

Vol. 44, No. 8
August 2022

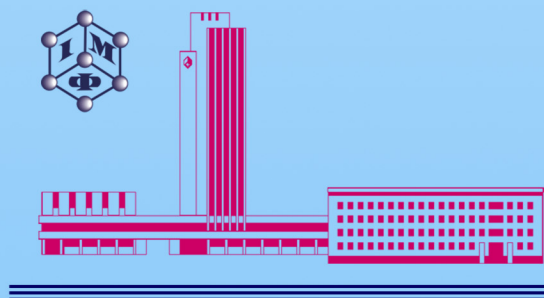
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 44, № 8 (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 України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK <i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO <i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV <i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
К. Г. ЛЕВЧУК	<i>відповідальний секретар редколегії, д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	K. G. LEVCHUK <i>Executive Managing Editor, Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
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. 8; August, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Pseudopotential from the First Principles and Equation of State of Helium Metal <i>V. T. SHVETS and E. V. CHEREVKO</i>	953
	Calculation of the Energy Spectrum of Quantum Particle in Double Potential Pit <i>A. S. LAZARENKO, K. M. TIKHOVOD, S. S. KOVACHOV, I. T. BOHDANOV, and Y. O. SYCHIKOVA</i>	963
	Effect of Atomic Substitutions on Electronic Structure of $Pt_{1-x}Me_xMnSb$ ($Me = Ni, Au; x = 0.0-1.0$) <i>V. M. UVAROV and M. V. UVAROV</i>	975
Metallic surfaces and films	Cross Thermal Conductivity of Aluminium Nitride Films and Thermal Resistance of AlN/Si and AlN/Al Interfaces <i>E. M. RUDENKO, A. A. KRAKOVNUY, M. V. DYAKIN, I. V. KOROTASH, D. Yu. POLOTSKIY, and M. A. SKORYK</i>	989
Crystal-Lattice Defects	Heat Conductivity of the Material Obtained by Melting Steel on Flame Supersonic Jet of Air-Propane Mix <i>E. U. ARZIKULOV, X. XASANOV, S. K. ESHMAMATOV, S. Q. AKHROROV, M. D. TOSHBOYEV, Sh. J. QUVONDIQOV, and D. T. BOBONOV</i>	1003
	Influence of Diffusion Welding Parameters on the Structure of Nichrome Powder Alloy Joints <i>Yu. V. FAL'CHENKO, L. V. PETRUSHYNETS', T. V. MEL'NICHENKO, O. O. NOVOMLYNETS', and V. Ye. FEDORCHUK</i>	1013

Physics of Strength and Plasticity	Powder Welding Wire of Cantor's High-Entropy Alloying System for Surfacing <i>A. V. ZAVDOVEEV, O. A. GAIVORONSKY, V. D. POZNYAKOV, A. V. KLAPATYUK, D. V. VEDEL, T. BAUDIN, O. A. LOS, R. A. KOZIN, and M. A. SKORYK</i>	1025
	Properties of Surfaces Parts From X10CrNiTi18-10 Steel Operating in Conditions of Radiation Exposure Retailored by Electrospark Alloying. Pt. 1. Features of Topography and Mechanical Properties of Coatings <i>N. V. TARELNYK</i>	1037
Medical Metals Science	Influence of Niobium and Silicon at Structure of Biocompatible Ti- x Nb-(1-1.2)Si Alloys as Cast and After Heat Treatment <i>O. M. SHEVCHENKO, L. D. KULAK, M. M. KUZMENKO, O. Yu. KOVAL, and S. O. FIRSTOV</i>	1059

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

Executive Managing Editor—*K. H. Levchuk*

Executive Editor—*L. Ya. Yermolenko*

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

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

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

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

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

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

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

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

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

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

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.44.08>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 8; серпень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	IX
Електронні структура та властивості	Псевдопотенціал з перших принципів і рівняння стану металічного гелію <i>В. Т. ШВЕЦЬ, Є. В. ЧЕРЕВКО</i>	953
	Розрахунок енергетичного спектра квантової частинки у подвійній потенціальній ямі <i>А. С. ЛАЗАРЕНКО, К. М. ТИХОВОД, С. С. КОВАЧОВ, І. Т. БОГДАНОВ, Я. О. СИЧІКОВА</i>	963
	Вплив атомних заміщень на електронну структуру сплавів $Pt_{1-x}Me_xMnSb$ ($Me = Ni, Au; x = 0,0 - 1,0$) <i>В. М. УВАРОВ, М. В. УВАРОВ</i>	975
Металічні поверхні та плівки	Поперечна теплопровідність плівок нітриду алюмінію та тепловий опір інтерфейсів AlN/Si і AlN/Al <i>Е. М. РУДЕНКО, А. О. КРАКОВНИЙ, М. В. ДЯКІН, І. В. КОРОТАШ, Д. Ю. ПОЛОЦЬКИЙ, М. А. СКОРИК</i>	989
Дефекти кристалічної ґратниці	Теплопровідність матеріалу, одержаного топленням криці на полум'яному надзвуковому струмені суміші повітря–пропан <i>Е. У. АРЗІКУЛОВ, Х. ХАСАНОВ, С. К. ЕШМАМАТОВ, С. К. АХРОРОВ, М. Д. ТОШБОЄВ, Ш. Дж. КУВОНДІКОВ, Д. Т. БОБОНОВ</i>	1003
	Вплив параметрів дифузійного зварювання на структуру з'єднань з порошкового стопу ніхрому <i>Ю. В. ФАЛЬЧЕНКО, Л. В. ПЕТРУШИНЕЦЬ, Т. В. МЕЛЬНІЧЕНКО, О. О. НОВОМЛИНЕЦЬ, В. Є. ФЕДОРЧУК</i>	1013

	Порошковий зварювальний дріт високоентропійної системи легування за Кантором для нагріть	
	<i>А. В. ЗАВДОВЄВ, О. А. ГАЙВОРОНСЬКИЙ, В. Д. ПОЗНЯКОВ, А. В. КЛАПАТЮК, Д. В. ВЕДЕЛЬ, Т. БАУДІН, О. А. ЛОСЬ, Р. А. КОЗИН, М. А. СКОРИК</i>	1025
Фізика міцності та пластичності	Властивості поверхонь деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, відновлених методом електроіскрового легування. Ч. 1. Особливості топографії та механічних властивостей покриттів	
	<i>Н. В. ТАРЕЛЬНИК</i>	1037
Медичне металознавство	Вплив Ніобію та Силіцію на структуру біосумісних стопів $Ti-xNb-(1-1,2)Si$ литих і після термооброблення	
	<i>О. М. ШЕВЧЕНКО, Л. Д. КУЛАК, М. М. КУЗЬМЕНКО, О. Ю. КОВАЛЬ, С. О. ФІРСТОВ</i>	1059

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *К. Г. Левчук*

Редактор-коректор *Л. Я. Єрмоленко*

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

Художній редактор *Л. Я. Єрмоленко*

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

Адреса редакції:

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

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

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

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

Підписано до друку 31.08.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 10,73. Обл.-вид. арк. 9,87.

Тираж 54 пр. Зам. № 6751 від 07.11.2022 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.44.08>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. E. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni 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). Світліни мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстовці збільшення 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 чергові 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: 05.30.-d, 05.30.Fk, 05.70.-a, 05.70.Ce, 71.10.-w, 72.10.Bg

Псевдопотенціал з перших принципів і рівняння стану металічного гелію

В. Т. Швець, Є. В. Черевко

*Одеський національний технологічний університет,
вул. Дворянська, 1/3,
65082 Одеса, Україна*

В рамках другого порядку теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-йонної взаємодії одержане рівняння стану рідкого металічного гелію. При цьому використано псевдопотенціал, розрахований раніше з перших принципів одним з авторів. Цей псевдопотенціал відповідно до загальної теорії псевдопотенціалів є нелокальним і нелінійним. Нелокальність псевдопотенціалу приводить до того, що у розвиненні внутрішньої енергії рідкого металічного гелію в ряд за псевдопотенціалом присутній член першого порядку. Його діагональний матричний елемент виявляється того ж порядку величини, що і член нульового порядку. У числових розрахунках тиску рідкого металічного гелію цей тиск виявляється суттєво більшим, ніж при використанні простих локальних потенціалів і на порядок більшим, ніж для рідкого металічного водню. Ця обставина пояснює той факт, що водень у металічному стані вже давно одержаний, а існування металічного гелію і досі експериментально не доведено.

Ключові слова: металізація гелію, псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії, рівняння стану металічного гелію.

Within the framework of the second order perturbation theory by the pseudopotential of the electron-ion interaction, the equation of state of liquid metallic helium is obtained. The pseudopotential found earlier from the first principles by one of the authors, was used. This pseudopotential, according to

Corresponding author: Valeriy Tymofiyovych Shvets
E-mail: valtarmax@ukr.net

*Odessa National Technological University,
1/3 Dvoryanska Str., UA-65082 Odesa, Ukraine*

Citation: V. T. Shvets and E. V. Cherevko, Pseudopotential from the First Principles and Equation of State of Helium Metal, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 953–961 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.0953](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.0953)

the general theory of pseudopotentials is nonlocal and nonlinear. The non-locality of the pseudopotential leads to the fact that in the decomposition of the internal energy of the liquid metallic helium a member of the first order is present in a series of pseudopotentials. Its diagonal matrix element is of the same order of magnitude as the zero-order member. In the calculation of the pressure of liquid metallic helium, this pressure is significantly higher than when using simple local potentials and an order of magnitude higher than for liquid metallic hydrogen. This fact explains the fact that hydrogen in the metallic state has long been obtained, while the existence of metallic helium has not yet been experimentally proven.

Key words: helium metallization, pseudopotential of electron-ion interaction, equation of state of metallic helium.

(Отримано 24 квітня 2022 р.; остаточн. варіант — 21 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Сучасна теорія металів базується на теорії псевдопотенціалів [1], де потенціал взаємодії електронів провідності з йонною підсистемою, який не обов'язково є слабким, замінюється слабшим псевдопотенціалом. Останній має той суттєвий недолік, що є нелокальним і нелінійним. Оскільки для його побудови з перших принципів потрібно використовувати хвильові функції зв'язаних електронів, то остання задача стає занадто складною для використання такого псевдопотенціалу для розрахунків різноманітних властивостей більшості металів. Тому звичайно використовують модельні псевдопотенціали з підгінними параметрами. Єдиним металом, для якого псевдопотенціал збігається з Кулоновим потенціалом протона, і де не виникає жодних технічних ускладнень, є металічний водень [2]. Проте, серед інших металів, є один метал — металічний гелій, де для хвильових функцій зв'язаних електронів існують прості точні аналітичні вирази і де псевдопотенціал, знайдений з перших принципів, цілком придатний для практичних розрахунків [3]. Метою даної статті є застосування запропонованого псевдопотенціалу до розрахунків рівняння стану металічного гелію. Зауважимо, що використання для даного металу модельного псевдопотенціалу в принципі неможливе, через відсутність необхідних експериментальних даних для знаходження підгінних параметрів.

Перше повідомлення щодо експериментального одержання металічного водню в результаті ударного стискання з'явилося у 1996 році [4]. Параметрами, за яких відбулась металізація водню були: тиск 1,4 Мбар, густина 0,64 г/см³, температура 3000 К. Спроба одержати металічний водень при статичному стисканні до 3,42 Мбар і за низьких температур у 1998 році [5] не привела до успіху. У 2011 році з'явилося повідомлення про одержання рідкого металічного

водню при статичному стисканні до 3 Мбар [6]. В металічному стані вдалося одержати експериментально і такі речовини як кисень у 2001 році [7] і азот у 2003 році [8]. Проте щодо металізації гелію жодних успішних експериментів не було виконано.

Гелій у металічному стані легко піддається теоретичному дослідженню лише у випадку дворазово йонізованих атомів [9]. У цьому разі потенціал електрон-йонної взаємодії є Кулоновим, тобто відомим точно. Єдина характеристика металічного гелію, що була обчислена для одноразово йонізованих атомів гелію, є парна ефективна міжйонна взаємодія [3]. У даній роботі ми використовуємо запропонований псевдопотенціал для побудови рівняння стану металічного гелію. Ми вважаємо, що густина електронів провідності, що відповідає металічному стану гелію, є такою ж як і у металічного водню [4]. Для водню вона відповідає густині рідкого металічного водню у $0,64 \text{ г/см}^3$, для гелію — $2,56 \text{ г/см}^3$.

Прості оцінки, скажімо для моделі точкового йона гелію, показують, що гелій мав би металізуватись при тисках, співмірних з тисками металізації водню. Проте навіть при значно вищих тисках металізація не спостерігалась. Метою даної статті є запропонувати пояснення цього факту. Нами також буде показано, що для металізації гелію потрібні тиски на порядок більші, ніж для металізації водню.

2. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ МЕТАЛУ

У нульовому порядку за псевдопотенціалом енергія електронів провідності складається з енергії вільних електронів, енергії їх обмінної взаємодії, і кореляційної енергії. Для цього внеску у внутрішню енергію ми використовуємо класичний вираз, запропонований Гелл-Маном і Бракнером [10], які представили його у вигляді ряду за степенями параметра r_s , що пов'язаний з густиною електронного газу

$$n = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$

наступним чином

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,0622 \ln(r_s) - 0,096.$$

При обчисленні псевдопотенціалу для одноразово йонізованих атомів Гелію ми використали хвильову функцію основного стану ізолюваного йона Гелію та енергію цього стану. Потенціал, створений йоном Гелію складається з Кулонового потенціалу ядра

Гелію і одного зв'язаного електрона, просторовий заряд якого розташований сферично симетрично навколо ядра. Він є локальним і потенційна енергія взаємодії електрона провідності з таким йоном має вигляд

$$V(q) = -\frac{4\pi e^2}{q} \left[z - \frac{16z^4}{(q^2 + 4z^2)^2} \right].$$

Тут $z = 2$ — заряд ядра атома Гелію. Необхідність у заміні потенціалу йона на псевдопотенціал виникає тоді, коли ми враховуємо ефект ортогональності хвильових функцій електронів провідності хвильовим функціям зв'язаних електронів. Ця обставина додає до наведеного вище локального потенціалу нелокальний доданок

$$\langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \frac{64\pi z^5 (E_k - \varepsilon_0)}{(z^2 + k^2)^2 (z^2 + (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2)^2}.$$

Тут ε_0 — енергія основного стану електрона в йоні Гелію, E_k — енергія електрона провідності. Саме залежність формфактора псевдопотенціалу від енергії електронів провідності зумовлює його нелінійність. При побудові теорії збурень за псевдопотенціалом сам псевдопотенціал також потрібно знаходити в рамках теорії збурень. Обидва розвинення мають узгоджуватись. Тут ми використовуємо формфактори псевдопотенціалу знайдені у нульовому порядку за псевдопотенціалом. Це означає, що в якості енергії електронів провідності ми беремо лише їх кінетичну енергію. Цього цілком достатньо при розрахунках внутрішньої енергії металу в рамках теорії збурень не вище другого порядку за псевдопотенціалом. Отже, псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії для одноразово йонізованого атома Гелію є таким [3]

$$\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = V(q) + \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle.$$

Єдине наближення, яке ми зробили — це використали власні числа і власні функції для ізолизованого йона Гелію. Матричні елементи скрізь беруться за плоскими хвилями.

Енергія першого порядку за псевдопотенціалом, завдяки електронейтральності металу, не містить локальної частини псевдопотенціалу і має вигляд

$$E_1 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \langle k | w | k \rangle k^2 dk,$$

$$\langle k | E_1 w | k \rangle = \frac{64\pi z^5}{(z^2 + k^2)^4} \left(-\frac{z^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right).$$

Останній інтеграл легко обчислити аналітично, проте цей результат ми не наводимо через його складність. Хоча даний доданок формально має перший порядок за псевдопотенціалом, але, насправді, він є того ж порядку величини, що і член нульового порядку. Ця обставина є наслідком усереднення внеску за йонними ступенями вільності і трансляційної інваріантності системи у рідкому стані.

Член другого порядку за псевдопотенціалом має вигляд

$$E_2 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3.$$

Внесок, зумовлений локальною частиною псевдопотенціалу, буде таким

$$\Delta_1 = -\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\pi_0(q) w^2(q)}{\varepsilon(q)} S(q) q^2 dq.$$

Тут поляризаційний оператор невзаємодійного електронного газу

$$\pi_0(q) = \frac{k_F}{2\pi^2} \left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left(\left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \right).$$

Ефективна діелектрична проникність взаємодійного електронного газу

$$\varepsilon(q) = 1 + [v(q) + \tilde{v}(q)] \pi_0(q),$$

для якої ми використали класичний вираз, запропонований Гелдарттом і Воско [11], Кулонів потенціал електрон-електронної взаємодії

$$v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2},$$

локальний потенціал обмінної взаємодії і кореляцій

$$\tilde{v}(q) = -\frac{2\pi e^2}{q^2 + \lambda k_F^2},$$

$\lambda \approx 2$, $S(q)$ — парний структурний фактор йонної підсистеми, для якого ми використовували модель твердих сфер [2]. Для внеску, зумовленого нелокальною частиною псевдопотенціалу, матимемо

$$\Delta_3 = \frac{1}{2\pi^4} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{k_F} dk \int_0^\infty dk' k' \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle^2 \left(\frac{1}{k + k'} + \frac{1}{k - k'} \right) \int_{k-k'}^{k+k'} \frac{S(q)}{\varepsilon(q)} q dq.$$

Нарешті, перехресний член буде таким

$$\Delta_2 = \frac{1}{\pi^4} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{k_F} dk \int_0^\infty dk' k' \langle \mathbf{k} | w_{nl} | \mathbf{k}' \rangle \left(\frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) \int_{k-k'}^{k+k'} \frac{V(q)}{\varepsilon(q)} S(q) q dq,$$

k_F — хвильовий вектор Фермі.

Для ентропії металу, як функцію густини і температури, використаємо наступну формулу

$$S = S_e + S_{\text{gas}} + S_{\text{conf}},$$

де електронний внесок в ентропію

$$S_e = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{k_F^2},$$

внесок йонів, якщо їх розглядати як систему класичних невзаємодійних частинок

$$S_{\text{gas}} = \frac{5}{2} k_B + \frac{3}{2} k_B \ln \left(\frac{M k_B T}{2 \pi n_i^{2/3}} \right),$$

конфігураційний внесок йонної підсистеми

$$S_{\text{conf}} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} k_B.$$

Решта внесків у внутрішню енергію рідкого металічного гелію, а саме: енергія зонної структури, ентропійний член є такими самими, як і у наших попередніх дослідженнях [2, 12]. Аналогічно визначатимемо і рівняння стану рідкого металічного гелію.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рівняння стану рідкого металічного водню достатньо добре вивчене [2]. Ця задача спрощується самим фактом експериментального одержання водню в металічному стані. Щодо гелію, то маємо лише невдалі спроби. Вимагає пояснення сам факт таких невдач. Прості теоретичні моделі рідкого металічного гелію цього пояснити не можуть. На наступному графіку наведена залежність тиску в рідкому металічному гелії від густини. Третя знизу крива цього графіку відповідає моделю точкового йона Гелію. У цьому разі йон Гелію нічим не відрізняється від йону Гідрогену, тобто протону. Тут всі числові обчислення можна виконати надзвичайно точно, оскільки псевдопотенціал електрон-йонної взаємодії збігається з Кулоновим потенціалом точкового заряду. При густині $2,56 \text{ г/см}^3$, що відповідає такий же густині електронного газу, як і у металічному водні, і за

температури 5000 К, що майже вдвічі більше відповідної температури для металічного водню, тиск металічного гелію приблизно втричі більший за тиск металічного водню.

Дещо складнішим є модель розмазаного йона Гелію — друга крива знизу на графіку. У цьому моделю йон Гелію розглядається як точковий заряд ядра і розмазаний довкола нього відповідно до його хвильової функції заряд електрона. При цьому потенціал електрон-йонної взаємодії залишається локальним і всі числові розрахунки аналогічні попередньому випадку. Тиск, який виникає у цьому разі, дещо нижчий за тиск у моделю точкового йона.

Першій кривій знизу відповідають розрахунки тиску з використанням нашого псевдопотенціалу. Тут ми не врахували у розкладі внутрішньої енергії металічного гелію член першого порядку за

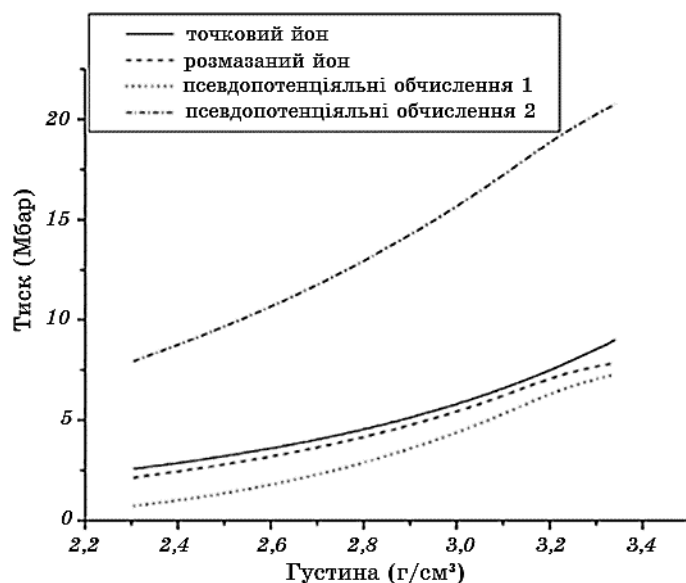


Рис. 1. Залежність тиску (Мбар) у рідкому металічному гелії від густини (г/см^3): нижня крива — псевдопотенціальні обчислення без врахування члену першого порядку у внутрішню енергію металу, друга крива знизу — модель розмазаного йона, третя крива знизу — модель точкового йона, верхня крива — псевдопотенціальні обчислення з врахуванням члену першого порядку у внутрішню енергію металу.

Fig. 1. Dependence of pressure (Mbar) in liquid metallic helium on density (g/cm^3): lower curve—pseudopotential calculations without taking into account the first-order member of the internal energy of the metal, second curve below—smeared ion model, third curve below—point ion model, upper curve—pseudopotential calculations taking into account the member of the first order in the internal energy of the metal.

псевдопотенціалом. Тиск рідкого металічного гелію виявився приблизно у два з половиною рази меншим за результат моделю точкового йону. Тиски, що відповідають цим трьом кривим, нині експериментально досяжні, але металічний гелій одержаний не був. Результати цих трьох розрахунків відрізнялись лише одним внеском у внутрішню енергію системи, вільну енергію і тиск — членом другого порядку за електрон-йонною взаємодією. Видно, що чим точніше ми враховуємо електрон-йонну взаємодію, тим тиск виявляється меншим за рахунок члена другого порядку.

Нарешті, верхній кривій графіку відповідають результати при розрахунках тиску з використанням псевдопотенціалу, де член першого порядку був врахованим. Цей внесок збільшив тиск приблизно втричі, порівняно з моделю точкового йона, і відразу перемістив значення тиску в область, недосяжну для сучасних експериментів.

4. ВИСНОВКИ

1. Принципова відмінність між рідкими металічними воднем і гелієм з теоретичної точки зору полягає у тому, що електрон-йонна взаємодія в металічному водні описується локальним Кулоновим потенціалом, а в металічному гелії — нелокальним псевдопотенціалом.

2. Саме нелокальна частина псевдопотенціалу зумовлює внесок першого порядку у внутрішню енергію, відсутній у металічному водні. Саме цей внесок і приводить до того, що теоретичне значення тиску, при якому гіпотетично може існувати рідкий металічний гелій на порядок більше за тиск, при якому існує металічний водень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (New York—Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc.: 1966).
2. V. T. Shvets, *Extremalnyi Stan Rechovyny. Metalizatsiya Gaziv* [Extreme State of Matter. Metallization of Gases] (Kherson: Vydavets Grin D. S.: 2016) (in Ukrainian).
3. V. T. Shvets, *Phys. Metals Metallogr.*, **122**, Iss. 10: 950 (2021).
4. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, No. 11: 1860 (1996).
5. C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, and A. L. Ruoff, *Nature*, **393**, Iss. 6680: 46 (1998).
6. M. I. Eremets and I. A. Troyan, *Nature Materials*, No. 10: 927 (2011).
7. M. Bastea, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, Iss. 14: 3108 (2001).
8. R. Chau, A. C. Mitchell, R. W. Minich, and W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **90**:

- 245501 (2003).
9. V. T. Shvets, *J. Exp. Theor. Phys.*, **116**, No. 1: 159 (2013).
 10. M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.*, **106**, Iss. 2: 364 (1957).
 11. D. J. M. Geldart and S. H. Vosko, *Can. J. Phys.*, **44**, No. 9: 2137 (1966).
 12. V. T. Shvets and S. V. Kozytskiy, *Ukr. J. Phys.*, **58**, No. 5: 458 (2013).

PACS numbers: 71.15.-m, 71.20.Nr, 71.30.+h, 73.20.-r, 73.43.-f

Calculation of the Energy Spectrum of Quantum Particle in Double Potential Pit

A. S. Lazarenko, K. M. Tikhovod, S. S. Kovachov, I. T. Bohdanov,
and Y. O. Sychikova

*Berdiansk State Pedagogical University,
4 Shmidt Str.,
UA-71100 Berdiansk, Ukraine*

The problem of quantum particle in infinitely deep potential pit with an internal potential barrier of finite height is solved. The solution is performed in a simple algorithmic approach, which allows you to use the result in the study of semiconductor nanostructures. The real heterostructure corresponding to this model should look like thin layer of wideband semiconductor placed between two slightly thicker layers of narrowband semiconductor. To ensure the ‘infinite depth’ of the potential pit, layers of conductor must be applied to the outer side surfaces of the triple semiconductor heterostructure and negative electric potential must be applied. Another option for the practical implementation of the model can be done by placing two electrons in one potential pit. In this case, the pit is a local space, at the boundary of which negative electric potential is applied. The internal potential barrier arises due to the Coulomb interaction of electrons. An example of such a structure is a nanopore on the surface, or in the volume of a metal sample.

Key words: quantum particle, potential pit, heterostructure, potential barrier.

Розв’язано задачу про квантову частинку в нескінченно глибокій потенціальній ямі з внутрішнім потенціальним бар’єром скінченної висоти. Розв’язок виконано в простому алгоритмічному підході, що дає змогу використовувати одержаний результат в дослідженнях напівпровідникових наноструктур. Реальна гетероструктура, яка відповідає цьому моделю,

Corresponding author: Andriy Stepanovych Lazarenko
E-mail: an.st.lazar@gmail.com

Citation: A. S. Lazarenko, K. M. Tikhovod, S. S. Kovachov, I. T. Bohdanov, and Y. O. Sychikova, Calculation of the Energy Spectrum of Quantum Particle in Double Potential Pit, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 963–974 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.08.0963](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.0963)

повинна виглядати як тонкий шар широкозонного напівпровідника, вміщений між двома дещо товщими шарами вузькозонного напівпровідника. Для забезпечення «нескінченної глибини» потенціальної ями на зовнішні бокові поверхні потрібної напівпровідникової гетероструктури необхідно нанести шари провідника і подати від'ємний електричний потенціал. Інший варіант практичної реалізації моделю можна здійснити розмістивши два електрони в одній потенціальній ямі. В цьому випадку яма являє собою локальний простір, на межі якого подається від'ємний електричний потенціал. Внутрішній потенціальний бар'єр виникає через Кулонову взаємодію електронів. Прикладом такої структури є нанопора на поверхні або в об'ємі металевого зразка.

Ключові слова: квантова частинка, потенціальна яма, гетероструктура, потенціальний бар'єр.

(Received June 12, 2022; in final version, July 11, 2022)

1. INTRODUCTION

Achievements and needs of modern technologies determine the leading topical direction of development of research in metal physics and semiconductor physics as the study of the properties of low-dimensional structures (nanostructures) and the development of scientifically sound means of their synthesis [1, 2]. Modern experimental methods provide the possibility of creating porous structures single-crystal layers [3, 4] and multilayer heterostructures [5, 6]. The thickness of the layers in such structures, or the characteristic pore size, is from one to ten nanometres, which corresponds to the de Broglie wavelength of the charge carriers [7, 8].

From the point of view of the physical approach, it provides means of studying and using the fundamental phenomena caused by the manifestations of corpuscular-wave dualism of charge carriers. These include, in particular, such dimensional quantum effects as quantization of energy and momentum of charge carriers in thin layers of semiconductor heterostructures [9], resonant passage of charge carriers through them [10]. Quantization, which is due to the spatial localization in nanostructures, including nanopores formed on the surface and in the volume of metal conductors, qualitatively changes the energy spectrum of charge carriers and quasiparticles; forms specific properties of specific metal and semiconductor heterostructures [11, 12]. Thus, the controlled change of geometric dimensions and configuration of nanoobjects and nanostructures makes it possible to determine and shape the physical properties of semiconductor devices [13, 14]. The implementation of these capabilities requires both advanced experimental methods [15, 16] and effective theoretical approaches to the calculation and design of metal and semiconductor nanostructures with certain properties [17, 18].

Typical dimensions of metal and semiconductor objects and structures used in modern micro- and nanoelectronics are in the range from one hundred to one nanometre units [19, 20]. From the point of view of subatomic physics, such dimensions fall beyond the fundamental limit of linear scale, which determines the transition from the classical physical model of state description to quantum. This reduction in the size of physical objects and systems changes all their properties and characteristics at a qualitative level [21]. The description of the state at the level of averaging over a large number of individual parts of single macroscopic system is inferior to the quantum approach of the probabilistic description of the state of single nanoobject.

Quantum properties and effects determine the unique physical characteristics of the so-called heterostructures, *i.e.*, artificial periodic layered formations [22]. Usually, individual layers of heterostructures have the thickness of about nanometres [23]. Conscious and predicted by modelling the formation of layered heterostructures makes it possible to obtain the required energy spectrum of charge carriers. In addition, recent research in metal physics is aimed at developing technologies for the deposition of quantum metal nanoparticles (Ni, Pd, Cu, Ag, Au) on the surface of semiconductors, as well as establishing the functional properties of semiconductors and ceramics doped with metals to high concentrations (Zn, S, La, Eu) [24–26].

The description of nanoobjects and nanostructures by means of mathematics and theoretical physics is based entirely on the fundamental principles of quantum mechanics, using a wide range of modelling and computing apparatus of modern mathematics. In the most general approach, the calculation of the electronic states of nanostructures should be performed as a solution of the corresponding three-dimensional problem of the structure of energy zones. Such problems are usually not suitable for direct analytical solution, they have developed effective numerical methods for computer calculation of quantum states in nanostructures. At the fundamental physical level, these methods are based on microscopic models of strong bonds, or pseudo-potentials [27].

For some specific cases, approximate methods are successfully used: effective mass (for the case of simple energy zones); effective Hamiltonian (for degenerate energy zones); smooth envelopes (for multi-zone model) [28, 29].

In approximate methods, for each layer of the heterostructure, the solution is found separately as a linear combination of independent solutions of the corresponding Schrödinger problem. The complete solution for the heterostructure is written as the superposition of the solutions for the individual layers with cross-linking. To perform cross-linking, the boundary conditions for the wave functions of charge carriers and their first derivatives at the boundaries of the heterostruc-

ture layers are formulated.

The approximate effective mass method allows to calculate the energy spectrum and probabilities of quantum states of charge carriers using the stationary Schrödinger equation [30]. In this case, the motion of the charge carriers is considered one-dimensional and occurs in directions perpendicular to the planes of the heterostructure.

The article proposes to solve the problem of quantum particle in infinitely deep potential pit with internal potential barrier of finite height.

2. STATEMENT OF THE PROBLEM

The problems of metal quantum particle in infinitely deep rectangular potential pit, of tunnelling quantum particle through a potential barrier of finite height, are widely known, and their solutions are standard examples in textbooks and manuals [31].

The logical continuation of the problem of tunnelling metal quantum particle through a potential barrier of finite height is the problem of potential relief with two or three barriers. In fact, these are problems of a single or double potential pit of finite depth, separated from space with zero potential energy by barriers of finite thickness.

As original part of the study, we solve the model problem of quantum particle in infinitely deep potential pit with internal potential barrier of finite height (Fig. 1).

3. THEORETICAL SOLUTION OF THE PROBLEM

The dependence of the potential energy $U(x)$ of quantum particle on the coordinate is represented as a system:

$$U(x) = \begin{cases} +\infty, & x \leq -a/2, \\ 0, & -a/2 < x < a/2, \\ U_0, & -\delta/2 \leq x \leq \delta/2, \\ +\infty, & x \geq a/2, \end{cases} \quad (1)$$

where U_0 is the height of the potential barrier, a is the width of the potential well, δ is the width of the potential barrier.

Let's solve the Schrödinger problem for the left part of the potential pit.

The stationary Schrödinger equation has the form:

$$\frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + \frac{2mE_1}{\hbar^2} = 0, \quad (2)$$

where $\psi_1(x)$ is the wave function of the particle in the left part of the

$\hbar$ is Planck's table has been modified. We can use one boundary condition:

$$\psi_1(-a/2) = 0. \quad (3)$$

In order to demonstrate the possibilities of the general approach, we solve the problem by the method of characteristic equation. In this case, the general solution is:

$$\psi_1(x) = A_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_1} x\right) + B_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_1} x\right), \quad (4)$$

where A_1, B_1 are integration constants. After substitution in the boundary condition (3) we can relate the values of the integration constants:

$$B_1 = -A_1 \exp\left(-\frac{ia}{\hbar} \sqrt{2mE_1}\right).$$

The wave function of the particle in the left part of the pit can now be written as follows:

$$\psi_1(x) = A_1 \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_1} x\right) - \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_1} (x + a)\right) \right]. \quad (5)$$

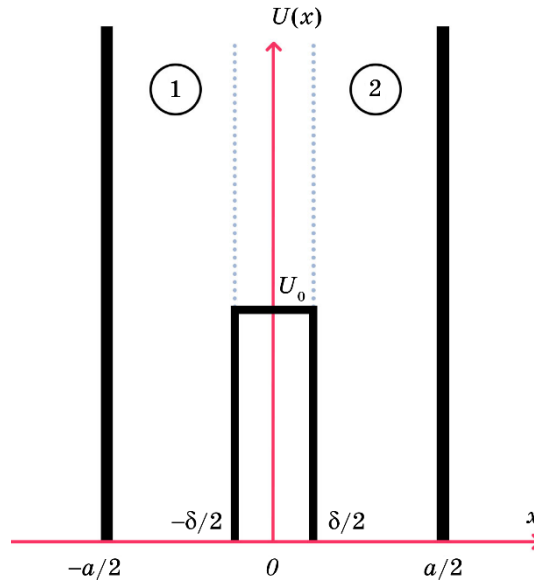


Fig. 1. Potential energy profile: a combination of an infinitely deep potential well and a potential barrier of finite height.

The wave function of quantum particle for the right part of potential pit is obtained in a similar way. It will look like:

$$\psi_2(x) = A_2 \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_2} x\right) - \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_2} (x + a)\right) \right], \quad (6)$$

where A_2 is the integration constant, E_2 is particle energy.

Solve the Schrödinger problem for quantum particle in the central part of a potential pit.

For the case when the energy of the particle E is less than the height of the potential barrier U_0 , the Schrödinger equation has the form:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi(x) = 0, \quad (7)$$

where $\psi(x)$ is the wave function of the quantum particle for:

$$-\delta / 2 \leq x \leq \delta / 2.$$

Solving by the method of characteristic equation we obtain:

$$\psi(x) = A \exp\left(\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} x\right) + B \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} x\right), \quad (8)$$

where A, B are integration constants.

Given the symmetry of the problem, which is that the left and right parts of the pit are equal with respect to the location of the quantum particle, we can obtain a relationship between the integration constants:

$$\psi(-\delta / 2) = \psi(\delta / 2), \quad A = B.$$

With this result in mind, the wave function will look like:

$$\psi(x) = A \left[\exp\left(\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} x\right) + \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} x\right) \right]. \quad (9)$$

Similarly, for the case when the energy of the particle E is greater than the height of the potential barrier U_0 , we obtain the result:

$$\psi(x) = A \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)} x\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)} x\right) \right] \quad (10)$$

We obtained wave functions that determine the state of quantum particle in three parts of the pit. The functions contain three integra-

tion constants and the parameter E (quantum particle energy). The number of independent integration constants can be reduced due to the obvious symmetry of the problem. Since the left and right parts of the potential well are equal with respect to the random placement of the particle, the condition must be met:

$$\int_{-a/2}^{-\delta/2} |\psi_1(x)|^2 dx = \int_{\delta/2}^{a/2} |\psi_2(x)|^2 dx. \quad (11)$$

As a result of rather cumbersome integration we receive:

$$\begin{aligned} \int_{-a/2}^{-\delta/2} |\psi_1(x)|^2 dx &= |A_1|^2 \left[(a - \delta) - \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_1}} \sin \left(\frac{\sqrt{2mE_1}}{\hbar} (a - \delta) \right) \right], \\ \int_{\delta/2}^{a/2} |\psi_2(x)|^2 dx &= |A_2|^2 \left[(a - \delta) - \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_1}} \sin \left(\frac{\sqrt{2mE_1}}{\hbar} (a - \delta) \right) \right]. \end{aligned}$$

Due to the symmetry of the problem and the fundamental law of conservation of energy $E_1 = E_2 = E$. Accordingly, we obtain $A_1 = A_2 = A_0$. Thus, the number of independent integration constants is reduced to two.

To determine the integration constants A_0, A and the energy values E , we use the conditions of crosslinking of wave functions at the potential barrier:

$$\begin{aligned} \psi_1(-\delta/2) &= \psi(-\delta/2), \\ \left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{-\delta/2} &= \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{-\delta/2}, \\ \psi_2(\delta/2) &= \psi(\delta/2), \\ \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{\delta/2} &= \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{\delta/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Additionally, if necessary, you can use the rationing condition:

$$\int_{-a/2}^{-\delta/2} |\psi_2(x)|^2 dx + \int_{-\delta/2}^{\delta/2} |\psi(x)|^2 dx + \int_{\delta/2}^{a/2} |\psi_2(x)|^2 dx = 1. \quad (13)$$

The crosslinking conditions give the following system of equations:

$$\begin{cases} A_0[\exp(-\Upsilon) - \exp(-\Xi)] = A[\exp(-\Omega) + \exp(\Omega)], \\ A_0 i E^{1/2}[\exp(-\Upsilon) + \exp(-\Xi)] = A(U_0 - E)^{1/2}[\exp(-\Omega) - \exp(\Omega)], \\ A_0[\exp(\Upsilon) - \exp(\Xi)] = A[\exp(\Omega) + \exp(-\Omega)], \\ A_0 i E^{1/2}[\exp(\Upsilon) + \exp(\Xi)] = A(U_0 - E)^{1/2}[\exp(\Omega) - \exp(-\Omega)], \end{cases} \quad (14)$$

where:

$$\begin{aligned} \Upsilon &= (i\delta / 2\hbar)(2mE)^{1/2}, \\ \Xi &= (i / \hbar)(2mE)^{1/2}(a - \delta / 2), \\ \Omega &= \frac{(2m(U_0 - E))^{1/2}\delta}{2\hbar}. \end{aligned}$$

The right-hand sides of all equations of system (14) are real numbers. Accordingly, in the left parts of the equations of the system the sum of imaginary components should be equal to zero. Using Euler's formula, we obtain a condition that agrees with all equations of system (14):

$$\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}a}{\hbar}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{2mE}\delta}{2\hbar}\right) - \left(1 + \cos\frac{\sqrt{2mE}a}{\hbar}\right)\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}\delta}{2\hbar}\right) = 0. \quad (15)$$

Since the cosine and sine of the same argument cannot be zero together, condition (15) holds if:

$$\begin{cases} \sin((2mE)^{1/2}a / \hbar) = 0, \\ 1 + \cos((2mE)^{1/2}a / \hbar) = 0. \end{cases} \quad (16)$$

The solution of the system of equations allows to calculate the energy levels of the quantum system:

$$E_p = \frac{\Pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n - 1)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

As we can see, the expression for energy levels is similar to the expression of energy levels of an ordinary rectangular, infinitely deep potential pit:

$$E_k = \frac{\Pi^2 \hbar^2}{2ma^2} k^2, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

But there is an important difference: the calculation of expression (17) is performed only for odd values of $k = (2n - 1)$. That is, the distance between energy levels increases significantly.

Taking into account expression (17), the wave functions (4), (5), (9)

take the following form:

$$\psi_n^{(1)}(x) = 2A_0 \cos \left[\frac{(2n-1)\Pi}{a} x \right], \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (18a)$$

$$\psi_n^{(2)}(x) = 2A_0 \cos \left[\frac{(2n-1)\Pi}{a} x \right], \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (18b)$$

$$\begin{aligned} \psi_n(x) = A & \left[\exp \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} - \frac{\Pi^2}{a^2} (2n-1)^2} x \right] + \\ & + \exp \left(-\sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} - \frac{\Pi^2}{a^2} (2n-1)^2} x \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (18c)$$

Further definition of integration constants contains the usual mathematical transformations, although quite cumbersome. As a result, we obtain the following expressions:

$$A_0 = \sqrt{\frac{\xi}{2\xi \left(a - \delta - \frac{a \sin \tau}{(2n-1)\Pi} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\tau}{2} \right) \frac{2\delta\xi + \exp(\xi\delta) - \exp(-\xi\delta)}{2 + \exp(\xi\delta) + \exp(-\xi\delta)}}}, \quad (19)$$

where:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{(2n-1)\Pi}{a} \delta, \\ A &= A_0 \frac{2 \cos(\tau/2)}{\exp(\xi\delta/2) + \exp(-\xi\delta/2)}. \end{aligned} \quad (20)$$

To reduce the record in expressions (19), (20) introduced the symbol:

$$\xi = \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} - \frac{\Pi^2}{a^2} (2n-1)^2}.$$

Thus, the problem is solved analytically by using additional internal connections due to the symmetry of the quantum system.

4. SEARCH FOR REAL RELEVANCE AND PROSPECTS FOR RESEARCH DEVELOPMENT

At first glance, the chosen model of infinitely deep potential pit with potential barrier of finite height in the middle seems rather artificial. But, in fact, it is easy to imagine a real heterostructure that corresponds to this model.

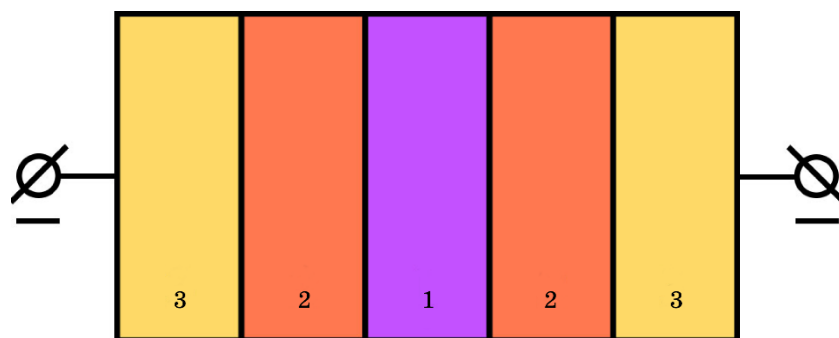


Fig. 2. Heterostructure corresponding to the theoretical model: 1—wide-band semiconductor layer, 2—narrow-band semiconductor layers, 3—conductive layers (metals).

Such heterostructure should look like the thin layer of wideband semiconductor placed between two slightly thicker layers of narrow-band semiconductor. To ensure the ‘infinite depth’ of the potential pit on the outer side surfaces of the triple semiconductor heterostructure, it is necessary to apply layers of conductor (metal) and apply negative electric potential (Fig. 2).

Another option for the practical implementation of the model can be done by placing two electrons in one potential pit. In this case, the pit is a local space—a nanopore on the surface, or in the volume of a metal sample, at the boundary of which negative electric potential is applied. The internal potential barrier arises due to the Coulomb interaction of electrons.

Thus, further perspectives and directions of research will be connected with practical approbation and improvement of the model.

5. CONCLUSION

1. The quantum-mechanical problem on particle in potential pit of infinite depth with a potential barrier of finite height in the centre of the pit was formulated and solved.
2. The defining difference of the energy levels of quantum particle in a potential pit of infinite depth with a potential barrier of finite height in the centre of the well is revealed. The energy gaps between successive levels increase significantly compared to a normal rectangular, infinitely deep potential well. The value of the energy levels is a multiple of the squares of odd natural numbers.
3. Variants of the semiconductor heterostructure and Coulomb potential well on the surface or in the volume of the metal sample are proposed, which in practice may correspond to the theoretical model con-

sidered in the study.

The study was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine, namely: the state budget research project No. 0122U000129 ‘The search for optimal conditions for nanostructures synthesis on the surface of A3B5, A2B6 semiconductors and silicon for photonics and solar energy’, project No. 0121U10942 ‘Theoretical and methodological bases of the system fundamentalization of the future nanomaterials experts training for productive professional activity’.

Y. Sychikova thanks Goethe-Institut for supporting the House of Europe graduate emergency scholarship programme.

We also thank the Armed Forces of Ukraine for the safety to carry out this work. This work was only possible thanks to the resilience and courage of the Ukrainian Army.

REFERENCES

1. S. H. Lee, S. W. Lee, T. Oh, S. H. Petrosko, C. A. Mirkin, and J. W. Jang, *Nano Lett.*, **18**, Iss. 1: 109 (2018).
2. Y. Suchikova, S. Vambol, V. Vambol, and N. Mozaffari, *J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **92**, Iss. 1–2: 19 (2019).
3. Y. Lee, B. Gupta, H. H. Tan, C. Jagadish, J. Oh, and S. Karuturi, *STAR Protocols*, **3**, Iss. 1: 101015 (2022).
4. Y. Lee, I. Yang, H. H. Tan, C. Jagadish, and S. K. Karuturi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, Iss. 32: 36380 (2020).
5. Q. Li, L. Xu, K. W. Luo, L. L. Wang, and X. F. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **216**: 64 (2018).
6. M. Zhou, S. Wang, P. Yang, Z. Luo, R. Yuan, A. M. Asiri, and X. Wang, *Chemistry—A European J.*, **24**, Iss. 69: 18529 (2018).
7. T. P. Weiss, B. Bissig, T. Feurer, R. Carron, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, *Scientific Reports*, **9**: 5389 (2019).
8. I. Vladimirov, M. Kellermeier, T. Geßner, Z. Molla, S. Grigorian, U. Pietsch, and R. T. Weitz, *Nano Lett.*, **18**, Iss. 1: 9 (2018).
9. Y. B. Lyanda-Geller, *Solid State Communications*, **352**: 114815 (2022).
10. B. Aragie, M. Bekele, and G. Pellicane, *Pramana*, **96**: 59 (2022).
11. K. S. Thygesen, *2D Mater.*, **4**: 022004 (2017).
12. R. S. Mong, D. J. Clarke, J. Alicea, N. H. Lindner, P. Fendley, C. Nayak, and M. P. Fisher, *Phys. Rev. X*, **4**: 011036 (2014).
13. Y. Suchikova, A. Lazarenko, S. Kovachov, Z. Karipbaev, and A. I. Popov, *Proc. 16th Int. Conf. Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (Feb. 22–26, 2022)*, p. 410.
14. A. Usseinov, Z. Koishybayeva, A. Platonenko, V. Pankratov, Y. Suchikova, A. Akilbekov, M. Zdorovets, J. Purans, and A. I. Popov, *Materials*, **14**, Iss. 23: 7384 (2021).
15. Y. Suchikova, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques* (Eds. Mahmood Aliofkhazraei and Abdel Salam Hamdy Makhlouf) (Springer Cham: 2016),

- p. 283 (2016).
16. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *J. Nano- Electron. Phys.*, **1**, No. 4: 111 (2009).
 17. Z. T. Karipbayev, K. Kumarbekov, I. Manika, Y. Suchikova, and A. I. Popov, *phys. status solidi (b)*, (2022).
 18. Y. O. Suchikova, S. S. Kovachov, G. O. Shishkin, V. V. Bondarenko, and I. T. Bogdanov, *Archives of Materials Science and Engineering*, **107**, No. 2: 72 (2021).
 19. Y. Bai, M. Hao, S. Ding, P. Chen, and L. Wang, *Adv. Mater.*, **34**, Iss. 4: 2105958 (2022).
 20. R. Zheng, J. Ueda, K. Shinozaki, and S. Tanabe, *Chem. Mater.*, **34**, Iss. 4: 1599 (2022).
 21. J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *ECS Transactions*, **25**, No. 24: 59 (2009).
 22. K. J. Kim, *Surface and Interface Analysis*, **54**, Iss. 4: 405 (2022).
 23. D. E. Tsurikov, *Appl. Phys. A*, **128**: 3 (2022).
 24. U. Rogulis, G. Krieke, A. Antuzevics, A. Fedotovs, D. Berzins, A. I. Popov, and V. Pankratov, *Opt. Mater.*, **129**: 112545 (2022).
 25. H. Klym, I. Karbovnyk, A. Luchechko, Y. Kostiv, V. Pankratova, and A. I. Popov, *Crystals*, **11**, Iss. 12: 1515 (2021).
 26. O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, V. P. Dyakonov, S. Piechota, Y. Y. Horbenko, I. Y. Opainych, and H. Szymczak, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **590**, Iss. 1: 35 (2014).
 27. C. Yi and E. Crosson, *Quantum Information*, **8**: 37 (2022).
 28. C. H. T. Santos and V. Pereira, *Digital Signal Processing*, **120**: 103229 (2022).
 29. B. Tariq and X. Hu, *Quantum Information*, **8**: 53 (2022).
 30. P. Garbaczewski, V. A. Stephanovich, and G. Engel, *New J. Phys.*, **24**: 033052 (2022).
 31. D. L. Aronstein and C. R. Stroud, *American J. Phys.*, **68**: 943 (2000).

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

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

V. M. Uvarov and M. V. Uvarov

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

Using zone calculations in the FLAPS (the full-potential linearized augmented-plane-waves) model, information is obtained on the energy, charge and spin characteristics of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}$, $x = 0.0–1.0$). As established, with an increase in the concentration of nickel or gold atoms the interatomic spatial density of electrons decreases, covalent bonds weaken and the binding energies of atoms in alloys decrease. As found, the dominant contributions to the formation of magnetic moments are made by $3d$ electrons of manganese atoms, and the polarization of electrons at Fermi levels depends on the composition of alloys.

Key words: bandstructure calculations, Heusler alloys, bandstructure, magnetic moments, polarized bandstructure state, spintronic.

За допомогою зонних розрахунків в рамках моделю FLAPS (the full-potential linearized augmented-plane-waves) одержано інформацію про енергетичні, зарядові та спінові характеристики стопів $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}$, $x = 0,0–1,0$). Встановлено, що зі збільшенням концентрації атомів Нікелю або Ауруму зменшується міжатомна просторова густина електронів, послаблюються ковалентні зв'язки і знижуються енергії зв'язку атомів у стопах. Виявлено, що домінуювальні вклади у формування магнетних моментів вносять $3d$ -електрони атомів Мангану, а поляризація електронів на рівнях Фермі залежить від складу стопів.

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

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

Citation: V. M. Uvarov and M. V. Uvarov, Effect of Atomic Substitutions on the Electronic Structure of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$, $x = 0.0–1.0$), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 8: 975–987 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.08.0975](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.0975)

(Received May 28, 2022; in final version, June 13, 2022)

1. INTRODUCTION

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

In 1983 de Groot and co-workers [6] discovered by *ab-initio* calculations that one of the half-Heusler alloys, NiMnSb, is half-metallic, *i.e.*, the minority band have a band gap at the Fermi level. This conclusion is confirmed in a series of other works—see, for example, reviews [7, 8]. $C1_b$ type Heusler compounds have attracted much attention since the discovery of the very large Kerr effect in PtMnSb [9]. This large effect, a maximum of 1.3° at 1.7 eV in the room-temperature Kerr-rotation spectrum, has been attributed to the unusual electronic structure of this material. Long-standing calculations [6] of the zone structure showed that PtMnSb belongs to the class of so-called half-metallic materials, but there is no convincing experimental evidence for this fact in the literature. Moreover, in the calculations [7, 8], the value of 66.5% was obtained for the polarization of valence electrons at the Fermi level in the PtMnSb compound. The addition of gold atoms to the MnSb ‘matrix’ preserves the structural $C1_b$ type of the AuMnSb alloy [10]. The total and partial magnetic moments of the atoms, as well as the equilibrium parameters of the cubic cell of the alloy, are calculated [11] with low accuracy. *Me*MnSb alloys (*Me* = Ni, Pt, Au) are ferromagnets with Curie temperatures, resistive and magnetic characteristics depending on the type of *Me* atom [10].

An effective way to influence the properties of Geisler phases is the

synthesis of solid solutions based on them. Good model systems of this plan are a series of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0-1.0$) [12, 13]. Here, using x-ray diffraction, the parameters of their cubic lattices were determined, as well as magnetic, magneto-optical characteristics, temperatures Curie and temperature dependence of saturation magnetization were measured.

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

2. THE METHODOLOGY OF THE CALCULATIONS

The 'parent' half-Heusler MeMnSb ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Au}$) alloys crystallize in cubic syngony with the space group $F-43m$ (No. 216) [10]. Experimental studies of alloys of mixed atomic composition $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0-1.0$) [12, 13] did not reveal a significant rearrangement of the symmetry of their cubic crystal lattices. To simplify the calculation procedure in this paper, the positions of the component—atoms of the $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0-1.0$) are set using the symmetry operations of a simple cubic lattice P . The correctness of this approach on the example of the study of half-Heusler phases is proved by us in [14, 15].

Band calculations were performed by the LAPW method [16] with a gradient approximation of the electron density (GGA-generalized gradient approximation) in the form [17]. A spin-polarized version of this method was used to calculate the characteristics of the electronic structure [18]. The parameters a of the cubic lattices of the $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0-1.0$) required for the calculations are borrowed from the experimental data, obtained in [12, 13]. The radii (R_{mt}) of the MT (muffin-tin)—atomic spheres were chosen from the consideration of minimizing the size of the inter-sphere region in the NiMnSb alloy, which has the smallest unit cell volume. For all alloys and all the atoms in them, these radii were 2.18 Bohr radius (1 Bohr radius = $5.2918 \cdot 10^{-11}$ m). When calculating the characteristics of the electronic structure of all alloys, 172 points in the irreducible parts of their Brillouin zones were used. APW + lo bases are used to approximate the wave functions of the 3d electrons of all atoms, and LAPW bases are used for the wave functions of the remaining valence electrons. The size of the basis set was determined by setting the product $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7.0$ (K_{max} is the maximum value of the inverse lattice vector). When selecting the maximum orbital quantum number for partial waves inside the MT spheres, the value $l = 10$ is used. The non-muffin-

tin matrix elements were calculated using $l = 4$.

The binding energies (cohesion energies) were calculated as the differences between the total energies of the atoms forming the unit cells of the alloys themselves, and the sum of the total energies of their constituent atoms, separated from each other by 'infinity'. They were determined in accordance with the recommendations [19].

The degree of polarization (P) of Fermi electrons was determined by the formula [20]:

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

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the works [14, 15, 21], it was found that the chemical composition and atomic disordering affect the interatomic bond energies, the de-

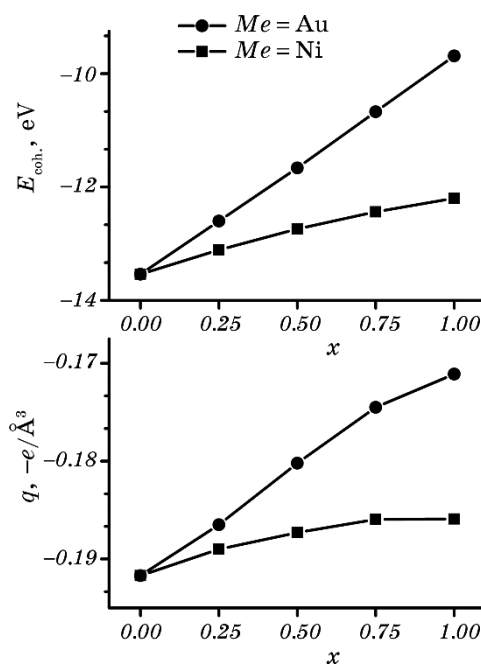


Fig. 1. Concentration dependences of atomic binding energies ($E_{coh.}$), and spatial electron densities (q , e —electron charge) in the interatomic regions of $Pt_{1-x}Me_xMnSb$ alloys.

gree of their covalence, and the parameters of the unit cells in half-Heusler alloys. Similar dependences, as indicated in Fig. 1, are also characteristic of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0\text{--}1.0$) alloys. It can be seen that the drop in the charge density in the interatomic region is accompanied by a decrease in the binding energies of the atoms in the alloys under study. Based on this and the valence theory [22], the following conclusion can be formulated: a decrease in the spatial density of electrons in interatomic regions with an increase in the concentration of nickel or gold atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0\text{--}1.0$) alloys leads to a weakening of covalent chemical interatomic bonds. This fact may indicate a possible loss of thermodynamic stability of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Au}, x = 0.0\text{--}1.0$) alloys with an increase in the concentrations of substitution atoms in them. This instability is most characteristic of alloys with gold, since their binding energies ($E_{\text{coh.}}$) are significantly lower in comparison with those for phases with nickel.

The concentration dependences of the parameters a of the crystal lattices of alloys correlate with the charges of atoms (Fig. 2). The de-

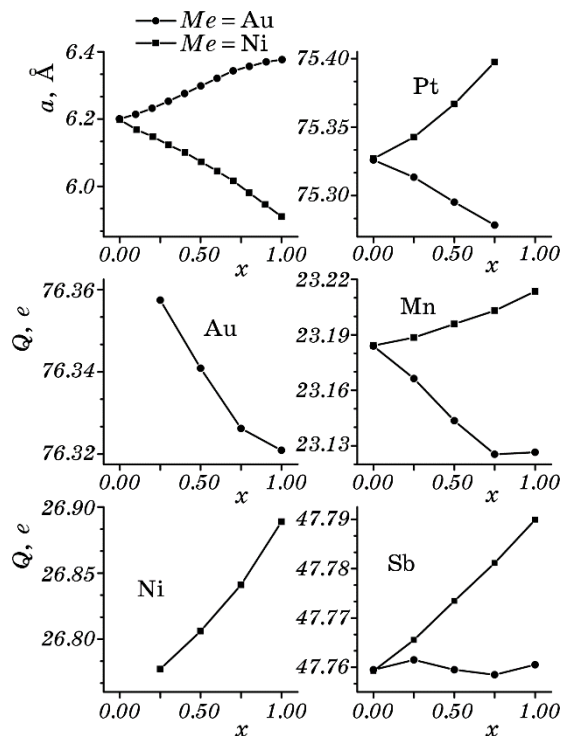


Fig. 2. Concentration dependences of atomic charges (Q , e —electron charge) and parameters (a) [13] of conventional cells of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$.

clining trend of curve $a(x)$ with an increase in nickel concentrations in $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) is due to a reduced atomic radius of nickel 1.24 Å compared to the same for platinum atoms, equal to 1.39 Å [23]. As a consequence of this and the already mentioned ‘striving’ of alloys for dense atomic packages (F-structures) this inevitably leads to a decrease in the values of parameter a with an increase in the nickel concentration in the alloys. If the atomic radii of the substituting components exceed the size of the platinum atoms, then, according to the above considerations, in a series of solid solutions, the parameter a should increase with increasing concentrations of the embedded atoms. Indeed, such a pattern can be seen for a series of $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys (Fig. 2) for which the atomic radius of gold is 1.44 Å [23]. Another confirmation of the above assumptions is the course of the dependence $a(x)$ in $\text{Pt}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnSb}$ series alloys ($x = 0.0-1.0$) [13]: here, at an atomic radius of 1.28 Å copper [23], a decreasing course of the curve $a(x)$ at $x \rightarrow 1.0$ is observed, as in nickel alloys. It should be noted that the current values of $a(x)$ in copper alloys exceed those for nickel alloys [13]. The latter circumstance is explained by the somewhat larger radius of the copper atoms.

From Figure 2 it can be seen that with increasing nickel concentration in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys, the number of electrons in atomic spheres increases monotonically. Note that the transition to alloys with a maximum nickel concentration is accompanied by an increase in the number of electrons on the Pt, Sb, Ni and Mn atoms by 0.09, 0.06, 0.41 and 0.12 percent, respectively. A different situation is observed for alloys with gold. Here, with an increase in the concentration of gold in $\text{Pb}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys, the number of electrons in the atomic spheres of metals monotonically decreases (for manganese atoms up to $x = 0.75$), although the expected situation should be the opposite. Indeed, in each act of replacing platinum with gold, one electron is added to the electronic subsystem from each gold atom, and with an increase in the gold concentrations in the alloys, one would expect an increase in the Q values. But this does not happen, and this can be explained by the fact that an increase in the parameter a leads to such an increase in the volumes of crystal cells of alloys that the spatial density of electrons decreases, providing the observed concentration dependence of Q . Note that the transition to alloys with a maximum concentration of gold is accompanied by a decrease in the number of electrons on the Au, Pt, and Mn atoms by 0.048, 0.064, and 0.246 percent, respectively. The charges of antimony atoms undergo a more complex and less noticeable (third decimal place) concentration evolution.

As can be seen, the changes in Q values for Sb, Pt and Au atoms are insignificant, whereas for $3d$ metal atoms the Q variations turn out to be significantly higher. A possible reason for such variations in Q is an increase in the degree of delocalization of valence electrons in a num-

ber of atoms Au, Pt, Sb, and Ni, Mn—a reaction to a sequential decrease in the charges of the nuclei of these elements. In particular, the increased delocalization of the valence electrons of nickel and manganese atoms provides an increased dynamics of the formation of their chemical bonds with the surrounding atoms and, as a result, leads to large changes in the Q values.

Additional information about the nature of chemical bonds in the studied alloys can be obtained by considering the energy structure of their valence bands and zones of vacant states. The corresponding data in the form of curves representing the electron state densities are shown in Fig. 3.

The total densities and total atomic densities of the electronic states of the studied phases for both spin orientations are complex structures that vary depending on the atomic composition of the alloys. It can be seen from the discussed figure that the influence of the atomic composition of alloys manifests itself in a change in the shape and energy localization of the densities of electronic states.

The maximum contributions to the densities of states from antimo-

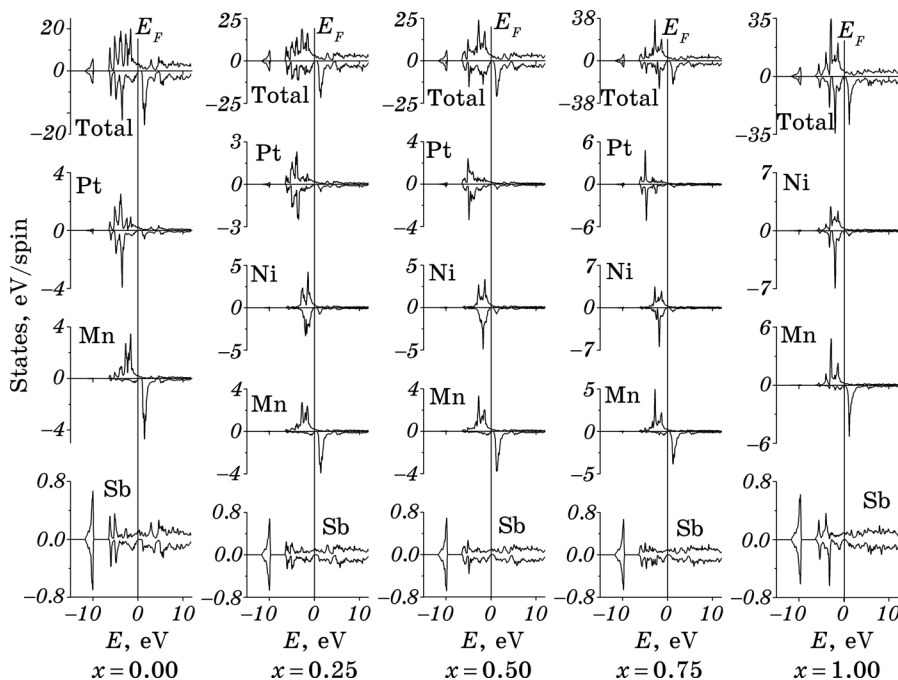


Fig. 3. Total electron densities (top panel) and total atomic electron densities of $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). Densities with positive and negative values correspond to the spin-up and spin-down orientations of the electrons respectively. E_F is the position of the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

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

The localization of the electronic states of metal atoms in this energy region and their hybridization indicate that the metal atoms in the alloys are bound together mainly by covalent interaction. Their further analysis is based on the basic principles of quantum chemistry [22]: in the absence of spatial symmetry constraints, the degree of interactions of the electrons entering into chemical bonds depends on the proximity of their energies and manifests itself in the energy splitting of the final states and the degree of their hybridization.

As can be seen from Figure 3, these characteristics of the electronic states of metal atoms depend on the atomic composition of the alloys. In the PtMnSb alloy, the states of metal atoms occupy close energy positions, hybridize well and split energetically. These facts indicate a high degree of covalence of Pt–Mn chemical bonds, which provides high values of the binding energy of the PtMnSb alloy (Fig. 1).

A consistent increase in the nickel concentration in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) is accompanied by a decrease in the degree of hybridization of the electronic states of platinum atoms. In the limiting case ($x = 0.75$), the electronic states of platinum turn out to be localized in a narrow energy region remote from those similar for nickel and manganese atoms. The latter remain split and hybridized when the nickel concentration changes, thereby providing covalent Mn–Ni interactions. Based on these arguments, we can understand the fact that the decrease in the binding energy (Fig. 1) of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$) alloys is probably due to a decrease in covalent interactions of platinum atoms with surrounding atoms.

It also follows from Figure 3 that the states of the conductivity bands of the alloys are mainly formed by the electrons of the manganese atoms with a spin-down orientation. Attention is drawn to the discrepancy between the shapes and values of the electron densities corresponding to different spin directions, which indicates the polarization of the electronic states. This effect is most pronounced in manganese.

A similar analysis of the distribution of electron densities of alloys with gold led to the following conclusions. It is established here that antimony atoms in the lattices of $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys are held by ionic bonds, whereas metal atoms in the studied alloys are bound to each other mainly by covalent interactions. In the AuMnSb alloy, the covalent interactions of metal atoms are weakened, whereas in the platinum alloy, the degree of covalence of Pt–Mn bonds is maximal, which

provides abnormally high values of the binding energy of the PtMnSb alloy. Sequential replacement of gold atoms with platinum atoms increases the binding energies of $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 1.0-0.0$) by increasing the covalence of interactions of Pt–Mn atoms.

There was also a discrepancy between the shapes and values of electron densities corresponding to different spin directions, which indicates the polarization of electronic states. As in nickel alloys, this effect was most pronounced for the electronic states of manganese atoms.

Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments on atoms. It is useful to consider the question to what extent certain electronic states are involved in the formation of magnetic moments on the atoms of the alloys under discussion? The corresponding data are shown in Fig. 4. It can be seen that the determining contribution to the formation of magnetic moments in alloys is associated with the $3d$ electrons of manganese atoms. The contribution of Mn s , p electrons is insignificant. This can be completely attributed to the electrons of all symmetries of atoms of other metals and antimony in all types of al-

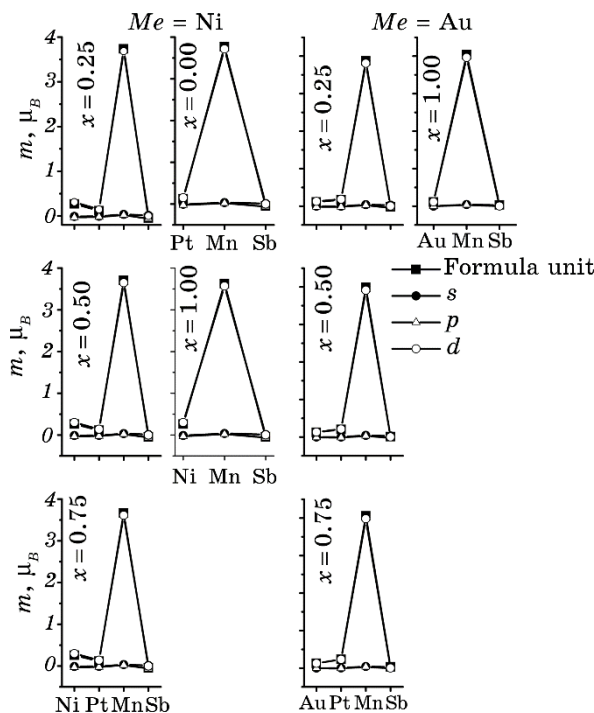


Fig. 4. Partial contribution of electronic states to the formation of magnetic moments (m, μ_B —Boron magneton) on atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$).

loys.

Figure 5 shows the concentration dependences of magnetic moments and electron polarizabilities in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). In the experimental work [12] it was noted that the values of these magnetic moments essentially remain constant over the entire range of nickel concentrations in alloys. In Figure 5, this is indicated by a horizontal line, which, according to the authors, is the result of averaging experimental data. These data at the qualitative level coincide with those obtained in this work. Indeed, the calculated values of the magnetic moments practically do not depend on the concentration of nickel atoms in the studied alloys. Recall that the 'outliers' of the values of experimentally measured magnetic moments at the content of nickel atoms $x = 0.25$ in alloys are associated [12] with the presence of other phases with concentrations reaching 15%. In general, the samples studied here also contained other phases in concentrations up to 5%. Perhaps these reasons led to systematic differences between the experimental and calculated values of magnetic moments. Note that these differences for most alloys ($x \geq 0.25$) were $\sim 1.5\%$. As for the initial

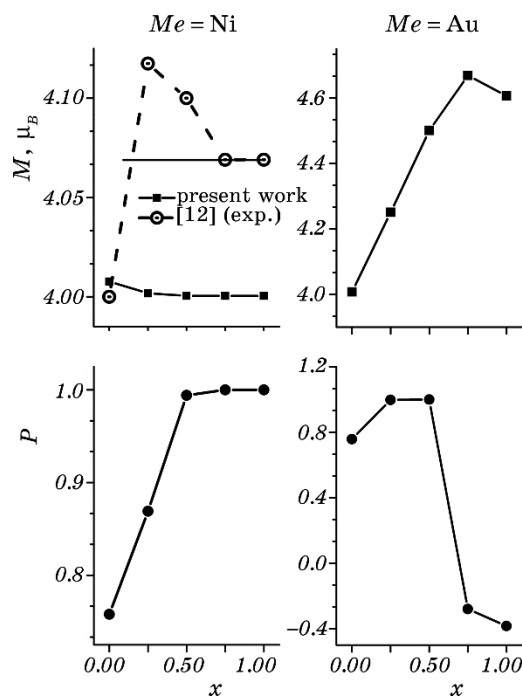


Fig. 5. Magnetic moments (M) per formula unit of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys ($x = 0.0-1.0$). The horizontal solid line in the experimental part of the figure is the result of averaging the measurements [12]. P —electron polarization at the Fermi level in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ alloys.

composition of PtMnSb, the experimental and calculated values of the magnetic moments actually coincided.

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

Figure 5 also shows that an increase in the concentration of gold atoms in $\text{Pb}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys increases their magnetic moments up to concentrations $x = 0.75$. Then there is a decrease in the values of magnetic moments. The same decrease in magnetic moments was recorded in the experiment [13] at gold concentrations in alloys with $x > 0.6$. As defined here, the magnetic moment per Mn atom in these compounds has a maximum value of $4.30\mu_B$ at $x = 0.6$. In our work, the maximum magnetic moment on manganese atoms was fixed for the $\text{Pt}_{0.25}\text{Au}_{0.75}\text{MnSb}$ alloy and amounted to $4.06\mu_B$, which is close to the experimental value. Note that within the framework of the accepted model (see calculation methodology), the $\text{Pt}_{0.4}\text{Au}_{0.6}\text{MnSb}$ alloy could not be calculated.

Substituting gold atoms change the polarization of P electrons at the Fermi level (Fig. 5). The transition from the PtMnSb metal alloy with a relatively high degree of electron polarization to alloys with $x = 0.25$ and $x = 0.50$ is accompanied by complete polarization of Fermi electrons ($P = 1.0$) and converts these alloys to a half-metallic state. A further increase in the content of gold atoms in alloys with $x = 0.75$ and $x = 1.0$ translates them into a state of metallic conductivity.

4. CONCLUSIONS

1. With an increase in the concentration of nickel or gold atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys, the interatomic spatial density of electrons decreases, which leads to a weakening of interatomic covalent bonds and, as a consequence, to a decrease in the binding energies of the alloys. These energies for alloys with gold are significantly lower compared to those for phases with nickel.
2. The course of the concentration dependences of the parameters $a(x)$ of cubic crystal lattices of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ solid solutions ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}, x = 0.0-1.0$) is determined by the ratio of the radii of the substitution atoms and platinum. If this ratio is less than one ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$), then the dependence $a(x)$ ($x \rightarrow 1.0$) has a descending and in the opposite case ($\text{Me} = \text{Au}$) an increasing character.
3. The densities of the electronic states of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys are complex structures that vary in shape, energy position and localization. The zones of valence electrons ($-5-0$ eV) of alloys are dominated by hybridized states of metals, while the vacant states are

formed mainly by Mn electrons with spins oriented downwards.

4. Antimony atoms in the crystal lattices of $\text{Pt}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnSb}$ ($x = 0.0-1.0$) alloys are mainly held by ionic bonds, whereas metal atoms are mainly covalently bound to each other. Covalent interactions are maximal in PtMnSb and with an increase in the concentration of nickel or gold in alloys, they weaken due to a decrease in the role of platinum valence electrons in the formation of chemical bonds.

5. The densities of electronic states with different spin orientations do not correspond to each other, which indicates the polarization of electrons in alloys. Polarization effects lead to the appearance of magnetic moments on the atoms. The determining contributions to the formation of magnetic moments in alloys are associated with the $3d$ electrons of manganese atoms. The values of the magnetic moments practically do not depend on the concentration of nickel atoms in the studied alloys. An increase in the concentration of gold atoms in $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys leads to an increase in their magnetic moments up to concentrations with $x = 0.75$, then there is a decrease in the values of magnetic moments.

6. Substituting nickel or gold atoms change the polarization of P electrons at the level of Fermi alloys. The transition from the PtMnSb metal alloy with a relatively high ($P = 0.76$) electron polarization to alloys with a nickel concentration of $x = 0.5$ is accompanied by complete polarization ($P = 1.0$) of Fermi electrons and converts these alloys to a half-metallic state. $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x\text{MnSb}$ alloys with $x = 0.25$ and $x = 0.50$ are also half-metals, and beyond these concentrations alloys are metals.

REFERENCES

1. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**: 524 (1971).
2. T. Graf, C. Felser, and Stuart S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, No. 39: 1 (2011).
3. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, arXiv:cond-mat/0203534v3 19 Jul. 2002, p. 1.
4. C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, No. 46: 668 (2007).
5. I. Galanakis and P. H. Dederichs, *Lect. Notes Phys.*, **676**: 1 (2005).
6. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, No. 25: 2024 (1983).
7. I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, arXiv:cond-mat/0510276v1 [cond-mat.mtrl-sci] 11 Oct. 2005, p. 1.
8. I. Galanakis and Ph. Mavropoulos, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 1 (2007).
9. P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman, *Appl. Phys. Lett.*, **42**: 202 (1983).
10. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, and J. Wijnngaard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**: 2341 (1989).
11. S. E. Kulkova, S. V. Ereemeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov, and G. E. Rudenski,

- Materials Transactions*, **47**, No. 3: 599 (2006).
12. P. P. J. van Engelen, D. B. de Mooij, J. H. Wijngaard, and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**, Iss. 1–3: 247 (1994).
13. H. Masumoto and K. Watanabe, *Trans. JIM*, **17**: 588 (1976).
14. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and S. A. Bespalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 305 (2016) (in Russian).
15. V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, S. A. Bespalov, and M. V. Nemoshkalenko, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 2: 106 (2017).
16. D. Singh, *Plane Waves, Psedopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
17. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
18. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowsk, F. Tran, and Laurence D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria, Wien: Techn. Universität: 2001).
19. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/.
20. B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**: 7307(2003).
21. V. N. Uvarov and N. V. Uvarov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 3: 309 (2017) (in Russian).
22. J. Murrel, S. Kettle, and J. Tedder, *Teoriya Valentnosti* [Valence Theory] (Moskva: Mir: 1968) (in Russian).
23. B. L. Aleksandrov and M. B. Rodchenko, *Patent RF RU2273058C1* (Published March 27, 2006) (in Russian).

PACS numbers: 44.10.+i, 52.50.Qt, 65.40.-b, 68.55.-a, 68.60.Dv

Поперечна теплопровідність плівок нітриду алюмінію та тепловий опір інтерфейсів AlN/Si і AlN/Al

Е. М. Руденко, А. О. Краковий, М. В. Дякін, І. В. Короташ,
Д. Ю. Полоцький, М. А. Скорик

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

Методом 3ω досліджено ефективну поперечну теплопровідність $\lambda_{\perp}$ тонких плівок AlN. Плівки AlN товщиною 1–3 мкм синтезовано на підкладках з монокристалічного Si або Al в гібридному геліконно-дуговому йонно-плазмовому реакторі. Одержані плівки на межі з підкладкою мали тонкий шар неупорядкованого AlN товщиною біля 200 нм. Для плівок AlN на підкладках з монокристалічного Si одержано високе значення коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{\perp\text{Si}} = 82,9$ Вт/(м·К). Для плівок AlN на підкладках з Al одержано значення $\lambda_{\perp\text{Al}} = 45,8$ Вт/(м·К), що є найвищим серед відомих для металічних підкладок з Al. Проведена оцінка теплового опору R_q межі між плівками AlN і підкладками Si або Al. Для інтерфейсу AlN/Si одержано значення $R_{q\text{ intSi}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$ (м²·К)/Вт, а для інтерфейсу AlN/Al — $R_{q\text{ intAl}} = 4,3 \cdot 10^{-8}$ (м²·К)/Вт.

Ключові слова: теплопровідність, метод 3ω , нітрид алюмінію, вимірювання температури, інтерфейс, тонкі плівки.

The effective cross-plane thermal conductivity of AlN thin films is studied using 3ω method. AlN films 1–3 μm thick are synthesized on single-crystal Si and Al substrates without heating in a hybrid helicon-arc ion-plasma reactor with a helicon plasma source and plasma-arc accelerators combined in one

Corresponding author: Eduard Mykhaylovych Rudenko
E-mail: emrudenko@ukr.net

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

Citation: E. M. Rudenko, A. O. Krakovyy, M. V. Dyakin, I. V. Korotash, D. Yu. Polots'kyi, and M. A. Skoryk, Cross Thermal Conductivity of Aluminium Nitride Films and Thermal Resistance of AlN/Si and AlN/Al Interfaces, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 8: 989–1002 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.0989](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.0989)

process chamber. The resulting films at the interface with the substrate had a thin layer of disordered AlN about 200 nm thick. A high value of the thermal conductivity coefficient $\lambda_{\perp\text{Si}} = 82.9 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ is obtained for films synthesized on Si substrates. On Al substrates, the value $\lambda_{\perp\text{Al}} = 45.8 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ is obtained, which is the highest among those known for Al metal substrates, which are widely used for cooling LED devices. The thermal resistance R_q of the boundary between AlN films and substrates, which is one of the most important parameters in the creation of a cooling system for electronic devices, is estimated. For the AlN/Si interface, the value $R_{q\text{ intSi}} = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ (m}^2\cdot\text{K)/W}$ is obtained, and for the AlN/Al interface, AlN/Al is $R_{q\text{ intAl}} = 4.3 \cdot 10^{-8} \text{ (m}^2\cdot\text{K/W)}$.

Key words: thermal conductivity, 3ω method, aluminium nitride, temperature measurement, interface, thin films.

(Отримано 9 червня 2022 р.; остаточн. варіант — 11 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

Зі зменшенням габаритів будь-якого мікроелектронного пристрою та одночасним збільшенням його потужності гостро виникає проблема теплоохолодження. Для відводу тепла необхідно використовувати високотеплопровідні та ізоляційні тонкі плівки або покриття. Монокристалічний AlN — один із перспективних матеріалів для ефективних теплопровідників у пристроях мікроелектроніки завдяки високій теплопровідності ($320 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) за кімнатної температури [1]. Однак теплопровідність тонких плівок може істотно відрізнятися від їх масивних аналогів [2, 3–7]. У порівнянні з об'ємними кристалічними матеріалами тонкі плівки, одержані з використанням технологій вакуумного осадження, містять багато домішок, дислокацій та міжзеренних границь, на яких відбувається розсіювання електронів та фононів, що приводить до зменшення теплопровідності плівок [4, 7, 8]. Крім того, у тонких плівках суттєво зростає роль розсіювання тепла на їх поверхнях та міжфазних границях. Ці фактори по-різному впливають на перенесення тепла в площині і перпендикулярно до площини плівки, що приводить до анізотропної теплопровідності тонких плівок у цих двох напрямках. Отже, точний вимір теплопровідності у площині ($\lambda_{\parallel}$) та у перпендикулярному до площини напрямку ($\lambda_{\perp}$) полікристалічних тонких плівок, зокрема AlN, критично необхідний для проектування та створення мікроелектронних пристроїв.

Крім якості кристалічної структури та складу тонких плівок AlN, міжфазна структура між плівкою та підкладкою є ще одним важливим фактором у визначенні теплопровідності всього пристрою та має вирішальне значення для надійності та ефективності пристроїв на основі AlN, що працюють при високій потужності [7, 8].

В даній роботі досліджується ефективна поперечна теплопровідність плівок AlN товщиною 1–3 мкм, які були нанесені на підкладку з монокристалічного кремнію розміром $20 \times 8 \times 0,45$ мм або на підкладку з алюмінію розміром $20 \times 30 \times 2$ мм. Плівки AlN були синтезовані в вакуумно-технологічній установці, що має гібридний геліконно-дуговий йонно-плазмовий реактор, який включає в себе геліконне джерело плазми з робочою частотою 13,56 МГц та плазмово-дугові прискорювачі, об'єднані в одній технологічній камері [9].

Для вимірювання теплопровідності в нашій роботі використовується 3ω метода [10–12]. 3ω метода спирається на фізичний зв'язок величини падіння напруги на третій гармоніці змінного струму частотою ω на стрічковому нагрівачі та змінного теплового потоку на частоті 2ω у діелектричній плівці, на яку нанесено цей стрічковий нагрівач. Тепловий потік у досліджуваній діелектричній плівці, який визначається її коефіцієнтом теплопровідності, викликає відповідну зміну температури нагрівача, яка обумовлена теплообміном із підкладкою (теплообмін із довкіллям через повітря вважається малим), і, відповідно, зміну його опору.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вимірювання поперечної теплопровідності $\lambda_{\perp}$ в нашій роботі використовується запропонована 3ω метода. Розглянемо цю методику більш ретельно.

Для процесу протікання змінного електричного струму через нанесену металеву смужку («гарячу стрічку») приймемо наступне допущення: електричний струм протікає тільки через сформовану металеву смужку («гарячу стрічку»), яка в цьому випадку є електричним резистивним нагрівачем. На практиці ця умова виконується в разі, якщо опір вимірюваної плівки набагато вищий від опору «гарячої стрічки». В нашому випадку вимірювана плівка AlN, «гаряча стрічка» зроблена з Al і зазначена умова виконується.

Через «гарячу стрічку» пропускається струм, що змінюється за гармонічним законом:

$$I = I_0 \cos(\omega t), \quad (1)$$

де I_0 — амплітуда змінного струму, ω — частота струму.

За законом Джоуля–Ленца у нагрівачі при протіканні струму за час dt виділяється теплота dQ :

$$dQ = I^2(t)R(t)dt. \quad (2)$$

При цьому потужність P , що виділяється на нагрівачі:

$$P = dQ / dt. \quad (3)$$

Об'єднуючи рівняння (1)–(3), одержимо:

$$P = I_0^2 R(T) \cos^2(\omega t) = \left(\frac{I_0^2 R(T)}{2} \right)_{\text{DC}} + \left(\frac{I_0^2 R(T) \cos^2(\omega t)}{2} \right)_{2\omega}. \quad (4)$$

Ця потужність P приводить до зміни температури нагрівача і є суперпозицією компоненти, відповідної постійному нагріванню (перший доданок у виразі (4)), і компоненти, що відповідає зміні температури із подвоєною щодо змінного струму частотою 2ω (другий доданок у виразі (4)).

Тобто можна записати зміну температури нагрівача:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{DC}} + \Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi), \quad (5)$$

де ΔT_{DC} — зміна температури нагрівача за рахунок постійної складової струму, $\Delta T_{2\omega}$ — зміна температури нагрівача за рахунок змінної складової, φ — зсув фаз, індукований нагріванням маси зразка.

Залежність опору стрічки-нагрівача від температури в першому наближенні має вигляд:

$$R(T) = R_0(1 + \alpha \Delta T), \quad (6)$$

де R_0 — опір стрічки-нагрівача при температурі, при якій проводяться вимірювання, α — температурний коефіцієнт опору (ТКО), який визначається виразом:

$$\alpha = \frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dT} \right). \quad (7)$$

Підставляючи (5) в (6), одержуємо:

$$R(T) = R_0(1 + \alpha \Delta T_{\text{DC}})_{\text{DC}} + (R_0 \alpha \Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi))_{2\omega}.$$

Напруга U , що падає на зразку, визначається законом Ома:

$$U = IR. \quad (8)$$

Підставимо (1) і (7) в (8):

$$U = (I_0 R_0(1 + \alpha \Delta T_{\text{DC}}) \cos(\omega t))_{\text{power}} + \left[\left(\frac{I_0 R_0 \alpha \Delta T_{2\omega}}{2} \right) \cos(3\omega t + \varphi) \right]_{3\omega} + \left[\left(\frac{I_0 R_0 \alpha \Delta T_{2\omega}}{2} \right) \cos(\omega t + \varphi) \right]_{\omega}. \quad (9)$$

У рівняння (9) входить доданок з частотою 3ω , пропорційний підвищенню температури «гарячої стрічки»:

$$U_{3\omega} = \left[\left(\frac{I_0 R_0 \alpha \Delta T_{2\omega}}{2} \right) \cos(3\omega t + \varphi) \right]_{3\omega}. \quad (10)$$

Таким чином, при протіканні змінного струму $I_0 \cos(\omega t)$ по стрічці з опором R_0 і ТКО α зміну температури «гарячої стрічки» $\Delta T_{2\omega}$ можна визначити при вимірюванні напруги $U_{3\omega}$ на третій гармоніці частоти змінного струму:

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{2U_{3\omega}}{I_0 R_0 \alpha}. \quad (11)$$

Фізичний зміст виразів (2)–(11) полягає в наступному: в процесі протікання змінного струму через металеву смужку-нагрівач, остання гріється, і, внаслідок позитивного температурного коефіцієнта опору металу, опір смужки росте. Але, оскільки нанесена металева смужка-нагрівач і поверхня досліджуваного зразка мають тепловий контакт, частина тепла переходить від нагрівача до зразка через теплообмін. Кількість тепла, що віддає нагрівач зразку, згідно з формулою (11), пропорційна падінню напруги на третій гармоніці.

З іншого боку, кількісна характеристика розігріву зразка визначається величиною його коефіцієнта теплопровідності. Якщо розв'язати рівняння теплопровідності даної багат шарової системи, можна розрахувати значення коефіцієнта теплопровідності λ .

Ця залежність, як показано в [13], визначається залежністю напруги на третій гармоніці від логарифма другої гармоніки (перший доданок формули (9)):

$$U_{3\omega} = -\frac{U_0^3}{4R_0^2 l \pi \lambda} \frac{dR}{dT} \ln(2\omega) + B + i \frac{U_0^2}{4l R_0 \lambda}. \quad (12)$$

З формули (12) можна зробити висновок, що падіння напруги на третій гармоніці є лінійною функцією логарифма подвоєної частоти. Кут нахилу лінійної ділянки залежності $U_{3\omega}$ обернено пропорційний коефіцієнту теплопровідності досліджуваного зразка.

Продиференціюємо обидві частини рівняння (12) за логарифмом частоти $\partial \ln(2\omega)$ та одержимо вираз для визначення коефіцієнта теплопровідності λ :

$$\lambda = \frac{U_0^3}{4\pi l R_0} \frac{\alpha \partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}}. \quad (13)$$

Тут l — довжина зразка (стрічки-нагрівача), α — температурний коефіцієнт електричного опору стрічки-нагрівача (потрібно визначити його окремо), U_0 — амплітуда падіння напруги на стрічці-нагрівачі при її опорі R_0 і струмі $I_0 \cos(\omega t)$, що проходить по ній.

Автори [8] розширили методу 3ω для визначення теплопровідності тонких плівок як в площині плівки $\lambda_{\parallel}$, так і перпендикулярно площини плівки $\lambda_{\perp}$, змінюючи ширину нагрівача. Запропонований підхід дає змогу одночасно на одному і тому ж зразку виміряти $\lambda_{\parallel}$ і $\lambda_{\perp}$. Як вважають автори [8], коли ширина металевої смужки-нагрівача $2b$ набагато перевищує товщину тонкої плівки діелектрика d_t , теплопровідність стає майже одномірною у напрямку перпендикулярному площині плівки, і теплопровідність у поперечній площині має домінуючий вплив на підвищення температури. З іншого боку, у разі вузького нагрівача, коли $b/d_t \leq 0,1$ можуть бути одержані дані про теплопровідність у площині. Схема теплових потоків в залежності від напівширини стрічки-нагрівача показана нижче на рис. 1.

Визначимо умови дозволеної частоти ω в експерименті. Для того, щоб уникнути впливу відбивання тепла від протилежної поверхні підкладки при визначенні теплопровідності, треба, щоб глибина проникнення тепла в підкладку δ була в 5 разів менша за товщину d_s підкладки, тобто $\delta < d_s/5$. Як відомо, амплітуда експоненційно згасної функції зменшується приблизно до 1% від її початкової величини після 5 «констант довжини». Тому можна очікувати, що величина теплових коливань зменшиться нижче 1% від початкової амплітуди після 5 теплових глибин проникнення, оскільки функція Бесселя зменшується швидше, ніж експонента. Таким чином, товщина зразка, яку слід вважати нескінченною, повинна перевищувати 5 помножену на глибину теплового проникнення. Таким чином, оскільки $\delta = (\chi/2\omega)^{1/2}$ залежить від частоти ω , ця умова визначає нижчу межу ω в експерименті для підкладки з коефіці-

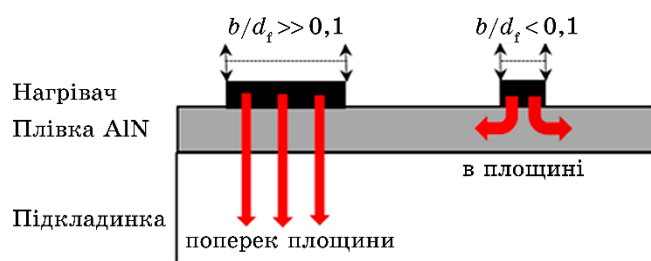


Рис. 1. Схема теплових потоків в залежності від напівширини стрічки-нагрівача.

Fig. 1. Diagram of heat transfer depending on the half-width of the heater tape.

єнтом температуропровідності χ .

Інша умова, що обумовлює верхню межу для ω , є необхідність нагрівачу бути лінійним джерелом. Для цього глибина проникнення δ повинна бути набагато більше, ніж половина ширини нагрівача b . Цю умову можна визначити виразом $\delta > 5b/2$. Таким чином, умови, що накладаються на глибину проникнення тепла δ , можна записати так:

$$\frac{5b}{2} < \delta < \frac{d_s}{5}. \quad (14)$$

Складність визначення частотного інтервалу у тому, що для визначення характерної глибини проникнення тепла необхідно знати чисельне значення коефіцієнта температуропровідності χ досліджуваного зразка, яке, взагалі кажучи, заздалегідь невідомо. Для подолання цієї проблеми необхідно провести вимірювання напруги на третій гармоніці від частоти та побудувати одержану залежність у координатах $U_{3\omega} = f(2\omega)$ у логарифмічному масштабі. Як показано у виразі (12), дійсна компонента в діапазоні частот, що визначається виразом (14), лінійно залежить від частоти, тоді як уявна компонента є константою. При вимірюваннях поза лінійною ділянкою повинні спостерігатися відхилення від характерного виду залежності від частоти вказаних вище величин. Характерний вид залежності $U_{3\omega} = f(2\omega)$ проілюстрований на рис. 2 [12].

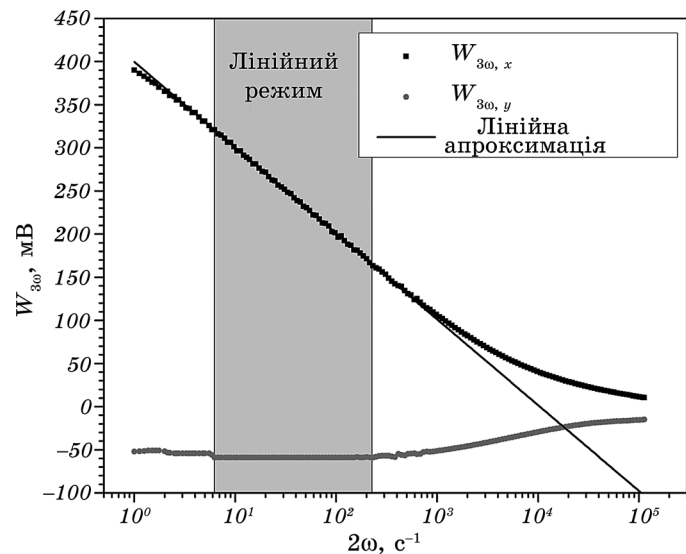


Рис. 2. Залежності $W_{3\omega}$ від $\ln(2\omega)$ [12].

Fig. 2. Dependences of $W_{3\omega}$ on $\ln(2\omega)$ [12].

Для визначення коефіцієнта поперечної теплопровідності $\lambda_{\perp}$ плівки AlN товщиною 1–3 мкм були синтезовані на підкладках монокристалічного Si. На поверхню плівки AlN в єдиному технологічному циклі наносили плівку Al товщиною 0,03–0,1 мкм. З плівки Al методом фотолітографії формували стрічку-нагрівач розміром 280×35 мкм. Як бачимо, ширина Al стрічки-нагрівача 2b складала 35 мкм, що набагато більше товщини досліджуваної плівки AlN, яка була 1–3 мкм. Таким чином, були виконані умови для одномірного теплового потоку через плівку AlN.

Далі, для визначення коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{\perp}$ за формулою (13), необхідно визначити температурний коефіцієнт опору α стрічки-нагрівача Al. Вимірювання опору стрічки-нагрівача Al при різних температурах ми проводили чотирьохзондовою методою. Маніпулятор зі зразком розміщували в теплову шафу та вимірювали ВАХ зразків при різних температурах. За одержаним експериментальним ВАХ розраховувався температурний коефіцієнт опору α плівок-нагрівачів Al за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dT} \right). \quad (15)$$

Опір алюмінієвої стрічки-нагрівача розміром 280×70 мкм на плівці AlN, становив $R_0 = 127$ Ом. При цьому опір частини стрічки, на якій відбувалося Джоулеве нагрівання, за розрахунком становив $0,64R_0$. Електричний опір при 19°C склав 90,7 Ом та при температурі 99°C — 94,2 Ом. Розрахунок дав значення температурного коефіцієнту $\alpha = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Для вимірювання коефіцієнта теплопровідності λ тонких плівок AlN було використано установку з мостом Уінстона, блок-схема якої наведено на рис. 3.

В установці використана наступна контрольно-вимірювальна апаратура: генератор сигналу Г6-28, селективний мікровольтметр В6-9, на виході якого фіксували параметри сигналу на третій гармоніці осцилографом С1-82 та частотоміром ЧЗ-54.

Вимірювання напруги на третій гармоніці було проведено на мосту Уінстона при плечах містка $R_I = R_{II} = 10$ Ом. Збалансувавши міст та задаючи частоти змінного струму генератором в діапазоні 40–30000 Гц, за резонансом селективного вольтметра відшукували сигнал із діагоналі моста на потрібній частоті та визначали його амплітуду. За одержаними експериментальними даними був побудований графік залежності амплітуди третьої гармоніки (3ω) змінного струму на діагоналі моста $W_{3\omega}$ від його подвійної частоти (2ω) в напівлогарифмічному масштабі, лінійна частина якого представлено на рис. 4.

Як бачимо, залежність добре апроксимується прямою лінією в

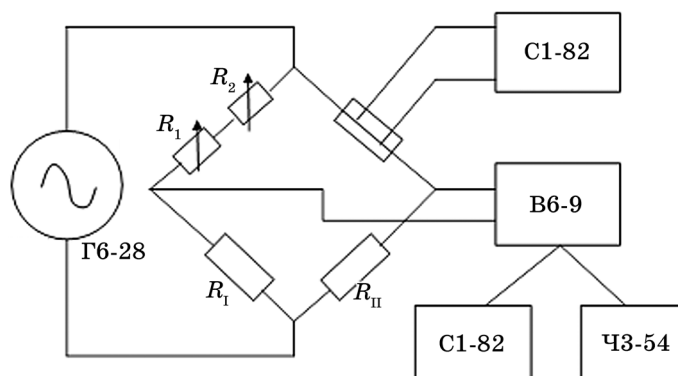


Рис. 3. Блок-схема установки для вимірювання коефіцієнта теплопровідності λ тонких плівок AlN (R_1 , R_2 — прецизійні резистори для грубого та точного балансування моста).

Fig. 3. Block diagram of an installation for changing the thermal conductivity λ of thin AlN films (R_1 , R_2 are precision resistors for coarse and fine balancing of the bridge).

напівлогарифмічному масштабі при чотирьох порядках зміни частоти 2ω . Перепад $\Delta W_{3\omega} = 98 - 60 = 38$ мкВ при перепаді $\Delta \ln(2\omega) = \ln 1000000 - \ln 100 = 9,21$.

Далі за формулою:

$$U_{3\omega} = \frac{W_{3\omega}(R_0 + R_{II})}{R_{II}}, \quad (16)$$

де R_0 , R_{II} — опір зразка та плеча моста відповідно, одержуємо значення напруги $U_{3\omega}$ на зразку $U_{3\omega} = 13,7 W_{3\omega}$.

Пікова амплітуда напруги на зразку становила $U_0 = 1,4$ В. Розраховуємо за формулою (13) коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\perp}$ плівки AlN на підкладинці з монокристалічного Si.

Обчислимо

$$\frac{\partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}} = \frac{\Delta \ln 2\omega}{\Delta U_{3\omega}} = \frac{9,21}{13,7} \Delta W_{3\omega} = 1,8 \cdot 10^4,$$

тоді

$$\lambda_{\perp} = \frac{U_0^3}{(4\pi l)0,64 R_{22C}} \frac{\alpha \partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}} = 82,9 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}.$$

Плівки AlN на Al-підкладинки осаджували в такому ж режимі, як і на підкладинки монокристалічного Si. На плівці AlN за описаною вище методикою створювалася стрічка-нагрівач із Al. Для ви-

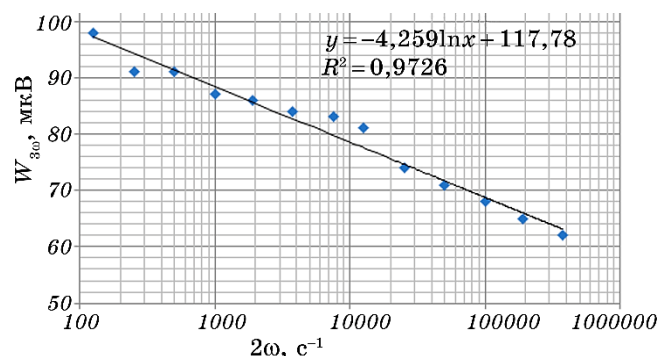


Рис. 4. Залежність вихідної напруги третьої гармоніки на містку Уінстона $W_{3\omega}$ при плечах містка $R_I = R_{II} = 10 \text{ Ом}$ від подвійної частоти для плівки AlN на підкладинках монокристалічного Si.

Fig. 4. Dependence of the output voltage of the third harmonic on the Winston bridge $W_{3\omega}$ at the arms of the bridge $R_I = R_{II} = 10 \text{ }\Omega$ on the double frequency for the AlN film on monocrystalline Si substrates.

значення коефіцієнту α цієї стрічки-нагрівача розміром $280 \times 35 \text{ мкм}$ вимірювали її ВАХ при кімнатній температурі (22°C) та при нагріванні в тепловій шафі до 122°C . Опір стрічки-нагрівача R визначали за одержаними ВАХ. При 22°C $R_{22\text{C}} = 1250 \text{ Ом}$, а при 100°C — $R_{100\text{C}} = 1274 \text{ Ом}$. Звідси було одержано для алюмінієвої стрічки-нагрівача $\alpha = 0,246 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Вимірювання напруги на третій гармоніці в діапазоні $40\text{--}30000 \text{ Гц}$ було проведено на мосту Уінстона, який мав плечі $R_I = 400 \text{ Ом}$, $R_{II} = 2000 \text{ Ом}$. Лінійну частину одержаної залежності $W_{3\omega}(2\omega)$ в напівлогарифмічному масштабі представлено на рис. 5.

Як бачимо, перепад $\Delta W_{3\omega} = 42 - 11,5 = 30,5 \text{ мкВ}$ при перепаді $\Delta \ln(2\omega) = \ln 10000 - \ln 100 = 4,6$.

Для розрахунку за формулою (13) коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{\perp}$ плівок AlN використаємо наступні експериментальні дані: $U_0 = 1,75 \text{ В}$, $R_I = 400 \text{ Ом}$ (перше плече моста), $R_{II} = 2000 \text{ Ом}$ (друге плече моста).

За формулою (16) визначимо $U_{3\omega} = 1,62 W_{3\omega}$.

Розрахуємо за формулою (13) коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\perp}$ плівки AlN на підкладинці з Al.

Обчислимо

$$\frac{\partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}} = \frac{\Delta \ln 2\omega}{\Delta U_{3\omega}} = \frac{4,6}{1,62} \Delta W_{3\omega} = 9,3 \cdot 10^4,$$

тоді

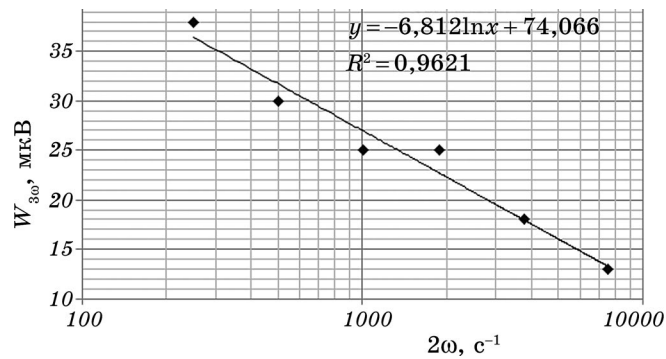


Рис. 5. Залежність амплітуди сигналу на потрійній частоті $W_{3\omega}$ від подвійної частоти 2ω для плівки AlN на Al-підкладинці.

Fig. 5. Dependence of the signal amplitude at triple frequency $W_{3\omega}$ on double frequency 2ω for an AlN film on an Al substrate.

$$\lambda_{\perp} = \frac{U_0^3}{(4\pi l)0,64R_{22C}} \frac{\alpha \partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}} = 45,8 \text{ Вт/(м·К)}.$$

Визначимо тепловий опір інтерфейсів між діелектричними плівками AlN та підкладинками з Si і Al, що є важливим параметром при розробці і створенні сучасних електронних приладів мікро- і наноелектроніки, які потребують великого тепловідведення.

На рисунку 6 представлено СЕМ-зображення перетину інтерфейсу між плівкою AlN і підкладинкою із монокристалічного Si.

Як бачимо, плівка має два шари $d = d_1 + d_2$, де $d_1 = 1828,63$ нм і $d_2 = 241,84$ нм. Тепловим інтерфейсом в одержаній структурі є дрібнозернистий тонкий шар товщиною $d_2 = 241,84$ нм. Розглянемо одержану поперечну теплопровідність плівки AlN як теплопровідність двошарової структури, як це робиться в роботах [4, 8, 14, 15]. Тоді в одномірному моделю послідовного резистора для теплового опору плівки та меж розділу можна записати тепловий опір двошарової структури R_q як суму теплових опорів шарів плівки d_1 — $R_{q \text{ AlN}}$ і теплового інтерфейсу шару d_2 — $R_{q \text{ int}}$, тобто:

$$R_q = R_{q \text{ AlN}} + R_{q \text{ int}}$$

або

$$\frac{d}{\lambda_{\perp}} = \frac{d_1}{\lambda_{\text{AlN}}} + R_{q \text{ int}},$$

тоді

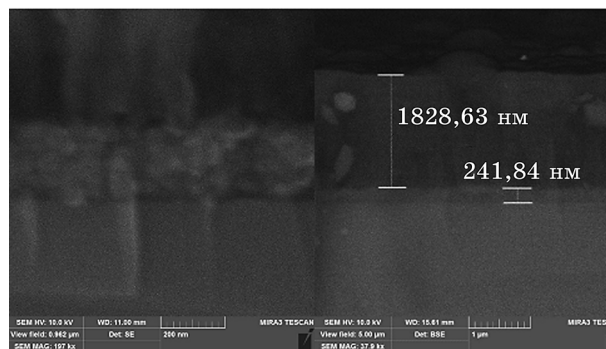


Рис. 6. СЕМ-зображення перетину інтерфейсу між плівкою AlN і підкладкою із монокристалічного Si.

Fig. 6. SEM images of the intersection of the interface between the AlN film and the monocrystalline Si substrate.

$$R_{q \text{ int}} = \frac{d_1}{\lambda_{\text{AlN}}} - \frac{d}{\lambda_{\perp}}.$$

Обчислимо величину теплового опору межі AlN/Si $R_{q \text{ intSi}}$ за такими даними: $d = 1828,63 \text{ нм} + 241,84 \text{ нм} = 2070,47 \text{ нм}$, $d_1 = 1828,63 \text{ нм}$, $\lambda_{\perp \text{ AlN-Si}} = 82,9 \text{ Вт/(м·К)}$.

Щоб одержати вищу межу теплового опору $R_{q \text{ intSi}}$, за λ_{AlN} оберемо найкращі відомі з літератури значення $\lambda_{\text{AlN } 1} = 100 \text{ Вт/(м·К)}$ і $\lambda_{\text{AlN } 2} = 130 \text{ Вт/(м·К)}$ на підкладках монокристалічного Si [16]. Розрахунки з цими даними дали наступне: $R_{q \text{ intSi}}(\lambda_{\text{AlN } 1} = 100 \text{ Вт/(м·К)}) = 2,26 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ і $R_{q \text{ intSi}}(\lambda_{\text{AlN } 2} = 130 \text{ Вт/(м·К)}) = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$.

Обчислимо величину теплового опору межі AlN/Al $R_{q \text{ intAl}}$: $\lambda_{\perp \text{ AlN-Al}} = 45,8 \text{ Вт/(м·К)}$.

За тієї ж теплопровідності плівок AlN $\lambda_{\text{AlN } 1} = 100 \text{ Вт/(м·К)}$ і $\lambda_{\text{AlN } 2} = 130 \text{ Вт/(м·К)}$ для підкладок з Al маємо: $R_{q \text{ intAl}}(\lambda_{\text{AlN } 1} = 100 \text{ Вт/(м·К)}) = 4,28 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ і $R_{q \text{ intAl}}(\lambda_{\text{AlN } 2} = 130 \text{ Вт/(м·К)}) = 4,34 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$.

Для порівняння, для зазначених вище плівок [16], що були синтезовані некомпенсованим магнетроном на (100) підкладках Si, автори одержали тепловий опір $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ для інтерфейсу AlN-Si.

Спираючись на одержані значення $R_{q \text{ int}}$, зробимо оцінку величини теплопровідності шару $d_2 = 241,84 \text{ нм}$ на підкладці з монокристалічного Si за формулою $\lambda_2 = d_2/R_q$. Для $R_{q \text{ intSi}} = 2,26 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ одержуємо $\lambda_2 = 10,7 \text{ Вт/(м·К)}$, а для $R_{q \text{ intSi}} = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ величина $\lambda_2 = 10,5 \text{ Вт/(м·К)}$.

Одержані значення теплопровідності шару d_2 можна пов'язати з

невпорядкованими плівками AlN.

Для підкладинки з Al маємо: для $R_{q \text{ intAl}} = 4,28 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ одержуємо $\lambda_2 = 5,7 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, а для $R_{q \text{ intAl}} = 4,34 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ величина $\lambda_2 = 5,6 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Оскільки алюміній є хемічно активним металом та ще й має велику спорідненість до Оксигену, можна припустити, що тонкий бар'єрний шар d_2 на підкладинці Al може бути аморфним оксидом алюмінію Al_2O_3 .

Розглянемо результати роботи [15], автори якої провели вимірювання теплопровідності аморфних тонких плівок Al_2O_3 , вирощених за допомогою атомного шарового осадження в діапазоні температур 100–300 К, товщиною від 17,0 до 119,4 нм на підкладинках з сапфіру і германію при 300 К. Теплопровідність аморфних плівок Al_2O_3 визначали 3 ω методом і вона склала $1,73 \pm 0,08 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Залежність величини теплопровідності від типу підкладинки не спостерігалася. З іншого боку, тепловий граничний опір системи Pt/ Al_2O_3 /підкладинка сильно залежить від підкладинки зі значеннями в діапазоні від $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ до $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ при 300 К для плівок, нанесених на сапфір і германій відповідно. Як бачимо, наше припущення має добре узгодження з результатами роботи [15].

В роботі [17] для Rh, Al і Ti на монокристалічному Al_2O_3 одержані найнижчі значення $R_{q \text{ int}} = (0,5\text{--}2,0) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$.

Те, що одержане значення $R_{q \text{ intAl}}$ майже в два рази вище, ніж $R_{q \text{ intSi}}$, ми пов'язуємо з можливістю виникнення поблизу інтерфейсу оксидів алюмінію. Крім цього, великий вплив на опір межі має шерсткість поверхні [14]. В нашому випадку середня квадратична шерсткість поверхні монокристалічного Si була біля 2 нм, а для полірованої поверхні Al складала біля 25 нм.

3. ВИСНОВКИ

В даній роботі методом 3 ω вивчалась поперечна теплопровідність $\lambda_{\perp}$ тонких плівок AlN.

1. Тонкі плівки AlN (товщиною 1–3 мкм) було синтезовано на підкладинках монокристалічного Si або Al без їх підігріву в гібридному геліконно-дуговому йонно-плазмовому реакторі, який має геліконне джерело плазми та плазмово-дугові прискорювачі, об'єднані в одній технологічній камері. Одержані плівки мали на межі з підкладинкою тонкий шар (біля 200 нм) неспорядкованого AlN або оксиду алюмінію.

2. Для тонких плівок AlN, синтезованих на підкладинках з монокристалічного Si, одержані високі значення коефіцієнта поперечної теплопровідності $\lambda_{\perp \text{ Si}} = 82,9 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Для тонких плівок AlN, синтезованих на підкладинках Al, одержано значення коефіцієнта по-

перечної теплопровідності $\lambda_{\perp\text{Al}} = 45,8 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, що є найвищим значенням серед опублікованих на металічних підкладках Al, які широко застосовуються для охолодження світлодіодних приладів.

3. Зроблена оцінка теплового опору R_q межі між плівками AlN і підкладками, що є одним з найважливіших параметрів при створенні системи охолодження електронних приладів. Одержане значення для інтерфейсу AlN/Si склало $R_{q \text{ intSi}} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$, а для інтерфейсу AlN/Al — $R_{q \text{ intAl}} = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$.

Отже, одержані в роботі високі значення $\lambda_{\perp}$ і низькі значення $R_{q \text{ int}}$ демонструють можливість використання геліконних технологій для синтезу тонких діелектричних плівок при виготовленні систем охолодження електронних наноприладів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, P. Verardi, F. Craciun, M. Stölzer, M. Gartner, and M. Dinescu, *Appl. Surf. Sci.*, **186**: 507 (2002).
2. Y. Zhao, C. Zhu, S. Wang, J. Z. Tian, D. J. Yang, C. K. Chen, H. Cheng, and P. Hing, *J. Appl. Phys.*, **96**: 4563 (2004).
3. P. K. Kuo, G. W. Auner, and Z. L. Wu, *Thin Solid Films*, **253**: 223 (1994).
4. T. S. Pan, Y. Zhang, J. Huang, B. Zeng, D. H. Hong, S. L. Wang, H. Z. Zeng, M. Gao, W. Huang, and Y. Lin, *J. Appl. Phys.*, **112**: 044905 (2012).
5. S.-M. Lee and D. G. Cahill, *J. Appl. Phys.*, **81**: 2590 (1997).
6. D. G. Cahill, K. Goodson, and A. Majumdar, *J. Heat Transf.*, **124**: 223 (2002).
7. S. R. Choi, D. Kim, S.-H. Choa, S.-H. Lee, and J.-K. Kim, *Int. J. Thermophys.*, **27**: 896 (2006).
8. M. Bogner, G. Benstetter, and Y. Q. Fu, *Surf. Coat. Technol.*, **320**: 91 (2017).
9. E. M. Rudenko, I. V. Korotash, D. Yu. Polotsky, L. S. Osipov, T. A. Prichna, and A. P. Shapovalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 499 (2015) (in Russian).
10. T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, and G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**: 2139 (2001).
11. D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**: 802 (1990).
12. David de Koninck, *Thermal Conductivity Measurements Using the 3 Omega Technique: Application to Power Harvesting Microsystems* (Montréal: Department of Mechanical Engineering McGill University: 2008), p. 106.
13. I. Korotash, V. Odinkov, G. Pavlov, D. Polotskii, E. Rudenko, V. Semeniuk, and V. Sologub, *Nanoindustry*, No. 4: 14 (2010) (in Russian).
14. Patrick E. Hopkins, *ISRN Mechanical Engineering*, **2013**: 682586 (2013).
15. J. Paterson, D. Singhal, D. Tainoff, J. Richard, and O. Bourgeois, *J. Appl. Phys.*, **127**: 245105 (2020).
16. C. Duquenne, M.-P. Besland, P. Y. Tessier, E. Gautron, Y. Scudeller, and D. Averty, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**: 015301 (2012).
17. E. Swartz and R. Pohl, *Appl. Phys. Lett.*, **51**: 2200 (1987).

PACS numbers: 44.10.+i, 44.30.+v, 71.20.Nr, 72.20.-i, 75.47.-m, 78.55.A

Heat Conductivity of the Material Obtained by Melting Steel on the Flame Supersonic Jet of Mix of Air–Propane

E. U. Arzikulov^{*,**}, X. Xasanov^{*}, S. K. Eshmamatov^{*}, S. Q. Akhrorov^{*},
M. D. Toshboyev^{*}, Sh. J. Quvondiqov^{*}, and D. T. Bobonov^{**}

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

^{**}*Jizzakh Polytechnic Institute,
4 Islam Karimov Str.,
UZ-130100 Jizzakh, Uzbekistan*

In this article presented results of measurements of heat conductivity coefficient of the porous material, obtained by melting industrial steel grade ‘Steel 3’ in the range of temperatures from -140 to $+400^{\circ}\text{C}$ measured on ИТ-λ-400 installation. Comparison of the obtained results with data existing in scientific literatures on porous steel became with various degrees of porosity, showed their good agreement. Heat conductivity of such porous samples unlike well-known mechanisms (electronic and phonon) heat conductivity of metals. Heat transfer in this material is explained by mechanisms, which include transfer through solid pore walls and through gases being inside pore.

Key words: mix of air–propane, supersonic jet, flame, steel, heat conductivity, pore, electron, and phonon.

У статті наведено результати вимірювань коефіцієнта теплопровідності пористого матеріалу, одержаного при топленні промислової криці марки «Сталь 3» в діапазоні температур від -140 до $+400^{\circ}\text{C}$, виміряного на установці ИТ-λ-400. Порівняння одержаних результатів з наявними в науковій літературі даними з пористої криці з різним ступенем пористості показали їх добрий збіг. Теплопровідність таких пористих зразків відрізня-

Corresponding author: Eshkuvat U. Arzikulov
E-mail: eshkuvat@mail.ru

Citation: E. U. Arzikulov, X. Xasanov, S. K. Eshmamatov, S. Q. Akhrorov, M. D. Toshboyev, Sh. J. Quvondiqov, and D. T. Bobonov, Heat Conductivity of the Material Obtained by Melting Steel on the Flame Supersonic Jet of Mix of Air–Propane, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 1003–1012 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.08.1003](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.1003)

ється від добре відомих механізмів (електронної та фононної) теплопровідності металів. Теплопередача в цьому матеріалі пояснюється механізмами, які включають передачу через тверді стінки пор і через гази, що знаходяться всередині пор.

Ключові слова: суміш повітря–пропан, надзвуковий струмінь, полум'я, криця, теплопровідність, пори, електрони та фонони.

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

1. INTRODUCTION

In modern materials science, interest is gradually growing in obtaining new materials with predetermined properties and their application for solving various applied problems. Certain successes have been achieved in the technology of obtaining porous materials with unique physico-chemical, mechanical, electrical, and magnetic properties. Although there are various natural porous materials in nature, in recent years, the interest of researchers around the world is riveted to the artificial synthesis of such materials by various methods [1]. There are many types of porous and foamy materials with properties not typical of conventional materials, such as low density and high specific surface area [2]. These materials are used for the manufacture of lightweight structures, as biomaterials for medical orthopaedics, various filters, thermal insulators, catalysts, heat carriers, electrodes, vibration and acoustic energy dampers, shock energy absorbers, *etc.* [3]. Porous materials with such properties are successfully used in various thermal installations as heat exchangers, heat transfer fluids for heat pipes [4].

2. EXPERIMENTAL DETAILS

To study the temperature dependence of the thermal conductivity of the porous materials synthesized by melting steel on the flame supersonic jet of mix of air-propane based on industrial steel grade 'Steel 3', was used an IT- λ -400 device designed to measure the thermal conductivity of solid materials. The measurement technique and processing of their results are described in detail in [5]. With this measurement technique, the relative measurement error was 3–5%.

For the synthesis of a porous material based on industrial steel, a special furnace made of refractory bricks was used. For moulding, special cylindrical shapes were made based on fine-grained graphite or from refractory bricks with a height of 3 mm and a diameter of 16 mm, which was firmly mounted on the focus of the burner flame.

After that, a special burner was installed in front of the furnace, so that the focus of the flame of the supersonic flow exactly coincided

with the centre of the cylindrical shape.

After that, using a special nozzle creating a supersonic flow of gases, a mixture of air and propane was ignited in a flame of which the temperature can reach up to 2300°C. (For melting steel, depending on the grade, a temperature in the range of 1550–1600°C is required).

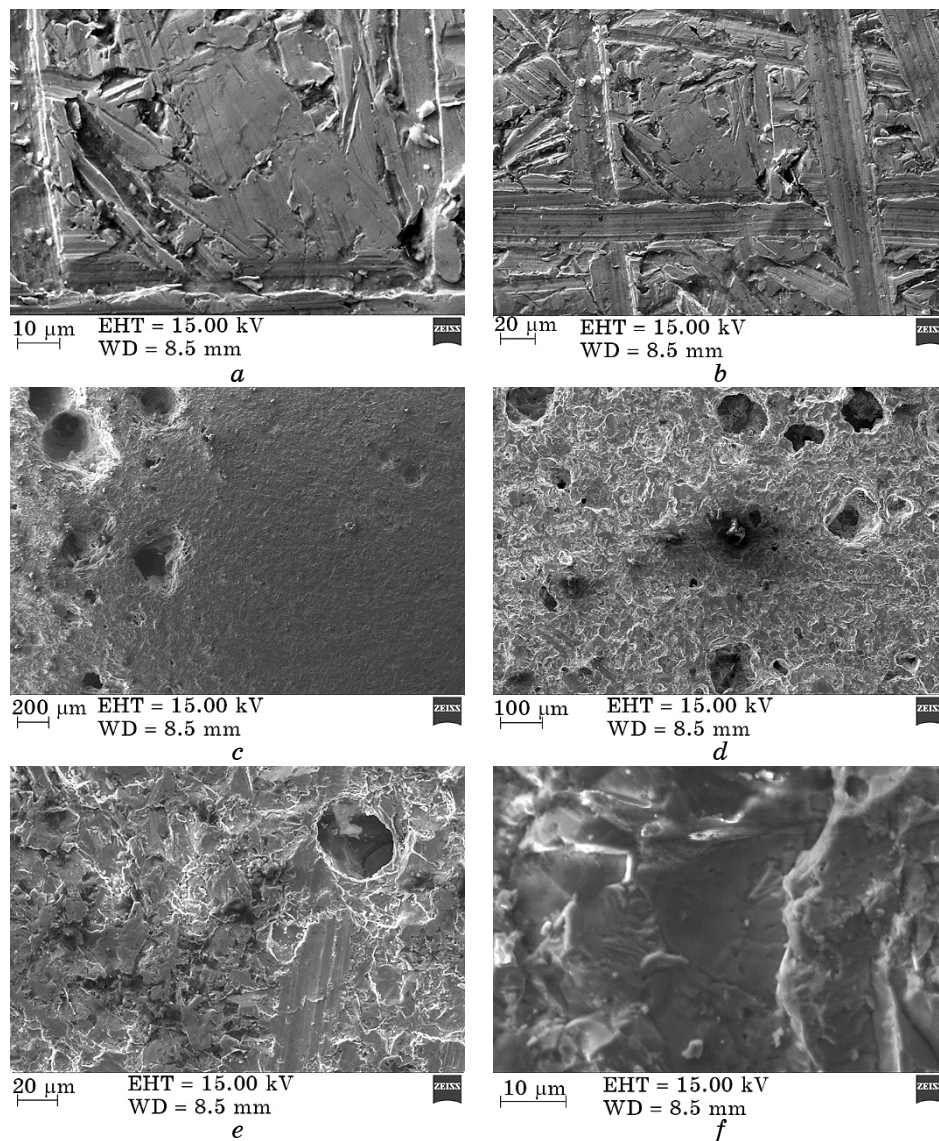


Fig. 1. Images of the surface topology obtained using a scanning electron microscope: *a*, *b*—the sample of initial steel before melting; *c*, *d*, *e*, *f*—images pores with differed resolution.

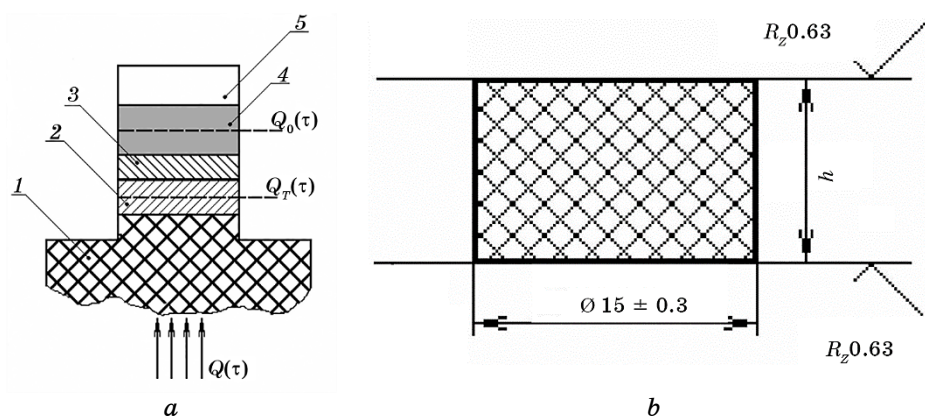


Fig. 2. Scheme of heat flow propagation in the chosen method: 1—base, 2—plate, 3—pin plate, 4—test sample, 5—rod (a); the requirement for the size (diameter) and the smoothness of the sample surface (b).

After melting, the liquid steel flows into the mould and fills it. After extinguishing the flame, the mould filled with liquid metal is cooled naturally to room temperature and then the shaped sample is taken out of the mould. At the same time, the synthesized samples had a porous structure (Fig. 1). Measurement of their porosity according to the standard technique showed 68% of the porosity of the samples obtained.

To study the temperature dependence of the synthesized porous material based on steel, samples were made with the form and geometric dimensions shown as in Fig. 2, b. For this, cylindrical shape samples

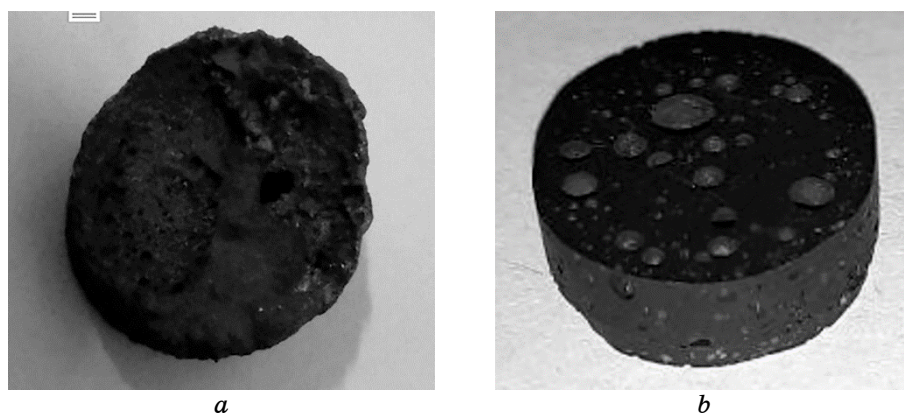


Fig. 3. Images of the synthesized samples: immediately after demolding (a); after mechanical cutting with a diamond disc (b).

with dimensions $h = 2 \pm 0.1$ mm and $d = 15 \pm 0.3$ mm were made using a 3D diamond cutting machine (Fig. 3).

To ensure good thermal contact between the elements of the cell and the test sample, the surface of the sample was polished to a level of ± 0.65 μm .

To reduce the harmful effect of the roughness of the contacting surfaces of the standard and the sample on the measurement accuracy, as well as to improve their thermal contact, a high-temperature paste was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 4 presents the results of experiments on the temperature dependence of the thermal conductivity coefficient of porous steel samples with different degrees of porosity (60 and 68%) synthesized by melting industrial steel grade 'Steel 3' in the flame of a supersonic flow of an air-propane mixture. In the same Figure, for comparison, the temperature dependences of the thermal conductivity coefficient of porous steel with different degrees of porosity obtained by other technologies are shown. Data taken from [3].

As can be seen from Figure 4 the thermal conductivity coefficients of the porous steel samples synthesized by us with a porosity of 60 and 68% are less than 1.3 and 2.6 times in comparison with the thermal

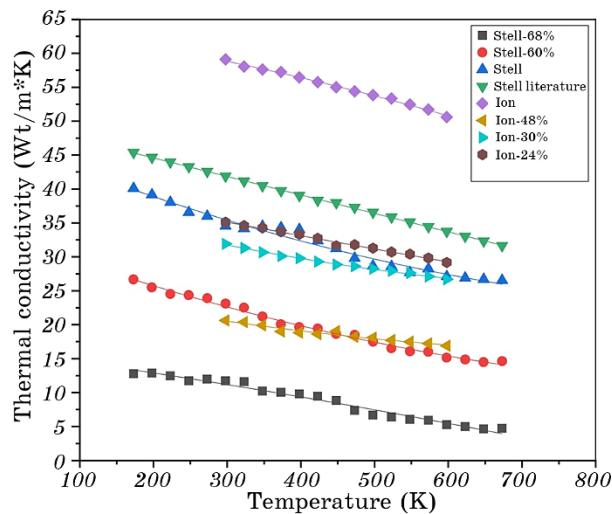


Fig. 4. Temperature dependences of the thermal conductivity coefficient of the synthesized samples with porosity of 60% and 68% and the initial steel. Here are the published data [3] of the temperature dependence of steel grade 'Steel 3'.

conductivity coefficient of the initial 'Steel 3' steel sample, respectively. In addition, the curves of the temperature dependences in the investigated temperature region of the porous samples synthesized by melting steel on the flame supersonic jet of mix of air-propane and the porous samples synthesized by other technologies is described by different dependences. So, for example, the temperature dependence of a steel sample with 48% porosity obtained by hot pressing can be approximated by a functional dependence of the form $Q(t) = 26.33 - 0.0213t + 1.275 \cdot 10^{-0.5}t^2$, while those for the porous samples synthesized by melting steel on the flame supersonic jet of mix of air-propane are approximated dependence of the form $Q(t) = 0.0403t + 1.7972 \cdot 10^{-0.5}t^2$. It should be noted that there is some similarity in the general form of these dependences, and this, in turn, shows the similarity of the mechanisms of thermal conductivity and temperature dependences of the thermal conductivity coefficients of the above samples. The difference in the thermal conductivity coefficient of a porous sample synthesized in a supersonic flame of an air-propane mixture with a porosity of 60% compared to porous steel with the same porosity, but synthesized by other methods, turned out to be about 1.33 times less.

To explain the obtained results, it is necessary to take into account the dependence of the thermal conductivity of materials on the following important thermodynamic and acoustic properties, such as: temperature conductivity, heat capacity, density, speed of sound propagation. The effective coefficient of thermal conductivity of materials can be calculated using the above parameters.

Predicting the thermal conductivity of porous materials, even after many theoretical simplifications, is a difficult and sometimes impossible problem. The thermal conductivity of porous materials mainly depends on the pore structure (opening or closing of the cell), their geometric configuration (spherical, cylindrical, *etc.*), the relative orientation of the pores, location and distribution, pore size, type of crack, *etc.* and therefore theoretical modelling heat transfer processes and predicting is a very difficult problem.

It is known that the process of heat transfer in solids mainly depends on their crystal structure, electrical and magnetic properties and is transmitted mainly by phonons and free electrons [13]. The thermal conductivity of porous materials is transmitted by three mechanisms: electronic and phonon, along solid matrix (pore walls) [6–10], convective, through gases filling the pores [11, 12], and radiant mechanisms [14–17]. The thermal conductivity of metals is well explained using of the classical electronic theory [13, 18]. The observed discrepancy between theory and experiments was eliminated using the Fermi-Dirac quantum statistics for an electron gas [19]. From the beginning, for the theoretical description of the thermal conductivity of such materi-

als, a model was applied, according to which these materials consist of hard spheres with the same radii filled with gas, and with this approximation, expressions were obtained for calculating their thermal conductivity coefficient [24]. With the further development of the theory, based on a number of theoretical approximations, expressions were obtained, the calculation results for which are close to the experimental results [20–23]. It should be noted that there is no complete theory describing the mechanisms of thermal conductivity of porous materials.

The processes of heat transfer and thermal conductivity of porous samples synthesized in a flame of a supersonic air–propane (or air–methane) mixture are complex phenomena due to the presence in its volume of heterogeneous phases: gas-filled spherical regions and solid crust covering these spherical regions. The lower values of the coefficient of thermal conductivity of porous steel in relation to the original metal steel is associated with a large difference in the coefficients of thermal conductivity of metals and gases, as well as the process of heat transfer between them and the pressure of gases in the pores. These processes are associated with various structural parameters, such as density, pore size distribution, the possibility of connecting cells, open or closed cells, surface roughness *etc.*, which are very difficult to measure accurately and generalize.

To explain the mechanisms of thermal conductivity of porous materials synthesized in a supersonic flame of an air–propane (or air–methane) mixture is difficult due to the lack of comprehensive detailed

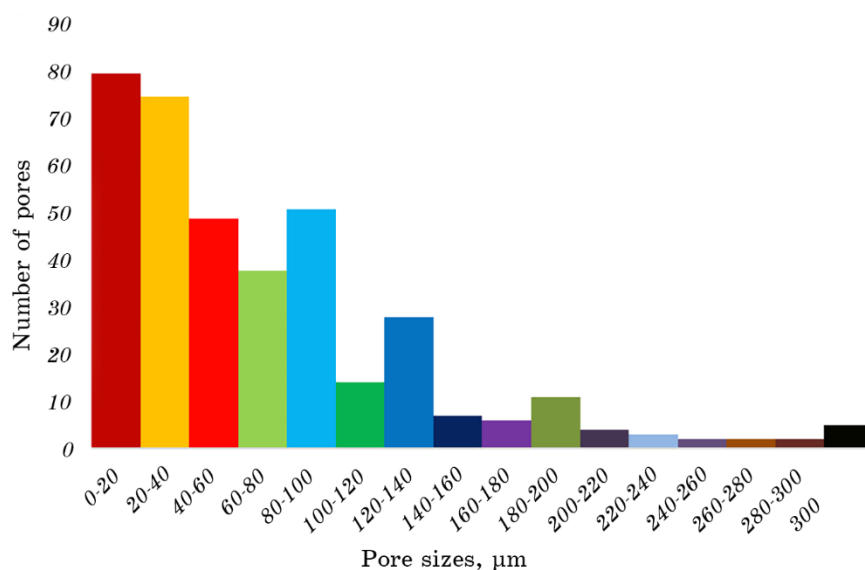


Fig. 5. Pore size distribution on the surface of the synthesized sample.

studies to determine and control the degree of porosity, the shape and size of pores, as well as the pore volume distribution. In our opinion, the above parameters depend on the outlet pressure of the gas mixture, the ratio of the concentration (pressure) of the gas mixture in the flow, the temperature of the liquefied steel, the delay time of the steel in the liquid state, the cooling rate, *etc.* Concerning, it is of interest to study the pore size distribution to explain the thermal conductivity of the porous steel synthesized by melting steel on the flame supersonic jet of mix of air–propane. The pore size distribution on the surface of porous steel sample is shown in Fig. 5. These distributions were constructed by multiple measurements of the pore sizes of various samples and their averaging.

As can be seen from Figure 4 the pores on the surface of the sample are distributed in a complex manner. There are four maxima on the distribution, which lie in the range of pore sizes $0\div 20$, $80\div 100$, $120\div 140$, and $80\div 100$ μm . The number of pores corresponding to the maxima is in the ratio 1:1.6:2.7:8. As mentioned above, the pore size plays a key role in the thermal conductivity of porous materials. If due to the pore size distribution of the investigated samples, it can be concluded that in the process of heat transfer, the key role plays pores with sizes lying in the range of 1–140 μm . Based on the foregoing, it can be assumed that in the studied porous samples, heat is mainly transferred along solid walls of pores by electronic and phonon mechanisms, and also through gases filling the pores, by convective mechanism.

4. CONCLUSIONS

Based on the analysis state of art in thermal conductivity of porous materials and the experimental studies came to the following conclusions:

- thermal conductivity coefficients of the porous steel samples synthesized by melting steel on the flame supersonic jet of mix of air–propane with a porosity of 60 and 68% are less than 1.3 and 2.6 times in comparison with the thermal conductivity coefficient of the initial ‘Steel 3’ sample, respectively. In addition, the curves of the temperature dependencies in the investigated temperature region of the studied porous samples and the porous samples synthesized by other technologies are described by different dependencies. It should be noted that there is some similarity in the general form of these dependences, and this, in turn, shows the similarity of the mechanisms of thermal conductivity and temperature dependences of the thermal conductivity coefficients of the above samples;

- on base the pore size distribution of the investigated samples, it can be concluded that in the process of heat transfer to the investigated

samples the key role plays pores with sizes lying in the range of 1–140 μm and it can be assumed that in the porous samples, heat is mainly transferred along solid walls of pores by electronic and phonon mechanisms, and also through gases filling the pores, by convective mechanism.

REFERENCES

1. Louis-Philippe Lefebvre, John Banhart, and David C. Dunand, *Advanced Engineering Materials*, **10**, Iss. 9: 775 (2008).
2. M. F. Zhukov and V. E. Panin, *Novye Materialy i Tekhnologii. Konstruirovaniye Novykh Materialov i Uprochnyaushchikh Tekhnologiy* [New Materials and Technologies. Design of New Materials and Hardening Technologies] (Novosibirsk: Nauka: 1993) (in Russian).
3. V. I. Kononenko, V. M. Baranovskii, and V. P. Dushchenko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **7**: 175 (1968).
4. E. I. Denisova and A. V. Shak, *Izmerenie Teploprovodnosti na Izmeritele IT- λ -400. Metodicheskoe Rukovodstvo k Laboratornoy Rabote dlya Studentov Spetsial'nosti 110800—Poroshkovaya Metallurgiya, Kompozitnye Materialy, Pokrytiya* [Thermal Conductivity Measurement on the IT- λ -400 Meter. Methodological Guide to Laboratory Work for Students of Specialty 110800—Powder Metallurgy, Composite Materials, Coatings] (Ekaterinburg: 2005), p. 10 (in Russian).
5. L. M. Anishchenko and V. F. Brekhovskikh, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **4** (136): 53 (1974) (in Russian).
6. R. Askari, S. Taheri, and S. H. Hejazi, *AIP Advances*, **5**: 097106 (2015).
7. Y. Amani, A. Takahashi, P. Chantrenne, S. Maruyama, S. Dancette, and E. Maire, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **122**: 1 (2018).
8. V. V. Calmidi and R. L. Mahajan, *J. Heat Transf.*, **121**: 466 (1999).
9. L. Miettinen, P. Kekäläinen, T. Turpeinen, J. Hyväluoma, J. Merikoski, and J. Timonen, *AIP Advances*, **2**: 012101-1 (2012).
10. K. Miyazaki, S. Tanaka, and D. Nagai, *J. Heat Transf.*, **134**, Iss. 5: 051018 (2012).
11. M. Quintard, *Introduction to Heat and Mass Transport in Porous Media. Public Release* (NATO, STO-EN-AVT-261: 2015).
12. R. H. Tarkhanyan and D. G. Niarchos, *Int. J. Thermal Sci.*, **67**: 107 (2013).
13. A. F. Abuserwal, E. M. Elizondo Luna, R. Goodall, and R. Woolley, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **108**, Part B: 1439 (2017).
14. B. Ghanbarian and H. Daigle, *Water Resources Research*, **52**: 295 (2016).
15. Y. Asakuma and T. Yamamoto, *Computer Assisted Methods in Engineering and Science*, **20**, No. 2: 89 (2013).
16. A. Engstrom, C. Johansson, E. Lundgren, E. Klavus, F. Ekholm, J. Magnusson, and T. Hujer, *Heat Transfer in Pressed Steel Powder—Part 1: Temperature Measurements in Capsules* (Uppsala University Press: 2019). 19002 19003 Examensarbete 15 hp.
17. S. O. Gladkov, *Journal of Technical Physics*, **78**, Iss. 7: 13 (2008) (in Russian).
18. E. S. Golubtsova and B. A. Kaledin, *Lityo i Metallurgiya* [Casting and Metallurgy], **4**, Iss. 32: 106 (2004) (in Russian).

19. G. S. Zakozhurnikova and S. S. Zakozhurnikov, *Energo- i Resursosberezhenie: Promyshlennost i Transport* [Energy and Resource Saving: Industry and Transport], No. 4 (21): 23 (2017) (in Russian).
20. S. Kang, J. Y. Choi, and S. Choi, *Polymers*, **11**, Iss. 2: 221 (2019).
21. E. Litovsky, V. Issoupov, and J. Kleiman, *Proc. 32nd International Thermal Conductivity Conference and 20 th International Thermal Expansion Symposium (April 27–May 1, 2014, USA, Indiana, West Lafayette)* (West Lafayette: Purdue University: 2014), p. 16.
22. G. M. Serykh, *Izvestiya Tomskogo Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Politekhnikeskogo Instituta Imeni S. M Kirova* [Bulletin of the Tomsk Order of the Red Banner of Labor S. M. Kirov Polytechnic Institute], **101**: 59 (1958) (in Russian).
23. A. A. Cheilytko, *Tekhnologicheskiiy Audit i Proizvodstvennyye Rezervy* [Technological Audit and Production Reserves], No. 10: 14 (2013) (in Russian).
24. O. M. Ibrahim, A. H. Al-Saiafi, and S. Alotaibi, *Heat and Mass Transfer*, **57**: 1561 (2021).

PACS numbers: 62.20.fq, 66.30.Lw, 68.35.Fx, 68.37.-d, 81.20.Vj, 81.70.-q

Вплив параметрів дифузійного зварювання на структуру з'єднань з порошкового стопу ніхрому

Ю. В. Фальченко, Л. В. Петрушинець, Т. В. Мельніченко,
О. О. Новомлинець*, В. Є. Федорчук

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*
**Національний університет «Чернігівська політехніка»,
вул. Шевченка, 95,
14035 Чернігів, Україна*

Представлено дослідження по дифузійному зварюванню в вакуумі порошкового стопу ніхрому Ni–20Cr–(3–4)Fe–(0,40–0,6)Al–(0,25–0,35)Ti–0,5Y (% ваг.). Показано, що безпосереднє зварювання стопу ніхрому в інтервалі температур 800–1100°C в умовах вакууму $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па не забезпечує одержання якісних з'єднань. Встановлено, що в процесі нагрівання стопу ніхрому відбувається окиснення його контактних поверхонь, що ускладнює одержання зварного з'єднання. Досліджено можливість захисту поверхонь стопу від окиснення за рахунок покриття із ніклю. Нанесення методом електронно-променевого випаровування та конденсації в вакуумі прошарку з ніклю у вигляді покриття товщиною 5–7 мкм дає змогу уникнути окиснення контактних поверхонь. Досліджено вплив термічного оброблення у вакуумі на хемічний склад покриття. Показано, що відпал зразків з покриттям при $T = 1100^\circ\text{C}$ протягом $t = 10$ хв. в умовах вакууму $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па сприяє посиленню дифузійних процесів між основним металом та напиленим шаром та забезпечує вирівнювання хемічного

Corresponding author: Viktor Yevhenovych Fedorchuk
E-mail: vicf@ukr.net

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*
**Chernihiv Polytechnic National University,
95 Shevchenko Str., UA-14035 Chernihiv, Ukraine*

Citation: Yu. V. Fal'chenko, L. V. Petrushynets', T. V. Mel'nichenko, O. O. Novomlynets', and V. Ye. Fedorchuk, Influence of Diffusion Welding Parameters on the Structure of Nichrome Powder Alloy Joints, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 1013–1023 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.1013](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.1013)

складу в зоні контакту покриття і стопу. Показано, що мікроструктура зразків одержаних на режимі: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ МПа}$, $t = 20 \text{ хв.}$ характеризується відсутністю дефектів у зоні з'єднання. Розподіл хемічних елементів в стику є монотонним. Дифузія елементів з ніхромового стопу в нікелеве покриття забезпечує утворення дифузійної зони, близької за своїм хемічним складом до складу стопу ніхрому. Досліджено мікромеханічні властивості зварних з'єднань. Показано, що застосування проміжного прошарку у вигляді покриття з ніклю при дифузійному зварюванні в вакуумі порошкового стопу ніхрому забезпечує одержання з'єднань з мікротвердістю на рівні вихідного матеріалу після відпалу.

Ключові слова: порошковий стоп, ніхром, дифузійне зварювання, проміжне покриття, окиснення, мікроструктура.

Investigations on vacuum diffusion welding of nichrome powder alloy Ni-20Cr-(3-4)Fe-(0.40-0.6)Al-(0.25-0.35)Ti-0.5Y (% wt.), are presented. As shown, welding nichrome alloy directly in the temperature range of 800-1100°C under vacuum of $1.33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ does not provide sound joints. As found, during nichrome alloy heating, oxidation of its contact surfaces takes place, which makes it more complicated to produce the welded joint. The possibility of protection of the alloy surfaces from oxidation by coating them with nickel is studied. Deposition of a nickel interlayer by EBPVD method in the form of 5-7 μm thick coating allows avoiding oxidation of the contact surfaces. The influence of heat treatment in vacuum on the coating chemical composition is investigated. As shown, annealing of the coated samples at $T = 1100^{\circ}\text{C}$ for 10 min. under vacuum of $1.33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ promotes enhancement of the diffusion processes between the base metal and deposited nickel layer and ensures equalizing of the chemical composition in the zone of contact of the coating and the alloy. As shown, the microstructure of the samples, produced in the following mode: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ МПа}$, $t = 20 \text{ min}$ is characterized by absence of defects in the joint zone. Distribution of chemical elements in the welded joint is monotonic. Diffusion of elements from nichrome alloy into the nickel coating ensures formation of the diffusion zone, is similar, in its chemical composition to nichrome alloy. Mechanical properties of the welded joints are studied. As demonstrated, application of an intermediate nickel layer at vacuum diffusion welding of a nichrome powder alloy enables producing joints with the microhardness on the level of that of the base metal after annealing.

Key words: powder alloy, nichrome, diffusion welding, intermediate layer, oxidation, microstructure.

(Отримано 3 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 28 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Нікелеві стопи з високим вмістом Хрому, а саме ніхром (NiCr), що характеризуються високими жароміцністю та жаростійкістю, можуть використовуватися для виготовлення елементів гарячого тракту авіадвигунів та електроенергетичних турбін [1]. Відомо, що ні-

хроми при зварюванні топленням схильні до гарячого розтріскування та деградації мікроструктури шва [2]. Дифузійне зварювання у вакуумі є перспективною методою з'єднання стопів NiCr, оскільки воно дає змогу уникнути проблем, що виникають при зварюванні топленням. Однак, складність одержання з'єднань ніхрому методом дифузійного зварювання у вакуумі полягає в наявності на його поверхні термічно стійкого шару оксидів та низької пластичності даної групи матеріалів [3]. Руйнування термічно стійкої оксидної плівки на поверхні жароміцних ніклевих стопів потребує при зварюванні застосування високих тисків і температур [4–7] та довготривалого термооброблення після зварювання [6]. Однак, такий технологічний підхід малоефективний при зварюванні тонколистових матеріалів. Відомо, що знизити рівень термомеханічного навантаження на матеріали, що з'єднуються методом дифузійного зварювання, уможлиблює використання проміжних пластичних прошарків [7]. З іншого боку, використання таких прошарків у вигляді покриття на поверхнях, що з'єднуються, може забезпечити бар'єрний ефект щодо формування оксидної плівки. Так, авторами [8] показано, що електролітичне плакування поверхні зразків стопу Udimet 700 тонким шаром ніклю або нікель–кобальт запобігає формуванню крихких карбідних та оксидних фаз в з'єднанні при дифузійному зварюванні. Можна припустити, що плакування поверхонь ніхрому тонким шаром ніклю методом електронно-променевого осадження в вакуумі, захищатиме поверхні стопу від окиснення та полегшуватиме встановлення фізичного контакту між ними за рахунок пластичної деформації покриття.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В роботі на стопі ніхрому (Ni–20Cr–(3–4)Fe–(0,40–0,6)Al–(0,25–0,35)Ti–0,5Y, % ваг.) у вигляді фольги товщиною 0,03–0,05 мм, виготовленої з порошкового матеріалу проводили дослідження по дифузійному зварюванню в вакуумі. Для проведення експериментів з фольги вирізали зразки розміром 15×5 мм. Поверхні фольги зачищали на наждачному папері до металевого блиску та знежирювали в ацетоні. Зварювання зразків проводили в оснащенні (матриця і пуансон) виготовленому з легованої криці, яке має пласкі паралельні поверхні. Параметри процесу зварювання були наступні: температура зварювання $T_{зв} = 800–1100^{\circ}\text{C}$, зварювальний тиск $P_{зв} = 40 \text{ МПа}$, тривалість зварювання $t_{зв} = 20 \text{ хв.}$, вакуум в робочій камері підтримували на рівні $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

На поверхню фольги наносили покриття ніклю товщиною у 5–7 мкм методом електронно-променевого випаровування та конденсації в вакуумі.

Аналізу мікроструктури зварних з'єднань проводили з викорис-

танням сканувального мікроскопу CAMSCAN 4, оснащеного системою енергодисперсійної аналізи OxfordIncaEnergy 200.

З зразків зварних з'єднань за стандартною методикою з використанням шліфувально-полірувального обладнання фірми Struers виготовляли шліфи поперечного перерізу. Оцінку мікротвердості зварних з'єднань проводили методом автоматичного індентування із застосуванням приладу «Мікрон-гамма» [9].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Проводили дослідження з визначення впливу температури зварю-

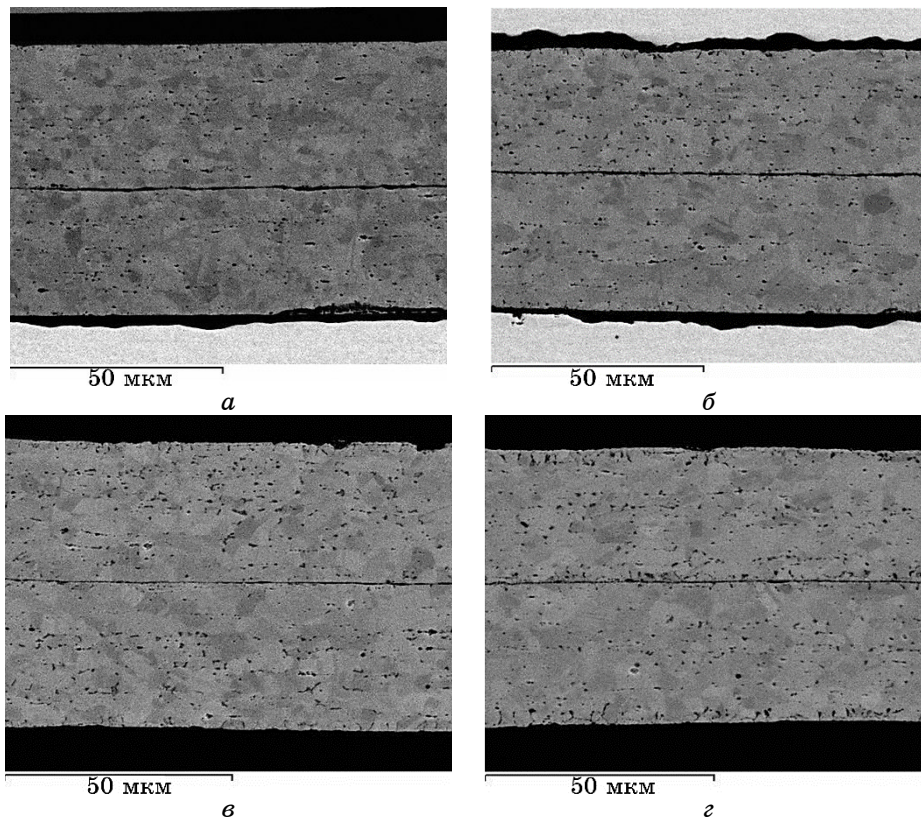


Рис. 1. Мікроструктура з'єднань стопу Ni–Cr, одержаних методом дифузійного зварювання у вакуумі при температурах: $T_{зв} = 800^{\circ}\text{C}$ (а), $T_{зв} = 900^{\circ}\text{C}$ (б), $T_{зв} = 1000^{\circ}\text{C}$ (в), $T_{зв} = 1100^{\circ}\text{C}$ (г).

Fig. 1. Microstructure of welded joints alloy Ni–Cr produced by diffusion welding in vacuum at temperature: $T_w = 800^{\circ}\text{C}$ (а), $T_w = 900^{\circ}\text{C}$ (б), $T_w = 1000^{\circ}\text{C}$ (в), $T_w = 1100^{\circ}\text{C}$ (г).

вання на структуру зварних з'єднань. Температура зварювання становила: $T_{зв} = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$, тиск $P_{зв} = 40\text{ МПа}$, час зварювання $t_{зв} = 20\text{ хв}$. Мікроструктури одержаних з'єднань наведено на рис. 1.

Аналіза мікроструктури зварних з'єднань показала, що в зразках, одержаних в інтервалі температур $800\text{--}1100^\circ\text{C}$, в стику спостерігається безперервний дефектний шар, що складається з оксидної плівки, який свідчить про те, що повноцінного зварювання не відбулося.

Можна відмітити, що при всіх температурах зварювання в матеріалі зразків відбулася рекристалізація стопу. Крім того, при тем-

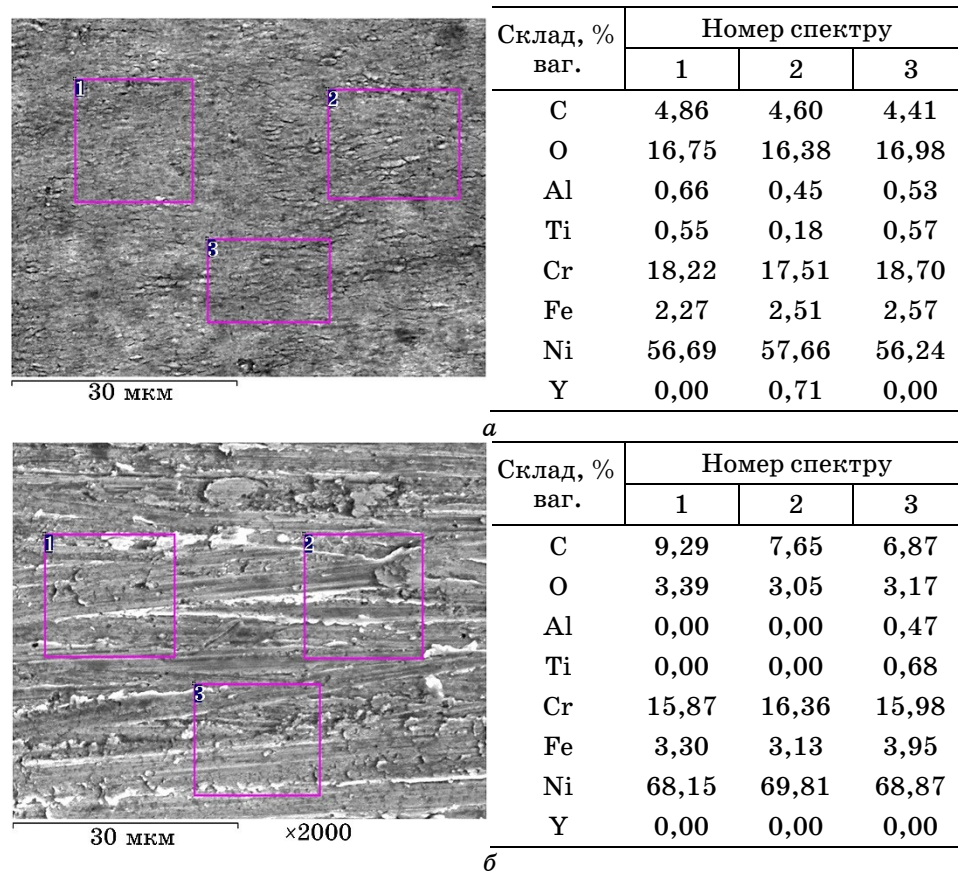
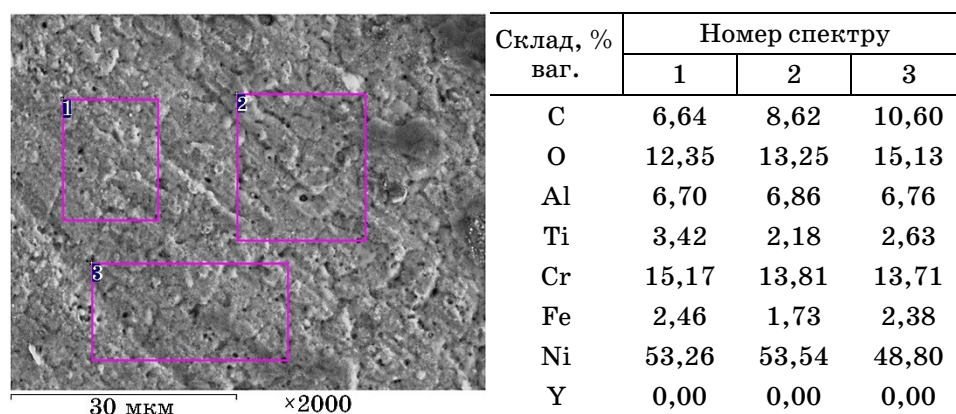


Рис. 2. Мікроструктура і елементний склад поверхні фольги Ni-Cr у вихідному стані після прокатки (а), після зачищення на наждачному папері (б) і після зачищення та відпалу у вакуумі (в).

Fig. 2. Microstructure and elemental composition of the surface of Ni-Cr foil in the initial state after rolling (a), after stripping on sandpaper (б), and after stripping and annealing in vacuum (в).



б

*Продовження рис. 2.**Continuation of Fig. 2.*

пературі 1000°C і вище помітна міграція пор з внутрішнього об'єму в зону з'єднання та до поверхні зварюваних зразків.

Для з'ясування причин низької якості зварних з'єднань були проведені дослідження поверхонь металу у вихідному стані. Аналіз за стопу Ni–Cr показала, що на поверхні фольги знаходиться щільний шар оксидної плівки темно-сірого кольору з вмістом Оксигену на рівні 16,38–16,98% ваг. (рис. 2, а).

Як вказують автори [1] оксиди на поверхні ніхрому переважно складаються з Cr_2O_3 і NiO . Оксидна плівка має пористу структуру, наявність якої можна пояснити вакансійним переміщенням атомів Ніклю назовні в окалину по мірі росту шару NiO [9]. Після зачищення фольги із стопу ніхрому до металевому блиску на наждачному папері Р400 на її поверхні спостерігаються характерний для даного виду оброблення рельєф у вигляді смуг (рис. 2, б). Ефективність даної методи очищення підтверджується тим, що вміст Оксигену падає більш ніж в п'ять разів з 16,38–16,98% ваг. до 3,05–3,39% ваг. Після нагрівання очищених зразків в умовах вакууму до 1100°C з витримкою протягом 10 хв. відбувається стрімке окиснення поверхні фольги (рис. 2, в). Вміст Оксигену майже досягає значень, притаманних стопу в вихідному стані (12,35–15,13% ваг.). При цьому звертає на себе увагу збільшення концентрації Ti та Al в поверхневому шарі, що може вказувати на участь цих елементів в утворенні оксидної плівки.

Одержані результати вказують на необхідність застосування при зварюванні стопу Ni–Cr додаткових технологічних заходів спрямованих на захист поверхні стопу від окиснення в процесі нагрівання перед зварювання.

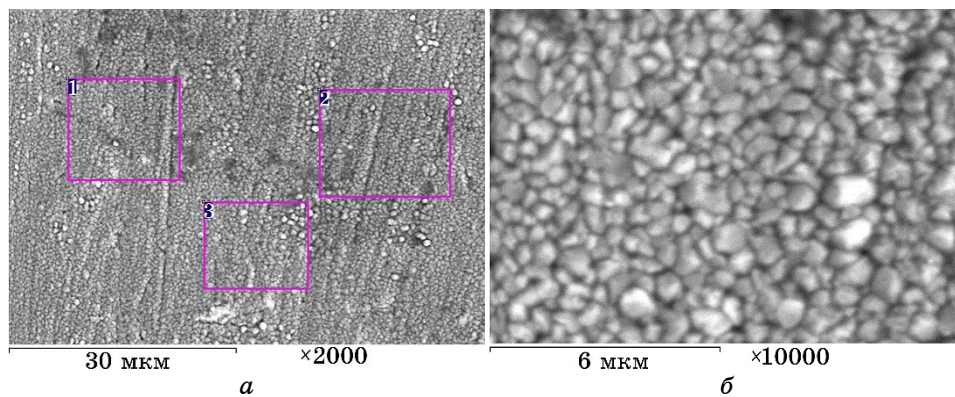


Рис. 3. Вигляд поверхні фольги зі ступу Ni–Cr з покриттям з ніклю в вихідному стані.

Fig. 3. View of the surface of the foil of Ni–Cr alloy coated with nickel in the original state.

Однією із ефективних метод боротьби з утворенням оксидів Хрому на поверхні стопів ніхромову є нанесення на поверхню зразків покриття із ніклю [8]. До того ж відомо, що прошарки з ніклю широко використовуються при зварюванні жароміцних стопів [10] та сприяють локалізації пластичної деформації на приконтактних поверхнях зразків.

Виходячи з цього на поверхню фольги із ніхромову методом електронно-променевого випаровування та конденсації в вакуумі було

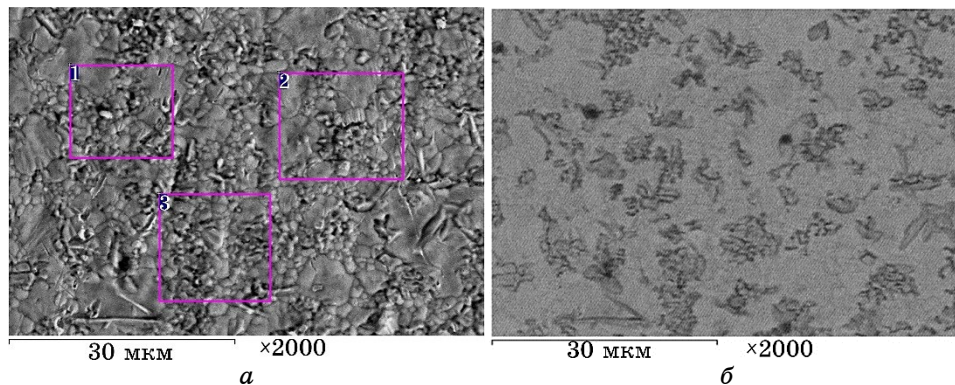


Рис. 4. Вигляд поверхні фольги з ступу Ni–Cr з покриттям з ніклю після відпалу.

Fig. 4. View of the surface of the foil of Ni–Cr alloy coated with nickel after annealing.

нанесено покриття з ніклю товщиною 5–7 мкм (рис. 3).

Захисне покриття складається з сферичних часток розміром 0,3–1 мкм (рис. 3, б). Покриття має наступний хемічний склад: Ніклю 92,00–93,92%, Хрому 0,57–0,70%, Оксигену 0,86–1,68%.

Відпал зразків з покриттям при $T_{\text{відп}} = 1100^\circ\text{C}$ протягом $t_{\text{відп}} = 10$ хв. в умовах вакууму $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па змінює вигляд поверхні (рис. 4). Під час відпалу покриття перетворюється із пористого, яке складалось із сферичних частинок, в однорідне.

Відпал сприяє посиленню дифузійних процесів між основним металом та напиленим шаром, в результаті чого спостерігається зміна хемічного складу на поверхні фольги. Після відпалу хемічний склад поверхні становить: Ni–(9,95–11,26)Cr–(2,17–3,28)Ti–(1,68–2,48)Al–(1,45–1,58)Fe–(4,40–6,94)O, % ваг.

Досліджували вплив термічного оброблення у вакуумі на хемічний склад покриття з ніклю. Типова мікроструктура поверхні розділу покриття/фольга приведена на рис. 5, а. На рисунку 5, б показано вміст Хрому в різних ділянках покриття та у фользі зі стопу Ni–Cr в залежності від температури відпалу. Як видно з рис. 5, б, при підвищенні температури відпалу вміст Хрому в покритті з ніклю (ділянка 1) збільшується на його поверхні (з 1,35% ваг. при 800°C до 11,34% ваг. при 1100°C) і поступово вирівнюється по поперечному перерізу покриття (ділянка 2) до (11,34–11,66% ваг.). У приповерхневому шарі фольги зі стопу Ni–Cr (ділянка 3) спостерігається поступове пониження вмісту Хрому при підвищенні температури відпалу з 21,12% у початковому стані до 12,99% при температурі відпалу 1100°C .

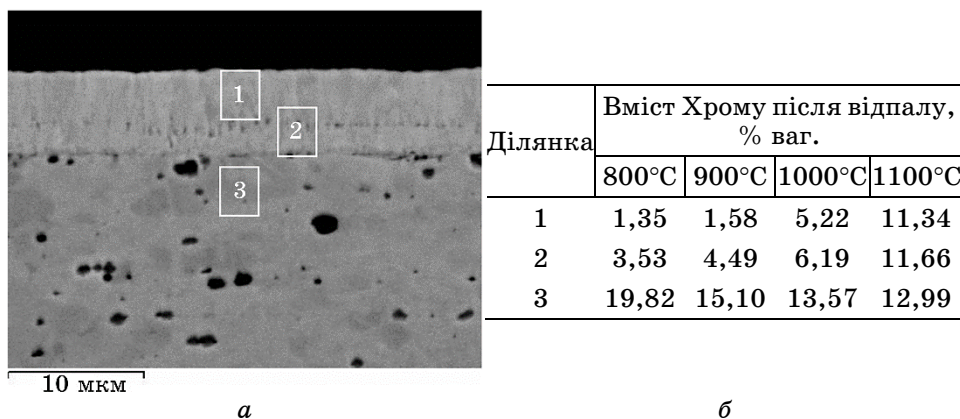


Рис. 5. Мікроструктура стопу Ni–Cr з покриттям з ніклю у вихідному стані (а) та вплив температури відпалу на вміст Хрому (б).

Fig. 5. Microstructure of Ni–Cr alloy coated with nickel in the initial state (a) and the effect of annealing temperature on chromium content (b).

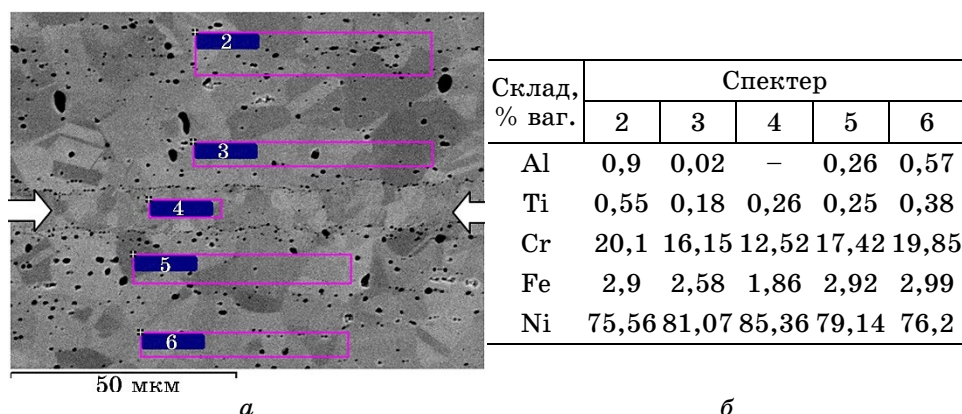


Рис. 6. Мікроструктура (а) та розподіл хімічних елементів (б) у зварному з'єднанні Ni–Cr, одержаному із застосуванням покриття з ніклю на режимі: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ МПа}$, $t = 20 \text{ хв}$.

Fig. 6. Microstructure (a) and distribution of chemical elements (b) in the welded Ni–Cr joint, obtained using nickel coating in the mode: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ МПа}$, $t = 20 \text{ min}$.

Виходячи з одержаних результатів досліджень можна зробити висновок, що підвищення температури відпалу зразків з 800°C до 1100°C сприяє пришвидшенню дифузії Хрому з фольги у покриття та забезпечує вирівнювання хімічного складу в зоні контакту покриття фольги. Це сприяє підвищенню адгезії нанесеного покриття. Наявність деяких дефектів у вигляді пор між покриттям та стопом Ni–Cr можна пояснити рельєфом поверхні фольги після видалення оксидної плівки механічним способом.

Проведені роботи по дифузійному зварюванню фольги зі стопу ніхрому з використанням покриття з ніклю показали, що найкращі результати одержані на режимі: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \text{ МПа}$, $t = 20 \text{ хв}$. Мікроструктура зразків характеризується відсутністю дефектів у зоні з'єднання (позначена стрілками на рис. 6, а). Розподіл компонентів в стику є монотонним (рис. 6, б). Дифузія елементів з фольги в ніклеве покриття забезпечує утворення дифузійної зони, близької за своїм хімічним складом до складу стопу ніхрому. Так, вміст Хрому в центральній частині зони з'єднання складає 12,52% мас.

Проведено дослідження по визначенню мікромеханічних властивостей матеріалу стопу в вихідному стані, після відпалу та в зварних з'єднаннях, одержаних без використання прошарку та з покриттям контактних поверхонь ніклем. Встановлено (рис. 7), що, в вихідному стані внаслідок нагартування фольги під час виготовлення її шляхом прокатування, фольга має підвищені значення мікротвердості на рівні 3,8 ГПа.

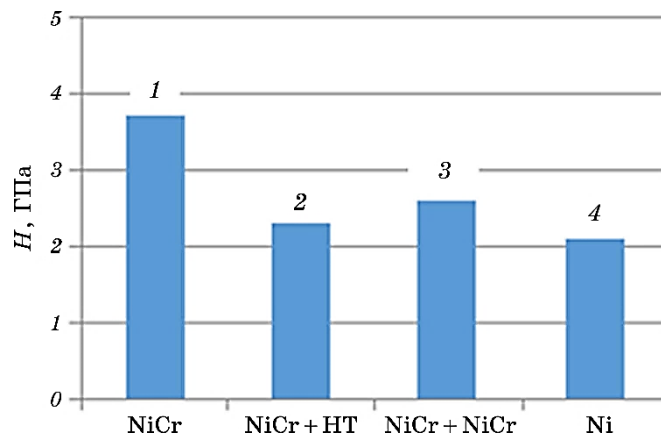


Рис. 7. Значення мікротвердості основного металу та зварних з'єднань: 1 — фольга ніхром у вихідному стані, 2 — після відпалу у вакуумі при 1100°C, 3 — зварне з'єднання без прошарку з ніклю, 4 — зварне з'єднання з прошарком з ніклю.

Fig. 7. Microhardness of the base metal and welded joints: 1—nichrome foil in the initial state, 2—after annealing in vacuum at 1100°C, 3—welded joint without layer of nickel, 4—welded joint with layer of nickel.

Після відпалу у вакуумі при 1100°C, що імітує дифузійне зварювання, мікротвердість фольги знижується до 2,3 ГПа. В зварних зразках мікротвердість в зоні з'єднання становить 2,5 ГПа. В зразках з покриттям з ніклю мікротвердість в зоні контакту близька до мікротвердості зразків зі стопу ніхрома після відпалу і становить 2,1 ГПа.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що нагрівання зразків зі стопу NiCr в умовах вакууму приводить до їх окиснення з вмістом Оксигену на рівні вмісту в стопі у початковому стані.
2. Встановлено, що нанесення методом електронно-променевого випаровування та конденсації в вакуумі прошарку з ніклю у вигляді покриття товщиною 5–7 мкм дає змогу уникнути окиснення контактних поверхонь ніхрому в процесі його нагрівання в вакуумі.
3. Досліджено вплив температури відпалу на структуру та хімічний склад зразків зі стопу NiCr з ніклевим покриттям. Показано, що підвищення температури відпалу зразків з 800°C до 1100°C сприяє вирівнюванню хімічного складу як в покритті, так і в зоні з'єднання стопу NiCr/Ni.
4. Показано, що застосування проміжного прошарку у вигляді пок-

риття з ніклю при дифузійному зварюванні в вакуумі ніхрому сприяє утворенню бездефектних з'єднань з однорідним хемічним складом, та з мікротвердістю на рівні вихідного матеріалу після відпалу.

Роботу виконано на стопі, розробленому в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Фінансова підтримка відбувалася в межах Сьомої рамкової програми Європейського Союзу по проєкту LIGHT-TPS № 607812.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (Eds. N. S. Stoloff, C. T. Sims, and W. K. Hagel) (Wiley-Interscience: 1987).
2. M. B. Henderson, D. Arrell, and R. Larsson, *Sci. Technol. Weld. Join.*, **9**, Iss. 1: [13](#) (2004).
3. H. V. Atkinson, *Oxid. Met.*, **24**: 177 (1985).
4. Z. R. Li, B. Liu, X. L. Zhang, and J. C. Feng, *Adv. Mater. Res.*, **314–316**: 1180 (2011).
5. H. Esmaili, S. E. Mirshalehi, and A. Farzadi, *Metall. Mater. Trans.*, **48**: 3259 (2007).
6. I. Sah, D. Kim, and H. J. Lee, *Mater. Design*, **47**: 581 (2013).
7. A. I. Ustinov, Iu. V. Falchenko, T. V. Melnychenko, L. V. Petrushynets, K. V. Liapina, and A. E. Shishkin, *J. Mater. Process. Technol.*, **247**: 268 (2017).
8. D. S. Duvall, W. A. Owczarski, and D. F. Paulonis, *Weld. J.*, **51**: 41 (1972).
9. V. F. Gorban, G. K. Kharchenko, Yu. V. Falchenko, and L. V. Petrushynets, *Paton Weld. J.*, No. 12: 7 (2009).
10. Jiangtao Xiong, Lin Yuan, Yuan Zhu, Hao Zhang, and Jinglong Li, *Mater. Sci.*, **54**: 6552 (2019).

PACS numbers: 07.30.-t, 64.75.Nx, 68.37.Hk, 81.05.Bx, 81.05.-t, 81.40.-z

Порошковий зварювальний дріт високоентропійної системи легування за Кантором для натоплень

А. В. Завдовєєв, О. А. Гайворонський, В. Д. Позняков,
А. В. Клапатюк, Д. В. Ведель*, Т. Baudin**, О. А. Лось, Р. А. Козин,
М. А. Скорик***

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

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

***Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay, CNRS,
Université Paris-Saclay,
91405 Orsay Cedex, France*

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

Високоентропійні стопи складаються з п'ятих і більше основних елементів в еквімолярних співвідношеннях; такі стопи можуть містити основні елементи з концентрацією кожного елемента від 5 до 35 ат.%. Це приводить до створення багатьох систем стопів із простими кристалічними

Corresponding author: Anatoliy Viktorovich Zavdoveev
E-mail: avzavdoveev@gmail.com

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

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

***Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay, CNRS,
Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex, France*

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

Citation: A. V. Zavdoveev, O. A. Gaivoronsky, V. D. Poznyakov, A. V. Klapatyuk, D. V. Vedel, T. Baudin, O. A. Los', R. A. Kozin, and M. A. Skoryk, Powder Welding Wire of High-Entropy Alloying System Cantor for Surfacing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 8: 1025–1035 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.1025](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.1025)

структурами та надзвичайними властивостями. Такі стопи мають велике прикладне значення та зазвичай виготовляються методами порошкової металургії, звичайним литтям тощо. Ці металургійні процеси в основному використовуються для створення деталей простої геометрії з потребою подальшого механічного оброблення. У роботі запропоновано нову методику одержання високоентропійного стопу за Кантором за допомогою адитивного виробництва методом дугового зварювання (АВДЗ) з використанням новітнього порошкового дроту. Розглянуто особливості виготовлення високоентропійних стопів альтернативними методами, а також підкреслено переваги використання АВДЗ.

Ключові слова: високоентропійний стоп, адитивне виробництво методом дугового зварювання, порошковий дріт, фазовий склад, топлення.

High-entropy alloys, consisting of five or more basic elements in equimolar ratios, such alloys may contain basic elements with a concentration of each element from 5 to 35 at.%. This leads to the creation of many alloy systems with simple crystalline structures and extraordinary properties. Such alloys have great practical value and are usually made by powder metallurgy, conventional casting, *etc.* These metallurgical processes are mainly used to create details of simple geometry with the need for further machining. The paper proposes a new method of obtaining a high-entropy alloy of the Cantor alloying system by means of wire arc additive manufacturing (WAAM) using metal powder cored wire. Features of manufacturing high-entropy alloys by alternative methods are considered, and the advantages of using WAAM are emphasized.

Key words: high-entropy alloy, wire arc additive manufacturing, metal powder cored wire, phase composition, melting.

(Отримано 25 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 28 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Загальновідомо, що стопи з високою ентропією, складаються з п'яти та більш основних елементів в еквімолярних співвідношеннях, такі стопи можуть містити основні елементи з концентрацією кожного елемента від 5 до 35%. Це приводить до створення багатьох систем стопів із простими кристалічними структурами та надзвичайними властивостями [1]. Такі стопи мають велике прикладне значення.

Наприклад, п'ятикомпонентний еквімолярний стоп системи легування за Кантором CrMnFeCoNi має виняткову в'язкість до руйнування при криогенних температурах (понад 200 МПа·м^{1/2}), що робить його ідеальним матеріалом для використання при низьких температурах [2–7].

Як правило, такі стопи виготовляють методами порошкової металургії [8], звичайним литтям [9, 10] тощо. Для досягнення необ-

хідних властивостей шляхом уточнення мікроструктур, стопи обробляють методом холодного формування та/або відпалу металу [9, 10]. Ці металургійні процеси, в основному використовуються для створення деталей простої геометрії з подальшим механічним обробленням.

При використанні метод порошкової металургії одержання високоентропійного стопу відбувається шляхом змішування порошків-компонентів стопу, компактуванням одержаної суміші з наступним стопоутворенням при спіканні у високотемпературній печі [11]. Недоліками цього способу є необхідність використання спеціалізованого устаткування та значні енергозатрати. Також можна одержати високоентропійний стоп процесом, що включає змішування порошків-компонентів, компактування одержаної суміші та її стопоутворення у відкритому позапічному просторі під дією концентрованої сонячної енергії [12]. Однак цей спосіб також не дає змогу одержувати габаритні зразки.

Створювати високоентропійні стопи можна використовуючи в якості джерела нагріву високоенергетичні лазери [13] або електронно-променеве обладнання [14]. Такі способи дають змогу одержувати високоякісні стопи та сформувати з них деталі складної геометричної форми. Однак, з точки зору економічних витрат, використання цих метод нагріву для створення об'ємних адитивних (багатошарових) натоплень не доцільно. Більш того, для реалізації таких технологій необхідно мати вже готові заготовки певного складу, які витолені з використанням традиційних металургійних процесів, що також суттєво підвищує витрати.

Високоентропійні стопи можливо також створювати з використанням адитивного виробництва електродуговим способом зварювання з використанням дроту суцільного перерізу. Це обумовлено економічною ефективністю в порівнянні з традиційними методами та використанням лазерного та променевого нагріву. Джерелом нагріву для топлення в цьому випадку є електрична дуга. У якості матеріалу присадки використовуються дроти промислового виробництва різного складу.

Поєднання цих двох чинників дає перевагу перед високоенергетичним лазерним або електронно-променевим обладнанням. Така метода більш ефективна для використання в дизайні адитивного виробництва. Дає змогу створювати високоентропійні стопи різних складів. Як показано в роботі [15], адитивне виробництво методом дугового зварювання (АВДЗ) з газовою вольфрамовою дугою (GTA) з попередньо легованим дротом може бути відповідним альтернативним шляхом виробництва для AlCoCrFeNi стопу із заздалегідь визначеним складом. Недоліком цього способу є те, що наявність дротів необхідних складів в виробництві дуже обмежена. Цю проблему частково вирішує створення потрібного зварювального матеріалу у

формі джгута, який складається з тонких дротів певного хемічного складу, що дає змогу одержати необхідний хемічний склад металу адитивного натоплювання.

Як приклад такої форми зварювального матеріалу відомо тип комбінованого кабельного дроту (джгуту) з багатоелементним складом для АВДЗ з нееквіатомного високоентропійного стопу Al-Co-Cr-Fe-Ni [16]. Джгут складається з 5–7 дротів, так званих «ниток», кожна з яких відповідає окремому хемічному складу стопу. Як показали автори роботи, така форма кабельного дроту має переваги високої ефективності осадження, самостійного обертання зварювальної дуги та енергозбереження. Цей стоп має доволі високу тимчасову міцність (2900 МПа) та показники пластичності (подовження 42%). При цьому, змінюючи тепловіддачу можна керувати мікроструктурою та механічними властивостями цього стопу. Таким чином доведено, що за методом електродугового зварювання можливо успішно створювати високоентропійні адитивні стопи. Однак, головним недоліком зазначеного способу, як ми вже відзначили вище, є відсутність у виробництві деяких дротів потрібного хемічного складу, що обмежує можливість одержати стоп необхідної системи легування при адитивному натоплюванні. Вирішенням цієї проблеми можливо було б створення порошкових дротів для натоплювання.

Задачею даної роботи, було створення способу електродугового адитивного натоплювання з використанням дроту, який би дав змогу одержати широкий спектр хемічного складу високоентропійного багат шарового натоплювання. Вирішення цієї задачі досягалось нами за рахунок використання порошкового дроту та механізованого натоплювання в середовищі захисних газів, в склад шихти якого можна вводити такі компоненти, як Кобальт, Манган, Хром, Нікель (заявка № А202201578 на патент України від 17.05.2022 [17]). Це сприяло одержанню оптимальної структури металу адитивного високоентропійного натоплювання.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для виготовлення порошкового дроту діаметром 2,2 та 2,4 мм використовувалась стрічка з криці 08пс розміром 0,4×10 мм та 0,5×12 мм, конструкція дроту одношарова (рис. 1). Введення до складу шихти дроту Кобальту, Мангану, Хрому, Нікелю в кількості 20–25% кожен (табл. 1), забезпечує в результаті натоплювання високоентропійний адитивний стоп з заданими характеристиками. Порошковий дріт складався з крицевої оболонки та порошкоподібної шихти, яка в своєму складі мала тільки металеві компоненти.

Коефіцієнт заповнення дроту при цьому був в межах 50–60%, а його співвідношення до діаметра дроту складало 20–23 од. Дослі-

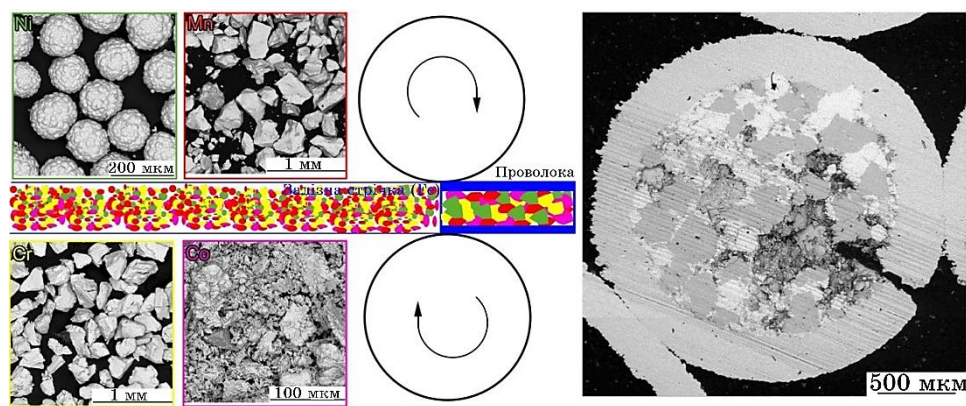


Рис. 1. Схема виготовлення порошкового дроту ВЕС.

Fig. 1. Scheme of manufacturing of HEA metal powder cored wire.

дження впливу заповнення дроту шихтою на його якість показало, що при пониженні цього співвідношення нижче 20 од. з'являється небезпека так званого пересипання шихти в оболонці (сепарації) та пов'язаного з цим виникнення неоднорідності в нагрітому металі. При співвідношенні більш за 23 од. в оболонці дроту виникають мікротріщини, які приводять до руйнування порошкового дроту в процесі зварювання.

Для проведення порівняльних досліджень, було виконано топлення високоентропійного стопу (ВЕС) з використанням одержаного порошкового дроту. Один вид топлення проводили у вакуумній печі СШВЛ-10 (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України) при температурі $(1450 \pm 50)^\circ\text{C}$. Дріт поміщався в тигель із оксиду Алюмінію, нагрівався зі швидкістю $50^\circ\text{C}/\text{хв.}$, витримувався 15 хв., та охолоджувався зі швидкістю $100^\circ\text{C}/\text{хв.}$ Другий вид топлення проводився на установці плазово-дугового переплаву (сила струму 220 А, напруга 18 В) у мідному кристалізаторі з водяним охолодженням.

Нами запропоновано виготовлення адитивного високоентропійного стопу з використанням порошкового дроту при механізованому зварюванні в середовищі суміші захисних газів Ar та CO_2 . Для виконання нагріть використовували джерело живлення ВДУ

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад дроту.

TABLE 1. Chemical composition of the wire.

Елемент	Cr	Mn	Co	Ni	Fe
Кількість, ат. %	15–20	15–20	15–20	15–20	Решта

506, при цьому параметри зварювання були наступні: струм зварювання 280–350 А, напруга на дузі 32–34 В, температура при багатопшаровому зварюванні складала 200–250°C. Зварювання виконувалось на режимах, які забезпечували стабільне горіння дуги, що досягається при швидкості подавання дроту 280–330 м/год.

Дослідження структури натоплень проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу Mira 3 LMU (Tescan). При досліджуванні використовували детектор пружньовідбитих електронів (позначення BSE на електронному знімку). Для оцінки елементного складу під час дослідження використовувався детектор-спектрометр Oxford X-Max 80 та аналітичний програмний продукт INCA Energy.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З використанням виготовленого високоентропійного зварювального порошкового дроту було вирощено об'ємний зразок високоентропійного стопу системи легування Cantor. Загалом було виконано десять шарів натоплень, що дало змогу одержати монолітний зра-

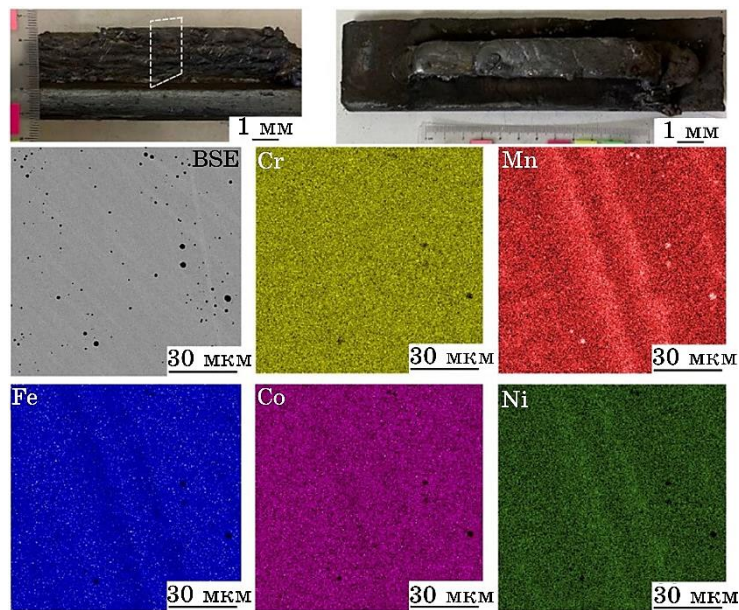


Рис. 2. Загальний вигляд натоплень та мапи розподілу хемічних елементів ВЕС.

Fig. 2. General view of surfacing and distribution maps of HEA chemical elements.



Рис. 3. Макрознімок зразка ВЕС, витопленого з дроту.

Fig. 3. Macroimage of the HEA sample melted from wire.

зок розмірами $150 \times 35 \times 20$ мм (рис. 2). З даних аналізу фазового контрасту (СЕМ/BSE) видно однорідне формування однофазного стопу. Крім того, данні мап розподілу хемічних елементів також підтверджують їх однорідний розподіл. Незначна ліквіація Мангану, що спостерігається, є цілком закономірним явищем.

З метою проведення порівнянь були виконані топлення зразків порошкового дроту вагою 5–7 г (рис. 3), як у вакуумній печі, так і за допомогою аргіно-плазмового топлення.

Макроструктура високоентропійних стопів, як виготовленого за допомогою адитивного підходу, так і стоплених в вакуумній печі, а

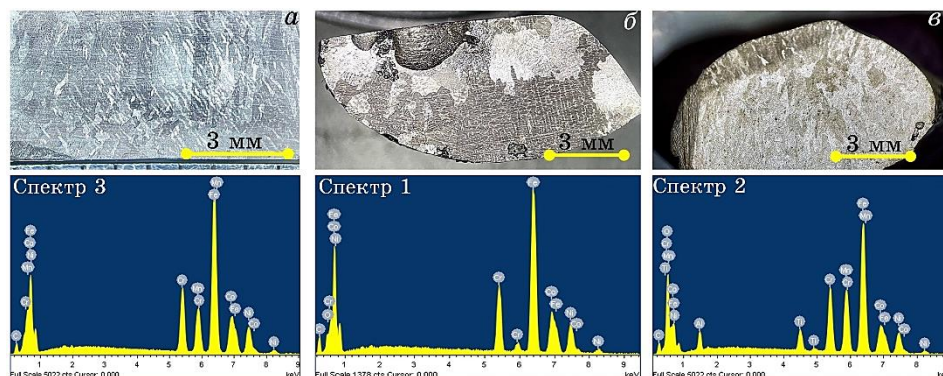


Рис. 4. Макроструктура та енергетичні спектри для стопу, виготовленого електродуговим зварюванням (а), вакуумним топленням (б) та аргіно-плазмовим топленням (в).

Fig. 4. Macrostructure and energy spectra for an alloy fabricated by electric arc welding (a), vacuum melting (б), and argon-plasma melting (в).

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад.

TABLE 2. Chemical composition.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Зварювання	13,6	11,8	48,8	12,7	12,9
Вакуумне топлення	13,4	0,0	55,5	14,6	15,3
Аргано-плазмове топлення	12,5	14,4	39,2	9,9	9,5

також за допомогою аргано-плазмового топлення, наведено на рис. 4.

Відповідно до енергетичних спектрів (рисунок 4), в хемічному складі стопів виготовлених за допомогою адитивної технології та аргано-плазмовим топленням присутні всі потрібні елементи: Cr, Mn, Fe, Co, Ni (табл. 2). Хемічну формулу високоентропійного стопу можна записати наступним чином $\text{Cr}_{0,125}\text{Mn}_{0,125}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,125}\text{Ni}_{0,125}$. З іншого боку, у стопі, який одержано вакуумним перетопленням спостерігається майже повна відсутність Mn. Це скоріше всього пов'язано із властивостями самого Mn. За температури $\cong 1246^\circ\text{C}$ відбувається його топлення. При підвищенні температури до $(1450 \pm 50)^\circ\text{C}$, відбувається інтенсивне випаровування Мангану зі стопу, так як за даних температур пружність його пару становить $1,5 \cdot 10^3 \text{ Н/мм}^2$ [18, 19]. За допомогою комп'ютерного моделювання показано, що у вакуумі можлива значна сегрегація та випаровування Мангану із поверхні, що притаманно для нашого випадку [20]. Схожа ситуація, випаровування Мангану зі стопу, спостерігається у випадку системи Fe–C–Mn [21]. Тому хемічну формулу стопу в цьому випадку можна записати наступним чином $\text{Cr}_{0,15}\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}$.

Слід зазначити, що за умов підтримання у печі безперервного вакууму, відбувається випаровування Мангану, що є небажаним при технологічному процесі виготовлення високоентропійних стопів. Запобігти цьому вдалося за рахунок використання аргано-плазмового топлення, але суттєвим недоліком такого процесу залишається обмежений в об'ємі вито. Натомість нагрівання порошковим зварювальним дротом дає змогу одержувати великогабаритні зразки. Запропонований спосіб найбільш близький до методи одержання високоентропійного стопу з використанням багатожильного дроту [22], який формується шляхом скручування 5–7 різних дротів з чистого металу, але менш складний та простіший у використанні.

4. ВИСНОВКИ

Технічне рішення, яке було досліджено, може бути використане

при виготовленні адитивних високоентропійних стопів з використанням механізованого зварювання в середовищі захисних газів порошковими дротами з високими коефіцієнтами заповнення. Шихта дроту при цьому має мати компоненти в рівній кількості відносно один одного, в % мас.: 15–20 кобальтового порошку, 15–20 Мангану, 15–20 Хрому, 15–20 ніклевому порошку, решта крицева оболонка.

Спосіб зварювання з використанням цього порошкового дроту забезпечує одержання адитивного високоентропійного стопу з потрібними характеристиками. Розроблена нами метода для створення високоентропійної системи легування за Кантором за низкою показників переважає такі альтернативні методи одержання об'ємного ВЕС як топлення у вакуумі або плазмово-дугове перетоплення, перш за все, за рахунок переважання у витопленому об'ємі заготовки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Wu, N. Ding, T. Yin, M. Zeng, and Z. Liang, *J. Manuf. Process.*, **35**: 728 (2018).
2. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
3. E. Johnson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **42**, Iss. 3: 403 (1989).
4. Lin Wang, Chuansong Wu, Ji Chen, Jinqiang Gao, *J. Manuf. Process.*, **56**: 1193 (2020).
5. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
6. A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, and W. Zhang, *JOM*, **66**: 1984 (2014).
7. C. L. Tracy, S. Park, D. R. Rittman, S. J. Zinkle, H. Bei, M. Lang, R. C. Ewing, and W. L. Mao, *Nat. Commun.*, **8**: 15634 (2017).
8. W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, and Z. Fu, *Intermetallics*, **56**: 24 (2015).
9. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Science*, **345**, No. 6201: 1153 (2014).
10. Z. Tang, T. Yuan, C.-W. Tsai, J.-W. Yeh, C. D. Lundin, and P. K. Liaw, *Acta Mater.*, **99**: 247 (2015).
11. Chi-San Chen, Chih-Chao Yang, Jien-Wei Yeh, and Chin-Te Huang, *Ultra-hard Composite Material and Method for Manufacturing the Same*, Patent of USA No. US2009/0074604 A1 (Published March 19, 2009).
12. Ю. М. Литвиненко, А. О. Перекос, В. П. Залуцький, В. М. Надутов, С. Ю. Макаренко, *Спосіб одержання високоентропійного сплаву*, Патент на корисну модель № 97118 (Опубліковано 29 жовтня 2014 р.).
13. *FeCoCrNi Series High-Entropy Alloy Selective Laser Melting In-Situ Additive Manufacturing Method and Product*, Patent of China CN111085689A (Published October 23, 2018).
14. *Method for Preparing Ni–Cr–Co–Fe–Mn High-Entropy Alloy by Electron Beam Melting, Homogenization and Purification*, Patent of China CN110423904B

- (Published July 14, 2020).
15. M. R. U. Ahsan, G.-J. Seo, X. Fan, P. K. Liaw, S. Motaman, C. Haase, and D. B. Kim, *J. Manuf. Process.*, **68**: 1314 (2021).
 16. Q. Shen, X. Kong, and X. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.*, **74**: 136 (2021).
 17. А. В. Завдовєєв, О. А. Гайворонський, В. Д. Позняков, А. В. Клапатюк, *Способ виготовлення високоентропійного сплаву з використанням адитивних технологій порошковим зварювальним дротом*, Заявка на патент України № А202201578 від 17.05.2022.
 18. R. L. Loftness, *A Vapor Pressure Chart for Metals* (North American Aviation Inc.: 1951).
 19. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (Ed. G. V. Samsonov) (Springer: 1968).
 20. A. Ferrari and F. Körmann, *Appl. Surf. Sci.*, **533**: 147471 (2020).
 21. R. Ohno, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **17**: 732 (1977).
 22. *Refractory High-Entropy Alloy Stranded Wire Material, Application and Preparation Method*, Patent China CN110538945B (Published September 19, 2019).

REFERENCES

1. K. Wu, N. Ding, T. Yin, M. Zeng, and Z. Liang, *J. Manuf. Process.*, **35**: 728 (2018).
2. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
3. E. Johnson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **42**, Iss. 3: 403 (1989).
4. Lin Wang, Chuansong Wu, Ji Chen, Jinqiang Gao, *J. Manuf. Process.*, **56**: 1193 (2020).
5. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
6. A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, and W. Zhang, *JOM*, **66**: 1984 (2014).
7. C. L. Tracy, S. Park, D. R. Rittman, S. J. Zinkle, H. Bei, M. Lang, R. C. Ewing, and W. L. Mao, *Nat. Commun.*, **8**: 15634 (2017).
8. W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, and Z. Fu, *Intermetallics*, **56**: 24 (2015).
9. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Science*, **345**, No. 6201: 1153 (2014).
10. Z. Tang, T. Yuan, C.-W. Tsai, J.-W. Yeh, C. D. Lundin, and P. K. Liaw, *Acta Mater.*, **99**: 247 (2015).
11. Chi-San Chen, Chih-Chao Yang, Jien-Wei Yeh, and Chin-Te Huang, *Ultra-hard Composite Material and Method for Manufacturing the Same*, Patent of USA No. US2009/0074604 A1 (Published March 19, 2009).
12. Yu. M. Lytvynenko, A. O. Perekos, V. P. Zaluts'kyi, V. M. Nadutov, and S. Yu. Makarenko, *Sposib Oderzhannya Vysokoentropiynoho Splavu* [The Method of Manufacturing a High-Entropy Alloy], Utility Model Patent No. 97118 (Published October 29, 2014) (in Ukrainian).
13. *FeCoCrNi Series High-Entropy Alloy Selective Laser Melting In-Situ Additive Manufacturing Method and Product*, Patent of China CN111085689A (Published October 23, 2018).

14. *Method for Preparing Ni–Cr–Co–Fe–Mn High-Entropy Alloy by Electron Beam Melting, Homogenization and Purification*, Patent of China CN110423904B (Published July 14, 2020).
15. M. R. U. Ahsan, G.-J. Seo, X. Fan, P. K. Liaw, S. Motaman, C. Haase, and D. B. Kim, *J. Manuf. Process.*, **68**: 1314 (2021).
16. Q. Shen, X. Kong, and X. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.*, **74**: 136 (2021).
17. A. V. Zavdovyeyev, O. A. Hayvorons'kyy, V. D. Poznyakov, and A. V. Klapatyuk, *Sposib Vyhotovlennya Vysokoehtropiynoho Splavu z Vykorystann-yam Adytyvnykh Tekhnolohiy Poroshkovym Zvaryval'nyy Drotom* [The Method of Manufacturing a High-Entropy Alloy using Additive Technologies with a Powder Welding Wire], Application for a Patent of Ukraine No. A202201578 (Submit May 17, 2022) (in Ukrainian).
18. R. L. Loftness, *A Vapor Pressure Chart for Metals* (North American Aviation Inc.: 1951).
19. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (Ed. G. V. Samsonov) (Springer: 1968).
20. A. Ferrari and F. Körmann, *Appl. Surf. Sci.*, **533**: 147471 (2020).
21. R. Ohno, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **17**: 732 (1977).
22. *Refractory High-Entropy Alloy Stranded Wire Material, Application and Preparation Method*, Patent China CN110538945B (Published September 19, 2019).

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

Властивості поверхонь деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, відновлених методом електроіскрового легування. Ч. I. Особливості топографії та механічних властивостей покриттів

Н. В. Тарельник

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

В статті представлено результати дослідження нового способу відновлення методом електроіскрового легування (ЕІЛ) деталей із криці 12Х18Н10Т, що працюють в умовах радіаційного опромінювання, і яка може бути застосована для ремонту деталей машин атомних електростанцій. Технологія включає нанесення покриття на зношену поверхню деталі методом ЕІЛ електродом-інструментом з матеріалу (криця 12Х18Н10Т або нікель), який не містить спеціальних добавок Кобальту та інших елементів, які утворюють довго живучі ізотопи в активному робочому середовищі. ЕІЛ здійснюють у два етапи. Перед першим етапом на зношену крицеву поверхню методом ЕІЛ наносять шар покриття графітовим електродом-інструментом з енергією розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивністю $0,3 \text{ см}^2/\text{хв.}$ При ЕІЛ електродом-інструментом із криці 12Х18Н10Т перший і другий етапи проводять, відповідно при $Wp = 0,20$ Дж з продуктивністю $1,6 \text{ см}^2/\text{хв.}$, і $Wp = 0,55$ Дж з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$ В результаті, товщина покриття $\Delta H = 0,19$ мм, суцільність $S = 100\%$ і шерсткість $Rz = 57$ мкм. При ЕІЛ електродом-інструментом з нікелю перший і другий етапи проводять, відповідно при $Wp = 0,55$ Дж з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$ і $Wp = 0,90$ Дж з продуктивністю $3,4 \text{ см}^2/\text{хв.}$ В результаті

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

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

Citation: N. V. Tarelnyk, Properties of Surfaces Parts from X10CrNiTi18-10 Steel Operating in Conditions of Radiation Exposure Retailored by Electrosark Alloying. I. Features of Topography and Mechanical Properties of Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 8: 1037–1058 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.1037](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.1037)

$\Delta H = 0,20$ мм, $S = 100\%$ і $Rz = 38$ мкм. Збільшення енергії розряду при ЕІЛ супроводжується зниженням межі текучості і межі міцності і збільшенням відносного подовження і відносного звуження зразка. При ЕІЛ зразка з $Wp = 0,90$ Дж, порівняно з нелегованим зразком, межа текучості і межа міцності зменшується при легуванні крицею 12Х18Н10Т, відповідно на 11,7% і 8,3%, а відносне подовження і відносне звуження збільшується, відповідно на 15 і 14,7%. При ЕІЛ ніклем межа текучості і межа міцності зменшується, відповідно на 13,3% і 8,6%, а відносне подовження і відносне звуження збільшується, відповідно на 14,7% і 16,7%.

Ключові слова: електроіскрове легування, відновлення, матеріал електроду, графіт, криця, товщина шару, шерсткість, суцільність, механічні властивості.

The article presents the results of research on a new method of restoration by means of electrospark alloying (ESA) of X10CrNiTi18-10 steel details, which operates under radiation conditions. The method can be used to repair machine details of nuclear power plants. The technology includes coating the worn surface of the detail with an ESA electrode, which is made of steel X10CrNiTi18-10 or nickel, which does not contain special additives of cobalt and other elements that form long-lived isotopes in the active working environment. ESA is carried out in two stages. Before the first stage, a layer of graphite electrode coating is applied to the worn steel surface by the ESA method—a tool with a discharge energy $Wp = 0.02$ J and a productivity $0.3 \text{ sm}^2/\text{min}$. At ESA by the electrode tool from steel X10CrNiTi18-10 the first and second stages are carried out, accordingly at $Wp = 0.20$ J with productivity $1.6 \text{ sm}^2/\text{min}$; and $Wp = 0.55$ J with a productivity $2.5 \text{ sm}^2/\text{min}$. As a result, the coating thickness is $\Delta H = 0.19$ mm, the continuity is $S = 100\%$ and the roughness is $Rz = 57 \text{ }\mu\text{m}$. During ESA the first and second stages are carried out by nickel electrode tool respectively at $Wp = 0.55$ J with a capacity $2.5 \text{ sm}^2/\text{min}$ and $Wp = 0.90$ J with a capacity $3.4 \text{ sm}^2/\text{min}$. As a result, $\Delta H = 0.20$ mm, $S = 100\%$ and $Rz = 38 \text{ }\mu\text{m}$. The increase in discharge energy in ESA is accompanied by a decrease in yield strength and tensile strength and an increase in the relative elongation and relative narrowing of the sample. During the ESA of the sample with $Wp = 0.90$ J, compared with the undoped sample, the yield strength and tensile strength decrease with alloying by steel X10CrNiTi18-10, respectively, to 11.7% and 8.3%, and the relative elongation and relative narrowing increases, respectively, to 15% and 14.7%. During the ESA by nickel yield strength and tensile strength decreases to 13.3% and 8.6%, respectively, and the relative elongation and relative narrowing increase to 14.7% and 16.7%, respectively.

Key words: electrospark alloying, restoration, electrode material, graphite, steel, layer thickness, roughness, continuity, mechanical properties.

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

1. ВСТУП

Аналіза енергетичних потреб країни й можливостей їх задоволення

свідчать про доцільність і необхідність розвитку в Україні атомної енергетики. Вибір саме такого шляху відповідає й світовій тенденції.

Порівняно з енергетичними установками на органічному паливі умови роботи матеріалів в атомних енергетичних установках звичайно є більш складними й багатофакторними. Більшість відповідальних деталей насосного обладнання (НО) атомних електростанцій (АЕС) працюють при високих швидкостях, тисках, температурах, а також в умовах абразивного, корозійного, водневого й іншого видів впливу робочих середовищ. Крім цього, ядерний реактор, який представляє найважливішу частину АЕС, вносить свої корективи у вибір конструктивних матеріалів деталей НО. Використовувані матеріали повинні бути радіаційно-стійкими, добре поглинати нейтрони, а також бути жаростійкими й жароміцними.

Найважливішими задачами ремонтно-обслуговувального виробництва АЕС є підтримка працездатності та відновлення ресурсу машин і устаткування, забезпечення їх високої надійності і можливості ефективного використання. Для вирішення цих задач передбачається поліпшення якості ремонту за рахунок впровадження сучасних метод його організації та використання раціональних технологічних процесів зміцнення і відновлення деталей. Таким чином, під час відновлення відповідальних деталей НО (корпусів насосів, шийок валів, робочих коліс і ін.) для АЕС виникають значні труднощі, подолання яких є актуальним та своєчасним [1].

2. АНАЛІЗА ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

В даний час висока продуктивність праці пов'язана з високою якістю та низьким рівнем браку продукції [2]. Особлива увага приділяється якості поверхонь, та механічним властивостям деталей [3, 4], що використовуються в обладнанні АЕС. Ще на стадії механічного оброблення приділяють велику увагу точності позиціонування на верстатах [5], вивченню вільних і вимушених коливань складної механічної системи «пристосування–заготівля» [6–8]. Питання підвищення довговічності виробів може бути вирішене різноманітними методами, зокрема, у [9–15] пропонується конструювання робочих поверхонь деталей машин і знарядь геометричними методами. Не менша увага приділяється сучасним ремонтним технологіям та зміцнювальним технологіям, які постійно вдосконалюються, а їх кількість збільшується за рахунок появи нових. Значна кількість технологічних прийомів нанесення й різноманіття галузей застосування покриттів, широкий спектр використовуваних матеріалів обумовлюють ускладнення вибору того чи іншого покриття в умовах конкурентного підходу й оптимальної технології його нанесення.

Серед найуживаніших технологій нанесення захисних покриттів при виготовленні та відновленні деталей є натоплювання твердими та зносостійкими матеріалами [16–21], лазерне натоплювання [22–26], нанесення нанокомпозитів [27–29], хеміко-термічне оброблення (ХТО) [30–33] та ін. Серед шляхів поліпшення якості поверхневого шару й пониження вартості ремонту машин окремо виділяють багаторазове відновлення форми деталей полімерними матеріалами та забезпечення їх взаємозамінності [34–38]. Основними недоліками, які негативно впливають на кінцевий результат або значно підвищують собівартість ремонту, є наявність поводок і жолоблень, слабка адгезія нанесеного шару з основою, наявність пор, тріщин і неметалевих включень, пониження втомлювальної міцності, підвищена екологічна та техногенна небезпека [39].

В [40–43] описані результати досліджень впливу сильноточного електронного пучка при опроміненні поверхневих шарів металів і стопів з метою покращення їх якості. Згідно [44] при ремонтних роботах на АЕС використовують зварювання і натоплювання деталей. Ремонтне зварювання та натоплювання деталей машин та механізмів на сьогодні є одними з основних технологічних метод відновлення експлуатаційних властивостей деталей та зміцнення їх поверхонь [45–47].

Серед розглянутих метод відновлення деталей великої уваги заслуговують електроіскрове легування (ЕІЛ), яке є екологічно безпечним й останнім часом все частіше використовують в ремонтному виробництві [48–52]. Метода має ряд специфічних особливостей: матеріал аноди (легувальний матеріал) може утворювати на поверхні катода (легованій поверхні) шар покриття, надзвичайно міцно зчеплений з поверхнею. У цьому випадку не тільки відсутня межа розділу між нанесеним матеріалом і металом основи, але й відбувається навіть дифузія елементів аноди в катоду [53–55]; легування можна здійснювати у зазначених місцях (радіусом від часток міліметра і більше), не захищаючи при цьому решту поверхні деталі; технологія ЕІЛ металевих поверхонь дуже проста, а необхідна апаратура компактна і транспортабельна.

У [56] дослідження впливу зварювальних робіт на зміни у складі повітря показали, що у зоні проведення електрозварювання при натопленні на крицю 12Х18Н10Т зносостійкого покриття електродом марки ОК61.30 $\varnothing$ 2,5 мм з'являється значно більша кількість вуглекислого газу CO_2 і утворюються нестабільні йони NO, тобто виникають гази, які є отруйними навіть у малих концентраціях. Слідів озону O_3 за допомогою мас-спектрометра не виявлено. Під час дослідження хемічного складу газового середовища в зоні проведення робіт при ЕІЛ криці 12Х18Н10Т на установці «Елітрон-52А» електродом-інструментом із твердого стопу Т15К6 встановлено, що мас-спектер газового середовища практично ідентичний мас-спектру

чистого повітря. Дослідження освітленості при ЕІЛ криці 12Х18Н10Т електродом із твердого стопу Т15К6 та проведення зварювальних робіт при нагріванні на крицю 12Х18Н10Т зносостійкого покриття електродом марки, що плавиться ОК61.30 $\varnothing$ 2,5 мм показали її збільшення відповідно з 0,465 до 0,599 люкс та з 0,316 люкс до 6,2 тис. люкс.

Незважаючи на позитивні особливості метода ЕІЛ має і деякі недоліки, що обмежують впровадження даної технології для більш широкого кола деталей машин. До таких недоліків належать збільшення шерсткості поверхні виробів після легування, нерівномірність поверхневого зміцнення, негативний вплив ерозійного розряду на втомні властивості виробів та ін. Крім того, зі збільшенням енергії розряду ЕІЛ, як правило, понижується суцільність формованого покриття [57].

Збільшити товщину покриття можна за рахунок нанесення декількох шарів, як з одного матеріалу електроду-інструменту, так і з різних [58, 59].

Відомий також спосіб відновлення поверхонь металевих деталей, який включає нанесення на зношену поверхню деталі покриття ЕІЛ металевим електродом, що відрізняється тим, що покриття наносять на режимах, при яких забезпечують задану шерсткість поверхні, на одержану поверхню наносять, принаймні, один шар металополімерного матеріалу (МПМ), забезпечують полімеризацію нанесеного шару МПМ, після чого його піддають фінішній обробці [60]. Недоліками даного способу є низька твердість металополімерних матеріалів; основне застосування способу — відновлення деталей у нероз'ємних сполученнях (посадкових місць під підшипники, напівмуфти й ін.); металополімерні матеріали добре працюють на стиск і значно гірше на зрушування, що негативно впливає на їх застосування для відновлення поверхонь тертя деталей; зміною властивостей при збільшенні температури на поверхнях тертя й ін.

Відомий також спосіб відновлення зношених поверхонь металевих деталей, який, включає нанесення покриття на зношену поверхню деталі методом ЕІЛ, принаймні у два етапи, але в якому, при нанесенні покриття на першому етапі наносять шар з енергією розряду 0,13–0,55 Дж і продуктивністю 1,5–2,5 см²/хв., які забезпечують товщину поверхні 0,08–0,81 мм при її суцільності 100%, потім на одержану поверхню наносять шар покриття тим же електродом з енергією розряду 0,55–0,90 Дж і продуктивністю 2,5–3,4 см²/хв., які забезпечують формування поверхні з шерсткістю, в 2–4 рази вищою, ніж на першому етапі [61]. У способі можуть використовувати електрод з олов'яної бронзи, твердого стопу Т15К6, криці 12Х18Н10Т, хрому та ніклю.

У [62] відзначається, що при виборі конструкційних матеріалів для ядерних енергетичних установок (ЯЕУ) різних типів необхідно

також враховувати число й величину циклічних змін механічних навантажень і теплосмін; нейтронне опромінення й вплив теплоносія на корозію й корозійно-механічну міцність матеріалів. Для більшості ядерних енергетичних установок обов'язковою вимогою є застосування неіржавіючих криць (основний метал або натоп) для всіх елементів першого контуру, що контактують з теплоносієм. Для пониження впливу перенесених активних продуктів корозії на умови ремонту встаткування першого контуру в ряді випадків у криці додатково регламентується вміст елементів, які при опроміненні стають джерелом небезпечних довгоживучих ізотопів. Насамперед, це стосується Кобальту. Також відомо, що Кобальт, який має великий період напіврозпаду, неприпустимо використовувати в ущільненнях насосів атомних електростанцій. Якщо замість кобальтової зв'язки використано Нікель, то подібних явищ не відбувається [63].

Згідно з [64], хемічний склад матеріалів деталей, що стикаються з теплоносієм, не містить спеціальних добавок Кобальту та інших елементів, що утворюють довгоживучі ізотопи в активному робочому середовищі. В ядерній енергетиці для створення циркуляції теплоносія використовують головні циркуляційні насоси (ГЦН) з допоміжними насосами до них. Усі деталі й вузли, які стикаються з теплоносієм, виготовлені із криць, стійких проти корозії та ерозії. У [65] описаний композитний матеріал для радіаційного захисту, в якому як наповнювач полістирольної матриці використані порошки вольфраму та алюмінію.

Матеріал деталей, виготовлених з більшості аустенітних криць, не має схильності до міжкристалічної корозії [64].

Аналіза матеріалів (олов'яної бронзи, твердого стопу Т15К6 і неіржавіючої криці аустенітного класу 12Х18Н10Т), що застосовують у [61] для відновлення зношених поверхонь крицевих деталей як матеріалу аноди показала, що їх не рекомендовано використовувати для крицевих деталей машин, що працюють на атомних електростанціях. Так:

- при використанні як електроду-інструменту олов'яної бронзи тимчасовий опір (σ_v), згідно з ГОСТ 613-79, не перевищує 245 МПа, але в [62] стверджується, що відповідно до вимог по товщині корпусів і нормованих коефіцієнтах запасу міцності конструкційні реакторні матеріали мають мати за робочої температури межу міцності не менше 400 МПа з можливістю до збільшення цієї характеристики;

- твердий стоп т15к6 містить у своєму складі Кобальт, присутність якого створює загрозу утворення довгоживучих ізотопів в активному робочому середовищі;

- електрод-інструмент з неіржавіючої криці 12Х18Н10Т або нікелю при обробленні деталей із неіржавіючих криць прилипає до об-

роблюваної поверхні, що веде до пониження суцільності нанесеного шару, і таким чином знижує якість нанесеного покриття.

Відповідно до [66–69], залежно від конкретних умов легування, застосовують додаткові технологічні прийоми. Наприклад, при легуванні матеріалами, які «залипають» при зіткненні аноди з поверхнею, яку піддають легуванню, що порушує частоту проходження імпульсів і збільшує нерівність поверхні, рекомендується попереднє короткочасне легування поверхні іншим матеріалом на режимах з малою енергією імпульсів (так званих м'яких режимах) для утворення своєрідного перехідного тонкого шару. Найчастіше для цього застосовують графіт. У результаті, при подальшому легуванні «залипання» значно зменшується, покриття стає рівномірним, а питома кількість перенесеного матеріалу не знижується.

Аналіза проведених літературних досліджень показала, що для відновлення поверхонь крицевих деталей, що працюють в умовах радіаційного опромінювання, більш корисною є енергоефективна, екологічна та техногенно безпечна метода ЕІЛ, яка мало в чому поступається іншим методам, а іноді переважає їх. В якості електроду-інструменту потрібно використовувати нікель і неіржавійну крицю 12Х18Н10Т.

Метою роботи є забезпечення якості відновлених поверхонь деталей, що працюють в умовах радіаційного опромінювання, шляхом дослідження впливу енергії розряду при ЕІЛ неіржавійної криці аустенітного класу 12Х18Н10Т крицею такої самої марки і ніклем на структуру, параметри топографії поверхні та механічні властивості сформованих покриттів.

3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки з неіржавійної криці аустенітного класу марки 12Х18Н10Т, розміром $10 \times 10 \times 8$ мм і з твердістю після остаточного термооброблення 140–170 НВ, шліфували до шерсткості поверхні $Ra = 0,50$ мкм (рис. 1). Потім, на установці моделю «Елітрон 52-А», методом ЕІЛ при різних режимах енергії розряду наносили покриття електродами-інструментами з неіржавійної криці 12Х18Н10Т і ніклю. Таким чином були виготовлені три серії зразків [1]: 1 серія — ЕІЛ здійснювали у два етапи: на першому етапі проводили оброблення графітом при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв.}$, а потім, на другому етапі, наносили покриття на одному режимі; 2 серія — покриття здійснювали у три етапи: перший етап — оброблення графітом проводили при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв.}$, другий етап проводили на режимі, що забезпечує найбільшу суцільність і товщину покриття, а третій етап проводили на більш «грубому» режимі із забезпеченням шерсткості в 2–3 рази більшої, ніж на попере-

дньому (другому) етапі; 3 серія — покриття здійснювали у три етапи: перший етап — оброблення графітом проводили при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв.}$, другий і третій етапи проводили у послідовності, протилежній обробленню зразків серії 2.

Перший етап нанесення шару покриття методою ЕІЛ електродом-інструментом із криці 12Х18Н10Т виконують з енергією розряду $0,04\text{--}0,20$ Дж і продуктивністю $0,40\text{--}1,6 \text{ см}^2/\text{хв.}$, а другий етап — з енергією розряду $0,35\text{--}0,55$ Дж і продуктивністю $1,7\text{--}2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$

Перший етап нанесення шару покриття методою ЕІЛ електродом-інструментом з ніклю виконують з енергією розряду $0,04\text{--}0,55$ Дж і продуктивністю $0,4\text{--}2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$, а другий етап — з енергією розряду $0,90$ Дж і продуктивністю $3,4 \text{ см}^2/\text{хв.}$

Товщину покриття вимірювали мікрометром, шерсткість — із застосуванням профілографа-профілометра моделю 201 заводу «Калібр» (рис. 1, а). Результати через спеціальний пристрій видавалися на монітор комп'ютера у вигляді графіків (рис. 1, б).

Для дослідження впливу методи ЕІЛ на механічні властивості деталі (межу міцності, межу текучості, відносне подовження та відносне звуження) були виготовлені зразки із криці 12Х18Н10Т відповідно до ГОСТ 7855-84. Для кожного матеріалу електроду-інструменту і режиму ЕІЛ виготовляли по 3 зразки.

Для металографічних та дюрOMETричних досліджень підготовлених зразків використовували оптичний мікроскоп «Неофот-2», за допомогою якого оцінювали якість сформованого шару, його суцільність, товщину та структуру зон підшару, дифузійної зони та зони термічного впливу.

Також виконували дюрOMETричну аналізу розподілу мікротвер-

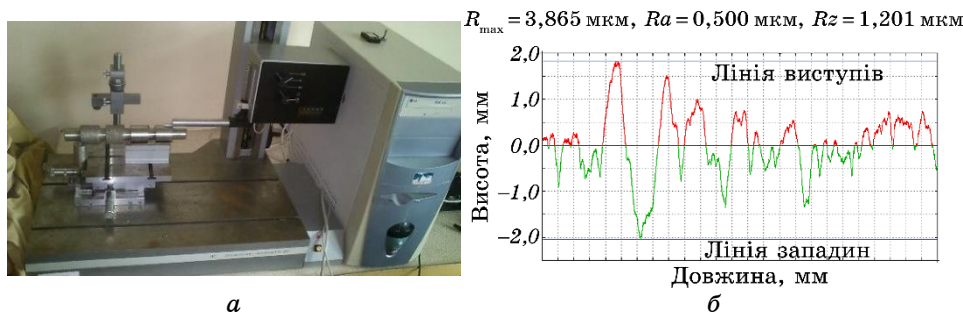


Рис. 1. Профілограф-профілометр мод. 201 заводу «Калібр» (а) і профілограма шерсткості вихідного зразка (б).

Fig. 1. Profilograph-profilometer mod. 201 plant 'Caliber' (a) and profilogram of the roughness of the original sample (b).

дості у поверхневому шарі. Вимірювання мікротвердості проводили на мікротвердомірі ПМТ-3 згідно ГОСТ 9450-76. Розподіл елементів у поверхневому шарі визначали на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106 з камерою низького вакууму і системою енергодисперсійної мікроаналізи. Встановлений на приладі детектор XR-100FASTSDD фірми Amptek (США) давав змогу проводити якісну і кількісну елементну аналізу областей досліджуваного об'єкта.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТОПОГРАФІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ

До топографічних параметрів покриттів, сформованих методом ЕІЛ, слід віднести товщину, шерсткість і суцільність, а до механічних властивостей межу міцності, межу текучості, відносне подовження та відносне звуження деталі.

Технічне рішення способу [70], пояснюється конкретними прикладами його застосування для відновлення деталей, виготовлених з матеріалів, що широко застосовуються для одержання обладнання для атомних електростанцій. Покриття методом ЕІЛ можна наносити, варіюючи енергію розряду в діапазоні 0,036–6,8 Дж. Із зростанням енергії розряду збільшується товщина покриття і шерсткість поверхні, а суцільність (S) знижується.

Під збільшенням товщини покриття (ΔH) розуміють збільшення розміру деталі або зразка, виміряного по виступах шерсткості нанесеного матеріалу. При цьому товщина шару може змінюватися в залежності від характеру взаємодії аноди і катоди, наприклад, на установці з ручним вібратором типу «Елітрон 52-А» — від 0,01 до 0,25 мм, а висота мікронерівностей (Rz) при цьому змінюється, відповідно, від 8,5 до 155,8 мкм. Суцільність поверхні при цьому може знижуватися зі 100% до 60%.

Нанесення покриттів із криці 12Х18Н10Т на крицю 12Х18Н10Т. Зразки всіх серій попередньо оброблювали графітовим електродом-інструментом при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивністю $0,3 \text{ см}^2/\text{хв}$.

В таблиці 1 представлені результати дослідження зразків першої серії. При нанесенні криці 12Х18Н10Т найбільша суцільність покриття становить 100%. Найбільша товщина покриття (0,09 мм) при 100% суцільності досягається при енергії розряду $Wp = 0,20$ Дж. Шерсткість поверхні покриття при цьому становить $Rz = 19$ мкм. Подальше збільшення енергії розряду до $Wp = 0,35$ Дж приводить поряд зі збільшенням товщини шару до 0,14 мм до різкого збільшення шерсткості поверхні (до $Rz = 41$ мкм), а також пониження суцільності покриття до 90%. Подальше збільшення енергії розряду супроводжується ще більшим зростанням шерсткості поверхні і пониженням суцільності. Найбільша товщина шару, яка стано-

ТАБЛИЦЯ 1. Залежність параметрів топографії та механічних властивостей покриттів на зразках першої серії, нанесених методом ЕІЛ, від енергії розряду.

TABLE 1. Dependence of topography parameters and mechanical properties of coatings on samples of the first series applied by electrospark alloying on discharge energy.

		Топографічні параметри			Механічні властивості			
Енергія розряду Wp	Продуктивність, $\text{см}^2/\text{хв.}$	Товщина покриття ΔH , мм	Шерсткість Rz , мкм	Суцільність, %	Межа течучості, МПа	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %	Відносне звуження, %
Термічна обробка (гартування 1000–1080°C, охолодження у воді)					196	510	40,0	55,0
0,04	0,4	0,03	7	100	191	503	40,3	55,5
0,11	1,5	0,07	12	100	189	496	41,1	56,1
0,20	1,6	0,09	19	100	187	490	42,1	57,5
0,35	1,7	0,14	41	90	185	483	43,2	58,3
0,55	2,5	0,16	61	70	183	471	44,1	59,7
0,90	3,4	0,22	92	60	173	468	46	63,1

вить 0,22 мм, формується при $Wp = 0,90$ Дж. При цьому шерсткість поверхні і суцільність покриття дорівнюють, відповідно, $Rz = 92$ мкм і 60%. Подальше збільшення енергії розряду небажане, оскільки воно приводить до різкого пониження якості покриття (низька суцільність, висока шерсткість, прилипання електроду до оброблюваної поверхні) і вигорання електрода.

Аналіза результатів дослідження механічних властивостей покриттів на криці 12X18H10T показала, що використання методи ЕІЛ для відновлення деталей супроводжується негативними результатами — пониженням межі течучості і межі міцності і збільшенням відносного подовження і відносного звуження. При цьому зі збільшенням енергії розряду ці негативні наслідки посилюються. Так при ЕІЛ криці 12X18H10T цією ж крицею при енергії розряду 0,90 Дж порівняно з нелегованою межа течучості і межа міцності зменшуються, відповідно на 11,7% і 8,3%, а відносне подовження і відносне звуження збільшуються, відповідно на 15% і 14,7%.

В таблиці 2 представлені результати дослідження зразків другої серії. На зразок із криці 12X18H10T після оброблення графітовим електродом першим шаром наносили крицю 12X18H10T при $Wp = 0,20$ Дж, при цьому одержали максимальну суцільність покриття (100%) і товщину 0,09 мм, шерсткість складала $Rz = 19$ мкм. Другим шаром методом ЕІЛ наносили крицю 12X18H10T при

ТАБЛИЦЯ 2. Залежність параметрів топографії та механічних властивостей покриттів на зразках другої серії, нанесених методом ЕІЛ, від енергії розряду.

TABLE 2. Dependence of topography parameters and mechanical properties of coatings on samples of the second series applied by electrospark alloying on discharge energy.

Енергія розряду W_p	Продуктивність, $\text{см}_2/\text{хв.}$	Топографічні параметри			Механічні властивості			
		Товщина покриття ΔH , мм	Шерсткість, Rz , мкм	Суцільність, %	Межа течучості, МПа	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %	Відносне звуження, %
0,04 + 0,35	1-й етап 0,4 2-й етап 1,7	0,15	41	90	185	482	43,3	58,4
0,20 + 0,35	1-й етап 1,6 2-й етап 1,7	0,18	39	100	183	480	43,8	58,7
0,20 + 0,55	1-й етап 1,6 2-й етап 2,5	0,19	57	100	180	470	44,2	59,9
0,20 + 0,90	1-й етап 1,6 2-й етап 3,4	0,20	83	100	173	469	46,1	63,3

$W_p = 0,35$ і $0,55$ Дж, де шерсткість, відповідно, більше $\sim$ у 2 і 3 рази ($Rz = 41$ і 61 мкм). При цьому загальна товщина шару становила, відповідно, $0,18$ і $0,19$ мм, шерсткість $Rz = 39$ і 57 мкм при 100% суцільності (див. табл. 2). Подальше збільшення енергії розряду при нанесенні другого шару до $W_p = 0,90$ Дж і при незначному збільшенні товщини шару приводить до різкого збільшення шерсткості поверхні з $Rz = 57$ до $Rz = 83$ мкм.

3 серія — покриття здійснювали у три етапи: перший етап — оброблення графітом проводили при енергії розряду $W_p = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}_2/\text{хв.}$, другий і третій етапи проводили у послідовності, протилежній обробленню зразків серії 2.

В таблиці 3 представлені результати дослідження зразків третьої серії. Аналіза результатів показала, що якість покриттів значно гірша, ніж у покриттів другої серії (суцільність 65–75%, шерсткість $Rz = 83$ –85 мкм) при наближено однаковій товщині нанесеного шару. Механічні властивості незначно кращі порівняно з зразками другої серії. Так при поетапному нанесенні покриттів в послідовності: 1-й етап: $W_p = 0,90$ Дж і 2-й етап: $W_p = 0,04$ Дж межа течучості і межа міцності збільшились, відповідно на 2,3% і 2,1%, а відносне подовження і відносне звуження зменшились, відповідно на 2,2% і 3,5%.

ТАБЛИЦЯ 3. Залежність параметрів топографії та механічних властивостей покриттів на зразках третьої серії, нанесених методом ЕІЛ, від енергії розряду.

TABLE 3. Dependence of topography parameters and mechanical properties of coatings on samples of the third series applied by electrospark alloying on discharge energy.

Енергія розряду W_p	Продуктивність, $\text{см}^2/\text{хв.}$	Топографічні параметри			Механічні властивості			
		Товщина покриття ΔH , мм	Шерсткість R_z , мкм	Суцільність, %	Межа течучості, МПа	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %	Відносне зрушення, %
0,90 + 0,04	1-й етап 3,4 2-й етап 0,4	0,20	83	65	175	475	45,7	62,1
0,90 + 0,20	1-й етап 3,4 2-й етап 1,6	0,21	85	75	177	479	45,1	61,2

Аналіза одержаних результатів дослідження якості покриттів на криці 12X18H10T методом ЕІЛ електродом-інструментом із криці 12X18H10T при різних режимах енергії розряду (зразки серій 1, 2 і 3) дала змогу визначити технологію відновлення деталей, що працюють в умовах радіаційного опромінювання. Вона здійснюється у три етапи: перший — провести ЕІЛ графітом при енергії розряду $W_p = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв.}$; другий — провести ЕІЛ електродом інструментом із криці 12X18H10T при $W_p = 0,20$ Дж і продуктивності $1,6 \text{ см}^2/\text{хв.}$; третій — провести ЕІЛ електродом інструментом із криці 12X18H10T при $W_p = 0,55$ Дж і продуктивності $2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$

В результаті, одержимо покриття товщиною $0,19$ мм, суцільністю 100% і шерсткістю $R_z = 57$ мкм.

Нанесення покриттів з ніклю на крицю 12X18H10T. При нанесенні покриттів з ніклю на крицю 12X18H10T зразки всіх серій попередньо обробляли графітовим електродом-інструментом при енергії розряду $W_p = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв.}$

У таблиці 4 представлені результати параметрів топографії та механічні властивості покриттів при ЕІЛ криці 12X18H10T електродом-інструментом з ніклю. Як видно з таблиці найбільша суцільність покриття 100% і товщина шару $0,15$ мм досягається при енергії розряду $W_p = 0,55$ Дж. Шерсткість поверхні при цьому становить $R_z = 37$ мкм. Подальше збільшення енергії розряду приводить до зростання товщини шару до $0,17$ мм і значного пониження якості покриття (суцільність 85% і шерсткість $R_z = 69$ мкм).

ТАБЛИЦЯ 4. Залежність параметрів топографії та механічних властивостей покриттів з ніклю, нанесених методом ЕІЛ на крицю 12Х18Н10Т, від енергії розряду (зразки 1–3 серії: * — зразки 1-ї серії, ** — зразки 2-ї серії, *** — зразки 3-ї серії).

TABLE 4. Dependence of topography parameters and mechanical properties of nickel coatings applied by electrospark alloying on steel X10CrNiTi18-10, the discharge energy (samples 1–3 series: *—samples of first series, **—samples of second series, ***—samples of third series).

Енергія розряду, Wp	Продуктивність, $\text{см}^2/\text{хв.}$	Топографічні параметри			Механічні властивості			
		Товщина покриття ΔH , мм	Шерсткість Rz , мкм	Суцільність, %	Межа текучості, МПа	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %	Відносне звуження, %
0,55*	2,5	0,15	38	100	181	468	45,1	60,5
0,90*	3,4	0,19	69	85	170	466	45,9	64,2
0,55 + 0,90**	1-й етап 2,5 2-й етап 3,4	0,20	38	100	174	464	46,2	61,9
0,90 + 0,55***	1-й етап 3,4 2-й етап 2,5	0,14	56	90	177	466	45,9	61,3

При формуванні покриття поетапно, з використанням спочатку енергії розряду $Wp = 0,55$ Дж, а потім $Wp = 0,90$ Дж, товщина шару становить 0,20 мм при 100% суцільності і шерсткості $Rz = 38$ мкм. Нанесення покриття в зворотному порядку: спочатку з $Wp = 0,90$ Дж, а потім з $Wp = 0,55$ Дж приводить до пониження його суцільності до 90% і зростання шерсткості до $Rz = 56$ мкм.

Аналіза впливу енергії розряду при відновленні методом ЕІЛ криці 12Х18Н10Т ніклем і способу формування покриттів на механічні властивості зразків показала:

– при відновленні деталей із криці 12Х18Н10Т ніклем зі збільшенням енергії розряду знижується межа текучості і межа міцності, а відносне подовження і відносне звуження збільшується;

– при ЕІЛ криці 12Х18Н10Т ніклем з $Wp = 0,90$ Дж порівняно з нелегованою межа текучості і межа міцності зменшується, відповідно на 13,3% і 8,6%, а відносне подовження і відносне звуження збільшується, відповідно на 14,7% і 16,7%.

– механічні властивості зразків, відновлених згідно 3-ї серії, незначно кращі порівняно з властивостями зразків, відновлених згідно 2-ї серії. Так при поетапному нанесенні покриттів в послідовності: 1-й етап: $Wp = 0,90$ Дж і 2-й етап: $Wp = 0,55$ Дж межа текучості і

межа міцності збільшились, відповідно на 1,7% і 4,3%, а відносне подовження і відносне звуження зменшились, відповідно на 0,7% і 0,9%.

5. ВИСНОВКИ

В результаті дослідження технології відновлення методом ЕІЛ деталей із криці 12X18H10T, що працюють в умовах радіаційного опромінювання, встановлено:

1. З метою усунення залипання електроду-інструменту при відновленні поверхні деталі із криці 12X18H10T необхідно попередньо проводити ЕІЛ графітом при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв}$.
2. Відновлення деталей електродом-інструментом із криці 12X18H10T необхідно проводити в два етапи: перший і другий, відповідно при $Wp = 0,20$ Дж з продуктивністю $1,6 \text{ см}^2/\text{хв}$. і $Wp = 0,55$ Дж з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$. В результаті, товщина покриття $\Delta H = 0,19$ мм, суцільність $S = 100\%$ і шерсткість поверхні $Rz = 57$ мкм.
3. Відновлення деталей електродом-інструментом з ніклю необхідно проводити в два етапи: перший і другий, відповідно при $Wp = 0,55$ Дж з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв}$, а потім $Wp = 0,90$ Дж з продуктивністю $3,4 \text{ см}^2/\text{хв}$. В результаті $\Delta H = 0,20$ мм, $S = 100\%$ і $Rz = 38$ мкм.
4. Збільшення енергії розряду як при ЕІЛ крицею 12X18H10T, так і при легуванні Ніклем супроводжується пониженням межі текучості і межі міцності і збільшенням відносного подовження і відносного звуження зразка. При ЕІЛ з $Wp = 0,90$ Дж порівняно з нелегованою крицею межа текучості і межа міцності зменшуються при легуванні крицею 12X18H10T, відповідно на 11,7% і 8,3%, а відносне подовження і відносне звуження збільшуються, відповідно на 15% і 14,7%. При ЕІЛ Ніклем межа текучості і межа міцності зменшуються, відповідно на 13,3% і 8,6%, а відносне подовження і відносне звуження збільшуються, відповідно на 14,7% і 16,7%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. В. Тарельник, *Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*, № 2: 32 (2021).
2. I. Kuric, M. Kandra, J. Klarák, V. Ivanov, and D. Więcek, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 148.
3. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012039 (2017).
4. A. Zahorulko, *Sealing Technology*, **2015**, Iss. 8: 7 (2015).

5. A. Kotliar, Y. Basova, V. Ivanov, O. Murzabulatova, S. Vasytsova, M. Litvynenko, and O. Zinchenko, *Management and Production Engineering Review*, **11**, No. 1: 52 (2020).
6. V. Ivanov, I. Dehtiarov, Y. Denysenko, N. Malovana, and N. Martynova, *Diagnostyka*, **19**, No. 3: 3, (2018).
7. V. Ivanov, I. Dehtiarov, I. Pavlenko, M. Kosov, and M. Hatala, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, J. Machado, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2019), p. 114.
8. V. Ivanov, I. Pavlenko, I. Kuric, and M. Kosov, *Industry 4.0: Trends in Management of Intelligent Manufacturing Systems* (Eds. L. Knapčíková and M. Balog) (Springer: 2019), p. 133.
9. S. Pylypaka, T. Zaharova, O. Zalevska, D. Kozlov, and O. Podliniaieva, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 582.
10. S. Pylypaka, T. M. Volina, M. Mukvich, G. Efremova, and O. Kozlova, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2020), p. 63.
11. S. Pylypaka, V. Nesvidomin, T. Volina, L. Sirykh, and L. Ivashyna, *Inmateh Agricultural Engineering*, **62**, No. 3: 79 (2020).
12. S. Pylypaka, T. Volina, I. Hryshchenko, I. Rybenko, and N. Sydorenko, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 196.
13. T. Volina, S. Pylypaka, A. Rebrii, O. Pavlenko, Y. Kremets, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 237.
14. T. Volina, S. Pylypaka, V. Nesvidomin, A. Pavlov, and S. Dranovska, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, **3**, No. 7: 45 (2021).
15. S. Pylypaka, T. Volina, A. Nesvidomin, I. Zakharova, and A. Rebrii, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing IV* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2021), p. 156.
16. А. А. Паркин, С. С. Жаткин, А. Б. Сёмин, *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, **18**, № 4(2): 362 (2016).
17. A. Panasyuk, O. Umanskyi, M. Storozhenko, and V. Akopyan, *Key Engineering Materials*, **527**: 9 (2013).
18. O. Umanskyi, M. Storozhenko, M. Antonov, O. Terentjev, O. Koval, and D. Goljandin, *Key Engineering Materials*, **604**: 16 (2019).
19. M. S. Storozhenko, A. P. Umanskii, A. E. Terentiev, and I. M. Zakiev, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, No. 1–2: 60 (2017).
20. M. Storozhenko, A. Umanskii, V. A. Lavrenko, S. S. Chuprov, and A. D. Kostenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **50**, No. 11–12: 719 (2012).
21. O. Umanskyi, M. Storozhenko, V. Krasovskiy, O. Terentjev, and M. Antonov, *J. Alloys Compd.*, **778**: 15 (2019).
22. N. Radek and K. Bartkowiak, *Physics Procedia A*, **5**: 417 (2010).
23. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARPJ. Eng. Applied Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).

24. O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnjak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
25. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, N. V. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, B. O. Sarzhanov, O. A. Sarzhanov, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 703 (2020).
26. A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, and I. Etsion, *Tribol. International*, **38**: 219 (2005).
27. A. D. Pogrebnjak, A. M. Mahmud, I. T. Karasha, G. V. Kirik, R. Y. Tkachenko, and A. P. Sypylenko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 73 (2011).
28. A. D. Pogrebnjak, M. M. Danilionok, V. V. Uglov, N. K. Erdybaeva, G. V. Kirik, S. N. Dub, V. S. Rusakov, A. P. Shypilenko, P. V. Zukovski, and Y. Zh. Tuleushev, *Vacuum*, **83**, Suppl. 1: S235 (2009).
29. A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, V. M. Beresnev, G. V. Kirik, D. A. Kolesnikov, F. F. Komarov, P. Konarski, N. A. Makhmudov, M. V. Kaverin and V. V. Grudnitskii, *Tech. Phys. Lett.*, **37**: 636 (2011).
30. Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, and Heng Chang, *Engineering*, **3**, No. 9: 942 (2011).
31. S. Ben Slima, *Materials Sciences and Applications*, **3**, Iss. 9: 640 (2012).
32. C. M. Suh, J. K. Hwang, K. S. Son, and H. K. Jang, *Mater. Sci. Eng. A*, **392**, No. 1–2: 31 (2005).
33. J. Baranowska and S. E. Franklin, *Wear*, **264**, No. 9–10: 899 (2008).
34. А. А. Ищенко, *Технологические основы восстановления промышленного оборудования современными полимерными материалами* (ПГТУ: 2007).
35. І. О. Мікульонок, О. Л. Сокольський, *Полімерні матеріали і вироби з них (одержання, перероблення, властивості)* (Київ: Політехніка: 2015).
36. Ю. Н. Анисимов, С. Н. Савин, *Журн. прикл. химии*, **75**, № 6: 1015 (2002).
37. Ю. А. Анисимов, Ю. Н. Анисимов, *Пластические массы*, № 2: 47 (2007).
38. О. Л. Гайдамак, В. А. Матвійчук, Ю. С. Кучеренко, *Техніка, енергетика, транспорт АПК*, № 2 (109): 105 (2020).
39. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, A. Sarzhanov, A. Pavlov, V. Gerasimenko, and B. Sarzhanov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012050 (2017).
40. V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **499**: 25 (2021).
41. S. E. Donets, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. A. Startsev, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 4: 302 (2015).
42. V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. G. Tolstolutskiy, V. V. Uvarov, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 1: 119 (2009).
43. A. G. Kobets, P. R. Horodek, O. A. Startsev, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **51**: 478 (2015).
44. *Наказ Державної інспекції ядерного регулювання України від 04.08.2020 № 319 «Про затвердження Загальних вимог безпеки до улаштування та експлуатації обладнання й трубопроводів атомних станцій».*

45. Ф. И. Пантелеенко, В. П. Лялякин, В. П. Иванов, В. М. Константинов, *Восстановление деталей машин* (Ред. В. П. Иванов) (Москва: Машиностроение: 2003).
46. Р. Е. Есенберлин, *Восстановление автомобильных деталей сваркой, наплавкой и пайкой* (Москва: Транспорт: 1994).
47. В. А. Коротков, И. Д. Михайлов, А. М. Веснин, А. С. Зотов, *Сборка в машиностроении, приборостроении*, **10**: 33 (2008).
48. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
49. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
50. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, Ye. Konoplianchenko, O. Gaponova, and M. Dumanchuk, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, J. Machado, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2019), p. 216.
51. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, and A. Dziuba, *Applied Mechanics and Materials*, **630**: 388 (2014).
52. V. Tarelnyk and V. Martsynkovskyy, *Applied Mechanics and Materials*, **630**: 397 (2014).
53. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelnyk, and S. Gorovoy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012049 (2017).
54. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012048 (2017).
55. V. B. Tarelnik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **53**: 258 (2017).
56. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Yu. I. Semirnenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **57**: 173 (2021).
57. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 1: 47 (2019).
58. V. B. Tarelnik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 114 (2017).
59. V. B. Tarelnik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
60. V. B. Tarelnik, E. V. Konoplyanchenko, P. V. Kosenko, and V. S. Martsinkovskii, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 540 (2017).
61. Б. О. Саржанов, *Спосіб підвищення якості відновлених покриттів металевих деталей методом електроерозійного легування*, Патент України на корисну модель № u201909758 (Опубліковано 11 листопада 2019 р.).
62. Ю. Ф. Баландин, И. Б. Горынин, Ю. И. Звездин, Б. Г. Мирков, *Конструкционные материалы АЭС* (Москва: Энергоатомиздат: 1984).
63. Э. Майер, *Торцовые уплотнения* (Москва: Машиностроение: 1978).
64. А. С. Шелегов, С. Т. Лескин, В. И. Слободчук, *Физические особенности и конструкция реактора ВВЭР-1000* (Москва: НИЯУ «МИФИ»: 2011).

65. E. M. Prokhorenko, V. Klepikov, V. V. Lytvynenko, A. Zakharchenko, and M. Khazhmuradov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2:193 (2015).
66. Н. И. Лазаренко, *Электроискровое легирование металлических поверхностей* (Москва: Машиностроение: 1976).
67. А. Е. Гитлевич, В. В. Михайлов, Н. Я. Парканский, В. М. Ревуцкий, *Электроискровое легирование металлических поверхностей* (Кишинев: Штиинца: 1985).
68. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
69. B. Antoszewski, O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, O. M. Myslyvchenko, P. Kurp, T. I. Zhylenko, and I. Konoplianchenko, *Materials*, **14**, Iss. 4: 739 (2021).
70. Н. В. Тарельник, *Спосіб відновлення зношених поверхонь сталених деталей обладнання, яке підлягає радіаційному опромінюванню*, Патент України № 150213 (Опубліковано 13 січня 2022 р.).

REFERENCES

1. N. V. Tarel'nyk, *Naukovyy Visnyk Ivano-Frankivs'koho Natsional'noho Tekhnichnoho Universytetu Nafty i Hazu*, No. 2: 32 (2021) (in Ukrainian).
2. I. Kuric, M. Kandra, J. Klarák, V. Ivanov, and D. Wićcek, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 148.
3. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012039 (2017).
4. A. Zahorulko, *Sealing Technology*, **2015**, Iss. 8: 7 (2015).
5. A. Kotliar, Y. Basova, V. Ivanov, O. Murzabulatova, S. Vasytsova, M. Litvynenko, and O. Zinchenko, *Management and Production Engineering Review*, **11**, No. 1: 52 (2020).
6. V. Ivanov, I. Dehtiarov, Y. Denysenko, N. Malovana, and N. Martynova, *Diagnostyka*, **19**, No. 3: 3, (2018).
7. V. Ivanov, I. Dehtiarov, I. Pavlenko, M. Kosov, and M. Hatala, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, J. Machado, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2019), p. 114.
8. V. Ivanov, I. Pavlenko, I. Kuric, and M. Kosov, *Industry 4.0: Trends in Management of Intelligent Manufacturing Systems* (Eds. L. Knapčíková and M. Balog) (Springer: 2019), p. 133.
9. S. Pylypaka, T. Zaharova, O. Zalevska, D. Kozlov, and O. Podliniaieva, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 582.
10. S. Pylypaka, T. M. Volina, M. Mukvich, G. Efremova, and O. Kozlova, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2020), p. 63.
11. S. Pylypaka, V. Nesvidomin, T. Volina, L. Strykh, and L. Ivashyna, *Inmateh Agricultural Engineering*, **62**, No. 3: 79 (2020).
12. S. Pylypaka, T. Volina, I. Hryshchenko, I. Rybenko, and N. Sydorenko, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov,

- J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 196.
13. T. Volina, S. Pylypaka, A. Rebrii, O. Pavlenko, Y. Kremets, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 237.
 14. T. Volina, S. Pylypaka, V. Nesvidomin, A. Pavlov, and S. Dranovska, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, **3**, No. 7: 45 (2021).
 15. S. Pylypaka, T. Volina, A. Nesvidomin, I. Zakharova, and A. Rebrii, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing IV* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2021), p. 156.
 16. A. A. Parkin, S. S. Zhatkin, and A. B. Semin, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **18**, No. 4 (2): 362 (2016) (in Russian).
 17. A. Panasyuk, O. Umanskyi, M. Storozhenko, and V. Akopyan, *Key Engineering Materials*, **527**: 9 (2013).
 18. O. Umanskyi, M. Storozhenko, M. Antonov, O. Terentjev, O. Koval, and D. Goljandin, *Key Engineering Materials*, **604**: 16 (2019).
 19. M. S. Storozhenko, A. P. Umanskii, A. E. Terentiev, and I. M. Zakiev, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, No. 1–2: 60 (2017).
 20. M. Storozhenko, A. Umanskii, V. A. Lavrenko, S. S. Chuprov, and A. D. Kostenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **50**, No. 11–12: 719 (2012).
 21. O. Umanskyi, M. Storozhenko, V. Krasovskiy, O. Terentjev, and M. Antonov, *J. Alloys Compd.*, **778**: 15 (2019).
 22. N. Radek and K. Bartkowiak, *Physics Procedia A*, **5**: 417 (2010).
 23. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARPJ. Eng. Applied Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
 24. O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnjak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
 25. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, N. V. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, B. O. Sarzhanov, O. A. Sarzhanov, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 703 (2020).
 26. A. Kovalchenko, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, and I. Etsion, *Tribol. International*, **38**: 219 (2005).
 27. A. D. Pogrebnjak, A. M. Mahmud, I. T. Karasha, G. V. Kirik, R. Y. Tkachenko, and A. P. Sypylenko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 73 (2011).
 28. A. D. Pogrebnjak, M. M. Danilionok, V. V. Uglov, N. K. Erdybaeva, G. V. Kirik, S. N. Dub, V. S. Rusakov, A. P. Shpylenko, P. V. Zukovski, and Y. Zh. Tuleushev, *Vacuum*, **83**, Suppl. 1: S235 (2009).
 29. A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, V. M. Beresnev, G. V. Kirik, D. A. Kolesnikov, F. F. Komarov, P. Konarski, N. A. Makhmudov, M. V. Kaverin and V. V. Grudnitskii, *Tech. Phys. Lett.*, **37**: 636 (2011).
 30. Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, and Heng Chang, *Engineering*, **3**, No. 9: 942 (2011).
 31. S. Ben Slima, *Materials Sciences and Applications*, **3**, Iss. 9: 640 (2012).
 32. C. M. Suh, J. K. Hwang, K. S. Son, and H. K. Jang, *Mater. Sci. Eng. A*, **392**,

- No. 1–2: 31 (2005).
33. J. Baranowska and S. E. Franklin, *Wear*, **264**, No. 9–10: 899 (2008).
 34. A. A. Ishchenko, *Tekhnologicheskie Osnovy Vosstanovleniya Promyshlennogo Oborudovaniya Sovremennymi Polimernymi Materialami* [Technological Foundations for the Restoration of Industrial Equipment with Modern Polymeric Materials] (PGTU: 2007) (in Russian).
 35. I. O. Mikul'onok and O. L. Sokol's'kyy, *Polimerni Materialy i Vyroby z Nykh (Oderzhannya, Pereroblennya, Vlastyvosti)* [Polymer Materials and Products from Them (Production, Processing, Properties)] (Kyiv: Politehnika: 2015) (in Ukrainian).
 36. Yu. N. Anisimov and S. N. Savin, *Zhurn. Prikl. Khimii*, **75**, No. 6: 1015 (2002) (in Russian).
 37. Yu. A. Anisimov and Yu. N. Anisimov, *Plasticheskie Massy*, No. 2: 47 (2007) (in Russian).
 38. O. L. Haydamak, V. A. Matviychuk, and Yu. S. Kucherenko, *Tekhnika, Enerhetyka, Transport APK*, No. 2 (109): 105 (2020) (in Russian).
 39. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, A. Sarzhanov, A. Pavlov, V. Gerasimenko, and B. Sarzhanov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012050 (2017).
 40. V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **499**: 25 (2021).
 41. S. E. Donets, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. A. Startsev, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 4: 302 (2015).
 42. V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. G. Tolstolutskiy, V. V. Uvarov, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 1: 119 (2009).
 43. A. G. Kobets, P. R. Horodek, O. A. Startsev, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **51**: 478 (2015).
 44. *Nakaz Derzhavnoyi Inspektsiyi Yadernoho Rehulyuvannya Ukrayiny vid 04.08.2020 No. 319 'Pro Zatverdzhennya Zahal'nykh Vymoh Bezpeky do Ulashtuvannya ta Ekspluatatsiyi Obladnannya y Truboprovodiv Atomnykh Stantsiy* [Order of the State Inspection of Nuclear Regulation of Ukraine dated 04.08.2020 No. 319 'On Approval of General Safety Requirements for the Installation and Operation of Equipment and Pipelines of Nuclear Power Plants'] (in Ukrainian).
 45. F. I. Panteleenko, V. P. Lyalyakin, V. P. Ivanov, and V. M. Konstantinov, *Vosstanovlenie Detaley Mashin* [Reduction of Machine Parts] (Ed. V. P. Ivanov) (Moscow: Mashinostroenie: 2003) (in Russian).
 46. R. E. Esenberlin, *Vosstanovlenie Avtomobil'nykh Detaley Svarkoy, Naplavykoy i Paykoy* [Reduction of Automotive Parts by Welding, Surfacing and Soldering] (Moscow: Transport: 1994) (in Russian).
 47. V. A. Korotkov, I. D. Mikhaylov, A. M. Vesnin, and A. S. Zotov, *Sborka v Mashinostroenii, Priborostroenii*, **10**: 33 (2008) (in Russian).
 48. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
 49. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko,

- V. S. Martsynkovskiy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
50. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, Ye. Konoplianchenko, O. Gaponova, and M. Dumanchuk, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, J. Machado, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2019), p. 216.
 51. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, and A. Dziuba, *Applied Mechanics and Materials*, **630**: 388 (2014).
 52. V. Tarelnyk and V. Martsynkovskyy, *Applied Mechanics and Materials*, **630**: 397 (2014).
 53. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelnyk, and S. Gorovoy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012049 (2017).
 54. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012048 (2017).
 55. V. B. Tarel'nik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **53**: 258 (2017).
 56. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Yu. I. Semirnenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **57**: 173 (2021).
 57. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. O. Vasylenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 47 (2019).
 58. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 114 (2017).
 59. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
 60. V. B. Tarel'nik, E. V. Konoplyanchenko, P. V. Kosenko, and V. S. Martsinkovskii, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 540 (2017).
 61. B. O. Sarzhanov, *Sposib Pidvyshchennya Yakosti Vidnovlenykh Pokryt' Metalevykh Detaley Metodm Elektroeroziynoho Lehuвання* [The Method of Improving the Quality of Restored Coatings of Metal Parts by the Method of Electroerosion Alloying], Utility Model Patent of Ukraine No. u201909758 (Published November 11, 2019) (in Ukrainian).
 62. Yu. F. Balandin, I. B. Gorynin, Yu. I. Zvezdin, and B. G. Mirkov, *Konstruktsionnye Materialy AES* [Constructional Materials of NPP] (Moscow: Energoatomizdat: 1984) (in Russian).
 63. E. Mayer, *Tortsovy Uplotneniya* [Front Seals] (Moscow: Mashinostroenie: 1978) (in Russian).
 64. A. S. Shelegov, S. T. Leskin, and V. I. Slobodchuk, *Fizicheskie Osobennosti i Konstruktsiya Reaktora VVER-1000* [Physical Features and Design of VVER-1000 Reactor] (Moscow: NIYaU 'MIFI': 2011) (in Russian).
 65. E. M. Prokhorenko, V. Klepikov, V. V. Lytvynenko, A. Zakharchenko, and M. Khazhmuradov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2:193 (2015).
 66. N. I. Lazarenko, *Elektroiskrovoe Legirovanie Metallicheskih Poverkhnostey* [Electrospark Alloying of Metal Surfaces] (Moscow: Mashinostroenie: 1976) (in Russian).

67. A. E. Gitlevich, V. V. Mikhaylov, N. Ya. Parkanskiy, and V. M. Revutskiy, *Elektroiskrovoe Legirovanie Metallicheskiikh Poverkhnostey* [Electrospark Alloying of Metal Surfaces] (Chişinău: Shtiintsa: 1985) (in Russian).
68. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
69. B. Antoszewski, O. P. Gaponova, V. B. Tarel'nyk, O. M. Myslyvchenko, P. Kurp, T. I. Zhylenko, and I. Konoplianchenko, *Materials*, **14**, Iss. 4: 739 (2021).
70. N. V. Tarel'nyk, *Sposib Vidnovlennya Znoshenykh Poverkhon' Stal'nykh Detaley Obladnannya, yake Pidlyahaye Radiatsynomu Oprominyuvannyu* [The Method of Reduction of Worn Surfaces of Steel Parts of Equipment Subject to Radiation Exposure], Patent of Ukraine No. 150213 (Published January 13, 2022) (in Ukrainian).

PACS numbers: 64.75.Bc, 81.30.Kf, 81.30.Mh, 81.40.Cd, 81.40.-z, 87.85.jj

Вплив Ніобію і Силіцію на структуру біосумісних стопів $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ литих та після термооброблення

О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. Ю. Коваль,
С. О. Фірстов

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

Проведено дослідження впливу легуючих елементів і термооброблення на структуру, фазовий склад та твердість у двох серіях литих стопів системи $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Si}$ з вмістом Силіцію 1 і 1,2% ваг. та різним вмістом Ніобію від 10 до 18% ваг. Показано, що у литих стопах даного складу вміст Ніобію в окремих місцях внаслідок ліквідації змінюється у досить широкому діапазоні, відповідно формується неоднорідна і нерівноважна структура, яка складається з метастабільних фаз: α' , α'' , β , дисперсних $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ та $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіцидів. Максимальна твердість дослідних литих стопів співпадає з найбільшим вмістом α' - або α'' -фаз і обумовлена як леґованістю твердого розчину даних фаз, так і присутністю у них дисперсних силіцидів. Встановлено, що підвищення вмісту Ніобію до 18% ваг. у литих стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ спричиняє зменшення розчинності Силіцію у α' -фазі та додаткове виділення силіцидів, а також зростання кількості β -фази, і, внаслідок останнього, пониження твердості. Нагрів і витримка литих стопів при термообробленні приводить їх у більш рівноважний стан, який зберігається за низької швидкості охолодження. Розчиняються дисперсні метастабільні $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ силіциди, зростають вже існуючі стабільні $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіциди та утворюються нові, що збільшує їх кількість. При цьому знижується твердість у порівнянні з литим станом. Виявлено, що ди-

Corresponding author: Leonid Denysovych Kulak
E-mail: kulak@ipms.kiev.ua

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

Citation: O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, and S. O. Firstov, Influence of Niobium and Silicon at the Structure of Biocompatible $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ Alloys, as Cast and after Heat Treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 8: 1059–1075 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.08.1059](https://doi.org/10.15407/mfint.44.08.1059)

сперсні, новоутворені при охолодженні, силіциди не містять Ніобію, він розчиняється у них в процесі росту, тому силіциди великого розміру мають склад $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$. Показано також, що перехід від α' - до α'' -структури у дослідних стопах залежить не тільки від легування, але й від швидкості охолодження. З підвищенням швидкості охолодження утворюється α'' -фаза різного ступеня легуваності, її орторомбічність в залежності від вмісту Ніобію дорівнює 0,99–0,96.

Ключові слова: біосумісні стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$, термооброблення, структура, силіциди, твердість.

The influence of alloying elements and heat treatment on the structure, phase composition and hardness in two series of cast alloys of the $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Si}$ system with a silicon content of 1 and 1.2% wt. and different niobium content from 10 to 18% wt. is studied. As shown, in as-cast alloys of this composition the niobium content in some areas varies in a fairly wide range because of the liquation, respectively, a heterogeneous and nonequilibrium structure is formed, which consists of metastable phases: α' , α'' , β , dispersed $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ and $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ silicides. The maximum hardness of the experimental as-cast alloys coincides with the highest content of α' or α'' phases and is due to both the doping of the solid solution of these phases and the presence of dispersed silicides in them. As found, increasing the niobium content to 18% wt. in as-cast alloys $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ leads to a decrease in the solubility of silicon in the α'' phase and additional precipitation of silicides, as well as an increase in the amount of β phase, and, consequently, reduced hardness. Heating and holding of as-cast alloys on heat treatment brings them to a more equilibrium state, which is preserved at low cooling rates. Dispersed metastable $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ silicides dissolve, the existing stable $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ silicides grow, and new ones are formed, thus increasing their number. That reduces the hardness compared to the as-cast state. It is found that dispersed, newly formed by cooling silicides do not contain niobium and the last one dissolves in silicides during their growth, so large silicides have a composition of $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$. As shown, the transition from α' to α'' structure in the experimental alloys depends not only on alloying but also on the cooling rate. As the cooling rate increases, the α'' phase of different degree of doping is formed, and its orthorhombicity is 0.99–0.96 depending on the niobium content.

Key words: biocompatible $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ alloys, heat treatment, structure, silicides, hardness.

(Отримано 5 червня 2022 р.; остаточн. варіант — 28 червня 2022 р.)

1. ВСТУП

Кісткові імплантати зі стопів на основі титану, що витримують велике навантаження, повинні володіти достатньою міцністю, але також і зниженим модулем пружності, щоб наблизитися до модулю пружності кістки. Стоп $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$, який зараз широко використовується у світі в медичних цілях, має у своєму складі токсичний

Ванадій, а також критикується за високий модуль Юнга. Тому ведуться роботи по заміні Ванадію біоінертними аналогами, а саме β -стабілізатором Ніобієм [1].

Легування β -стабілізаторами понижує модуль пружності, який немонотонно залежить від фазового складу [2]: більш низький модуль пружності мають стопи зі структурою метастабільних α'' - і β -фаз із мінімумами в області критичних концентрацій легуючого елементу — переходів α'/α'' і α''/β . Зі збільшенням вмісту легуючих β -стабілізуючих елементів в титанових стопах при гартуванні спостерігається поступовий перехід від α' - до α'' - і β -структур. Відомо, що у стопах титану з ніобієм α'' -фаза може існувати у досить широкому інтервалі концентрацій $\cong 10$ –33% ваг. Nb [3].

Дослідженнями литих стопів системи Ti–Nb [4] показано, що межа складу між α' і α'' знаходиться від 15 до 17,5% ваг. Nb: до 15% переважає α' -фаза, а вже стоп Ti–17,5Nb складається переважно з α'' -фази. Модуль пружності при такому вмісті Ніобію є найнижчим серед подвійних стопів Ti–Nb із α'' -структурою, подібним до β -стопів, що підтверджує раніше одержані результати інших дослідників [5, 6]. Різниця в їхніх даних обумовлена різним станом стопів — литий, чи термооброблений, а також умовами термооброблення: витримкою (попередньою гомогенізацією), температурою і швидкістю охолодження. В роботах Bönisch та ін. [7, 8] було також встановлено, що найнижчий модуль Юнга спостерігається у тих стопах, де значення орторомбічності α'' -фази $b/a(3)^{1/2}$ наближене до одиниці, тобто за її найбільшої нестабільності (в їхньому випадку орторомбічність стопу Ti–16Nb становила 0,985).

Враховуючи те, що Ніобій є достатньо дорогим компонентом, наразі дослідження ведуться у напрямку зменшення його вмісту у стопах. Велика увага також останнім часом приділяється розробці біосумісних стопів, додатково легованих евтектоїдним β -стабілізатором Силіцієм, оскільки він є більш фізіологічним елементом для кісткової тканини і підсилює остеоіндуктивні властивості імплантатів. На стопах Ti–15Nb– x Si ($x = 0$ –0,55% ваг.) показаний β -стабілізуючий ефект Силіцію після термооброблення при охолодженні з пічкою і значне пониження модулю пружності при гартуванні у воду [9]. Раніше наші дослідження потрійних стопів Ti–18Nb– x Si ($x = 0,55$ –1,15% ваг.) виявили, що максимальна твердість у них досягається за вмісту Силіцію, близького до евтектоїдного ($\sim 1\%$ ваг.) [10, 11]. Легування Силіцієм у литих стопах Ti–18Nb– x Si також має досить сильний β -стабілізуючий ефект, особливо при його заевтектоїдній концентрації ($> 1\%$ ваг.) [12–14]. Дослідження біосумісності *in vitro* стопів Ti–18Nb– x Si показали сильний вплив зростання вмісту Силіцію на підвищення біоактивності: кількість життєздатних, метаболічно активних клітин на поверхні стопу з 1,15 % Si була приблизно в 1,5 рази вища, ніж на поверхні зразка з 0,55% Si, і в два рази вище,

ніж на стопі Ti–18Nb, що не містив Силіцію [15]. Метою даної роботи є дослідити сумісний вплив Ніобію і Силіцію на структуру, фазовий склад і твердість у стопах із пониженим вмістом Ніобію Ti–(10–18)Nb–(1–1,2)Si (% ваг.).

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електродуговою плавкою в атмосфері аргону на мідній водоохолоджуваній подині з невитратним вольфрамовим електродом одержані виливки вагою 25–50 г. Як шихтові матеріали використовувалися: титан марки ВТ1-0, листовий ніобій та напівпровідниковий кремній (99,99%). Для досягнення хемічної однорідності стопи перетоплювали не менше 6 разів. Витоплені стопи за складом, згідно спектральної аналізи (табл. 1), розділені на дві серії: I — евтектоїд-

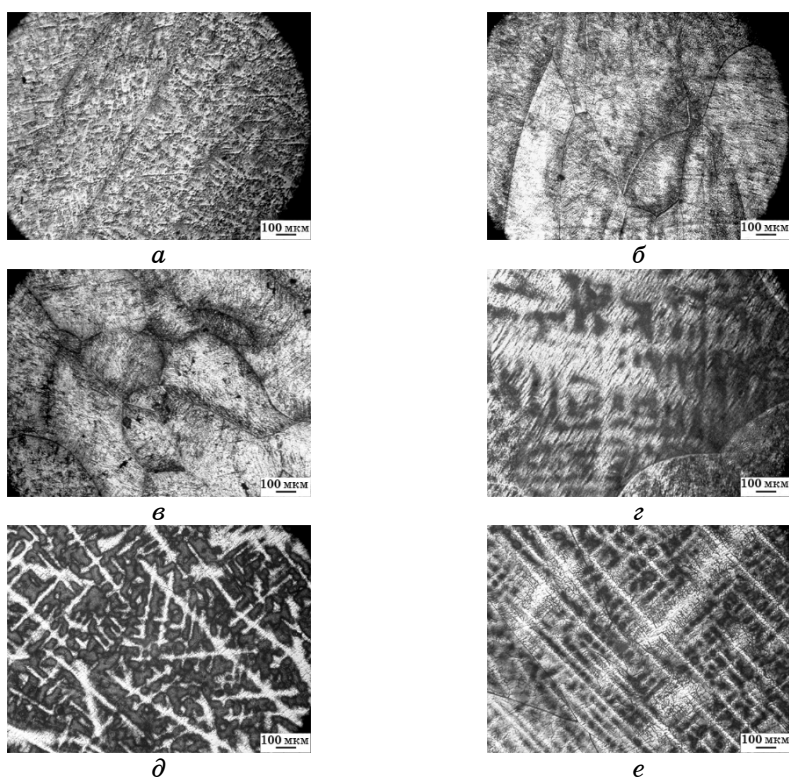


Рис. 1. Мікроструктура литих стопів Ti– x Nb–1Si (*a*, *в*, *д*) і Ti– x Nb–1,2Si (*б*, *г*, *е*), де x (% ваг.): 10 (*a*), 11 (*б*), 13 (*в*), 14 (*г*), 18 (*д*, *е*).

Fig. 1. Microstructure of as-cast Ti– x Nb–1Si (*a*, *в*, *д*) і Ti– x Nb–1,2Si (*б*, *г*, *е*) alloys, where x (% wt.): 10 (*a*), 11 (*б*), 13 (*в*), 14 (*г*), 18 (*д*, *е*).

ні $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ ($x = 10, 13, 18\%$ ваг.), II — заевтектоїдні $\text{Ti}-x\text{Nb}-1,2\text{Si}$ ($x = 11, 14, 18\%$ ваг.).

Виливки довжиною ~ 40 мм та діаметром ~ 15 мм розрізались на зразки $d \sim 15$ мм, $h \sim 10$ мм, які нагрівались до 1050°C з витримкою 30 хв. та наступним охолодженням на повітрі і у маслі. Після термооброблення зразки були піддані пласкопаралельній шліфовці для зняття до 1 мм поверхневого окисненого шару.

Структуру стопів досліджували методами оптичної (Jenaphot-2000) та електронної сканувальної (Proton-21, Superprobe-733) мікроскопії, вимірювалась також твердість HV . Фазову аналізу виконували методом рентгенівської дифракції із застосуванням $\text{CuK}\alpha$.

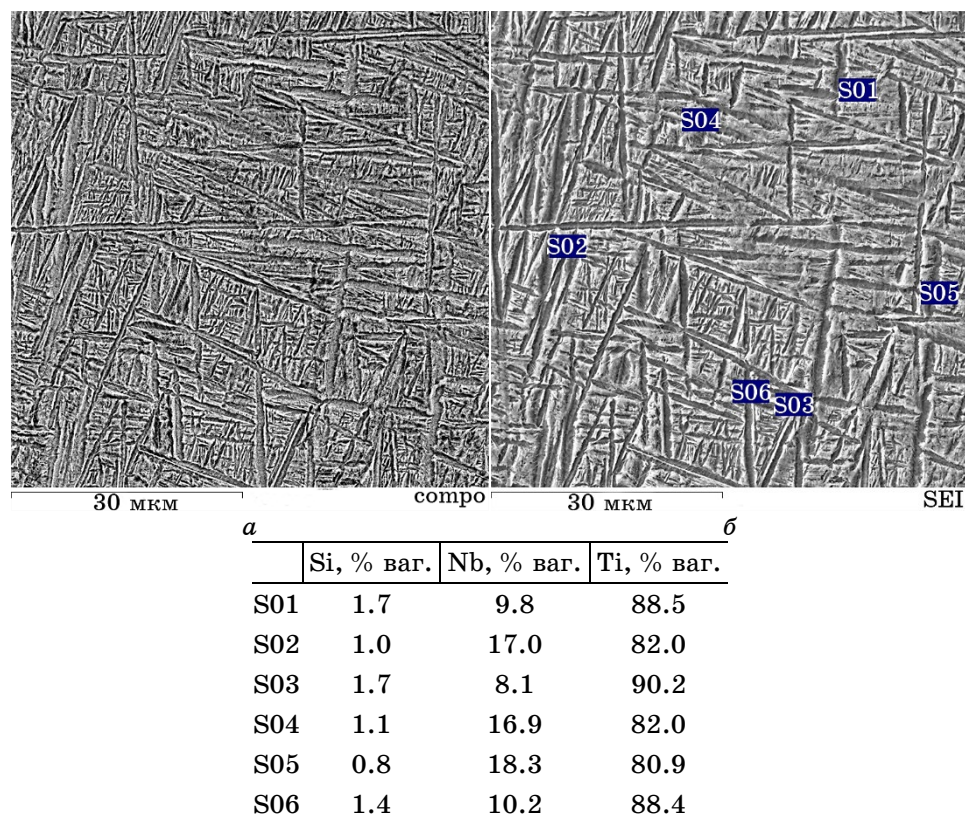


Рис. 2. Растрова електронна мікроскопія литого стопу $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ з мікроаналізою (точки спектральної аналізи S01–S06 у табл. відповідають лівим верхнім кутам міток на рис. б).

Fig. 2. Scanning electron microscopy of as-cast $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ alloy with microanalysis (the spectral analysis points S01–S06 in the table correspond to the upper left corners of the labels in Fig. б).

випромінення, дані обробляли у програмі PowderCell.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Під час кристалізації дослідних стопів, в ході швидкого охолодження у твердій фазі відбуваються процеси гартування з утворенням метастабільних α' -, α'' -, β -фаз та дисперсних силіцидів. При цьому за більшого легування, якщо зберігається β -фаза, в литих $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ стопах, починаючи з 14% ваг. Nb, є чітко виражена дендритна структура (рис. 1, *г-е*). У менш легуваних стопах β -дендрити, що утворилися при кристалізації, повністю зникають, в результаті структура переважно складається з тонких пластин різного розміру, як це можна бачити на рис. 2.

Проведеної локальної спектральної аналізи литого стопу $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (П-2, табл. 1) показала, що вміст Ніобію в окремих місцях може мінятися від 8 до 18% ваг., рис. 2, *б* (див. табл. 1), відповідно змінюється і структура: від α (α') до α'' . Мікроструктура складається з голок, які є характерними для α' -фази (товстіші голки) та α'' -фази (тонкі голки). Подібний тип структури раніше також спостерігався у литому і відпаленому стопі $\text{Ti}-25\text{Ta}-10\text{Zr}$ [16].

Ніобій понижує розчинність Силіцію у титані, і більший його вміст відповідно зменшує кількість Силіцію у твердому розчині, рис. 2. При зйомці у режимі «сompо» на растровому мікроаналізаторі (рис. 2, *а*) у литому стопі біля границь α -пластин та на дефектах структури можна також помітити темні виділення силіцидів, розміри яких < 1 мкм.

За даними рентгенофазової аналізи (рисунок 3), які були оброблені за допомогою програми PowderCell 2.4, збільшення вмісту легуючих β -стабілізуючих елементів Ніобію та Силіцію у литих стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ приводить до зростання кількості метастабільних α'' - та β -фаз і більшого розщеплення ліній α'' -фази на дифрактограмах. У стопах з меншим вмістом Ніобію лінії α'' -фази знаходяться на близькій відстані одна від одної і зливаються між собою та лінією присутньої α - (α' -) фази, даючи дещо розмитий асиметричний профіль (рис. 3, *а, б*). За більшої легуваності α'' -фази спостерігаються зміни її параметрів, що є характерними при підвищенні вмісту β -стабілізаторів [17]: збільшення a та зменшення c і b (табл. 1), відповідно зменшується c/a і b/a .

Твердість литих стопів $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ залежить в першу чергу від їх фазового складу (рис. 4). Найбільшу твердість має α' -фаза, з якої практично повністю складається стоп $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ у литому стані (рис. 4, *а*). Зменшення кількості α' -фази в даних стопах корелює з пониженням твердості.

Так, литий заевтектоїдний стоп $\text{Ti}-11\text{Nb}-1,2\text{Si}$, у якому вже з'являється невелика кількість α'' -фази, має меншу твердість (рис. 4, *б*)

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад ступів Ti-Nb-Si (вміст Силіцію у твердому розчині розраховано).

TABLE 1. Phase composition of Ti-Nb-Si alloys (Silicon concentration in solid solution is calculated).

№ ступу	Склад	Стан	HV, МПа	Фазовий склад											Si, %
				α(α')			α''				β		Силіцид, %		
				a, Å		%	a, Å	b, Å	c, Å	%	a, Å	%	(Ti, Nb) ₃ Si ₃	(Ti, Nb) ₃ Si	
				a, Å	c, Å										
I-1	Ti-10Nb-1Si		3480	2,9549	4,6723	96,6					3,2895	0,5	2,80	0,05	0,29
I-2	Ti-13Nb-1Si		2990	2,9595	4,7081	16,3	2,9910	5,1202	4,6574	79,8	3,2802	0,4	2,63	0,85	0,20
I-3	Ti-18Nb-1Si		3500				3,0350	5,0424	4,6424	89,1	3,2694	7,1	2,64	1,13	0,14
II-1	Ti-11Nb-1,2Si	литі	3340	2,9593	4,6798	77,6	2,9573	5,1004	4,7203	18,7	3,2861	0,2	2,36	1,09	0,40
II-2	Ti-14Nb-1,2Si		3660				2,9840	5,0456	4,6532	95,8	3,3008	0,6	2,32	1,26	0,37
II-3	Ti-18Nb-1,2Si		3530				2,9938	5,0799	4,6497	69,8	3,2819	25,3	2,76	2,18	0,13
I-1	Ti-10Nb-1Si		3200	2,9465	4,6767	98,1					3,2762	0,7		1,27	0,85
I-2	Ti-13Nb-1Si	1050°C,	3020	2,9493	4,6860	94,7					3,2866	3,9		1,36	0,81
I-3	Ti-18Nb-1Si	30 хв.,	2830	2,9599	4,6803	16,9	2,9550	5,0722	4,6634	66	3,2676	13,4		3,81	0,45
II-1	Ti-11Nb-1,2Si	охоло-	2970	2,9516	4,6895	98,2					3,2835	0,3		1,45	0,96
II-2	Ti-14Nb-1,2Si	дження на	3070	2,9581	4,6898	71	2,9888	5,0876	4,6910	14,2	3,2927	11,9		2,96	0,73
II-3	Ti-18Nb-1,2Si	повітрі	3090	2,9573	4,6834	18,1	2,9544	5,0904	4,6538	50,4	3,2825	27,5		4,02	0,59
I-1	Ti-10Nb-1Si		3150	2,9558	4,6804	97,5							2,45	0,68	
I-2	Ti-13Nb-1Si	1050°C,	2800				2,9848	5,1030	4,6758	95,7			4,3	0,39	
I-3	Ti-18Nb-1Si	30 хв.,	2770				3,0157	5,0039	4,6762	95,5			4,55	0,35	
II-1	Ti-11Nb-1,2Si	охоло-	2910				2,9718	5,1083	4,6696	95,6			4,43	0,52	
II-2	Ti-14Nb-1,2Si	дження у	2980				2,9773	5,0804	4,6814	95,4			4,61	0,50	
II-3	Ti-18Nb-1,2Si	масло	2780				3,0151	5,0047	4,6758	94,8			5,23	0,42	

у порівнянні зі стопом Ti-10Nb-1Si. Коли вміст Nb у стопах Ti-xNb-1Si досягає ~13%, α'' -фаза стає домінувальною, а твердість литих стопів знижується.

У литих досліджуваних Ti-xNb-1Si стопах при збільшенні вмісту Ніобію від 13 до 18% зростає легуваність α'' -фази, і її твердість має зменшуватись. Але ми спостерігаємо у литих стопах з переважною α'' -фазою зростання твердості із вмістом Ніобію (рис. 4, а, б), що можна пояснити внеском, який здійснюють дисперсні силіциди. Необхідно зазначити, що у литому стані всі дослідні стопи мають майже однаковий (~2,5% мас.) вміст метастабільних (Ti, Nb)₅Si₃ силіцидів, які виділяються у високотемпературній області. При подальшому охолодженні в результаті перитектоїдного перетворення $\beta + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$ при 1170°C та евтектоїдного $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$ при 865°C у стопах відбувається додаткове утворення стабільних силіцидів (Ti, Nb)₃Si. Кількість останніх збільшується зі зростанням вмісту Силіцію і Ніобію (табл. 1), у твердому розчині литих стопів залишається від $\approx 0,15$ до 0,4% Si. У заевтектоїдних литих стопах Ti-xNb-1,2Si максимальна твердість співпадає з найбільшим вмістом α'' -фази при ~14% Nb (рис. 4, б), а пониження твердості при більш високій концентрації Ніобію пояснюється зростанням присутності β -фази.

Литі стопи Ti-xNb-(1-1,2)Si піддавалися термообробленню: нагріву до 1050°C, витримці 30 хв. і охолодженню на повітрі та у масло. Нагрів і витримка литих стопів при термообробленні приводить їх у більш рівноважний стан, який зберігається за низької швидкості охолодження. Метастабільні дисперсні (Ti, Nb)₅Si₃ силіциди розчиняються, в результаті підвищується вміст Силіцію у твердому розчині, при цьому зменшуються параметри кристалічних ґрат-

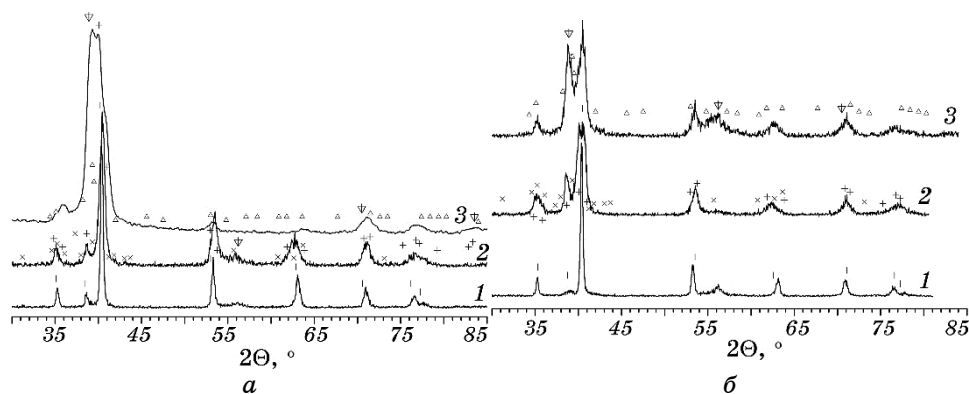


Рис. 3. Дифрактограми серій литих стопів (див. табл. 1): I (а), II (б); фази — α (○), α'' (+), β (↓), (Ti, Nb)₃Si (×), (Ti, Nb)₅Si₃ (Δ).

Fig. 3. X-ray diffractions of the series of as-cast alloys (see Table 1): I (a), II (b); phases — α (○), α'' (+), β (↓), (Ti, Nb)₃Si (×), (Ti, Nb)₅Si₃ (Δ).

ниць фаз (табл. 1). Також відбувається виділення нових і зростання розмірів вже наявних стабільних $(\text{Ti, Nb})_3\text{Si}$ силіцидів; таким чином, збільшується їхня кількість. Все це приводить до пониження твердості у порівнянні з литим станом (рис. 4).

Перехід від α' - до α'' -структури у дослідних стопах залежить не тільки від легування, але й від швидкості охолодження. В усіх стопах з 10–18% ваг. Nb при охолодженні на повітрі з 1050°C зберігається α - (α' -) фаза (табл. 1). Також за даного режиму термооброблення у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ спостерігається практично лінійна залежність кількості β -фази від вмісту Ніобію (рис. 4, в, з).

Стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ до ~13% Nb при охолодженні на повітрі мають структуру α - (α' -) фази із залишковою β -фазою < 4%, приблизно од-

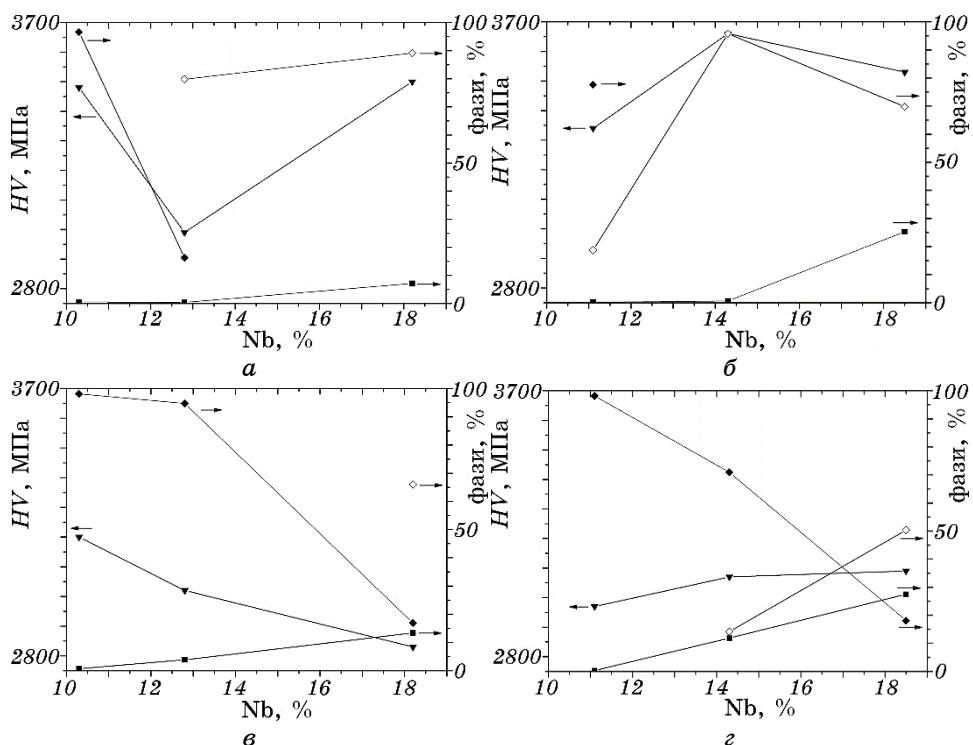
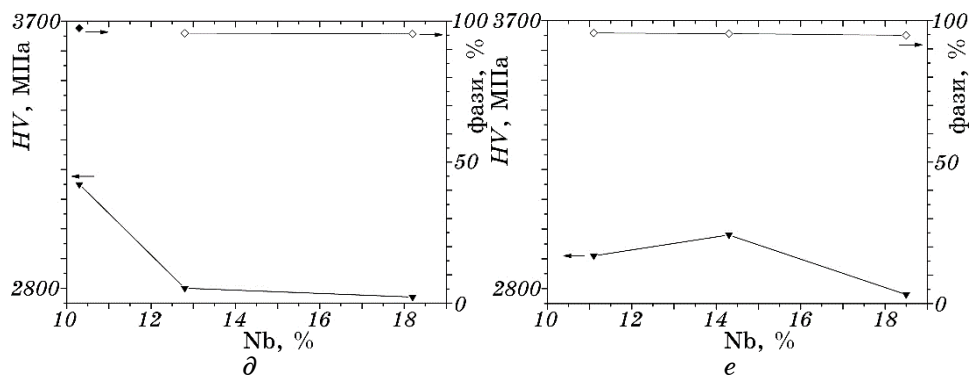


Рис. 4. Твердість і фазовий склад литих (а, б), після термооброблення (в, з — 1050°C, 30 хв. з охолодженням на повітрі, в, з — 1050°C, 30 хв. з охолодженням у масло) ступів $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ (а, в, в), $\text{Ti}-x\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (б, з, з): ▼ — HV, ◆ — α (α'), ◇ — α'' (а, б), ■ — β .

Fig. 4. The hardness and phase composition of as-cast (а, б), after heat treatment (1050°C, 30 min with air cooling (в, з), 1050°C, 30 min with oil cooling (в, з)) $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ (а, в, в), $\text{Ti}-x\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (б, з, з) alloys: ▼—HV, ◆— α (α'), ◇— α'' (а, б), ■— β .



Продовження рис. 4.

Continuation of Fig. 4.

наковий невеликий вміст силіцидів і 0,8–0,85% Si у твердому розчині (табл. 1). У стопі Ti–18Nb–1Si вже присутня і α' -фаза, але вона має невелике викривлення ґратниці порівняно з α' -фазою, про що свідчить наближена до одиниці орторомбічність $b/a(3)^{1/2} \sim 0,99$ (рис. 5, в). Пониження твердості у стопах Ti–xNb–1Si обумовлене також зростанням кількості β -фази (рис. 4, в).

На растрових знімках у режимі «сopro» стопів Ti–xNb–(1–1,2)Si, підданих термообробленню — нагріву до 1050°C з витримкою 30 хв. і охолодженням на повітрі (рис. 6), можна якісно оцінити склад окремих елементів структури за насиченістю відтінків сірого кольору (компоненти з більшою атомовою масою мають світліший тон). Так, у стопі Ti–10Nb–1Si (рис. 6, б) бачимо крупні, майже білі силіциди на границі зерна і темні дисперсні виділення на поверхнях α -пластин (як вже спостерігалось на рис. 3, а). Це означає, що у склад дисперсних, новоутворених при охолодженні, силіцидів не входить важкий Ніобій. В той же час силіциди великого розміру мають склад $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ з атомовою часткою до 20% Ніобію, як було показано у раніше проведених дослідженнях [11]. Тобто спочатку формуються прості Ti_3Si (або Ti_5Si_3) силіциди, і тільки в процесі їх росту відбувається також розчинення в них Ніобію.

Збільшення вмісту Ніобію у дослідних стопах приводить до зміни контрасту у даному режимі між твердим розчином і силіцидами (рис. 6, з–е), який залежить від співвідношення середніх атомових мас, рис. 7 (оскільки при утворенні і рості силіцидів їх склад може мінятися, для них приведена вірогідна середня атомовою вага). Так, бачимо, що у стопі Ti–13Nb–1Si (рис. 6, в) контраст між основною структурою і силіцидами майже вирівнюється, а при вмісті Ніобію $\geq 14\%$ ваг. він змінюється на протилежний.

З підвищенням швидкості охолодження стопів Ti–xNb–(1–1,2)Si

зменшується вміст Силіцію у твердому розчині (табл. 1), відповідно зростає кількість утворених силіцидів (рис. 8). У стопах Ti-xNb-1Si після термооброблення при 1050°C з охолодженням у масло є чітка кореляція твердості із вмістом α' - і α'' -фаз (рис. 4, д). В інтервалі 13–18% Nb стопи мають структуру α'' -фази, майже однаковий вміст силіцидів і 0,3–0,35% Si у твердому розчині. Таким чином, зміни параметрів α'' -фази у даних стопах залежать виключно від кількості Ніобію: a росте, c і b зменшуються, при цьому менше стає c/a і b/a (табл. 1, рис. 5, д). Твердість стопів Ti-xNb-1Si при $x = 13$ –18% ваг. після термооброблення при 1050°C з охолодженням у масло із зростанням вмісту Ніобію також незначно знижується (рис. 4, д).

Структура дослідних заевтектоїдних стопів Ti-xNb-1,2Si після витримки при 1050°C і охолодження у масло складається з α'' -фази і силіцидів (табл. 1). Твердість даних стопів залежить не тільки від легуваності основної фази, а також від кількості та розмірів силіцидів (табл. 1 і рис. 8, б, з, е). До ~14% Nb переважають дисперсні силіциди (рис. 8, б, з), і зміцнення α'' -мартенситу відбувається завдяки їм, твердість при цьому збільшується (рис. 4, е). Підвищення легування Ніобієм > 14% зменшує вміст Силіцію у твердому розчині і приводить до зростання як загальної кількості силіцидів, так і

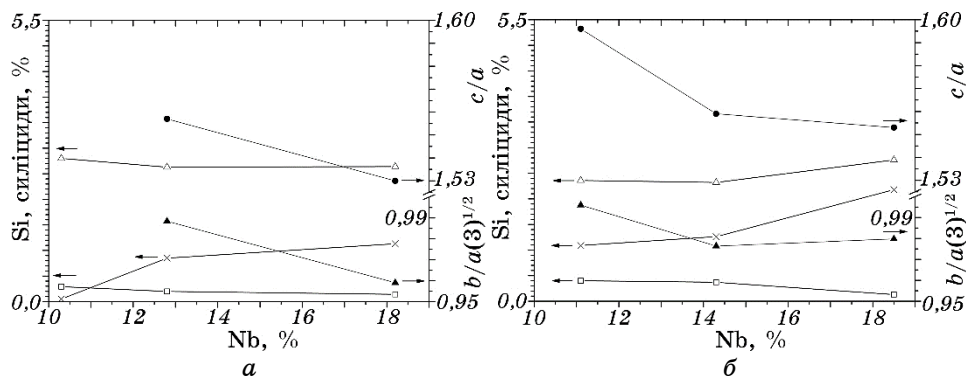
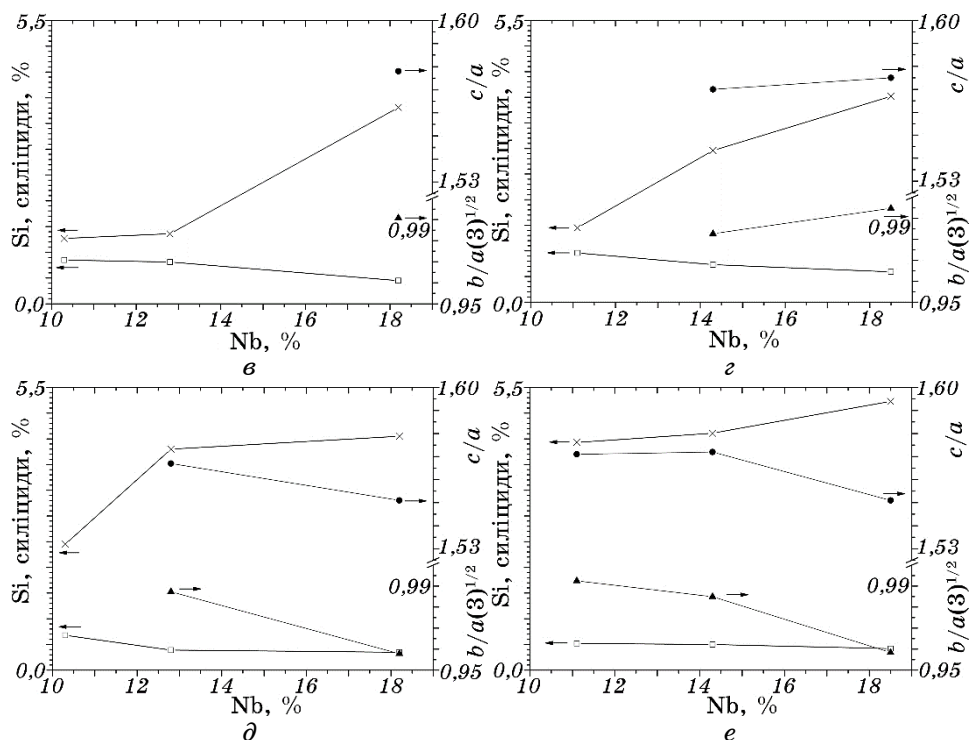


Рис. 5. Вміст Силіцію, силіцидів та зміни параметрів кристалічних ґратниць у основних фазах литих (а, б) і після термооброблення (в, з — 1050°C, 30 хв. з охолодженням на повітрі, д, е — 1050°C, 30 хв. з охолодженням у масло) стопів Ti-xNb-1Si (а, в, д), Ti-xNb-1,2Si (б, з, е): × — (Ti, Nb)₃Si, Δ — (Ti, Nb)₅Si₃, □ — розрахований вміст Силіцію у твердому розчині, α'' — c/a (●), $b/a(3)^{1/2}$ (▲) і α' — c/a (○).

Fig. 5. The silicon, silicide content and changes of crystal lattice parameters in the main phases of as-cast (a, б), after heat treatment (1050°C, 30 min with air cooling (в, з), 1050°C, 30 min with oil cooling (д, е)) Ti-xNb-1Si (а, в, д), Ti-xNb-1,2Si (б, з, е) alloys: × — (Ti, Nb)₃Si, Δ — (Ti, Nb)₅Si₃, □ — calculated silicon content in the solid solution (в, з), α'' — c/a (●), $b/a(3)^{1/2}$ (▲) and α' — c/a (○).



Продовження рис. 5.

Continuation of Fig. 5.

кількості силіцидів великих розмірів (рис. 8, б, з, е), в результаті чого, відбувається падіння твердості (рис. 5, е). Із зростанням вмісту Ніобію в інтервалі 14–18% у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-1,2\text{Si}$ знижуються також параметри α'' -фази c і b , відповідно зменшується c/a і b/a (табл. 1, рис. 5, е).

Для подвійних стопів $\text{Ti}-\text{Nb}$ значення орторомбічності кристалічної ґратниці α'' -фази знижується зі зростанням вмісту Nb, що пов'язано зі зменшенням співвідношень c/a і b/a , як і в стопах з іншими β -стабілізаторами [17]. Найнижчі модулі Юнга були одержані у стопах із α'' -структурою $\text{Ti}-16\text{Nb}$ з $b/a(3)^{1/2} = 0,985$ [8] і $\text{Ti}-17,5\text{Nb}$ з $b/a(3)^{1/2} = 0,965$ [4]. Користуючись даним критерієм взаємозв'язку між низьким модулем Юнга і високою орторомбічністю, можна припустити, що нижчий вміст Nb має привести до утворення збідненої Ніобієм, більш нестабільної α'' -фази та вищих значень її орторомбічності, ближчої до одиниці, і, відповідно, низького модулю пружності стопу. І це доволі зручний засіб для прогнозування, як одержання стопів із пониженим модулем Юнга, так і оптимізації їх складу та термооброблення.

Дослідні стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ набувають повністю структуру α'' -фази в результаті термооброблення гартуванням з достатньо високих температур (табл. 1), при цьому орторомбічність даної фази в залежності від вмісту Ніобію знаходиться в інтервалі 0,99–0,96 (рис. 5, *д, е*). Тобто для всіх загартованих у масло з 1050°C досліджуваних стопів, які мають порівняно низьку твердість $HV = 3000\text{--}2750$ МПа (рис. 4, *д, е*), можна очікувати також пониження модуля Юнга. Якщо найнижчий модуль пружності відповідає орторомбічності α'' -фази $b/a(3)^{1/2}$ наближений до одиниці, то оптимальний вміст Ніобію у стопях $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ для одержання більш низького значення модулю Юнга має складати 11–13% ваг.

Необхідно відзначити, якщо у двокомпонентному евтектоїдному стопі $\text{Ti}-1\text{Si}$ склад фаз залишається незмінним, то в потрійній сис-

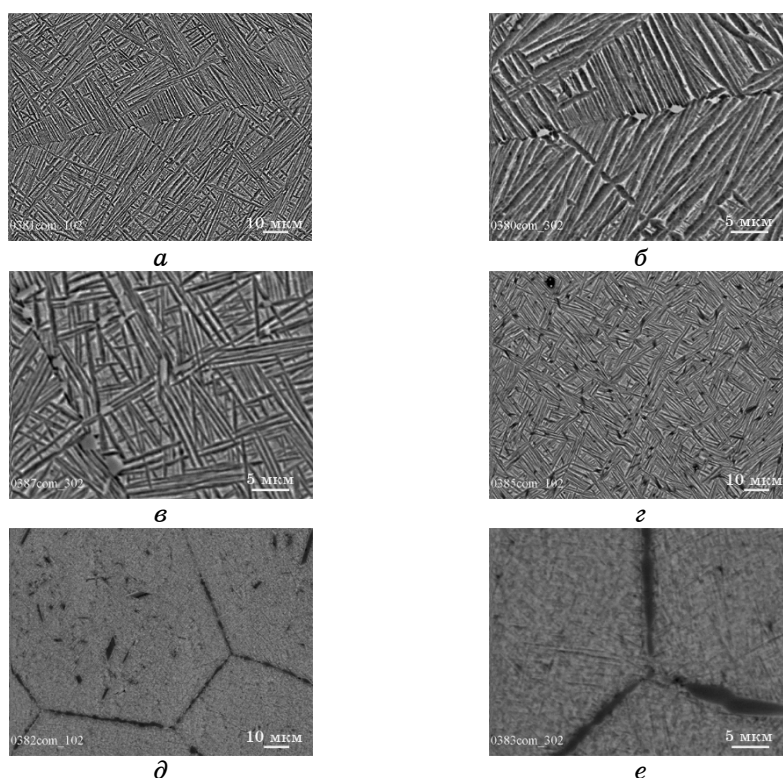


Рис. 6. Растрова електронна мікроскопія (сепро) литих стопів $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ (*а, б*) $\text{Ti}-13\text{Nb}-1\text{Si}$ (*в*), $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*г*) та $\text{Ti}-18\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*д, е*) після витримки при 1060°C , 30 хв. з охолодженням на повітрі.

Fig. 6. Scanning electron microscopy (sempo) of as-cast $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ (*a, б*) $\text{Ti}-13\text{Nb}-1\text{Si}$ (*в*), $\text{Ti}-14\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*г*) and $\text{Ti}-18\text{Nb}-1,2\text{Si}$ (*д, е*) alloys after exposure at 1060°C , 30 min with cooling in air.

темі Ti–Nb–Si до складу твердого розчину і силіцидів евтектоїду входить також Ніобій. Так, стопи Ti– x Nb–1Si при $x = 13$ –18% ваг. мають практично однаковий, евтектоїдний склад за силіцидами і вмістом Силіцію у α'' -твердому розчині (рис. 5, ∂). Зміни параметрів α'' -фази у даних стопах вказують на їх залежність виключно від кількості Ніобію.

У стопах Ti– x Nb–1,2Si майже незмінний евтектоїдний склад спостерігається при $x = 11$ –14% ваг., при цьому вміст Ніобію у α'' -фазі мало змінюється (рис. 5, e), вірогідно, внаслідок його розчинення у силіцидах. Розрахунки показують, що при максимальній кількості Ніобію у силіцидах (~ 20 ат.% [11]), у твердому розчині його концентрація може понижуватися до 2% ваг.). Таким чином, підвищення вмісту Силіцію у стопах Ti– x Nb–(1–1,2)Si зменшує евтектоїдну область та зміщує її до більш низького вмісту Ніобію.

Підвищення вмісту Ніобію в дослідних стопах приводить до зменшення розчинності Силіцію у твердому розчині і додаткового виділення силіцидів. Вплив силіцидів, що утворюються у стопах Ti– x Nb–(1–1,2)Si, на механічні властивості проявляється як безпосередньо, у вигляді дисперсійного зміцнення, так і опосередковано, через зміну хемічного складу твердого розчину і, відповідно, фазового складу стопів. Уточнення оптимального складу даних стопів і режимів гартування потребує подальших досліджень.

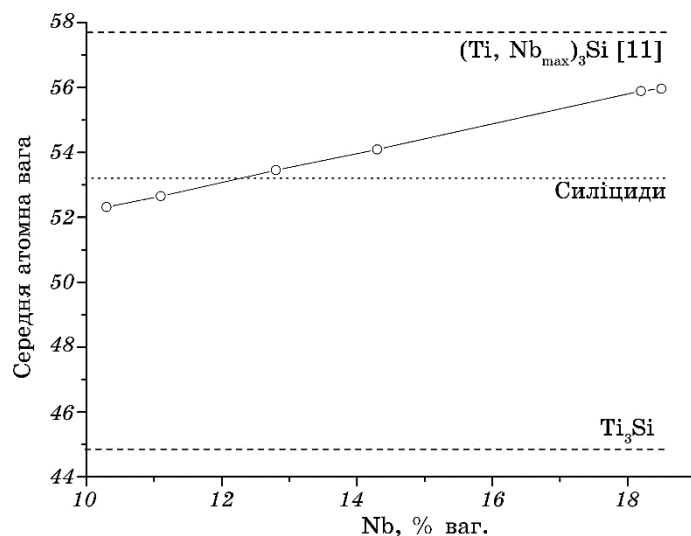


Рис. 7. Розрахована середня атомна вага дослідних стопів Ti– x Nb–(1–1,2)Si та силіцидів.

Fig. 7. The calculated average atomic weight of the experimental alloys Ti– x Nb–(1–1.2)Si and silicides.

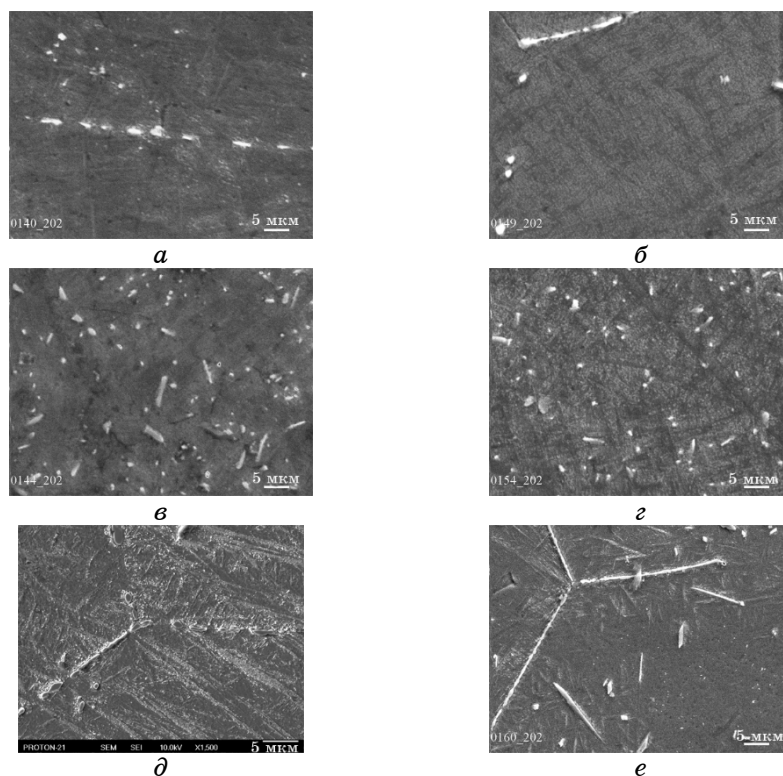


Рис. 8. Растрова електронна мікроскопія (SEI) литих стопів $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ ($x = 10$ (a), $x = 13$ (б), $x = 18$ (в)) і $\text{Ti}-x\text{Nb}-1.2\text{Si}$ ($x = 11$ (б), $x = 14$ (з), $x = 18$ (е)) після витримки при 1060°C , 30 хв. з охолодженням у масло.

Fig. 8. Scanning electron microscopy (SEI) of as-cast $\text{Ti}-x\text{Nb}-1\text{Si}$ ($x = 10$ (a), $x = 13$ (б), $x = 18$ (в)) and $\text{Ti}-x\text{Nb}-1.2\text{Si}$ ($x = 11$ (б), $x = 14$ (з), $x = 18$ (е)) alloys after exposure at 1060°C , 30 min with cooling in oil.

4. ВИСНОВКИ

Внаслідок ліквідаційної неоднорідності вміст Ніобію в окремих місцях литих стопів $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ міняється у широкому діапазоні, відповідно змінюється їх нерівноважна структура. Перехід від α' - до α'' -структури у дослідних стопах залежить не тільки від легування, а й від швидкості охолодження. Після витримки при 1050°C і охолодження у масло тільки стоп $\text{Ti}-10\text{Nb}-1\text{Si}$ має структуру α' -фази, всі стопи $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ з більшим вмістом Ніобію повністю складаються з α'' -фази різного ступеню легуваності.

Твердість дослідних $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1.2)\text{Si}$ стопів залежить від фазо-

вого складу, а також насиченості твердого розчину і кількості та дисперсності силіцидів. Вища твердість литих стопів, які можна вважати загартованими з високотемпературної області, пояснюється їх нерівноважним станом і присутністю дисперсних метастабільних $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ силіцидів. Найбільшу твердість мають менш леготвані стопи, що містять переважно α' -фазу. Стопи з високим вмістом Ніобію і Силіцію, у яких домінує α'' -фаза і присутня також β -фаза, відзначаються зниженою твердістю.

Нагрів і витримка литих стопів при термообробленні приводить до розчинення $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_3$ силіцидів і виділення стабільних $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіцидів. Підвищення вмісту Ніобію зменшує розчинність Силіцію у титані, понижуючи таким чином його вміст у твердому розчині, та спричиняє додаткове виділення $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Si}$ силіцидів і зростання їх розмірів у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$, що в результаті приводить до падіння твердості.

Збіднення твердого розчину Силіцієм та Ніобієм внаслідок виділення силіцидів у стопах $\text{Ti}-x\text{Nb}-(1-1,2)\text{Si}$ при термообробленні дає утворення більш нестабільної α'' -фази з рівнем орторомбічності $b/a(3)^{1/2}$ близьким до одиниці, що також є одним з критеріїв одержання низького модулю пружності. Відповідно оптимальний вміст Ніобію у даних стопах складає 11–13% ваг.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen, *Regenerative Biomaterials*, **7**, No. 1: 119 (2020).
2. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, and S. Hanada, *Mater. Trans.*, **45**: 2776 (2004).
3. Г. И. Носова, *Фазовые превращения в сплавах титана* (Москва: Металлургия: 1968).
4. A. Thoenes, I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, A. A. Ruktuev, I. V. Ivanov, C. R. M. Afonso, A. Stark, and A. M. Jorge Jr, *Mater. Sci. Eng. A*, **818**: 141378 (2021).
5. С. Г. Федотов, О. К. Белоусов, *Физ. мет. металловед.*, **17**, № 5: 732 (1964).
6. Y. Mantani and K. Kudou, *J. Alloys Compd.*, **577**: S448 (2013).
7. M. Bönisch, M. Calin, L. Giebeler, A. Helth, A. Gebert, W. Skrotzki, and J. Eckert, *J. Appl. Crystallogr.*, **47**: 1374 (2014).
8. M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck, W. Skrotzki, and J. Eckert, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **48**: 511 (2015).
9. A. M. G. Tavares, E. A. Souza, M. S. C. Silva, G. R. L. Matos, W. W. Batista, and S. A. S. Araujo Souza, *Mater. Res.*, **24**, Iss. 3: e20200417 (2021).
10. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, О. В. Дацкевич, М. М. Кузьменко, Г. Є. Хоменко, С. О. Фірстов, *Доповіді НАН України*, № 2: 63 (2016).
11. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 6: 823 (2017).
12. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 363 (2019).

13. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, С. О. Фірстов, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, № 4: 107 (2019).
14. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
15. О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. Ю. Коваль, А. В. Котко, Н. В. Ульянович, О. О. Півень, Т. П. Рубан, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 7: 887 (2021).
16. F. F. Quadros, P. A. B. Kuroda, K. S. J. Sousa, T. A. G. Donato, and C. R. Grandini, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, Iss. 5: 4108 (2019).
17. A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 324 (2006).

REFERENCES

1. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. Hon Tsoi, and J. Chen, *Regenerative Biomaterials*, **7**, No. 1: 119 (2020).
2. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, and S. Hanada, *Mater. Trans.*, **45**: 2776 (2004).
3. G. I. Nosova, *Fazovye Prevrashcheniya v Splavakh Titana* [Phase Transformations in Titanium Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (in Russian).
4. A. Thoenes, I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, A. A. Ruktuev, I. V. Ivanov, C. R. M. Afonso, A. Stark, and A. M. Jorge Jr, *Mater. Sci. Eng. A*, **818**: 141378 (2021).
5. S. G. Fedotov and P. K. Belousov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **17**, No. 5: 732 (1964) (in Russian).
6. Y. Mantani and K. Kudou, *J. Alloys Compd.*, **577**: S448 (2013).
7. M. Bönisch, M. Calin, L. Giebeler, A. Helth, A. Gebert, W. Skrotzki, and J. Eckert, *J. Appl. Crystallogr.*, **47**: 1374 (2014).
8. M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck, W. Skrotzki, and J. Eckert, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **48**: 511 (2015).
9. A. M. G. Tavares, E. A. Souza, M. S. C. Silva, G. R. L. Matos, W. W. Batista, and S. A. S. Araujo Souza, *Mater. Res.*, **24**, Iss. 3: e20200417 (2021).
10. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, O. V. Datskevych, M. M. Kuz'menko, H. Ye. Khomenko, and S. O. Firstov, *Dopovidi NAN Ukraine*, No. 2: 63 (2016) (in Ukrainian).
11. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 823 (2017) (in Ukrainian).
12. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 363 (2019) (in Ukrainian).
13. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, and S. O. Firstov, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 4: 107 (2019) (in Ukrainian).
14. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
15. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuz'menko, O. Yu. Koval', A. V. Kotko, N. V. Ul'yanchych, O. O. Piven', T. P. Ruban, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 887 (2021) (in Ukrainian).
16. F. F. Quadros, P. A. B. Kuroda, K. S. J. Sousa, T. A. G. Donato, and C. R. Grandini, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, Iss. 5: 4108 (2019).
17. A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, *Mater. Sci. Eng. A*, **438–440**: 324 (2006).

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^а Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406 / 2487809; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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