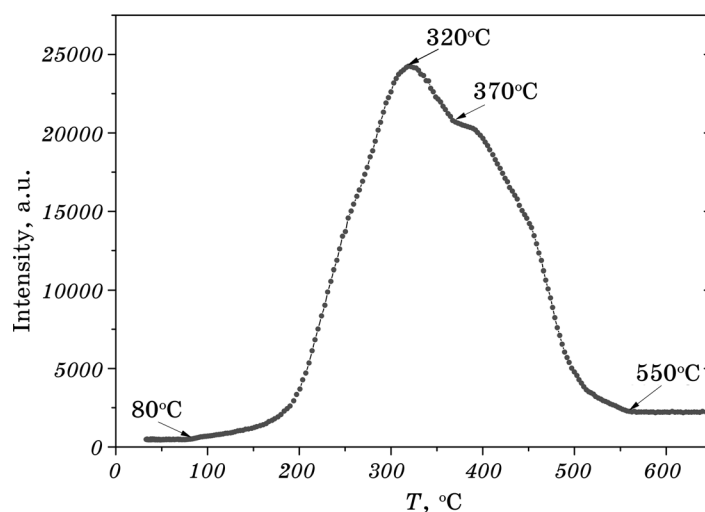


Fig. 6. Intensity of hydrogen desorption *vs.* temperature under continuous heating.

to the redistribution of hydrogen in the volume. Along with these factors, it is also important to consider the cost of holmium.

4. CONCLUSIONS

1. When choosing alloying elements to increase the hydrogen capacity of hydrogen-accumulating alloys, such an important factor as a high mutual solubility of these elements with the main components of the alloy, in addition to the atomic radius of the element and the ability to form a stable chemical compound with hydrogen. Low mutual solubility, and so the formation of new phases can deteriorate hydrogen capacity.

2. With regard to holmium alloying of the alloys of the Ti–Zr–Mn–V system, the insufficient solubility of this element and its high affinity for oxygen lead to the formation of new oxide phases, that is accompanied by a decrease in hydrogen capacity and deterioration of process kinetics during the first hydrogenation and desorption of hydrogen.

REFERENCES

1. M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y. S. Lee, Y. W. Cho, J. Bellosta von Colbe, M. M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher, and T. R. Jensen, *Mater. Today*, **17**: 122 (2014).
2. M. V. Lototsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**: 2739 (2016).
3. D. Parra, M. Gillott, and G. S. Walker, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**: 5215 (2016).
4. K. T. Mollera, T. R. Jensena, E. Akiba, and H.-W. Li, *Prog. Nat. Sci.: Mat. Int.*, **27**: 34 (2017).
5. J. Bellosta von Colbe, J.-R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, N. Gallandat, D. M. Grant, M. N. Guzik, I. Jacob, E. H. Jensen, T. Jensen, J. Jepsen, T. Klassen, M. V. Lototsky, K. Manickam, A. Montone, J. Puszkiel, S. Sartori, D. A. Sheppard, A. Stuart, G. Walker, C. J. Webb, H. Yang, V. Yartys, A. Züttel, and M. Dornheim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**: 7780 (2019).
6. J. G. Park, H. Y. Jang, S. C. Han, P. S. Lee, and J. Y. Lee, *Mat. Sci. Eng. A*, **329–331**: 351 (2002).
7. E. I. Gkanas, M. Khzouz, G. Panagakos, T. Statheros, G. Mihalakakou, G. I. Siasos, G. Skodras, and S. S. Makridis, *Energy*, **142**: 518 (2018).
8. M. Lototsky, I. Tolj, Y. Klochko, M. W. Davids, D. Swanepoel, and V. Linkov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**: 7958 (2020).
9. T. R. Somo, M. W. Davids, M. V. Lototsky, M. J. Hato, and K. D. Modibane, *Materials*, **14**: 1833 (2021).
10. V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, V. M. Shyvanyuk, T. V. Pryadko, and O. O. Stasiuk, *Prog. Phys. Met.*, **22**: 307 (2021).
11. J. L. Bobet and T. B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**: 767 (2000).
12. S. Samboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *Acta Mater.*, **49**: 927 (2001).
13. S. Samboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *J. Alloys Compds.*, **352**: 210 (2003).

14. X. Y. Song, Y. Chen, Z. Zhang, Y. Q. Lei, X. B. Zhang, and Q. D. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**: 649 (2000).
15. N. Bouaziz, M. Bouzid, and A. B. Lamine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**: 1615 (2018).
16. T. Huang, Z. Wu, G. Sun, and N. Xu, *Intermetallics*, **15**: 593 (2007).
17. P. Liu, X. Xie, L. Xu, X. Li, and T. Liu, *Prog. Nat. Sci.: Mat. Int.*, **27**: 652 (2017).
18. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Oxford: Butterworth Heinemann: 1997).
19. Z. Yao, L. Liu, X. Xiao, C. Wang, L. Jiang, and L. Chen, *J. Alloys Compds.*, **731**: 524 (2018).
20. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 521 (2015).
21. T. V. Pryadko, V. A. Dekhtyarenko, K. M. Khranov's'ka, and H. S. Mohyl'nyi, *Mater. Sci.*, **55**: 854 (2020).
22. I. Jacob, A. Stern, A. Moran, D. Shaltiel, and D. Davidov, *J. Less-Common Met.*, **73**: 369 (1980).
23. H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinzhou, X. Baojia, H. Tiesheng, and X. Naixin, *Intermetallics*, **12**: 91 (2004).
24. J. A. Murshidi, M. Paskevicius, D. A. Sheppard, and C. E. Buckley, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, Iss. 13: 7587 (2011).
25. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and T. Meng, *J. Power Sources*, **281**: 164 (2015).
26. S. Khajavi, M. Rajabi, and J. Huot, *J. Alloys Compds.*, **767**: 432 (2018).
27. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, and V. I. Nichiporenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 6: 803 (2014) (in Russian).
28. V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakina, and T. A. Kosorukova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1455 (2019) (in Russian).
29. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Mater. Diagnos.*, **56**: 41 (1990) (in Russian).
30. J. R. Johnson, *J. Less-Common Met.*, **73**: 345 (1980).
31. J. Bodega, J. F. Fernández, F. Leardini, J. R. Ares, and C. Sánchez, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**: 1334 (2011).
32. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakina, and I. K. Evlash, *Mater. Sci.*, **51**: 492 (2016).
33. V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, and G. S. Mogyl'nyi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**: 8040 (2021).
34. J. G. Niu and W. T. Geng, *Acta Mater.*, **81**: 194 (2014).

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.55.Ln, 68.60.Bs, 68.65.Ac, 81.10.Bk, 81.15.Cd

Нанокристалічні матеріали на основі міді та молібдену

В. Г. Гречанюк, М. І. Гречанюк*, В. О. Чорновол, А. В. Козирєв,
В. І. Гоц, О. В. Маценко, В. А. Куліченко, Т. Д. Грабіна,
Ю. І. Козирєва**

*Київський національний університет будівництва та архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна*

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

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

Проведено експериментальне дослідження способів одержання нанокристалічних матеріалів на основі міді і молібдену з двох незалежних тиглів на установці УЕ-187 на стаціонарну підкладку та підкладку, що обертається. Досліджена взаємодія розділового шару з конденсованими матеріалами Cu–Mo. Проаналізовано вплив технологічних чинників (матеріал підкладки, шерсткість поверхні, матеріал і товщина розділового шару, температура підкладки, зміна вакууму, хімічний склад і швидкість випаровування вихідних матеріалів) на механічні властивості конденсатів Cu–Mo з концентрацією молібдену від 0 до 46,5% за масою. Встановлено, що в матеріалах з вміс-

Corresponding author: Grechanyuk Vira Grygorivna
E-mail: eltechnic777@ukr.net

*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31 Povitroflotsky Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*

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

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

Citation: V. G. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, V. O. Chornovol, A. V. Kozyrev,
V. I. Gots, A. V. Matsenko, V. A. Kulichenko, T. D. Grabina, and Y. I. Kozyreva,
Copper and Molybdenum-Based Nanocrystalline Materials, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 927–942 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0927](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0927)

том молібдену більше 14%, що були осаджені за температури підкладки 700°C, спостерігається різке пониження міцності внаслідок утворення пор. Підвищення температури підкладки до 900°C дало змогу одержати конденсовані композиційні матеріали Cu–Mo з вмістом тяжкої фаз до 45% за масою. Встановлено закономірності формування технологічного шару конденсату Cu–Mo в залежності від товщини розділового шару фториду кальцію. Визначені механічні характеристики конденсованих композиційних матеріалів, одержаних на підкладках, що обертаються, з різним рівнем шерсткості поверхні і встановлено, що зменшення шерсткості підкладок приводить до збільшення границі міцності і відносного подовження. Встановлено, що дефекти структури у вигляді стрижнів, що утворюються на мікрокраплях, викинутих з ванни-випарника, приводять до пониження міцності і пластичності конденсованих композиційних матеріалів.

Ключові слова: електронно-променеве випаровування–конденсація, композиційні матеріали, псевдостопи на основі міді, псевдостопи на основі молібдену, механічні властивості.

Experimental study of methods for obtaining nanocrystalline molybdenum- and copper-based materials on from two independent crucibles (UE-187 device) on a stationary and rotating substrate has been done. The interaction of the separating layer with condensed Cu–Mo materials was investigated. The influence of technological factors (substrate material, surface roughness, composition and thickness of the separating layer, temperature of the substrate, change of the vacuum, evaporation rate of starting materials) on the mechanical properties of Cu–Mo condensed materials (with Mo from 0 to 46.5% wt.) was analysed. As found, in materials with a Mo more than 14% wt. and temperature of the substrate 700°C, strength is a dramatic decrease due to the formation of pores. Increasing the temperature of the substrate to 900°C allowed obtaining condensed composite Cu–Mo materials with a refractory phase up to 45% wt. As established, the regularities of formation of the technological layer of Cu–Mo condensate depend on the thickness of the separating layer of calcium fluoride. Due to the determination of mechanical characteristics of condensed composite materials obtained on rotating substrates with different surface roughness, it was found that a decrease of the roughness of the substrates leads to an increase in the ultimate tensile strength and elongation. As established, structural defects in the form of rods formed on micro-droplets ejected from the evaporator are the cause of reduced strength and ductility of condensed composite materials.

Key words: electron-beam evaporation-condensation, composite materials, copper-based pseudo-alloys, molybdenum-based pseudo-alloys, mechanical properties.

(Отримано 28 вересня 2021 р.; остаточн. варіант — 2 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Випаровування і подальша конденсація матеріалів у вакуумі є відносно новою методою, в основі якої лежить використання фізико-

технологічних властивостей електронного променя, що відрізняється найбільш високою ефективністю при обробленні металів у порівнянні з іншими відомими концентрованими потоками енергії (лазером, плазмою). Електронний промінь має найбільший коефіцієнт поглинання енергії і значний діапазон потужності і концентрації енергії (1 МВт і більше). У зв'язку з цим нагрів матеріалу до заданих температур топлення–випаровування відбувається з дуже високими швидкостями на атомарному рівні.

Електронно-променеве високошвидкісне випаровування з подальшою конденсацією у вакуумі є одною зі складових технологічного процесу одержання плівок розміром до 5 мкм для радіотехніки, мікроелектроніки, обчислювальної техніки тощо [1]. Ще одним прикладом використання методи електронно-променевого випаровування–конденсації є виготовлення композиційних матеріалів Cu–Mo товщиною до 5 мм, що одержуються відділенням осаджених композитів від підкладки.

Структура і фазовий склад композитів на основі міді і молібдену, одержаних за температури підкладки із Ст.3 $700 \pm 30^\circ\text{C}$ і концентрації молібдену від 0 до 47% за масою детально проаналізовані в роботах [2–7], проте в літературі практично відсутні відомості про комплексний вплив основних технологічних параметрів на фізико-механічні властивості таких матеріалів.

Дана робота присвячена вивченню механічних характеристик композитів Cu–Mo, одержаних методом електронно-променевого випаровування–конденсації у вакуумі, в залежності від наступних параметрів: матеріалу підкладки, а також рівня і форми шерсткості поверхні, на яку здійснюється конденсація парів міді і молібдену; матеріалу і товщини розділового шару; температури підкладки; глибини і динаміки зміни вакууму в процесі формування конденсованих композиційних матеріалів (ККМ); хемічного складу і швидкості випаровування вихідних матеріалів; кута падіння парового потоку на поверхню конденсації.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідні зразки конденсованих композиційних матеріалів (ККМ) формували на установці УЕ-187 шляхом випаровування–конденсації вихідних компонентів з двох незалежних джерел на стаціонарній підкладинці розмірами $700 \times 400 \times 15$ мм із концентрацією міді і молібдену, що змінюється по довжині підкладки (рис. 1), а також на підкладинці, що обертається зі швидкістю 36 об/хв діаметром 800 мм і товщиною 25–30 мм (рис. 2), та на підкладинці, що обертається з регульованою швидкістю від 1 до 15 об/хв діаметром 500 мм і товщиною 25–30 мм з почерговим накладанням шарів міді і молібдену [2] (рис. 3).

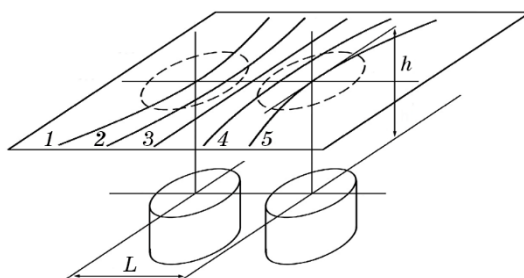


Рис. 1. Схема одержання конденсованих композиційних матеріалів із концентрацією міді і молібдену, що змінюються по довжині підкладинки (1, 2, 3, 4, 5 — лінії постійних концентрацій Cu–Mo).

Fig. 1. The scheme of obtaining condensed composite materials with varying concentration of copper and molybdenum along the length of the substrate (1, 2, 3, 4, 5—lines of constant concentrations of Cu–Mo).

Установка для одержання конденсованих композиційних матеріалів з підкладинкою, що обертається, складається із двох зібраних разом вакуумних камер: робочої та камери гармат. В робочій камері розташований механізм обертання підкладинки на висоті 450–600 мм від поверхні розтопленого матеріалу в тиглях. Підкладинка, що обертається ізольована від корпусу робочої камери. На плиті гармат між камерами встановлені чотири електронно-променевих нагрівачі: два нагрівачі потужністю 100 кВт використовуються для випаровування вихідних матеріалів, ще два потужністю 20 кВт — для нагрівання підкладинки. Блоки випаровування складаються з мідних тиглів діаметром у 100 і 70 мм, що охолоджуються водою, і механізмів, що забезпечують подачу матеріалів у зону випаровування зі швидкістю, яка може змінюватися.

Установка для одержання конденсованих композиційних матеріалів з почерговим накладанням шарів міді і молібдену була обладнана механізмом обертання підкладинки з регульованою швидкістю від 1 до 15 об/хв та водоохолоджувальним екраном для розділення парових потоків міді і молібдену.

Поверхню підкладинок, на які здійснювалась конденсація парового потоку, обробляли до одержання різного рівня шерсткості за ГОСТ 2789-73. Перед формуванням конденсатів на попередньо нагріту до $700 \pm 30^\circ\text{C}$ підкладинку осаджували розділовий шар з діоксиду цирконію або фториду кальцію, що забезпечував їх легке відділення від поверхні після конденсації.

Для випаровування використовували злитки міді і молібдену технічної чистоти. Випаровування міді проводили через ванну-посередник з цирконію і ітрію [8–12], що дало змогу збільшувати швидкість випаровування міді в 2–3 рази і зменшувало кількість

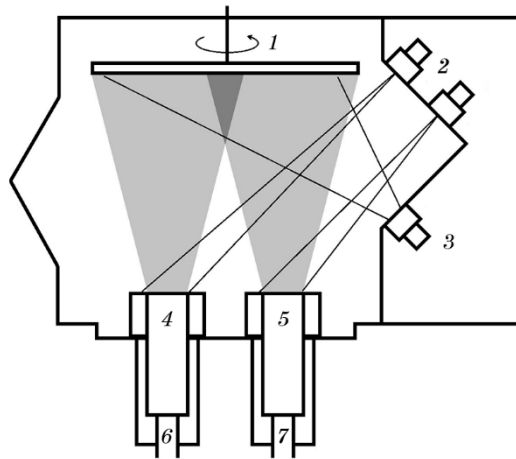


Рис. 2. Схема одержання конденсованих композиційних матеріалів системи Cu–Mo на підкладинці, що обертається (1 — механізм обертання підкладинки, 2 — нагрівачі потужністю 100 кВт для випаровування вихідних матеріалів, 3 — два нагрівачі потужністю 20 кВт для нагрівання підкладинки, 4, 5 — блоки випаровування, 6, 7 — механізми подачі матеріалів).

Fig. 2. The scheme of obtaining condensed composite Cu–Mo materials on a rotating substrate (1—rotation mechanism of the substrate, 2—heaters with a capacity of 100 kW for evaporation of initial materials, 3—two heaters with a capacity of 20 kW for heat the substrate, 4, 5—evaporation units, 6, 7—mechanisms for feeding materials).

мікрокраплинної фази у паровому потоці. Вміст цирконію і ітрію в конденсованих матеріалах Cu–Mo не перевищував 0,1% за масою. В якості матеріалу підкладинки використовувалась сталь Ст.3.

В ході досліджень впливу швидкості осадження міді та молібдену на формування конденсованих композиційних матеріалів, швидкість осадження міді змінювали від 8 до 60 мкм/хв на стаціонарній підкладинці та від 3 до 20 мкм/хв на підкладинці, що обертається. Швидкість осадження молібдену змінювали від 3 до 10 мкм/хв на стаціонарній підкладинці та від 1 до 3,5 мкм/хв на підкладинці, що обертається.

Одержані конденсовані композиційні матеріали представляли собою листові заготовки прямокутної 700×400 мм і циліндричної форми діаметром 500 і 800 мм із товщиною від 0,8 до 5 мм. Дослідження зразків проводилось методами рентгенофазової аналізи, електронної мікроскопії та визначення фізико-механічних характеристик [4].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оскільки паровий потік, що конденсується, практично повністю повторює профіль поверхні підкладинки, то рівень і форма шерсткості

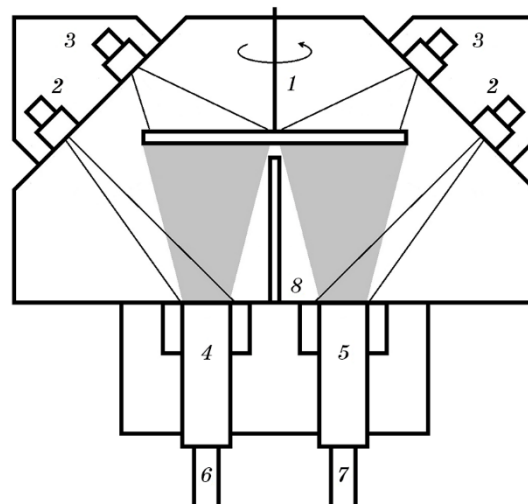


Рис. 3. Схема одержання конденсованих композиційних матеріалів системи Cu–Mo почерговим накладанням шарів міді і молібдену на підкладинці, що обертається з регульованою швидкістю (1 — механізм обертання підкладинки, 2 — нагрівачі потужністю 100 кВт для випаровування вихідних матеріалів, 3 — нагрівачі потужністю 20 кВт для нагрівання підкладинки, 4, 5 — блоки випаровування, 6, 7 — механізми подачі матеріалів, 8 — мідний водоохолоджувальний екран для розділення парових потоків міді і молібдену).

Fig. 3. Scheme of obtaining condensed composite Cu–Mo materials by alternating layers of copper and molybdenum on a substrate rotating with adjustable speed (1—rotation mechanism of the substrate, 2—heaters with a capacity of 100 kW for evaporation of initial materials, 3—heaters with a capacity of 20 kW for heat the substrate, 4, 5—evaporation units, 6, 7—mechanisms for feeding materials, 8—copper water cooling screen for separation of steam flows of copper and molybdenum).

мають значний вплив на структуру і, як результат, на механічні властивості конденсованих матеріалів [13, 14]. Попередні дослідження показали, що оптимальною поверхнею для забезпечення необхідної структури і механічних властивостей є поверхня з рівнем шерсткості $R \approx 0,63$ і хвилястим профілем після оброблення. Збільшення рівня шерсткості, зміна її форми до куполоподібної, конусної або ребристої прямокутної неминуче приводить до утворення пор, неоднорідностей конденсованих композиційних матеріалів і, як результат, до пониження їх механічних характеристик.

Вплив матеріалу і товщини розділового шару на механічні властивості конденсованих композиційних матеріалів до останнього часу не були предметом досліджень. При одержанні масивних конденсатів деяких металів і металевих стопів для лабораторних дослі-

джені в якості матеріалу розділового шару використовували діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію, проте застосування такого розділового шару у промисловому виробництві композитів на основі міді та молібдену виявилось неефективним через складність механічного відділення конденсату від підкладки.

Аналіз інших сполук для використання в якості розділового шару показав, що найбільш придатним є фторид кальцію (CaF_2), що має високу термодинамічну стабільність ($\Delta G^0 = 1161,9$ кДж/моль), відносно високу температуру топлення (1400°C), розчиняється в воді і є доступним матеріалом. Розділовий шар із CaF_2 на підкладці із Ст.3 використовувався для одержання масивних конденсатів на основі міді та заліза [15]. Зерниста структура поверхні таких конденсованих композиційних матеріалів, особливості дефектності меж зерен, їх зв'язок із внутрішньою структурою конденсатів свідчать про утворення на підкладці між розділовим шаром і конденсованим композиційним матеріалом перехідного технологічного

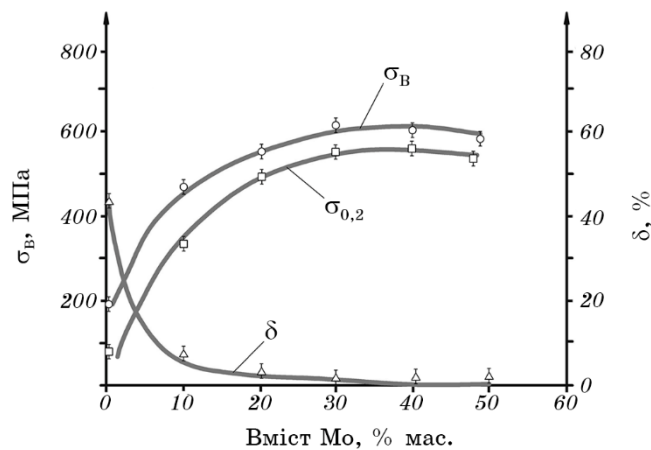


Рис. 4. Залежності границі міцності σ_B (криві 1–3) і відносного видовження δ (криві 1'–3') конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo від рівня шерсткості підкладки (ГОСТ 2789-73), на яку здійснювалася конденсація парового потоку: криві 1, 1' — фрезерування торцевою фрезою тонке, $R_a = 1,6\text{--}0,63$, КШ 6–8; криві 2, 2' — шліфовка тонка, $R_a = 0,63\text{--}0,16$, КШ 8–10; криві 3, 3' — полірування електрохімічне, $R_a = 0,04\text{--}0,01$, КШ 12–14.

Fig. 4. Dependences of the strength limit σ_B (curves 1–3) and the relative elongation δ (curves 1'–3') of condensed composite Cu–Mo materials on the level of roughness of the substrate (State standard GOST 2789-73), on which was the condensation of the steam flow: curves 1, 1'—milling by mill thin, $R_a = 1.6\text{--}0.63$, stiffness coefficient 6–8; curves 2, 2'—fine grinding, $R_a = 0.63\text{--}0.16$, stiffness coefficient 8–10; curves 3, 3' — electrochemical polishing, $R_a = 0.04\text{--}0.01$, stiffness coefficient 12–14.

шару, в складі якого присутні компоненти розділового шару і конденсату. Товщина технологічного шару при середній товщині розділового шару 10–15 мкм знаходиться в межах від 20 до 50 мкм і в значній мірі визначається температурою підкладинки, збільшуючись при зростанні температури осадження. При нанесенні такого розділового шару велике значення має масштабний фактор: із збільшенням геометричного розміру підкладинки максимальне допустиме значення товщини шару CaF_2 помітно зменшується. На підкладинках із Ст.3 розмірами $250 \times 200 \times 20$ мм тріщин в роздільному шарі не виявлено при його товщині 40–50 мкм, тоді як на аналогічних підкладинках діаметром 800–1000 мм товщина розділового шару не повинна перевищувати 20 мкм, в інакшому випадку утворюються тріщини, що можуть досягати глибини 70–100 мкм, що приводить до зменшення механічних властивостей композитів. Аналіза причин утворення тріщин в роздільному шарі показав, що воно обумовлено виникненням критичних напружень внаслідок різниці коефіцієнта теплового лінійного розширення фториду кальцію і заліза, що більш помітно на великих розмірах підкладинки.

В результаті досліджень границі міцності σ_b і відносного подовження δ конденсованих мікрошарових матеріалів (Cu–Zr–Y)–Mo, в залежності від рівня шерсткості підкладинки, встановлено, що міцність і пластичність конденсованих композиційних матеріалів залежать від якості оброблення поверхні (рис. 4). Дослідження проводили шляхом виготовлення конденсованих матеріалів із заданою концентрацією молібдену на підкладинці, що обертається (рис. 2), при цьому кожна підкладинка була розділена на сектори, поверхні яких були оброблені до одержання необхідного класу шерсткості (КШ).

Найбільш значні відмінності механічних властивостей в залежності від шерсткості підкладинки спостерігались у конденсованих композиційних матеріалах з відносно високим вмістом молібдену (8–14% за масою). Границя міцності σ_b і відносне подовження δ (криві 1, 1') конденсованих матеріалів, що були осаджені на секторі підкладинки, що була оброблена фрезеруванням торцевою фрезою, складають відповідно 855 МПа і 4,8%, тоді як значення міцності і пластичності для конденсатів, сформованих на підкладинці після електрохімічного полірування, досягають 1220 МПа і 8,3%. Вказані відмінності обумовлені, перш за все, особливостями росту кристалів на поверхні підкладинок з різною шерсткістю переважно з утворенням дефектів на міжкристалічних межах.

Для конденсованих композиційних матеріалів з вмістом молібдену більше 14%, що були осаджені за температури підкладинки $700 \pm 30^\circ\text{C}$, спостерігалось різке зменшення міцності внаслідок утворення пор.

Залежності зміни механічних властивостей, одержані для зазначених матеріалів після вакуумного відпалу зразків за температури

900°C протягом трьох годин є подібними, проте відрізняються деяким зменшенням значень міцності на 8–10% і підвищенням значень пластичності на 10–25% та збільшенням середньоквадратичного відхилення значень цих параметрів (3,3–5%) у порівнянні із вихідними матеріалами. Підвищення температури підкладки до $900 \pm 30^\circ\text{C}$ дало змогу одержати конденсовані композиційні матеріали Cu–Mo з вмістом тяжкотопкої фази до 45% за масою.

Аналіза залежностей границі міцності σ_B , границі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного подовження δ конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo від вмісту молібдену, що були одержані на підкладці з рівнем шерсткості $\approx 0,63$ за температури $900 \pm 30^\circ\text{C}$ (рис. 5) показав, що за механічними характеристиками ці матеріали поступаються аналогічним композитам, що були одержані за температури підкладки $700 \pm 30^\circ\text{C}$ приблизно в 1,5 рази, що обумовлено утворенням більш крупнозернистої структури матеріалу за більш високих температур конденсації [1].

Механічні властивості консолідованих композиційних матеріалів мікрошаруватого типу, що були одержані за температури підкладки $700 \pm 30^\circ\text{C}$ шляхом почергового накладання шарів міді і молібдену, досліджували на розтяг вздовж складових шарів. Характерною особливістю досліджених мікрошарових конденсатів є сильна залежність міцності від товщини шарів. Представлені значення границь міцності, плинності і відносного подовження

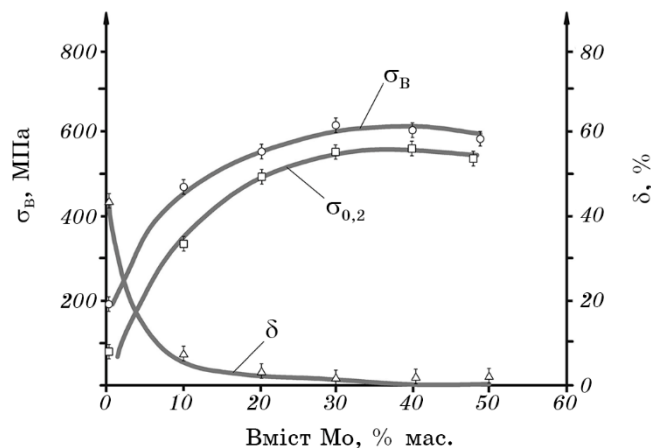


Рис. 5. Залежності межі міцності σ_B , границі плинності $\sigma_{0,2}$ і відносного видовження δ конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo одержаних при температурі $900 \pm 30^\circ\text{C}$, КШ підкладки $\approx 0,63$.

Fig. 5. Dependences of the tensile strength σ_B , yield strength $\sigma_{0,2}$ and relative elongation δ of condensed Cu–Mo composite materials obtained at temperature of $900 \pm 30^\circ\text{C}$, stiffness coefficient of substrate is about 0.63.

ТАБЛИЦЯ 1. Механічні властивості мікрошарових матеріалів Cu–Mo за кімнатної температури.**TABLE 1.** Mechanical properties of microlayer Cu–Mo materials at room temperature.

Cu, мкм	Mo, мкм	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
5,0–6,0	1,0–1,3	280	160	29
5,0–6,0	2,5	351	332	9
5,0–6,0	3,0	403	360	8
5,0–6,0	4,0	471	427	3
1,8	1,0–1,3	673	605	1
5,0	1,0–1,3	280	160	29
7,0	1,0–1,3	229	73	46
5,0	1,7–2,5	351	332	9
7,0	1,7–2,5	284	247	15
10,0	1,7–2,5	198	142	17
Cu M1	–	230	100	50
–	Mo (ДВП)	539	323	15

мікрошарових конденсатів в початковому стані (табл. 1) наведені для порівняння із механічними властивостями литої міді M1 і молібдену (відпаленого після дугового вакуумного топлення).

Варіюючи товщину шарів, що чергуються, можна в широких межах регулювати механічні властивості мікрошарових конденсатів. Для композитів з постійною товщиною шару міді 5–6 мкм зміна товщини шарів молібдену від 1,0 до 4,0 мкм приводить до підвищення границі плинності в 2,7 рази від 160 МПа до 427 МПа, границі міцності в 1,7 рази від 280 МПа до 471 МПа. Відносне подовження при розтягуванні знижується від 29 до 3% по мірі збільшення товщини шарів молібдену.

У другій партії матеріалів, що досліджувались, витримували постійну товщину шарів молібдену (1,0–1,3 мкм), змінюючи при цьому товщину шарів міді. Було встановлено, що збільшення товщини шарів міді приводило до зниження границі міцності, границі плинності і до збільшення відносного видовження. При нанесенні шарів міді товщиною 7,0 мкм міцність і пластичність мікрошарових матеріалів наближались до аналогічних характеристик міді. Найвищі одержані значення механічних властивостей ($\sigma_b = 673$ МПа, $\sigma_{0,2} = 605$ МПа, $\delta = 1\%$) спостерігались при мінімальних розмірах шарів міді і молібдену (1,8 мкм і 1,0–1,3 мкм, відповідно). Значення, одержані для конденсованих композитних матеріалів

мікрошарового типу із вказаними розмірами шарів перевищують значення границі плинності молібдену на 50%, а міді — на 600%. Зменшення товщини шарів міді і молібдену, що чергуються, до 0,5–0,9 мкм приводить до зменшення міцності, різкого збільшення інтервалу розкиду їх значень внаслідок порушення цілісності шарів (за температури осадження у $700 \pm 30^\circ\text{C}$).

З метою дослідження збереження міцності за підвищених температур, що є важливим з точки зору практичного застосування конденсованих композитних матеріалів, було проведено дослідження, в ході якого мікрошарові матеріали відпалювали у вакуумі протягом 5 і 25 годин. Металографічні дослідження відпалених матеріалів показали, що у всіх зразках суцільність шарів не була порушена.

Відпалювання за температури 950°C , протягом 5 годин сприяло утворенню більш рівноважної структури в мікрошарах, що чергуються. При цьому спостерігалось незначне (3–5%) підвищення значень межі міцності. При збільшенні часу відпалювання до 25 годин міцність мікрошарових композитів зменшувалась на 10–14% для матеріалів з товщиною шарів міді 5 і 7 мкм і на 25–27% в зразках з товщиною шарів міді 1,8 мкм (товщина шарів молібдену в усіх зразках 1,0–1,3 мкм).

Пластичність конденсованих композиційних матеріалів з відносно великою товщиною шарів міді наближалася до пластичності чистої міді.

Для виробництва композиційних матеріалів на основі Cu–Mo використовуються технічно чисті метали (чистота міді 99,7–99,9% за масою, домішки нікель до 0,2%, свинець до 0,01%, миш'як до 0,01%, сірка до 0,01%, чистота молібдену 99,5–99,7%, домішки вольфрам до 0,2% та ніобій до 0,15%), при цьому випаровування міді з метою інтенсифікації процесу здійснюється через ванну-посередник з цирконію та ітрію [8]. Особливістю випаровування подібних стопів у вакуумі з одного джерела є фракціонування, обумовлене розбіжністю швидкостей випаровування окремих компонентів. Внаслідок цього конденсати, що формуються на підкладинці, мають неоднорідний склад по товщині. Істотна відмінність пружності парів стопу, що випаровується, використовується не тільки для збільшення швидкості випаровування одного з компонентів, але і для легування конденсату. В даному випадку випаровування технічно чистої міді через ванну-посередник з цирконію та ітрію приводить до одержання міді з сумарним вмістом цих металів до 0,1% за масою, що сприяє підвищенню корозійної стійкості, значень границь міцності і плинності при незначному пониженні електропровідності в порівнянні з технічно чистою міддю.

При одержанні конденсованих композиційних матеріалів шляхом випаровування вихідних матеріалів з окремих тиглів і конденсації пари на стаціонарній підкладинці швидкості випаровування

підбираються в залежності від очікуваного складу композиту. Проте, внаслідок сильної залежності швидкості випаровування від температури, виготовлення конденсатів з однорідним складом по товщині можливо тільки за повної стабілізації швидкості випаровування. Навіть при коливанні температури рідкої ванни в межах 10–20°C швидкість випаровування може змінюватися вдвічі [1], що вкрай негативно позначається на повторюваності складу конденсату і, як наслідок, на його фізико-механічних характеристиках.

Небажаний градієнт концентрацій в конденсованих матеріалах, що застосовуються для промислового виробництва виробів, в значній мірі може бути послаблений шляхом застосування рухомих підкладок. Технології, що використовують рухомі підкладки з роздільним випаровуванням компонентів, характеризуються високим коефіцієнтом використання пара (в нашому випадку до 80%), а також пригніченням формування стовбчастої структури, що іноді приводить до розтріскування конденсатів, оскільки кут падіння парового потоку безперервно змінюється.

Швидкість випаровування істотно впливає на структуру і фізико-механічні властивості конденсатів, оскільки її підвищення збільшує ймовірність утворення дефектів. В більшості випадків утворені дефекти є наслідком перенесення рідкої фази в вигляді мікрокрапель. Хімічний склад таких крапель, що порушують фронт кристалізації і створюють передумови для формування голкоподібних стрижнів, є неоднорідний. Кількість дефектів в об'ємі конденсованого матеріалу залежить від багатьох факторів, зокрема від чистоти вихідних матеріалів, інтенсивності випаровування, щільності матеріалу тощо.

В ході дослідження була проведена порівняльна оцінка зміни механічних властивостей конденсованих композиційних матеріалів в залежності від кількості та розмірів стрижнів і встановлено, що присутність стрижнів на зламі супроводжується помітним зменшенням міцності і пластичності матеріалів (табл. 2). Помічено, що утворення стрижнів на завершальній стадії одержання конденсованих композиційних матеріалів в меншій мірі впливає на пониження їх властивостей.

При аналізі одержаних даних слід враховувати, що при стандартному робочому вакуумі $30\text{--}5\cdot 10^{-3}$ Па в паровому потоці відбувається часткове окиснення міді і молібдену, з утворенням додаткових зміцнювальних фаз CaO і MoO_3 (до 3% за масою), що також впливає на зміну фізико-механічних властивостей одержаних матеріалів.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлено закономірності формування технологічного шару конденсату Cu-Mo в залежності від утворення розділового шару фториду кальцію. При середній то-

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив розмірів стрижнів на механічні властивості конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo (вміст молібдену 10–12% за масою).

TABLE 2. The effect of rod sizes on the mechanical properties of condensed composite Cu–Mo materials (10–12% wt. Mo).

№ зразка	Розмір стрижнів		Механічні властивості	
	d , мкм	l , мкм	σ_b , МПа	δ , %
17	0,415	1,00	602	0,00
24	0,46	0,63	628	0,95
18'	0,54	1,06	575	0,00
20'	0,25	1,14	634	0,30
22'	–	–	666	2,60
30'	–	–	686	2,10

вщині розділового шару 10–15 мкм товщина технологічного шару коливається від 20 до 50 мкм, що приводить до пониження міцності і пластичності конденсованих композиційних матеріалів в середньому на 3–5%. Встановлено, що товщина технологічного шару залежить від температури осадження і зростає з її підвищенням.

Визначені механічні характеристики конденсованих композиційних матеріалів, одержаних на підкладинках, що обертаються (36 об/хв), з різним рівнем шерсткості поверхні. Встановлено, що зменшення шерсткості підкладинок від $R_a = 1,6$ –0,63 (КШ 6–8) до $R_a = 0,04$ –0,01 (КШ 12–14) приводить до збільшення межі міцності (σ_b) з 850 до 1250 МПа і відносного подовження (δ) з 3 до 10% для конденсованих композиційних матеріалів із вмістом молібдену до 14% (за масою). В матеріалах з вмістом молібдену більше 14%, що були осаджені за температури підкладинки 700°C, спостерігалось різке пониження міцності внаслідок утворення пор. Підвищення температури підкладинки до 900°C дало змогу одержати конденсовані композиційні матеріали Cu–Mo з вмістом тяжкотопкої фази до 45% за масою.

В результаті дослідження механічних властивостей конденсованих композиційних матеріалів Cu–Mo, що були одержані на підкладинках з рівнем шерсткості $\approx 0,63$ за температури 900°C, в залежності від вмісту молібдену, було встановлено, що за механічними характеристиками ці матеріали поступаються аналогічним композитам, що були одержані за температури підкладинки 700°C, приблизно в 1,5 рази.

Встановлено, що в конденсованих композиційних матеріалах мікрошаруватого типу механічні властивості залежать від товщини

мікрошарів. Для композитів з постійною товщиною шару міді 5–6 мкм, зміна товщини шарів молібдену від 1,0 до 4,0 мкм приводить до підвищення границі плинності в 2,7 разів, а межі міцності — в 1,7 рази. Відносне подовження при розтягуванні із збільшенням товщини шарів молібдену знижується від 29% до 3%. Збільшення товщини мікрошарів міді приводить до зниження границі міцності і збільшення відносного подовження. При одержанні шарів міді рівних 7,0 мкм мікрошарові матеріали по міцності і пластичності наближаються до міді. Максимальні значення механічних властивостей в мікрошарових композитах спостерігаються за мінімальних розмірів мікрошарів міді і молібдену 1,8 і 1,0–1,3 мкм, відповідно. При цьому $\sigma_b = 673$ МПа, $\sigma_{0,2} = 605$ МПа, $\delta = 1\%$.

В результаті проведених досліджень структури встановлено, що дефекти у вигляді стрижнів, що утворюються на мікрокраплях, викинутих з ванни-випарника, приводять до зниження міцності і пластичності конденсованих композиційних матеріалів.

Роботу виконано в рамках теми Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України ПІ-12-19 «Наукові та технологічні засади ресурсозберігаючих технологій для переробки відходів виробництва жароміцних складнолегованих нікелевих стопів методами електронно-променевого нагрівання» (2019–2021 рр.).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, V. G. Grechanyuk, and A. Manulyk, *The Minerals, Metals and Materials Series* (Eds. T. S. Srivatsan and Manoj Gupta) (Springer: 2019), p. 105.
2. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Iss. 11–12: 633 (2018).
3. Н. И. Гречанюк, В. Г. Гречанюк, *Современная электрометаллургия*, **2**: 43 (2019).
4. І. М. Гречанюк *Науково-технологічні засади створення нових композиційних матеріалів на основі нікелю, кобальту, титану й міді та новітнього електронно-променевого обладнання для їх отримання* (Дис. д-ра тех. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ: 2021).
5. N. I. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, E. V. Khomenko, and D. Kovalchuk, *Electrotechnica & Electronica*, **53**, Nos. 7–8: 212 (2018).
6. L. Orac, V. Grechanyuk, O. Metoseriu, and S. Constantinescu, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **36**, No. 1: 5 (2013).
7. В. Г. Гречанюк, *Электрические контакты и электроды* (Киев: 2012), с. 174.
8. Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, И. Н. Гречанюк, П. П. Кучеренко, Р. В. Минакова, М. Е. Головков, Г. Е. Копылова, *Современная электрометаллургия*, № 2 (83): 9 (2006).

9. V. G. Grechanyuk, V. A. Denysenko, and L. Orac, *Abstract of Conferinta Stiintifica UgalMat 2007 Tehnologii Si Materiale Avansate (Oct. 19–20, 2007)* (Romania, Galati: 2007), p. 12.
10. В. Г. Гречанюк, В. А. Денисенко, И. Ф. Руденко, Л. Орак, *Электрические контакты и электроды* (Киев: 2008), с. 130.
11. I. N. Grechanjuk, V. G. Grechanjuk, and Y. U. Artuh, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **32**, No. 1: 5 (2009).
12. В. А. Денисенко, В. Г. Гречанюк *Современная электрометаллургия*, **4**: 27 (2008).
13. В. Г. Гречанюк, *Фізико-механічні основи формування конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді* (Дис. д-ра хім. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ: 2013).
14. І. М. Гречанюк, *Структура, властивості і електронно-променева технологія отриманих композиційних матеріалів Cu–Mo–Zr–Y для електричних контактів* (Дис. канд. тех. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ: 2007).
15. Р. В. Мінакова, М. І. Гречанюк, В. Г. Затовський, М. Є. Головкова, Г. Є. Копилова, О. П. Василега, Д. Г. Вербило, *Электронная микроскопия и прочность материалов*, **17**: 37 (2010).

REFERENCES

1. N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, V. G. Grechanyuk, and A. Manulyk, *The Minerals, Metals and Materials Series* (Eds. T. S. Srivatsan and Manoj Gupta) (Springer: 2019), p. 105.
2. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Iss. 11–12: 633 (2018).
3. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **2**: 43 (2019) (in Russian).
4. I. M. Grechanyuk, *Naukovo-Tekhnologichni Zasady Stvorennnya Novykh Kompozytsiynykh Materialiv na Osnovi Nikelyu, Kobaltu, Tytanu i Midi ta Novitnyogo Elektronno-Promenevoho Obladnannya dlya Yikh Otrymannya* [Scientific and Technological Principles of Creating New Composite Materials Based on Nickel, Cobalt, Titanium and Copper and the Latest Electron-Beam Equipment for Their Production] (PhD Thesis) (Kyiv: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.: 2021) (in Ukrainian).
5. L. Orac, V. Grechanyuk, O. Metoseriu, and S. Constantinescu, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **36**, No. 1: 5 (2013).
6. L. Orac, V. Grechanyuk, O. Metoseriu, and S. Constantinescu, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **36**, No. 1: 5 (2013).
7. V. G. Grechanyuk, *Elektricheskie Kontakty i Elektrody* [Electrical Contacts and Electrodes] (Kyiv: 2012), p. 174 (in Ukrainian).
8. N. I. Grechanyuk, V. A. Osokin, I. N. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, R. V. Minakova, M. E. Golovkov, and G. E. Kopylova, *Sovremennaya*

- Elektrometallurgiya*, No. 2 (83): 9 (2006) (in Russian).
9. V. G. Grechanyuk, V. A. Denysenko, and L. Orac, *Abstract of Conferinta Stiintifica UgalMat 2007 Tehnologii Si Materiale Avansate (Oct. 19–20, 2007)* (Romania, Galati: 2007), p. 12.
 10. V. G. Grechanyuk, V. A. Denisenko, I. F. Rudenko, and L. Orak, *Elektricheskie Kontakty i Elektrody* [Electrical Contacts and Electrodes] (Kyiv: 2008), p. 130 (in Russian).
 11. I. N. Grechanjuk, V. G. Grechanjuk, and Y. U. Artuh, *The Annals of 'Dunarea de Jos' University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, **32**, No. 1: 5 (2009).
 12. V. A. Denisenko and V. G. Grechanyuk *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **4**: 27 (2008) (in Russian).
 13. V. G. Grechanyuk, *Fizyko-Mekhanichni Osnovy Formuvannya Kondensovaniykh z Parovoi Fazy Kompozytsiynykh Materialiv na Osnovi Midi* [Physical and Mechanical Bases for Forming Condensed from the Vapour Phase Composite Materials Based on Copper] (PhD Thesis) (Kyiv: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.: 2013) (in Ukrainian).
 14. I. M. Grechanyuk, *Struktura, Vlastyvosti i Elektronno-Promeneva Tekhnologiya Otrymanykh Kompozytsiynykh Materialiv Cu–Mo–Zr–Y dlya Elektrichnykh Kontaktiv* [Structure, Properties and Electron Beam Technology of the Obtained Cu–Mo–Zr–Y Composite Materials for Electrical Contacts] (PhD Thesis) (Kyiv: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.: 2007) (in Ukrainian).
 15. R. V. Minakova, M. I. Grechanyuk, V. H. Zatovskyi, M. E. Holovkova, H. E. Kopylova, O. P. Vasyleha, and D. H. Verbylo, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost Materialov*, **17**: 37 (2010) (in Ukrainian).

PACS numbers: 51.50.+v, 52.80.Sm, 68.55.-a, 81.05.-t, 81.20.-a

On the Role of Plasma Electrons in CVD Synthesis of Carbon Nanostructures with the Addition of a Plasma Component of a Carbon-Containing Gas

M. Ye. Svavil'nyi, V. Ye. Panarin, and A. A. Shkola

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

The paper presents the results of experimental studies of the process of vacuum CVD synthesis of carbon nanostructures on substrates of Si, SiO₂/Si, Ti, with controlled addition of the plasma component of the working gases C₂H₂ and CH₄ to the synthesis zone. In the physicochemical processes of the synthesis of the obtained nanostructures, the main role is played by the electronic component of the plasma, which reaches the substrate and recombination of ions with plasma electrons occurs on the substrate surface. The plasma component in the synthesis zone significantly changes the structure of nanocarbon phases, their ratio, and distribution over the substrate, which determines the properties of the resulting coatings. The effect of the plasma component of the working gases becomes significant when the proportion of plasma in the total amount of gas is about 1%. Wherein, regardless of the physical nature of the substrate, specific carbon nanostructures with a significant amount of polymeric carbon components are formed on it.

Key words: carbon nanotubes, vacuum CVD synthesis, plasma technologies, polymer synthesis.

В роботі викладені результати експериментальних досліджень процесу вакуумної CVD-синтези вуглецевих наноструктур на підкладках із Si, SiO₂/Si, Ti з регульованим додаванням плазмової компоненти робочого газу C₂H₂ і CH₄ в зону синтезу. В фізико-хімічних процесах синтезу одержуваних наноструктур головну роль відіграє електронна компонента

Corresponding author: Mykola Yevhenovych Svavil'nyi
E-mail: myksvavil@gmail.com, svavil@imp.kiev.ua

Citation: M. Ye. Svavil'nyi, V. Ye. Panarin, and A. A. Shkola, On the Role of Plasma Electrons in CVD Synthesis of Carbon Nanostructures with the Addition of a Plasma Component of a Carbon-Containing Gas, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 943–952 (2022). DOI: [10.15407/mfint.41.07.0943](https://doi.org/10.15407/mfint.41.07.0943)

плазми, яка досягає підкладинки і на поверхні підкладинки здійснюється рекомбінація йонів з плазовими електронами. Плазмова компонента в зоні синтезу суттєво змінює структуру нановуглецевих фаз, їх співвідношення, розподіл на підкладинці, що визначає властивості покриттів, які одержуються. Вплив плазової компоненти робочих газів стає значним, коли частка плазми в загальній кількості газу складає біля 1%. При цьому, незалежно від фізичної природи підкладинки на ній утворюються специфічні вуглецеві наноструктури зі значною часткою полімерних вуглецевих компонент.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, вакуумна CVD-синтеза, плазові технології, синтез полімерів.

(Received June 3, 2022; in final version, June 13, 2022)

1. INTRODUCTION

The plasma component of the working gas (ions, excited molecules, electrons, active radicals) strongly affects the synthesis of carbon nanostructures on a substrate [1]. Even a small addition of plasma to the synthesis zone leads to the excitation of the substrate atoms and to the intensification of surface processes. In the presence of a plasma component in the working gas under different technological conditions, a wide range of carbon structures is formed on the substrate: amorphous carbon, carbon nanotubes with a specific morphology, carbon-containing surface coatings with an ordered structure [2, 3]. Elucidation of the role of each of the plasma components in the formation of a specific structure is the subject of a separate study. In addition, as shown in [4], the products of synthesis from carbon-containing gases also strongly depend on the ratio of the concentrations of hydrogen components in the working mixture and various modifications of carbon sp^2 , sp^3 . The appearance of hydrogen when using, for example, gases C_2H_2 or CH_4 in the technological process is strongly dependent on the processes of dissociation of these gases in the plasma of discharge, which are used for ionization.

This paper presents the results of experimental studies of the synthesis of carbon nanostructures with the addition of about 1% of the plasma component to the working gas, as well as the role of individual plasma components in this process. A Penning cell with an incandescent cathode is used as a plasma source, which ensures stable operation of the discharge in a very wide range of discharge voltages, discharge current, and working gas pressure.

2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

A detailed description of the setup and methods of obtaining results is given in [5, 6]. In these works, C_2H_2 and CH_4 were used as the working

gas. Substrates made of Si, Si/SiO₂, or titanium foil (0.3 mm thick) were located in the centre of the vacuum chamber, where there was a little table with samples, which could be heated up to 1000°C. The plasma was supplied to the synthesis zone from a separate isolated plasma source, which was made in the form of a Penning cell with an incandescent cathode. Such a source, together with constructive improvements [5] allows you to smoothly control the ratio between the neutral and plasma components of the working gas in the synthesis zone. As catalysts for the dissociation of the working gas in the form of nanoparticles 5–40 nm size, we used Ni, Fe, which were formed during vacuum annealing of a thin (~ 5 nm) film at a temperature of ~ 900°C. Thin films of metal catalysts were deposited on cold substrates using a source in the form of a separate high-current vacuum arc discharge located in a vacuum chamber, and in which the metal catalyst was evaporated from cathode spots on a metal cathode. With this method of deposition of thin films, a micro-droplet phase of the catalyst material was, of course, also present on the surface of the substrates. The processes of synthesis of carbon materials on the surface of such microdroplets with a very high purity of the metal catalyst and a specific surface structure are of independent interest, and some original results of such studies are presented in [6].

Carbon nanostructures obtained under different modes of formation with the addition of a controlled plasma component of the working gas to the synthesis zone are presented below.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND THEIR DISCUSSION

When in the composition of the working gas that entered the substrate, the plasma component did not exceed 0.05%, on the catalytic centres of the substrates were synthesized carbon nanotubes (CNTs), which we studied earlier [2]. A typical view of such tubes is shown in Fig. 1.

However, with an increase in the fraction of the plasma component to ~ 1% and higher, the nature of the synthesized carbon material on the substrate changed dramatically. A typical view of such a coating is shown in Fig. 2.

This type of synthesized coating does not depend on the presence or absence of a catalyst on the substrate surface. So, for example, the coating applied to the SiO₂/Si surface (see Fig. 3), on which a thin nickel film was first applied, and then the catalytic centres were annealed from the film and a standard synthesis process was carried out, has the same appearance as in Fig. 2.

In the lower part of Figure 3, a microdrop of material is visible, which, during vacuum-arc deposition of a thin catalyst film, spread in a liquid state over the surface of the substrate when falling onto the surface at a small angle. The carbon structures on the microdroplet, as can be seen, do not differ from the rest of the regions. The shape of the

observed structures is somewhat similar to vertically oriented curved sections of graphene planes (petals), which were observed in [7].

It follows from the well-known Ferrari–Robertson diagram [4] that, depending on the quantitative ratio between the carbon elements with sp^2 , sp^3 bonds and the amount of hydrogen, synthesis from a carbon-containing gas can lead to different results, in particular, they can be present in the synthesized material simultaneously as pure carbon structures, and polymeric ($-CH-$) component. The diagram of the authors would be extremely useful if it were possible to artificially set the percentage of each of the three indicated components in the synthesis zone. The necessary thermodynamic conditions for the existence of each of the components for the implementation of the areas highlighted in the diagram, in which the predominant type of the synthesized material is indicated, does not follow from the diagram. Nevertheless, it is very valuable in that it gives options for the existence of possible phases of carbon structures, which, in principle, can be synthesized in the presence of the three noted basic components of synthesis reactions. In a real technological synthesis, various physicochemical processes coexist at the same time, which generate a certain amount of each of the components, which are marked on the diagram.

The structure of the synthesized phases, which is shown in Figs. 2, 3, always looked more contrasting and clearer when CH_4 gas was used. This means that the necessary components for its implementation, *i.e.*, precursors were more easily formed during the dissociation of CH_4 gas. The

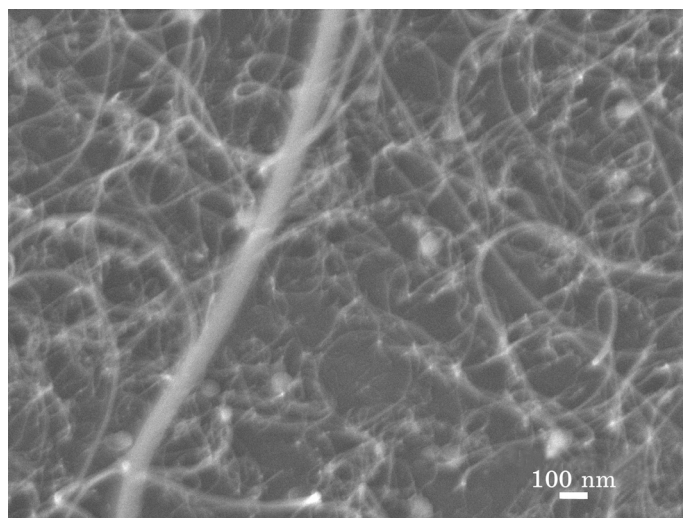


Fig. 1. View of CNTs synthesized on a SiO₂/Si substrate (Ni catalyst) from C₂H₂ gas at a pressure of 1.4 Pa. The synthesis temperature is 700°C. The content of the plasma component is not more than 0.02%.

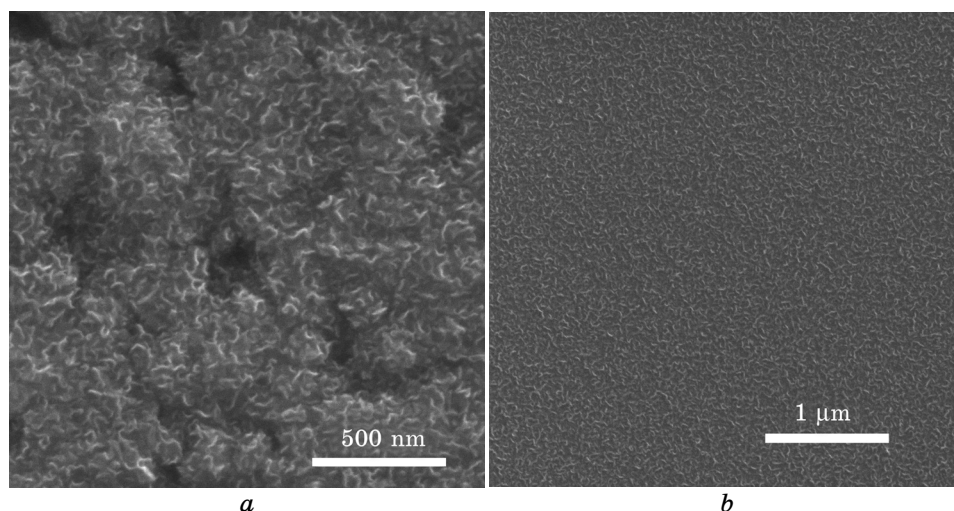


Fig. 2. Carbon structures that were synthesized on Ti foil (*a*) and SiO₂ substrate (*b*). Gas CH₄, pressure 0.1 Pa, substrate temperature 750°C, plasma component ~ 0.8%. There is no catalyst on the surface of the substrates.

most probable pyrolysis reactions of this gas during ordinary thermal dissociation are [8]: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$ with the formation of methyl and $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, which results in the formation of carbon and hydrogen. Of course, the reactions $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ with the formation of methylene or $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$ are not excluded. Possible in principle further sequential reactions of thermal dissociation of methylene in the form of a series of $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$, $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$, $\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$ become less and less probable for each subsequent stage of dissociation. This means that even during thermal dissociation, free carbon in a very active atomic state is highly likely to appear in the reaction zone, as well as hydrogen, which, as follows from the Ferrari–Robertson diagram, can strongly influence the nature of synthesis reactions. And this takes place in ordinary thermal dissociation. When there was no plasma from the working gas of methane in the synthesis zone, only amorphous carbon was synthesized on the substrate in the form of soot—no ordered structures were observed. Obviously, the appearance of the plasma component not only significantly intensifies the processes of gas dissociation, but can strongly affect the type of dissociation itself, since in the Penning discharge, the electron distribution function contains a significant fraction of electrons with energies close to the discharge voltage [9]. In our experiments, the voltage was maintained at about 100 V. In gas discharges, it is the collisions of electrons with molecules of the working gas that lead to the production of the excited and ionic components [10], and the main role in these processes is played by high-energy electrons.

What types of methane dissociation are decisive in the presence of fast electrons in our reaction chamber, which are capable of destroying the molecule in a variety of ways, we cannot say. This requires additional research, but it is an experimental fact that the appearance of the plasma component in the synthesis zone radically changes the synthesis process itself and, therefore, affects the formation of carbon structures on the substrate. It is clear that plasma also provides a sufficient amount of a prepared precursor for fusion reactions and promotes physicochemical processes for the implementation of these reactions.

It is important that a regular structure of the type shown in Figs. 2 and 3 was formed only when an intense plasma component appeared in the synthesis zone, which constitutes at least a few fractions of a percent of the total amount of gas. To determine which of the plasma components (ions, electrons, excited neutral gas, excited radicals) influence the physicochemical processes the most during the synthesis of the observed structures, the following experiments were carried out.

On different substrates, there was a 0.4 mm thick nickel grid with cells (see Fig. 4), inside which the neutral gas component (always cold) and all excited neutral components, including various radicals, could freely enter (the temperature of the excited components could be higher than the temperature of the walls of the vacuum chamber). The electronic component, which also entered the cell, was subjected to the

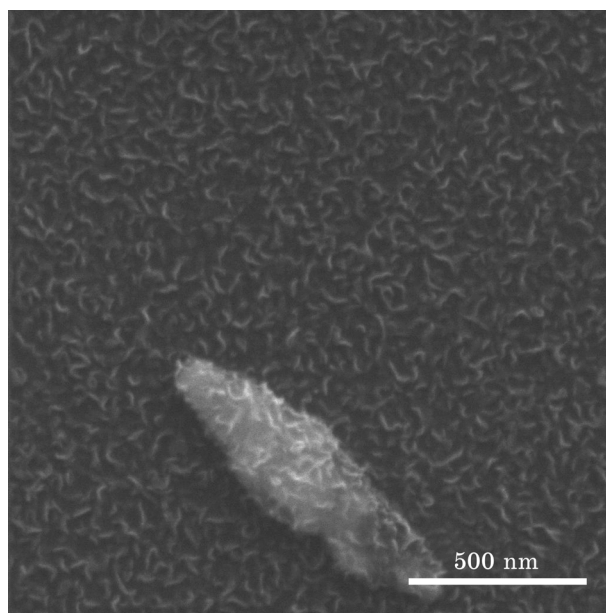


Fig. 3. View of a carbon coating with microdroplets on the SiO_2/Si surface (Ni catalyst is present).

action of the retarding electric field of the ion layer due to the fact that the grid had a potential that was always lower than the plasma potential, and the cells were sufficiently deep (not less than 0.4 mm).

The thickness of the ionic layer near the grid can be calculated from the known expression (see, for example, [11]):

$$d_{\text{ion}}^2 = 0.4 \frac{V^{3/2}}{9\pi} n_e \sqrt{ekT_e}, \quad (1)$$

where, d_{ion} is the thickness of the ionic layer near the nickel grid, V is the potential difference between the plasma potential and the grid potential, n_e is the plasma density, e is the electron charge, k is the Boltzmann constant, T_e is the electron temperature of the plasma.

Estimates show that, under our conditions, the thickness of the ion layer d_{ion} exceeded half the grid cell size, and the plasma electrons were retained in the ion layer without reaching the surface of the silicon or titanium substrates, which were covered by the grid. At the same time, ions not only freely penetrated to the substrate surface, but also accelerated up to $\sim (2-3)kT_e$, when approaching the ion layer in the so-called 'Bohm sheath' of plasma [11] and arrived at the substrate with an energy not less than $\sim 3kT_e$ (all neutral components, of course, freely entered the substrate inside the cell in the same way as they entered the open, grid-free surface of the substrate). The electron temperature of the plasma in our case was about 0.5–0.7 eV.

As can be seen from the data in Figure 4, carbon structures are also synthesized directly on the surface of the nickel mesh, which are similar to the view in Figs. 2, 3. However, the clarity of the image is worse than in Figs. 2, 3, despite efforts to improve it. The reason is that this resulting structure is poorly conductive, i.e., with high electrical resistance.

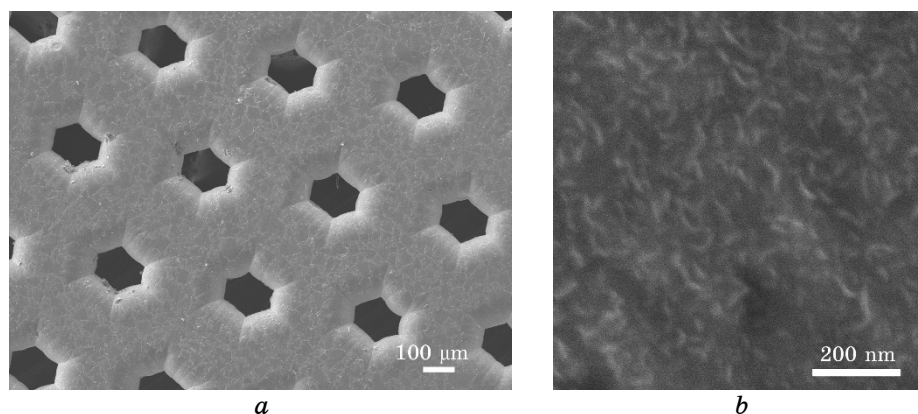


Fig. 4. View of the nickel mesh after the synthesis process: general view (a), fine structure of the coating that formed on the grid (b).μ

Most likely, on the nickel surface there is a large amount of a polymeric, non-conductive (more precisely, poorly conductive) component, and its synthesis on a nickel substrate, which is an active catalyst material, is facilitated. It is unexpected that the synthesis was carried out in the temperature range of 650–750°C, and the melting of the polymer component was never observed on any of the substrates.

But structures that are similar to Figs. 2, 3 have never been synthesized inside a grid cell. In Figure 5, a view of the surface of SiO₂ and Ti substrates inside a grid cell after the synthesis process is presented.

It can be seen from the last given data that only amorphous carbon is observed on the substrate inside the mesh cells. On the rough surface of the titanium substrate (titanium foil here without special polishing, *i.e.*, as supplied), carbon was synthesized in the form of very small nanocrystalline fragments. This implies that it is the electronic component of the plasma that plays a decisive role in the formation of regular structures, which are presented in Figs. 2–4. It remains a mystery how exactly the slow, thermal electrons, which are effectively decelerated in an electric field of the ion layer, can have such a drastic effect on the fusion processes on the substrate. The neutral cold component of the gas, and all excited hot plasma components, and the ion component freely come to the area of the substrate inside the grid cell—only the electronic component does not come to the substrate. It can be hypothesized that the processes of ion recombination on the substrate surface with plasma electrons play a very important role for fusion reactions. Electrons arrive continuously together with ions, first to the surface of a clean substrate, and then to the

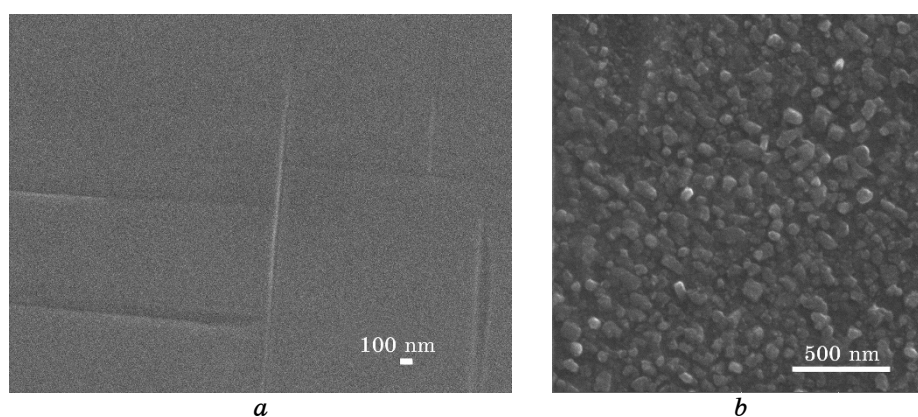


Fig. 5. View of the substrate surfaces inside the grid cells: from SiO₂ (a), from Ti (b). Before the start of synthesis, catalytic nanocentres were formed on the surface of the substrates, then the vacuum chamber was opened, a grid was placed on the substrate surface, and then the standard procedure of vacuum synthesis was performed. Vertical and horizontal stripes on the surface of SiO₂ are the boundaries of the fine-grained structure of the initial state of the material.

surface of the structure that has formed and continues to grow. The recombination of ions is carried out on the surface of the growing structure not due to Auger processes of ejection of electrons from the surface of the structure, but ions recombine precisely with free plasma electrons. It is possible that it is the specific recombination spectrum of the radiation of ions neutralized on the surface that so strongly affects the physicochemical processes during the formation of the observed structures, that is transfers carbon atoms and other precursors to an active state, which is most conducive to chemical reactions of building structures.

It should be noted separately that any ordered structure (for example, a nanocrystal or nanotube, or two-dimensional structures such as graphene, *etc.*), which is artificially synthesized during some technological process, is subject to the universal requirement that a new element that is added to this structure (let this new element be an atom, a molecule or a radical) must correspond in its initial quantum state (you can call it activation) to the surface into which it is to be embedded.

In the scientific literature, this process is often called 'self-organization', but this term does not carry a physical content. In fact, the laws of crystal chemistry work here and this is discussed in detail in [12], but it is very important to understand that not any element with the desired chemical formula can be built into some growing structure. A certain quantum state of this element is needed, and this quantum state, in our opinion, is provided in the above case by a special recombination radiation spectrum, which occurs when ions recombine on the surface of the structure we observe with plasma electrons, that is in fact, on the surface of the structures we observe, photochemical reactions take place with the absorption of suitable light quanta.

4. CONCLUSION

The experiments performed to study the effect of plasma components on the CVD synthesis of carbon structures from CH_4 and C_2H_2 gases showed that the controlled addition of a plasma component to the synthesis zone in an amount of $\sim 1\%$ of the total amount of the working gas leads to the appearance of specific regular structures on the heated substrate, the form of which does not depend on the nature of the substrate. On the surface of the nickel substrate, the synthesized structures contain a large proportion of the polymer component. The polymeric mass of carbon material that forms between the observed regular structures withstands high temperatures without melting or modification.

It is shown that the electronic component of the plasma entering the synthesis zone plays a decisive role in the formation of synthesized structures. The plasma ions of the working gas recombine on the surface of the substrates with electrons dynamically arriving on these surfaces from the ion layer. The resulting specific recombination radiation of

ions due to their recombination with slow plasma electrons transfers 'building' elements into the desired quantum state.

The authors are grateful to V. Moskalyuk for help in microscopic studies of the substrate surface and to A. Svavil'naya for help in preparing the drawings.

Work was financially supported by Program 1230/2 of G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine for Fundamental Research.

REFERENCES

1. M. Ye. Svavil'nyi, V. Ye. Panarin, A. A. Shkola, A. S. Nikolenko, and V. V. Strelchuk, *Carbon*, **167**: 132 (2020).
2. V. Ye. Panarin, N. Ye. Svavil'nyi, A. I. Khominich, and A. A. Shkola, *Applied Nanoscience*, **10**: 2885 (2020).
3. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, M. A. Skoryk, A. I. Khominich, T. O. Prikhna, and A. P. Shapovalov, *J. Superhard Materials*, **40**: 267 (2018).
4. J. Robertson, *Materials Science Engineering R: Reports*, **37**, Iss. 4–6: 129 (2002).
5. V. Ye. Panarin, N. Ye. Svavil'nyi, and A. I. Khominich, *Prystriy dlya Vakuumnoho Syntezu Vuhletsevykh Nanostruktur* [Device for Vacuum Synthesis of Carbon Nanostructures], Patent of Ukraine No. 98909 (Published 2012) (in Ukrainian).
6. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, and V. O. Moskalyuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **2**: 321 (2020) (in Ukrainian).
7. M. Hiramatsu, H. Kondo, and M. Hori, *Graphene Nanowalls* (Ed. J. R. Gong) (China: National Center for Nanoscience and Technology: 2013), p. 235.
8. *Nauchnye Osnovy Kataliticheskoy Konversii Uglevodorodov* [Scientific Basis for Catalytic Conversion of Hydrocarbons] (Ed. V. V. Veselov) (Kyiv: Naukova Dumka: 1977) (in Russian).
9. L. I. Romanyuk and N. Ye. Svavil'nyi, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **50**: 968 (1980) (in Russian).
10. A. Von Engel, *Ionized Gases* (New York: American Institute of Physics, Melville: 1994).
11. M. D. Gabovich, *Fizika i Tekhnika Plazmennyykh Istochnikov Ionov* [Physics and Technology of Plasma Ion Sources] (Moscow: Atomizdat: 1972) (in Russian).
12. M. Ye. Svavilnyi and A. A. Shkola, *Aspects Min. Miner. Sci.*, **8**, Iss. 3: 942 (2022).

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Передплатний індекс/Subscription index: 74312 ISSN 1024-1809

**Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

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

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

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

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

Код банку: 820172

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

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

ПІДСТАВА: передоплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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