

Vol. 44, No. 9
September 2022

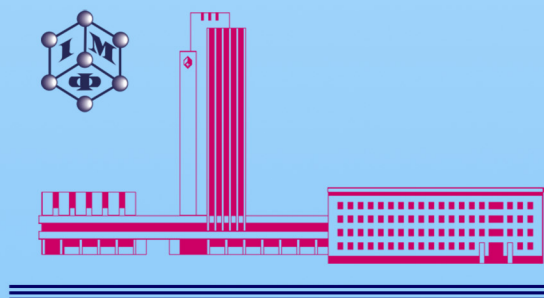
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 44, № 9 (2022)



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

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

«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ» • 'METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES'

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

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 44, No. 9; September, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Interactions of Radiation and Particles with Condensed Matter	Study of Dislocation Loops Growth in Zr–Sn Alloys Under Neutron Irradiation by Rate Theory Modelling <i>Lu WU, Tianyuan XIN, Dmitrii KHARCHENKO, Vasyi KHARCHENKO, and Oleg LYSENKO</i>	1077
Metallic surfaces and films	Properties of Surfaces Parts from X10CrNiTi18-10 Steel Operating in Conditions of Radiation Exposure Retailored by Electrospark Alloying. Pt. 2. Features of the Structural State of the Retailored Surfaces <i>O. P. GAPONOVA and N. V. TARELNYK</i>	1103
	Surface Modification of Stainless Steel 40X13 by Ultrasonic Impact Treatment in Various Atmospheres <i>A. P. BURMAK, S. M. VOLOSHKO, B. M. MORDYUK, and V. I. ZAKIEV</i>	1117
New Metallic Materials and Synthetic Metals	Development of New Composite Materials Based on ‘Metal–Non-Metal’ with Improved Functional Properties <i>G. E. AKHMETOVA, K. TUYSKHAN, G. A. ULYEVA, and E. N. RESHOTKINA</i>	1137
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Elastic, Mechanical and Thermophysical Properties of Hexagonal Nanostructured Cr ₂ N Compound <i>Aadesh K. PRAJAPATI, Navin CHAURASIYA, Sachin RAI, and Pramod K. YADAWA</i>	1147

Electronic Structure and Properties	Fabrication, Optimization, and Mechanism Analysis of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Film <i>L. ZHANG, X. T. WANG, N. X. CI, R. Q. PENG, G. Q. ZHAO, L. J. CI, and G. H. MIN</i>	1163
	Electrical and Magnetic Properties of Polymeric Nanocomposites Based on Nickel Ferrites Modified by Copper Sulphide <i>R. V. MAZURENKO, S. L. PROKOPENKO, G. M. GUNJA, L. P. STOROZHUK, S. M. MAKHNO, and P. P. GORBYK</i>	1179
	Mössbauer and Magnetic Studies of Ultrafine Powders of the FeNiCrCoCu System Produced by Electric Spark Method in Different Liquid Media <i>V. M. NADUTOV, A. O. PEREKOS, Ye. O. SVYSTUNOV, D. L. VASHCHUK, V. Z. VOYNASH, and S. Yu. MAKARENKO</i>	1195
Materials in Extremal Conditions	Influence of the Copper Content on Phase Composition and Magnetic Properties of Ultra-Fine Powders of AlCoCrCu _x FeNi ($x = 0, 1, 2$) High-Entropy Alloys Produced by Ultrasonic Ball Milling <i>A. O. PEREKOS, B. M. MORDUK, V. Z. VOYNASH, N. V. DANKO, and T. G. KABANTSEV</i>	1213
	New Developments for Wet Underwater Mechanized and Automatic Arc Welding <i>V. A. LEBEDEV</i>	1229

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.44.09>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 9; вересень, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	IX
Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною	Дослідження зростання дислокаційних петель у стопах Zr-Sn під нейтронним опроміненням шляхом теоретико-швидкісного моделювання <i>Лу ВУ, Тіаньюань СІНЬ, Дмитро ХАРЧЕНКО, Василь ХАРЧЕНКО, Олег ЛИСЕНКО</i>	1077
Металічні поверхні та плівки	Властивості поверхонь деталей із криці 12X18H10T, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, відновлених методом електроіскрового легування. Ч. 2. Особливості структурного стану, відновлених поверхонь <i>О. П. ГАПОНОВА, Н. В. ТАРЕЛЬНИК</i>	1103
	Модифікація поверхні неіржавійної криці 40X13 ультразвуковим ударним обробленням у різних атмосферах <i>А. П. БУРМАК, С. М. ВОЛОШКО, Б. М. МОРДЮК, В. І. ЗАКІЄВ</i>	1117
Нові металеві матеріали і синтетичні метали	Розробка нових композиційних матеріалів на основі «метал–неметал» з покращеними функціональними властивостями <i>Г. Є. АХМЕТОВА, К. ТУИСХАН, Г. А. УЛЬЄВА, Є. Н. РЕШОТКІНА</i>	1137
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Пружні, механічні та теплофізичні властивості гексагональної наноструктурованої сполуки Cr ₂ N <i>Аадеш К. ПРАЯПАТІ, Навін ЧАУРАСІЯ, Сачін РАЙ, Прамод К. ЯДАВА</i>	1147
	Виготовлення, оптимізація та аналіза механізмів плівки графен/гексагональний нітрид бору <i>Л. ЖАНГ, Х. Т. ВАНГ, Н. Х. СІ, Р. Ку. ПЕНГ, Г. Ку. ЖАО, Л. Й. СІ, Г. Г. МІН</i>	1163

Електронні структура та властивості	Електричні та магнетні властивості полімерних нанокмполімерів на основі фериту нікелю, модифікованого сульфідом міді <i>Р. В. МАЗУРЕНКО, С. Л. ПРОКОПЕНКО, Г. М. ГУНЯ, Л. П. СТОРОЖУК, С. М. МАХНО, П. П. ГОРБИК</i>	1179
	Мессбауєрові та магнетні дослідження високодисперсних порошків системи FeNiCrCoCu, виготовлених електроіскровою метою у різних рідких середовищах <i>В. М. НАДУТОВ, А. О. ПЕРЕКОС, Є. О. СВИСТУНОВ, Д. Л. ВАЩУК, В. З. ВОЙНАШ, С. Ю. МАКАРЕНКО</i>	1195
Матеріали в екстремальних умовах	Вплив вмісту міді на фазовий склад і магнетні властивості високодисперсних порошків високоентропійних стопів AlCoCrCu _x FeNi ($x = 0, 1, 2$), одержаних метою ультразвукового оброблення у кульовому млині <i>А. О. ПЕРЕКОС, Б. М. МОДЮК, В. З. ВОЙНАШ, Н. В. ДАНЬКО, Т. Г. КАБАНЦЕВ</i>	1213
	Нові розробки для мокрого підводного механізованого і автоматичного зварювання <i>В. О. ЛЕБЕДЄВ</i>	1229

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 30.09.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 13,81. Обл.-вид. арк. 12,71.

Тираж 55 пр. Зам. № 6782 від 06.12.2022 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

Сайт журналу: <http://mfint.imp.kiev.ua>

DOI (журналу): <https://doi.org/10.15407/mfint>

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.44.09>

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). Світлини мають бути чіткими та контрастними, а написи та позначення мають не закривати істотні деталі (для чого можна використовувати стрілки). Замість зазначення в підтекстовці збільшення 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: 61.72.J-, 61.72.jj, 61.72.-y, 61.80.Jh, 61.82.Bg

A Study of Dislocation Loops Growth in Zr–Sn Alloys under Neutron Irradiation by Rate Theory Modelling

L. Wu, T. Xin, D. Kharchenko*, V. Kharchenko*, and O. Lysenko*

*The First Institute, Nuclear Power Institute of China,
328, the 1st Section, Changshundadao Road,
Shuangliu, Chengdu, China*

**Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,
58 Petropavlivska Str.,
40000 Sumy, Ukraine*

We extend reaction rate theory to study dislocation loops growth and associated radiation growth in binary Zr–Sn alloys under neutron irradiation at reactor conditions. A model to describe experimental data for loops' number density is proposed. We discuss dose dependences of dislocation loop radii, their densities and growth strains and analyse an influence of irradiation temperature and sinks' strengths on statistical properties of loops. A competition between the interstitial and vacancy $\langle a \rangle$ -type loops is studied. Local loops distribution inside grains is analysed. Estimation of hardening of material is provided. Obtained results are compared with experimental observations.

Key words: zirconium alloys, defects, dislocation loops, growth strains, hardening.

Узагальнено теорію швидкості реакції для вивчення росту дислокаційних петель і пов'язаного з цим радіаційного розпухання в бінарних сплавах Zr–Sn, опромінених нейтронами в реакторних умовах. Запропоновано модель для опису експериментальних даних стосовно густини дислокаційних петель. Обговорюються дозові залежності радіусів дислокаційних петель, їхніх густин і ростових деформацій, а також аналізується вплив температури опромінення та потужностей потоків на статистичні

Corresponding author: Vasyl Kharchenko
E-mail: vasiliy@ipfcentr.sumy.ua

Citation: L. Wu, T. Xin, D. Kharchenko, V. Kharchenko, and O. Lysenko, A Study of Dislocation Loops Growth in Zr–Sn Alloys under Neutron Irradiation by Rate Theory Modelling, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1077–1101 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1077](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1077)

властивості петель. Вивчається конкуренція між міжвузловими та вакансійними петлями $\langle a \rangle$ -типу. Проаналізовано розподіл локальних петель всередині зерен. Зроблено оцінку твердості матеріалу. Одержані результати порівняно з експериментальними даними.

Ключові слова: цирконійові стопи, дефекти, дислокаційні петлі, ростові деформації, зміцнення.

(Received July 22, 2022)

1. INTRODUCTION

As known, zirconium-based alloys used in modern reactors as cladding materials contain less than 2% of alloying elements such as tin, niobium, and others to improve mechanical properties and corrosion resistance of these materials [1, 2]. High-energy (> 1 MeV) neutron irradiation of these materials induces a development of dislocation structure resulting in a dimensional change of materials without applied stress known as radiation growth. This phenomenon is controlled by fluence, temperature, and material microstructure [3–7].

As usual, at neutron irradiation under reactor conditions (with temperature range (530–570) K and dose rate 10^{-7} dpa/s) the size of $\langle a \rangle$ -type loops (of interstitial and vacancy character with the Burgers vector $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$) is around 10 nm. They emerge and grow from point defect clusters at extremely small doses $\sim 10^{-3}$ dpa (displacements per atom). Loops of $\langle c \rangle$ -type lying in basal plane with Burgers vectors $1/2 \langle 0001 \rangle$ or $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ are of vacancy character. They emerge after critical dose of 3 dpa from two-dimensional vacancy platelets as loops precursors when their size overcomes a critical value [8]. These platelets have been observed in very particular conditions. It is possible that small impurity clusters are the form of basal platelets can act as nucleation sites for these loops [9, 10]. As was pointed out in [5] $\langle c \rangle$ -type loops appear as straight-line segments, they nucleate in collision cascades [11]. A size of these loops can exceed 200 nm. The number density of $\langle c \rangle$ -type loops is around 10^{15} cm^{-3} that is of one order less than one observes for $\langle a \rangle$ -type loops [3, 5].

From results of jointly conducted experimental and theoretic studies it was stated that radiation growth depends not only on irradiation conditions, but also on microstructure parameters: texture, grain size, point defect traps, defect mobility their diffusion anisotropy, and intra-granular effect (see review [7] and citations therein). A study of this phenomenon remains actual during several decades to predict a behaviour of cladding materials at different irradiation conditions.

As usual, in corresponding theoretical modelling one uses data obtained at different hierarchical levels allowing to capture main mechanisms, governing studied phenomenon and provide multi-scale or hy-

brid simulations including several methods operating on different levels of description. In order to get energetic parameters governing interaction of point defects and clusters with alloying elements and extended defects (dislocation lines, loops, grain boundaries) one usually exploits calculations from first principles [14–20]. Molecular dynamics and object kinetic Monte Carlo (OKMC) simulations (extending the time and length scale of molecular dynamics) give information about primary radiation damages and properties of defect clustering at elevated temperatures [21–26]. Cluster dynamics is used to receive data for cluster number density dynamics, mean cluster size and cluster growth speed at different irradiation regimes [27–29]. Phase field modelling allows one to describe defects rearrangement and phase stability based on thermodynamic approaches and reaction rate theory [6, 25, 30–38].

However, despite a progress in studying radiation growth, there are some discrepancies between experimental data and results coming from growth prediction models [7]. Mostly it is related to mean field approximation by neglecting some microstructural properties and statistical correlations between micro- and macrostructures. Moreover, most of the results were obtained for single crystals, whilst real materials are poly-crystalline and loops can be locally arranged inside grains due to grain boundary effect on migrating defects. Additionally, it was shown recently that both kinds of point defects in zirconium-based alloys manifest diffusion anisotropy that results in continuous development of this approach to get more accurate results predicting materials behaviour [36, 37, 39].

In this paper, we focus our attention on a further development of the rate theory by studying dynamics of dislocation loop and radiation growth in Zr–Sn systems under neutron irradiation at reactor conditions. We generalize the rate theory for radiation damages in Zr–Sn alloys based on previously derived models [6, 35–37, 40, 41]. The novelty of the model is in the using a continuous dynamic of both $\langle a \rangle$ - and $\langle c \rangle$ -type loop number densities by exploiting main mechanisms of cluster dynamics [27–29] with verification of obtained results. Comparing to previously used approach [35, 36] the proposed model admits a continuous change of growth rates of loop number densities by including physically based mechanisms and experimental data. Moreover, a small set of fitting parameters can be used to relate experimentally observed data with results of modelling at different irradiation conditions. Here we take into account production biased model and effect of domains inside grains resulting in loops growth rate change together with local description of loop increase inside grains. The proposed model allows one to describe local distribution of growth strains inside grains at different irradiation conditions and sink strengths. It will be shown that both interstitial and vacancy $\langle a \rangle$ -type loops com-

pete with each other and govern growth strains dynamics. By using obtained data, we study dose and parametric dependences of the radiation-induced hardening.

The paper is organized in the following manner. In Section 2, we describe generalized mathematical model for loop radii and growth strains dynamics. In Section 3, we discuss dose dependences of main studied quantities and provide comparison with experimental data. We conclude in Section 4.

2. MODEL

2.1. Rate Equations

We start from the standard model describing point defects dynamics discussed in [40], where for time-dependent point defect concentrations we use a notation $c_{i,v}$, where subscripts i and v relate to interstitials and vacancies, respectively. As far as tin atoms serve as traps for vacancies, next we introduce c_{vT} as a concentration of trapped vacancies. In our study, we take into account that defect clusters can emerge simultaneously together with Frenkel pairs. Concentration interstitial and vacancy clusters we denote by $c_{q\text{cl}}^j$, where $q = \{i, v\}$, j is the crystallographic direction ($j = \{m, c\}$, $m = \{a1, a2, a3\}$). Generally, these clusters can be sessile and glissile and are able to emit point defects. Such clusters are embryos of loops and can govern dynamics of their growth. We admit that an efficiency of absorbing clusters by grain boundaries depends on a distance between clusters and grain boundaries. Rate theory equations for point defect concentrations should be accompanied by equations describing dynamics of glissile cluster concentration as follows [6, 40]:

$$\begin{aligned}\partial_t c_i &= K_i - D_i k_i^2 (c_i - c_{i0}) - \alpha_r c_v c_i + K_{e(i)\text{cl}}, \\ \partial_t c_v &= K_v - D_v k_v^2 (c_v - c_{v0}) - \alpha_r c_v c_i + K_e^T + K_{e(v)\text{cl}}, \\ \partial_t c_{vT} &= D_v k_{vT}^2 c_v - D_i k_{iT}^2 c_i c_{vT} - K_e^T, \\ \partial_t c_{q\text{cl}}^j &= \frac{K \varepsilon_q^g}{d_q n_q} - D_{q\text{cl}}^j S_{q\text{cl}}^j(l) c_{q\text{cl}}^j - K_{eq\text{cl}}.\end{aligned}\tag{1}$$

Here, $K_q = K(1 - \varepsilon_q)$ relates to production rate of the corresponding point defects due to irradiation, where $K \equiv K_{\text{NRT}}(1 - \varepsilon_r)$, K_{NRT} is the dose rate defined according to the NRT standard [42], ε_r relates to cascade recombination efficiency, $(1 - \varepsilon_q)$ denotes the fraction of free (unclustered) point defects, $\varepsilon_q = \varepsilon_q^g + \varepsilon_q^s$, ε_q^g and ε_q^s are efficiencies of generation of glissile and sessile clusters, respectively. The second terms in first two equations are responsible for point defects annihilation at

sinks of strength k_q^2 , D_q corresponds to defect diffusivity, c_{q0} denotes the equilibrium defect concentration, as usual. Processes of defects recombination are governed by the rate constant $\alpha_r = 4\pi r_0(D_i + D_v)/\Omega$, where r_0 and Ω are recombination radius of point defects and atomic volume, respectively. In the equation for trapped vacancies, one considers their production when vacancies find traps (the first term), recombination with free interstitials (second term) and emission of free vacancies from traps with the rate K_e^T (the last term). Such emission increases a number of free vacancies (see the fourth term in equation for c_v). Quantities k_{vT}^2 and k_{iT}^2 describe the corresponding trap sink strengths. In the equation for clusters d_q is the number of directions along which i/v-clusters can be formed; n_q is the number of defects in the corresponding cascade-produced mobile cluster; $D_{q\text{cl}}^j$ relates to diffusivity of clusters; $S_{q\text{cl}}^j(l)$ is the corresponding sink strength depending on a distance from the grain boundary, l . Terms $K_{\text{eq cl}} = \sum_j K_{\text{eq cl}}^j$ describe contribution from defects due to their emission from clusters.

We assume that all sinks are smeared over the whole system, not localized. For sink strengths one can write: $k_q^2 = k_{qN}^2 + k_{GB}^2 + k_{qT}^2 + k_{qL}^2$. The quantity $k_{qN}^2 = \sum_j Z_{qN}^j \rho_N^j$ is related to network line dislocations with the density ρ_N^j in each crystallographic direction j and efficiency $Z_{qN}^j = Z_{qN}$ of dislocations to absorb defects of each sort. The sink strength $k_{GB}^2 = \sum_{jn} Z_{nGB} / \lambda_{nGB}^2$ describes an effect of grain boundaries, where λ_{nGB} is the grain size in one of three Cartesian directions $n = (x, y, z)$. Bias coefficient Z_{nGB} is taken according to the definition noted in Refs. [6, 36, 43]. Next, for simplicity, we assume $\lambda_{nGB} = \lambda_{GB}$ resulting to $Z_{nGB}^j = Z_{nGB}$. Sinks strengths k_{iT}^2 and k_{vT}^2 are taken from [44]: $k_{iT}^2 = Z_{iT} 4\pi r_T N_{Zr}$; the corresponding bias coefficients take the form: $Z_{iT} = c_T f / [(r_T / b)^3 + f]$, $Z_{vT} = c_T (1 - f) / [1 + (r_T / b)^3 - f]$, where traps are assumed as spherical substances with mean capture radius r_T comparable with the Burgers vector value b , N_{Zr} is the atomic number density of zirconium (as matrix element), $f = c_{vT}/c_T$ is the trap occupation probability. As assumed, vacancy relax the accumulated energy at the trap and hence, they are captured with a binding energy E_T^B . Thermal emission of vacancies is defined through the rate: $K_e^T = D_v k_{vT}^2 \beta_v [f / (1 - f)] \exp(-E_T^B / T)$, $\beta_v = 7.0$ is the geometric factor [40, 44]. As shown, the upper limit for the trap occupation probability for Zr-1.5% Sn can be obtained if at least $\sim 6\%$ of traps are occupied with concentration of solute-trap complexes $\sim 0.1\%$ [40]. As far as Sn atoms serve as traps it means that one relates concentration of Tin, c_{Sn} to the concentration of traps c_T as $c_T = 0.06 c_{Sn}$. Sinks strengths k_{iL}^2 and k_{vL}^2 are related to dislocation loops of different type. We take into account that interstitial loops are possible only in $m = \{a1, a2, a3\}$ directions, whereas vacancy loops can be observed in all $j = 4$ crystallographic directions. Moreover, $\langle c \rangle$ -type vacancy loops are possible only at doses exceeding 3 dpa. For these sink strengths one can write

$k_{qL}^2 = \sum_m (Z_{qI}^m \rho_I^m + Z_{qV}^m \rho_V^m) + Z_{qV}^c \rho_V^c$. For loop densities one has the standard definition $\rho_{I,V}^j = 2\pi R_{I,V}^j N_{I,V}^j$, where $R_{I,V}^j$ and $N_{I,V}^j$ denote the corresponding loop radius and loop number density, respectively. In the considered model we use functional dependences of bias factors $Z_{q,Y}^m = Z_{q,Y}^m(R_Y^m)$ according to [6, 45, 46], where $Y = \{I, V\}$, $Z_{n,GB}^{GB} \gg Z_{iI}^m \geq Z_{iV}^m > Z_{vI}^m \geq Z_{vV}^m > Z_{iN}^j \geq Z_{vN}^j$, $Z_{iN}^j = 1.1$, $Z_{vN}^j = 1.0$.

We take into account that the sink strength of defect clusters $Z_{q,cl}^j$ depends on the distance l from the grain boundary as follows [6, 41]:

$$Z_{q,cl}^j(l) = 2(\pi r_{q,cl} \tilde{\rho}_q^j / 2)^2, \quad \tilde{\rho}_q^j = \rho_q^j + 2(\pi r_{q,cl} \sqrt{l(2\lambda_{GB} - l)})^{-1},$$

where $r_{q,cl}$ is the capture radius of loops for mobile clusters, $\rho^j = \rho_N^j + \rho_V^j + \rho_I^j$, with $\rho_I^c = 0$ (no interstitial loops are possible in basal plane).

To obtain dynamical equations for interstitial/vacancy (I/V)-loop size $R_{I,V}^j$ one uses the standard technique [6] and gets

$$\begin{aligned} b^m \partial_t R_I^m &= g_I^m [Z_{iI}^m D_i c_i - Z_{vI}^m D_v (c_v - c_{iL}^m) + \\ &+ \frac{K(\pi r_{i,cl})^2 \tilde{\rho}^m}{2} \left(\frac{\varepsilon_{ig}}{d_i S_{i,cl}^m(l)} - \frac{\varepsilon_{vg}}{d_v S_{v,cl}^m(l)} \right) - \frac{b^m R_I^m}{2N_I^m} \partial_t N_I^m], \\ b^m \partial_t R_V^m &= g_V^m [Z_{vV}^m D_v (c_v - c_{vL}^m) - Z_{iV}^m D_i c_i + \\ &+ \frac{K(\pi r_{v,cl})^2 \tilde{\rho}^m}{2} \left(\frac{\varepsilon_{vg}}{d_v S_{v,cl}^m(l)} - \frac{\varepsilon_{ig}}{d_i S_{i,cl}^m(l)} \right) - \frac{b^m R_V^m}{2N_V^m} \partial_t N_V^m], \\ b^c \partial_t R_V^c &= g_V^c [Z_{vV}^c D_v (c_v - c_{vL}^c) - Z_{iV}^c D_i c_i + \frac{K(\pi r_{v,cl})^2 \tilde{\rho}^c \varepsilon_{vg}}{2d_v S_{v,cl}^c(l)} - \frac{b^c R_V^c}{2N_V^c} \partial_t N_V^c]. \end{aligned} \quad (2)$$

For concentration of vacancies, which are in equilibrium with vacancy- and interstitial-type loops, one exploits the standard definition [6].

In equations for loop radii, we introduce growth scaling functions $g_{I,V}(t)$ to take into account a transformation of evolving dislocation loops into a low-energy cellular dislocation structure according to discussions given in [47]. As known, this structure forms domains of the size $L_d^j = L_d^0 (\rho_N^j)^{-1/2}$, where $L_d^0 = C_A C_\rho (\pi / f(v))^{1/2}$, $C_A = 3$, $C_\rho \approx 1$, $f(v) = (1 - v / 2) / (1 - v)$ [48]. For growth scaling functions one admits $g_{I,V}^j = 1 - 2R_{I,V}^j (\rho_{I,V}^j)^{1/2} / L_d^0$. It is able to prevent loop size growth up to sizes exceeding domain size. It allows one to describe processes of loops annihilation with dislocation network of cellular structure by delaying corresponding dynamics.

To get a close loop system one needs to know an equation for the loop number density $N_{I,V}$ modelling loop nucleation processes. To this end, one can use the experimental observation for nucleation of loops. As

known, $\langle a \rangle$ -loops nucleate from beginning of irradiation and reach typical values $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ after several dpa, whereas vacancy $\langle c \rangle$ -loops nucleate above a critical dose ≈ 3 dpa and attain density $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [49, 50–52]. A simplest model for evolution of the loop number density was proposed in [35]. Its modification by fitting experimental data from OSIRIS reactor was done in [36]. The simplest model can adequately explain experimental data for loops nucleation but cannot describe temperature dependences of measured quantities.

In our approach, we use a dynamical model based on propositions discussed in [47]. To describe the loop number densities in $\langle a \rangle$ -directions one can use an equation of the form:

$$\partial_t N_I^m = \frac{K_i \Phi(T, K)}{\pi b^m (R_I^m(0))^2} - \frac{N_I^m}{\tau_I^m} + \frac{\sqrt{2} D_i c_i^2}{2 \Omega^{5/3}} - \frac{b^m D_v c_v N_I^m}{\langle R_I \rangle \Omega^{2/3}}. \quad (3)$$

Here, first two terms are responsible for short time dynamics. The first one is related to cluster production in cascades with initial cluster size $R_I^m(0) = (n_{i0} \Omega / \pi b_m)^{1/2}$, where n_{i0} is the number of defects in the cluster at loop creation. The function $\Phi(T, K)$ gives temperature and dose rate fit of experimental data and is responsible for maximal values of N_I^m . As was shown in [53] the temperature dependence of loop number density for zirconium alloys can be described as $\Phi(T, K) = N_0(K) / (1 + 7.2 \cdot 10^{18} \exp(-Q_a/RT))$, where $Q_a = 55320 \text{ cal/mol}$ is the activation energy for self-diffusion, $N_0(K)$ is the fitting parameter depending on the dose rate. The second term corresponds to the cluster life-time $\tau_I^m = L_d^m / 2v_I^m$, where the cluster growth speed is defined in the standard way as $v_I^m = (Z_{iI} D_i c_i - Z_{vI} D_v c_v) / b^m$. By considering so-called relaxation regime one gets $D_q c_q \approx K_q / k_q^2$ that leads to approximation:

$$v_I^m = \frac{K_i Z_{iI}^0}{b^m k_i^2 Z_{iN}} \left[1 - \frac{K_v}{K_i} \frac{Z_{vI}^0}{Z_{iI}^0} \frac{Z_{iN}}{Z_{vN}} \frac{k_i^2}{k_v^2} \right],$$

where Z_{qI}^0 is calculated for the clusters of the size $R_I^m(0)$. In this regime one can consider dislocations as main sinks of point defects, *i.e.*, one can put $\rho_N^m \gg \rho_I^m$. Last two terms in Eq. (3) are responsible for long time dynamics: creation of clusters by interaction of interstitials and loss of loops due to absorption of vacancies, where the mean loop radius is $3 < R_I \gg \sum_m R_I^m$. This formalism can be used to describe vacancy cluster formation in m direction. Next, we put $N_I^m = N_v^m$ for simplicity.

For the number of vacancy loops in $\langle c \rangle$ -direction one can use a model described in [35]. Generally, the model for $\langle c \rangle$ -type loop number density is quite complicated, here one can issue several stages in its dynamics: incubation stage at doses up to 3 dpa, growth stage and qua-

si-stationary stage. From the other hand, one can use experimental data to get a dose-fitting curve. Some simplification of that model can be done by using so-called dose-response (DoseResp) curve with variable hill-slope (belonging to a set of logistic type functions) allowing to fit experimental data for $\langle c \rangle$ -type loops number density at different doses and irradiation conditions. By using standard definition of this function, one can get dynamical equation of the form

$$\partial_t N_I^c = \frac{N_v^{c, \max}(T)K}{\phi^*} \frac{\exp[(\phi_m - \phi) / \phi^*]}{(1 + \exp[(\phi_m - \phi) / \phi^*])^2}, \quad (4)$$

where $\phi = Kt/(1 - \varepsilon_r)$ is the accumulated dose, ϕ_m is the dose related to the centre of the slope, ϕ^* defines the hill slope, $N_v^{c, \max}(T)$ controls the maximal value of the loop number density. This model gives good approximation for experimental data [54].

To compute strains associated with loop growth in all directions we calculate the climb velocity as a function of the net flux of defects arriving at dislocations [35, 36] and use the Orowan relation to get equations for strain rates in each crystallographic directions in the form:

$$\begin{aligned} \partial_t e^m = & K \left(\frac{\varepsilon_i}{3} - \frac{\varepsilon_v}{4} \right) - \sum_n Z_{n \text{ GB}}^m \lambda_{\text{GB}}^{-2} [D_v(c_v - c_{0v}) - D_i c_i] - \rho_N^m [Z_{vN}^m D_v(c_v - c_{0v}) - \\ & - Z_{iN}^m D_i c_i] - \rho_I^m [Z_{vI}^m D_v(c_v - c_{iL}) - Z_{iI}^m D_i c_i] - \rho_V^m [Z_{vV}^m D_v(c_v - c_{vL}) - Z_{iV}^m D_i c_i], \\ \partial_t e^c = & -\frac{K\varepsilon_v}{4} - \sum_n Z_{n \text{ GB}}^c \lambda_{\text{GB}}^{-2} [D_v(c_v - c_{0v}) - D_i c_i] - \rho_N^c [Z_{vN}^c D_v(c_v - c_{0v}) - \\ & - Z_{iN}^c D_i c_i] - \rho_V^c [Z_{vV}^c D_v(c_v - c_{vL}) - Z_{iV}^c D_i c_i]. \end{aligned} \quad (5)$$

The derived formalism for loop radii dynamics and growth strains calculations generalizes approaches discussed in works [35, 36, 55] for calculation radiation growth in zirconium based alloys by taking into account bias coefficients for each kind of loops, grain boundaries and distance from the grain boundaries. By using formalism described in [35, 36] one gets strains and dislocation densities in Cartesian axes.

Dislocations, dislocation loops, grain boundaries act as obstacles to dislocation motion resulting in dispersed-barrier hardening of irradiated materials. The change in shear stress $\Delta\tau_{\text{tot}}$ required to unpin dislocations from obstacles defines the yield strength $\Delta\sigma_Y = M_{\text{Zr}}\Delta\tau_{\text{tot}}$, where $M_{\text{Zr}} = 3.5$ is the Taylor factor [56]. The total hardening from all obstacles is described by the change in the shear stress [57]: $\Delta\tau_{\text{tot}} = (\sum_{\sigma} \Delta\tau_{\sigma}^2)^{1/2}$, where the sum is taken over all obstacles: network of dislocations ($\sigma = N$), grain boundaries ($\sigma = \text{GB}$), dislocation loops of both $\langle a \rangle$ - and $\langle c \rangle$ -types ($\sigma = L_I^a, \sigma = L_V^a, \sigma = L_I^c$).

A contribution from network of dislocation is [57] $\Delta\tau_N = \alpha_d \mu b^a (\tilde{\rho}_N)^{1/2}$, where $\tilde{\rho}_N = \sum_j (b^j / b^a)^2 \rho_N^j$ is the total dislocation density, μ is the shear modulus, and $\alpha_d = 0.2$ is the dislocation-

dislocation interaction parameter that determines the strength of the barrier to dislocation motion. Grain boundaries effect is expressed as follows [56]: $\Delta\tau_{\text{GB}} = (C_{\text{Zr}} / M_{\text{Zr}}) \lambda_{\text{GB}}^{-1/2}$, where $C_{\text{Zr}} = 200 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ is taken for pure zirconium [58]. Dislocation loops hardening is described by the dispersed-barrier hardening model [59]: $\Delta\tau_{L_r^m} = \alpha_{L_r^m} \mu b^m (2 < R_r^m > N^a)^{1/2}$, $\Delta\tau_{L_v^c} = \alpha_{L_v^c}^c \mu b^c (2 < R_v^c > N^c)^{1/2}$, where computations are provided by considering mean dislocation radius $< R_v^j >$. The corresponding barrier strengths $\alpha_{L_r^m}$ and $\alpha_{L_v^c}$ are loop size dependent functions as was discussed in [59]. Here we consider a mixed case of screw and edge dislocations.

2.2. Assumptions Used at Modelling

In this study we assume that traps are immobile (Sn atom is oversized comparing to atom of matrix) and diffusion of point defect is described mostly by diffusivities of point defects in pure Zr with corrections caused by traps presence. Therefore, further, without loss of generality, one can assume $D_i \approx D_i^{\text{Zr}}$, and for the vacancy diffusivity, we use formula obtained in [63]:

$$D_v = D_i^{\text{Zr}} \left[1 - \frac{c_{\text{Sn}}}{c_{\text{Sn}} - c_{v0} + \exp(-E_d / T)} \right],$$

where for vacancy-solute complex dissociation energy we put $E_d \approx E_T^{\text{B}}$.

As known, the point defects diffuse anisotropically in pure Zr and in Zr-based alloys [15, 39, 60, 61, 63, 64]. The significance of the diffusion anisotropy was confirmed by OKMC simulations [39] to describe radiation growth. At the same time, a question about anisotropic diffusion of point defects remains debatable in literature and the most of theoretic reaction rate models incorporates assumptions of isotropic vacancy diffusion and anisotropic interstitials diffusion.

In our approach, we use so-called Diffusional Anisotropy Difference (DAD) model [60], which is still popular within the scientific community probably because of its simplicity and its explanatory capacity. It allows us to relate our results to previously published [35, 36]. Their accuracy depends of course on a set of other microscopic parameters (defect clustering efficiencies), fitting parameters and limitation of model when one considers defect cluster concentration instead of introducing dynamics of di-, tri-, tetra-, and, at least, penta-defect clusters. The main idea here is to capture main results able to describe locality of loops distribution inside grains by using data for loop number densities from experiments.

Generally, one can consider the mean diffusion coefficient for point defects as $D_q^{\text{Zr}} = ([D_{qa}^{\text{Zr}}]^2 D_{qc}^{\text{Zr}})^{1/3}$, where D_{qa}^{Zr} and D_{qc}^{Zr} are diffusion coefficients along a and c axis [65, 21, 22]. Following DAD model [28, 60]

TABLE 1. Material parameters used in simulation.

Parameter	Value	Dimension	Ref.
Lattice parameters for Zr (a, c)	$(3.2, 5.13) \cdot 10^{-8}$	cm	
Atomic volume (Ω)	$3.32 \cdot 10^{-23}$	cm ³	
Equilibrium vacancy concentration (c_{v0})	$0.54e^{-1.8\text{eV}/k_B T}$	at. fract.	[66]
Equilibrium interstitial concentration (c_{i0})	$e^{-4.0\text{eV}/k_B T}$	at. fract.	[40]
Thermal diffusivity of vacancies (D_v^{Zr})	$2.2 \cdot 10^{-2} e^{-0.93\text{eV}/k_B T}$	cm ² /s	[28]
Diffusivity of interstitials in c -direction (D_{ic}^{Zr})	$4.7 \cdot 10^{-4} e^{-0.15\text{eV}/k_B T}$	cm ² /s	[28]
Diffusivity of interstitials in a -direction (D_{ia}^{Zr})	$3.5 \cdot 10^{-4} e^{-0.06\text{eV}/k_B T}$	cm ² /s	[28]
Trap-vacancy binding energy (E_T^B)	0.3	eV	[40]
Stacking fault energy ($\gamma_{\text{SF}}^a, \gamma_{\text{SF}}^c$)	$9.05 \cdot 10^{13}, 1.242 \cdot 10^{14}$	eV/cm ²	[67]
Maximal number density ($N_v^{\text{c,max}}$)	$8 \cdot 10^{15}$	cm ⁻³	
Fitting parameter N_0 ($K_{\text{NRT}} = 10^{-7}$ dpa/s)	$5.6 \cdot 10^{-4}$		
Fitting parameters (ϕ_m, ϕ^*)	1.9, 15.0		

diffusivity anisotropy will be measured by the correction factor $Z^* = (u + u^{-2} \sqrt{3 + u^6}) / 3$ with $u = (D_{ic}^{\text{Zr}} / D_{ia}^{\text{Zr}})^{1/6}$, where in further calculations we put $Z_{ii}^{j*} = Z_{ii}^j Z^*$, $Z_{vi}^{j*} = Z_{vi}^j Z^*$, and drop asterisk for convenience (to get more accurate description one can use vacancy diffusivity anisotropy in a manner similar to interstitial diffusion anisotropy).

In further calculations, we consider an Zr–1.5% Sn alloy as the main object to study. We vary irradiation temperature, sink strengths, and consider local loops distribution inside grains. The model parameters are taken from a fitting of experimental data of neutron irradiation of Zy-2 discussed in [36, 54]. Material parameters and fitting constants used in simulations are shown in Table 1. In further computation we put $\varepsilon_r = 0.95$ and use following values of defect clustering efficiencies: $\varepsilon_i^s = 0.5$, $\varepsilon_i^g = 0.17$, $\varepsilon_v^s = 0.55$, $\varepsilon_v^g = 0.05$ [34–36, 40, 63]. We take experimental value for network dislocation density equals to dislocation number density $(0.1\text{--}1.0) \cdot 10^{10}$ cm⁻² in each crystallographic direction. The grain radius λ_{GB} we vary from 4 μm up to 10 μm . A distance from grain boundary is measured in dimensionless units $\delta = l / \lambda_{\text{GB}}$. Irradiation temperature varies in the interval 540–570 K. For the damage rate at irradiation by neutrons we take value $K_{\text{NRT}} = 10^{-7}$ dpa/s according to experimental data [54].

3. RESULTS

3.1. Dose Dependences Analysis

We start from dose dependences of loop number densities in both $\langle a \rangle$ - and $\langle c \rangle$ -directions obtained from the experimental data fitting shown in Fig. 1 (it is assumed that $N_I^m = N_V^m$). It follows those curves for both $\langle a \rangle$ - and $\langle c \rangle$ -type loop densities manifest saturation behaviour with a dose accumulation and relate well to experimental data [53, 54, 69]. Here one needs to note that data shown in [53, 69] correspond to the total loop number density, whereas in our case one gets the loop number density in one of equivalent directions as one-third of the total loop number density. Moreover, corrections caused by temperature increase result in a decrease in the number of $\langle a \rangle$ -type loops. By considering a case of negligibly small amount of $\langle c \rangle$ -type loops one finds that obtained dependences are comparable with those discussed in [34–36]: a transition to saturation regime for $\langle a \rangle$ -type loops occurs at doses around 4 dpa, whilst for $\langle c \rangle$ -type loops one has the transient behaviour at doses around 15 dpa with growth of N_V^c from the critical dose of 3 dpa [5]; the difference only in values of both N_I^a and N_V^c dictated by experimental observations [54].

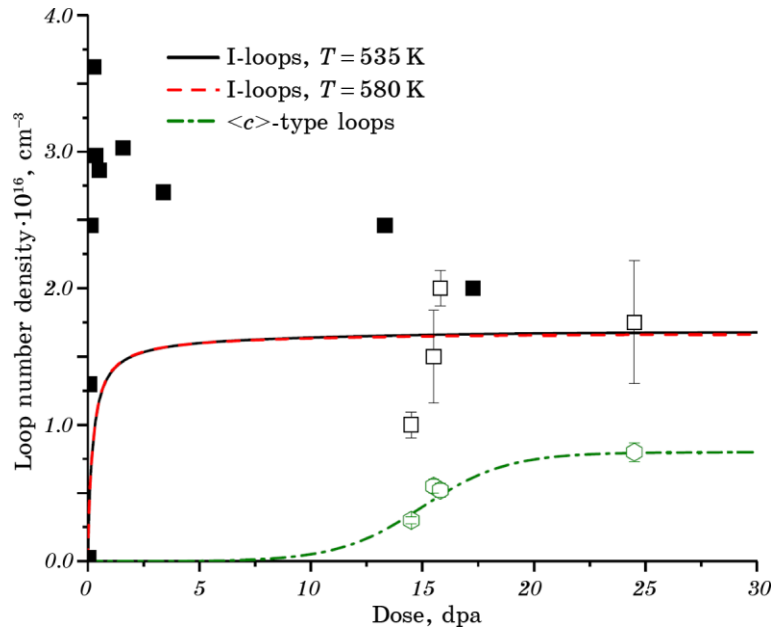


Fig. 1. Loop number densities in both $\langle a \rangle$ - and $\langle c \rangle$ -directions (solid, dashed and dash-dot curves) and experimental data ([53, 69] filled and empty squares for $\langle a \rangle$ -type loops and [54] empty diamonds for $\langle c \rangle$ -type loops).

Computed values of loop radii in each direction are shown in Fig. 2, *a*. It follows that interstitial loops emerge together with vacancy loops in $\langle a \rangle$ -direction (*cf.* solid and dash curves), whilst $\langle c \rangle$ -type loops grow above the critical dose 3 dpa from a cluster of the size not less than 5 nm.

At small doses (see insertion in Fig. 2, *a*) interstitial loops emerge first, vacancy loops appear after some incubation dose and grow faster than interstitial ones. At further dose accumulation one observes decreasing dynamics of $\langle a \rangle$ -type vacancy loop radius meaning metastability of these loops, interstitial loop size manifests increasing character only. A local decrease of $\langle c \rangle$ -type loops size is observed at doses related to transient regime of N_V^c (see Fig. 1). The same behaviour of $\langle c \rangle$ -type loop radius was observed in previous theoretical studies, where different model for loop number density was used [34–37]. It follows that $\langle a \rangle$ -type loop size does not exceed value of 5 nm at doses up to 1 dpa that relates well to the most of studies of Zr-based alloys at neutron irradiation at the same temperatures (see [5, 53]). A coexistence of vacancy and interstitial loops relates well to experimental observations (see [7, 8, 53, 69, 73]). By comparing $\langle a \rangle$ -type loop size at different doses one finds a difference in values up to 2–3 times, but the order of loop sizes is the same. The same is observed for $\langle c \rangle$ -type loop size. One needs to note that our model describes loop sizes in the same range as experiments. It relates mostly to different alloy compositions

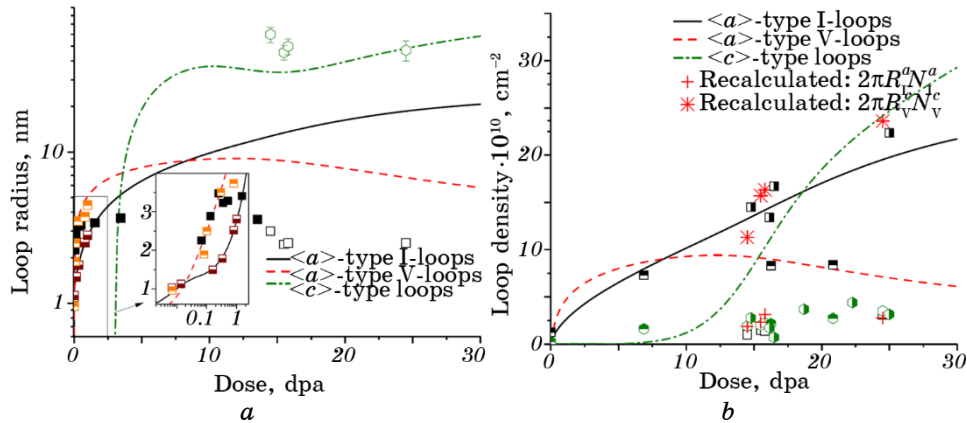


Fig. 2. Dose dependences of dislocation loop radii (*a*) and loop densities (*b*) (solid, dashed and dash-dot curves) and experimental data from [54, 69, 70–72] (empty and semi-empty markers). Recalculated data from experimental observations from [54] are shown with crosses and snowflakes. Square markers belong to $\langle a \rangle$ -type loops, diamond markers correspond to $\langle c \rangle$ -type loops. Results are obtained at $c_{\text{Sn}} = 1.5\%$, $T = 570 \text{ K}$, $\lambda_{\text{GB}} = 7 \mu\text{m}$, $\rho_N^i = 0.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\delta = 0.5$.

and processing history, and possible synergetic effects of minor processes, which we neglect: emission of defects by loops, formation of defect complexes, their mobility, *etc.* The analogous situation is realized by considering values for loop densities shown in Fig. 2, *b*. Here, we obtain loop densities by using the standard definition $\rho_Y^i = 2\pi R_Y^i N_Y^i$.

In experiments (see empty markers from [54]), loop size, loop density and loop number density were measured that leads to differences in computed and measured values (see cross and snowflake markers in Fig. 2, *b*). This evidence is well seen by computing loop density by using experimental values for both loop size and loop number density. It results in a good correspondence with values obtained by our modelling. At the same time, obtained values for loop densities relate well to experimental data from [71].

Next, let us consider dose dependences of growth strains shown in Fig. 3. It follows that growth speeds in all Cartesian directions and values of $e^{x,y,z}$ is practically the same that predicts volume conservation. Generally obtained dependences relate well to data shown in [36]. In the top inset, one can observe that growth strains in X (Y) and Z directions differ at small doses. This effect is strongly related to an emergence of $\langle a \rangle$ -type vacancy loops, promoting deformation in Z direction. A strain induced by traps was computed as follows $e_T = (3\Omega - 2\Delta V_v) / 6\Omega$, where ΔV_v is relaxation volume [40]. The corresponding dose dependence is

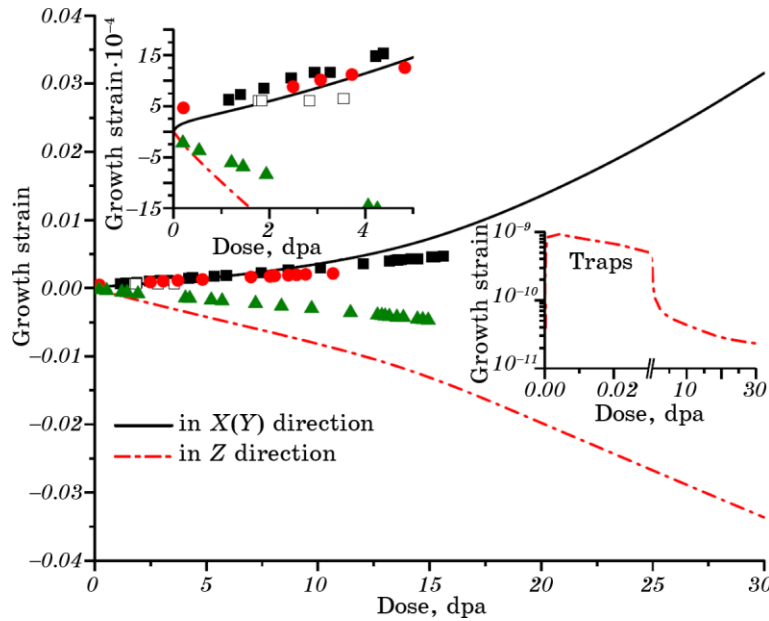


Fig. 3. Dose dependences of growth strains (experimental data are taken from [74]).

shown in the right inset in Fig. 3. It follows that effect of traps is negligibly small comparing to other mechanisms governing radiation growth phenomena. Values of growth strains are higher by absolute value than experimental data for single crystals [74]. This difference is caused by the presence of $\langle a \rangle$ -type vacancy loops giving a contribution to growth strains from one hand and grain boundaries effect resulting in additional contribution to growth strain rates, from the other one. Experimental studies of radiation growth in polycrystalline materials illustrate the same high values for growth strains (see, for example, [75, 76]). One should note that dose dependences of growth strains depend on texture [7, 75–77] that can explain a difference in the corresponding values. In our case, the texture is not considered, but a good agreement with experimental data is observed at doses up 6 dpa.

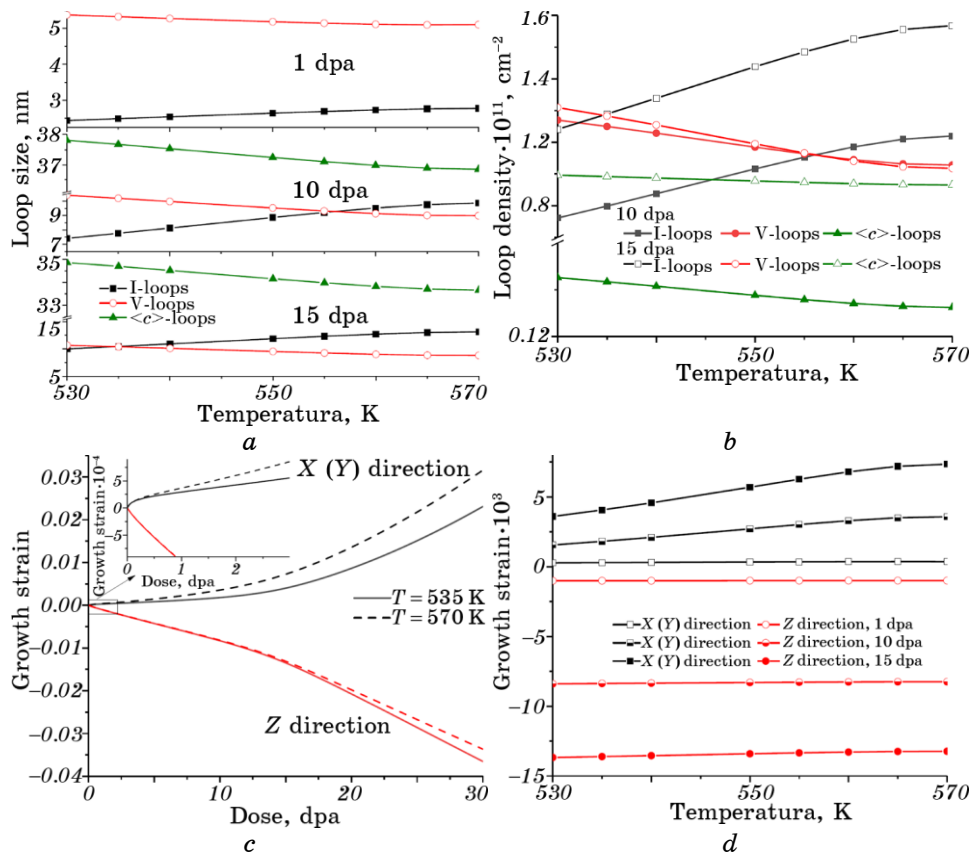


Fig. 4. Temperature dependences of loop radii (a), dislocation loop density (b), dose dependences of growth strains (c), and growth strains (d) at different doses. Results are shown at $c_{\text{Sn}} = 1.5\%$, $\lambda_{\text{GB}} = 7 \mu\text{m}$, $\rho_{\text{N}}^i = 0.7 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$, $\delta = 0.5$.

From dose dependences shown above one concludes that a set of fitting parameters and main assumptions used in simulations are relevant to most of experimental data and theoretical models used previously to describe loops growth and radiation growth phenomena.

3.2. An Influence of Irradiation Temperature

By using protocols for dose dependences of all measured quantities, one can analyse the temperature influence onto dynamics of loop size, loop densities and growth strains. From results shown in Fig. 4, *a* it follows that an increase in the irradiation temperature results in growth of the interstitial loop size and decrease in the vacancy loop size. This effect becomes essential with dose accumulation, cf. panels at different doses in Fig. 4, *a*. An increase of the loop size with temperature was reported in experimental studies (see Refs. [5, 7, 51, 53, 69, 73, 78]). From Figure 4, *b*, one finds that the interstitial loop density increases with temperature, whilst vacancy loop densities of both $\langle a \rangle$ - and $\langle c \rangle$ -type loops decrease with temperature independently on dose. Dose dependences of growth strains at different temperatures illustrate a small difference in values of e^z at the temperature increase, whilst a difference in values of $e^{x,y}$ increases (see Fig. 4, *c*). This effect is caused by the corresponding dynamics of loop sizes. By considering temperature dependences of growth strains at different doses (see Fig. 4, *d*) it follows that at small doses there is no essential changes in lattice deformations. Observable changes are realized for growth strains in X and Y direction only at elevated doses.

3.3. An Effect of Grain Size

From obtained dose dependences shown in Fig. 5 one finds that an increase in grain size promotes growth of interstitial loop size associated with a decrease in $\langle a \rangle$ -type vacancy loop radius. It is related to a competition between interstitial and vacancy loops. By assuming that glissile interstitial clusters have a diffusivity comparable to diffusivity of self-interstitials one finds that the time scale for these clusters to attain grain boundaries as main sinks increases. It results in a growth of total network flux of defects to interstitial loops and an effective decrease of defect flux to $\langle a \rangle$ -type vacancy loops. At the same time, $\langle c \rangle$ -type loops grow faster in large grains.

From dependences of loop radii on grain size at different doses one finds that both kinds of $\langle a \rangle$ -type loops tend to the same value of 4 nm at small doses. With further dose accumulation the difference in loop radii increases up to 2.5–4 nm. The size of $\langle c \rangle$ -type loop increases with the grain size up to 10 nm at doses around 10 dpa. With further

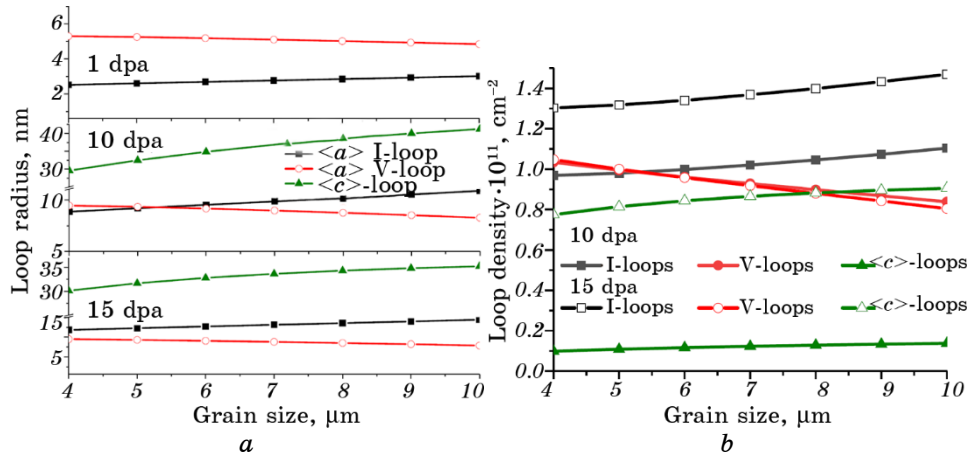


Fig. 5. Grain size dependences of loop radii (*a*) and loop density (*b*) at different doses. Results are shown for $c_{\text{Sn}} = 1.5\%$, $T = 570 \text{ K}$, $\lambda_{\text{GB}} = 7 \mu\text{m}$, $\rho_{\text{N}}^j = 0.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\delta = 0.5$.

dose accumulation the loop size difference decreases down to 10 nm (see data for 15 dpa). At large doses there is no essential difference in loop radii. The corresponding loop densities shown at 10 dpa and 15 dpa indicate that interstitial loop densities manifest growing dependences with grain size growth, whereas vacancy $\langle a \rangle$ -loop density decreases and their density remains similarly the same, independently on accumulated dose (*cf.* lines with empty and filled circles). The density of $\langle c \rangle$ -type loops slightly increase with grain size at elevated doses only.

By considering dose dependences of growth strains (see Fig. 6, *a*) one finds that values of $e^{x,y,z}$ are lower in large grains at small doses. At elevated doses, one gets larger values of $e^{x,y}$ in large grains. The grain strain in *Z* direction remains small in large grains. The same results were observed experimentally [75]. One should note that such dynamics is affected by a prehistory of material and texture parameters. From Figure 6, *b* one finds that grain size dependences of growth strains in *X* (*Y*) directions are different at different doses: at small doses $e^{x,y}$ decay with the grain size. With the dose accumulation these growth strains manifest non-monotonic behaviour: a decrease in small grains and increase in large ones. It follows those values of growth strains in *Z*-direction increase monotonically with the grain size.

3.4. Loops Distribution inside the Grains

From physical viewpoint, grain boundaries are extremely powerful

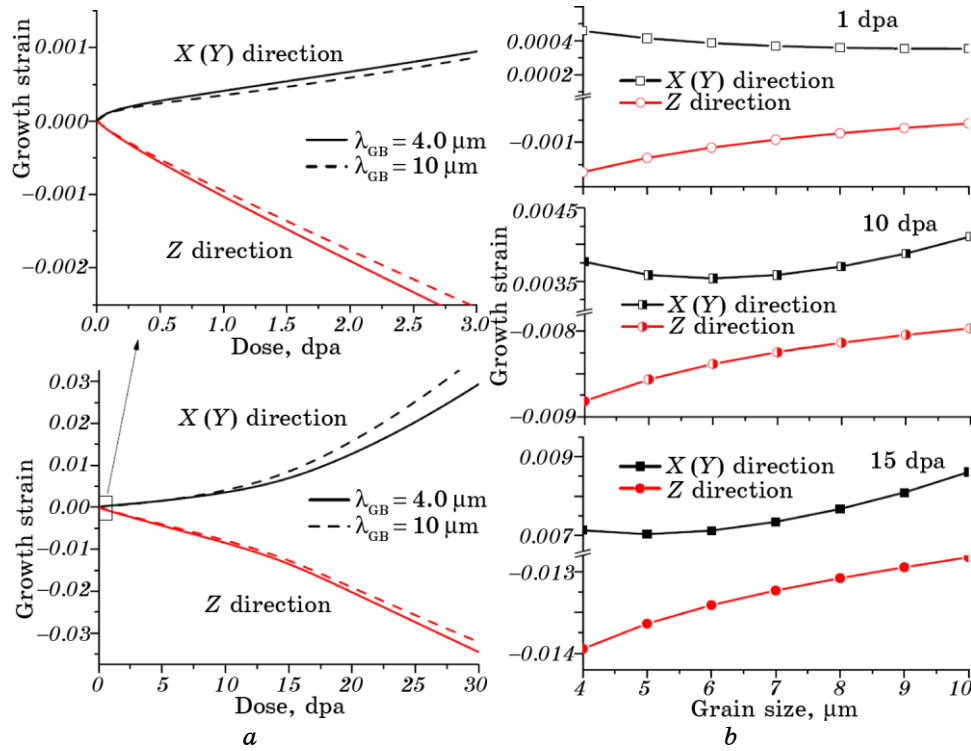


Fig. 6. Dose dependences of growth strains at different grain sizes (a) and grain size dependences of growth strains at different doses (b). Results are shown at $c_{\text{Sn}} = 1.5\%$, $T = 570 \text{ K}$, $\rho_{\text{N}}^j = 0.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $\delta = 0.5$.

sinks comparing to other ones due to they contain large amount of dislocation cores as separated sinks of point defects and their clusters. This effect is enforced by grains disorientation resulting in grain energy increase. Therefore, loops of different sizes will be located at different distances from grain boundaries. In our study, we consider the simplest case of grain characterized by one liner size λ_{GB} and study local distribution of loops inside grains by computing loop radii in different segments of grains located at dimensionless distance $\delta = l/\lambda_{GB} > 0$ from a grain boundary (the dimensionless distance δ cannot take zero value (in close proximity to the grain boundary); mathematically it is related to a divergence $\delta^{-1/2}$ of clusters sinks.). By using an initial loop size $R_{\text{L,V}}^{\text{min}}(0) \approx 0.65 \text{ nm}$ to scale the space, one can estimate the minimal value for the dimensionless distance as $\delta_{\text{min}} = R_{\text{L,V}}^{\text{min}}(0) / \lambda_{GB}^{\text{min}}$, where $\lambda_{GB}^{\text{min}} = 4 \mu\text{m}$.

Dose dependences of loop radii in different segments of grains are shown in Fig. 7, a. It follows that loops grow with different speeds and have different sizes depending on their location. In the grain centre

(solid lines at $\delta = 1$) interstitial loops are characterized by elevated values comparing to those located closer to grain boundaries (see dotted lines obtained at $\delta = 0.02$). The opposite picture is observed for $\langle a \rangle$ -type vacancy loops. In general, $\langle c \rangle$ -type loops manifest the same behaviour as interstitial loops: they are bigger in the grain centre segments and manifest complex growth dynamics. Loops of $\langle c \rangle$ -type are smaller in a vicinity of grain boundaries.

An essential difference in loop sizes (more than 1 nm) is observed only in a vicinity of the grain boundary at distances around 70% from the grain centre that is well seen from Fig. 7, *b*. Here, interstitial loops are of extremely small sizes due to fast diffusion of interstitials and their clusters toward grain boundaries (see curves with square markers). A lack of interstitials in these segments of grains makes possible a growth of $\langle a \rangle$ -type vacancy loops having larger size comparing to their size in the grain centre. Obtained results for local $\langle a \rangle$ -type loops distribution inside grains correspond well to data reported in experimental studies (see, for example, [79, 80]). In grain boundary seg-

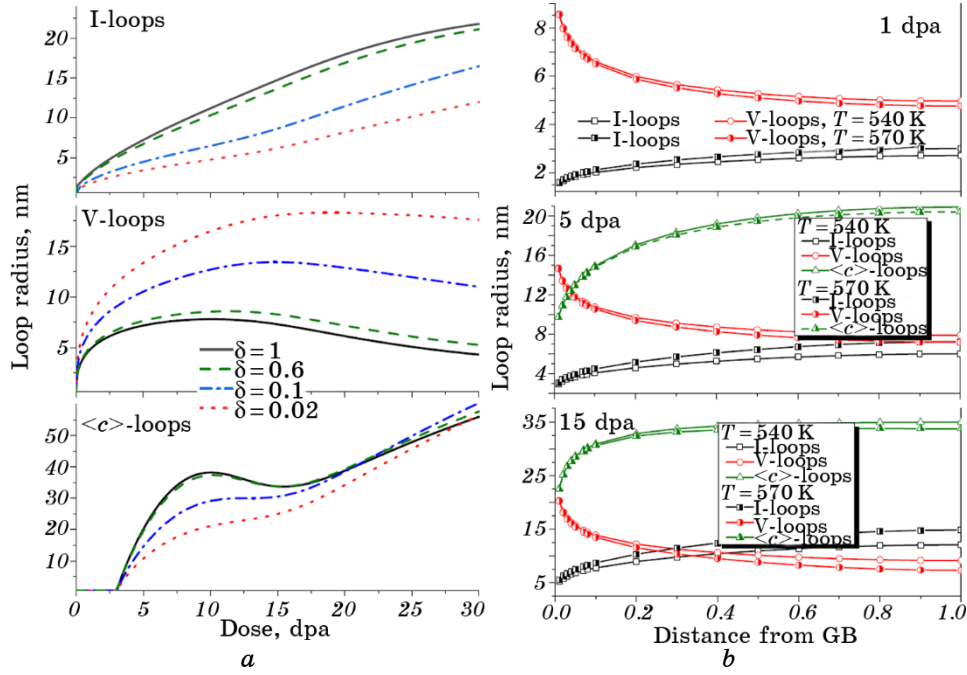
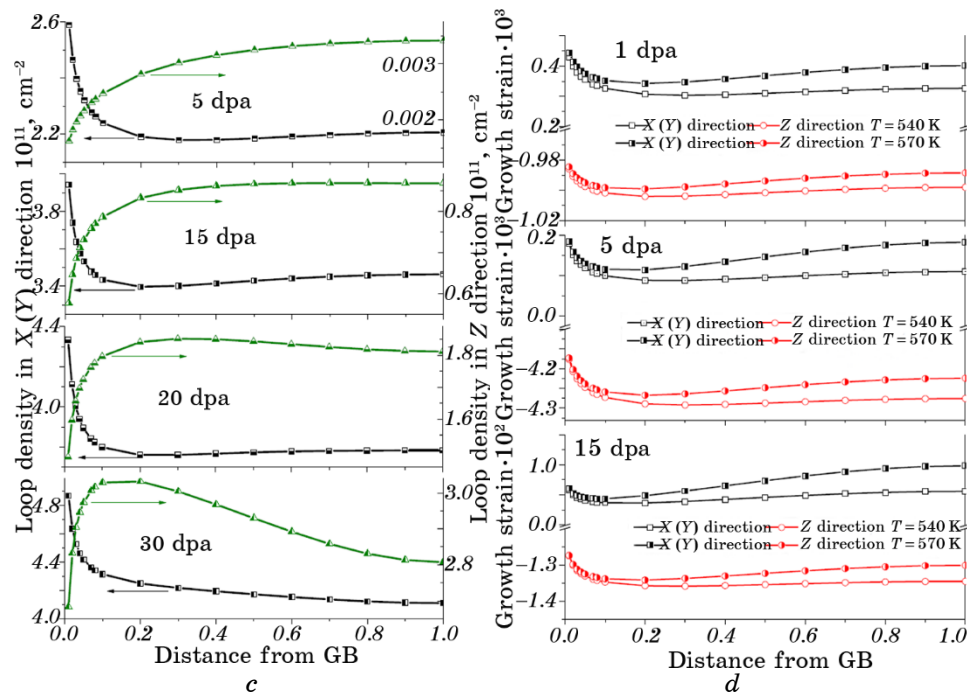


Fig. 7. Dose dependences of loop radii in different segments of grain located at distances δ from a grain boundary (*a*). Plots (*b*), (*c*) and (*d*) relate to local distribution of loop radius, loops densities and growth strains at different doses, respectively. Results are shown at $c_{Sn} = 1.5\%$, $T = 570$ K, $\lambda_{GB} = 7$ μm , $\rho_N^j = 0.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.



Continuation of Fig. 7.

ments the most of vacancies are captured by large $\langle a \rangle$ -type vacancy loops, therefore, $\langle c \rangle$ -type loops are characterized by smaller size comparing to already formed $\langle a \rangle$ -type loops. Out of grain boundaries they grow fast and the most of $\langle c \rangle$ -type loops attain equal size. The size of both kinds of $\langle a \rangle$ -type loops becomes equal with further dose accumulation; at elevated doses the size of interstitial loops exceeds vacancy loop size. In most of experimental studies it is reported that loop size distribution at doses around (10–15) dpa is mostly homogeneous (see, for example, [54]).

We have shown that this situation realized mostly in regions located outside grain boundaries. Such local description of loop growth results in a conclusion of local distribution of loop density as it is shown in Fig. 7, *c*. Here loop density in X(Y) direction manifests decreasing dependences with distance from the grain boundary. The difference in loop densities in the vicinity of grain boundary and grain segments is around 20% at 5 dpa. With the dose accumulation loop densities increase but a difference in their values remains around 20%. At elevated doses (see plot at 30 dpa) one finds only a decreasing character of corresponding dependences. Such a decrease in a vicinity of the grain boundary results to a decrease in $\langle a \rangle$ -type vacancy loop size. One gets

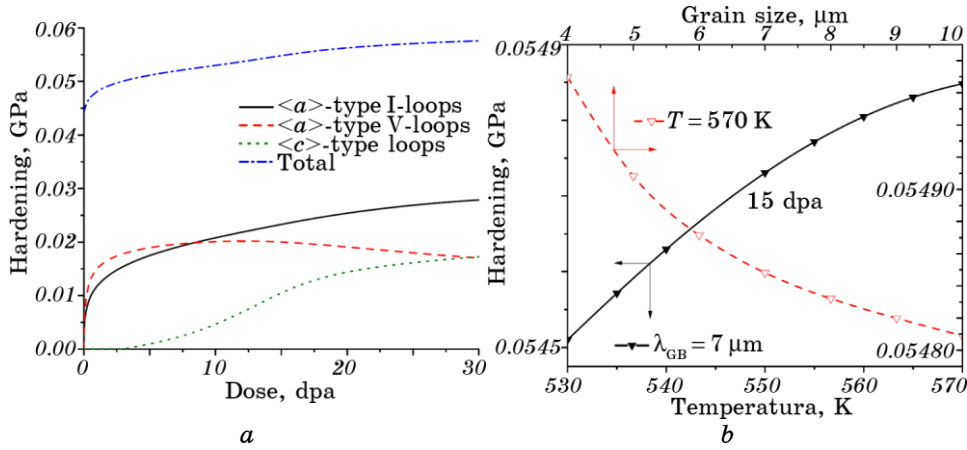


Fig. 8. Dose dependences of the hardening change caused by different kind of loops (results are obtained at $c_{Sn} = 1.5\%$, $T = 570 K$, $\lambda_{GB} = 7 \mu m$, $\rho_N^j = 0.7 \cdot 10^{10} cm^{-2}$) (a). Dependences of total hardening change on temperature at $\lambda_{GB} = 7 \mu m$ (filled triangles markers) and grain size at $T = 570 K$ (empty triangle markers) at the accumulated dose 15 dpa (b).

an increasing character of the $\langle c \rangle$ -loop density at small doses. With the dose accumulation values of ρ^z increase. A decreasing dynamic is observed in segments closer to grain boundaries (see plot at 30 dpa). The difference in loop densities inside the grain is around (10–15)%. Therefore, generally, one can operate with mean values with some errors suitable for experimental observation, but local loop sizes distribution results in local change of loop densities. Discussed locality in loops distribution over grain results in local deformation of grain at radiation growth. The corresponding dependences of growth strains on distance from grain boundary are shown in Fig. 7, *d*. Here elevated values of strains in *X* (*Y*) direction and low values of e^z in a vicinity of grain boundaries are caused by a presence of large vacancy loops of $\langle a \rangle$ -type. With a distance δ increase a competition of interstitial and vacancy loops promotes a decrease in $e^{x,y}$ and an increase in e^z by absolute value. Growth strains remain practically of the same value around grain centre segments.

3.5. Estimation of the Hardening

All defects formed and developed at irradiation serve as obstacles to free motion of dislocations resulting in an increase in hardening. Hence, in computations of the hardening as macroscopic characteristic one operates with averaged quantities (mean dislocation loop size) over the whole system. By using protocols of dose dependences of all com-

ponents of the hardening, one can get parametric dependences of hardening at fixed doses to elucidate an influence of main parameters controlling mechanical properties change of the studied alloys. The corresponding dose dependences of main components of the hardening and the total hardening are shown in Fig. 8, *a*. A growth of total hardening with dose accumulation is due to permanent growth of interstitial loops and $\langle c \rangle$ -type vacancy loops compensating a corresponding decrease induced by metastability of $\langle a \rangle$ -type vacancy loops.

Temperature and grain size dependences of total hardening shown in Fig. 8, *b* illustrate an increase in values of the yield strength with temperature and a slight decrease with grain size. Both these effects are strongly related to behaviour of mean loop sizes.

4. SUMMARY

We have generalized rate theory model to describe an evolution of defect structure and associated effects of radiation growth and hardening change during neutron irradiation in Zr–Sn alloys under reactor conditions. The model allows one to consider an influence of point defect clusters onto loop growth dynamics according to results of theoretical studies discussed in [6, 34–36]. We proposed a model for loop number densities evolution by taking into account mechanisms governing loops formation, nucleation and growth according to experimental data. A set of fitting parameters is related only to maximal values of number densities and their crossover dynamics. By considering dynamics of loop size a loops nucleation with network of dislocations is taken into account by considering an influence of domains localizing dislocations.

As shown, interstitial loops emerge at low doses, whereas vacancy $\langle a \rangle$ -type loops grow after small incubation dose. These loops attain the size of 5 nm at doses up to 1 dpa and coexist competing with each other at the studied temperature range. Interstitial loops manifest permanent grow (up to 20 nm at doses up to 30 dpa), whilst vacancy $\langle a \rangle$ -loops are metastable with maximal size around 10 nm. Loops of $\langle c \rangle$ -type emerge after critical dose of 3 dpa with minimal radius around 4–5 nm that is correlated with experimental data shown in [8]. They grow up to 50 nm at dose of 30 dpa. Obtained results relate well to experimental observations at small doses and correlate with novel experimental data at elevated doses [5, 53, 54, 69, 70–72].

It was shown that interstitial loops grow in size with temperature, whereas vacancy loops size decreases with temperature that relates well to experimental observations [5, 7, 51, 53, 69, 73, 78]. This effect determines temperature behaviour of growth strains: elongation in X (Y) directions and decrease of crystal shrinking in Z direction with temperature growth.

It was shown that large interstitial loops are realized in large grains (the same effect is observed for $\langle c \rangle$ -type loops), whereas vacancy $\langle a \rangle$ -type loops decrease in size in large grains due to competition in defect net flux to interstitial and vacancy loops of $\langle a \rangle$ -type. It was shown that growth strains behave in nonmonotonic manner with varying grain size and this behaviour depends on the accumulated dose. Obtained results are comparable with experimental data shown in [7, 75].

The proposed model is exploited to study local distribution of loop sizes inside grains. It was shown that a decrease in interstitial loop size and increase in $\langle a \rangle$ -type vacancy loop size in the vicinity of grain boundaries relate to a difference in mobility of corresponding point defects and their clusters and, therefore, in a competition between defect fluxes to these kinds of loops. As shown, homogeneous loop size distribution is observed out of grain boundaries. These results relate to discussions of experimental data [79, 80]. It was shown that local distribution of loops results in local deformation of the crystal.

By estimating mechanical properties change we have shown that the hardening grows with temperature and decrease with the grain size. Results of our modelling correlate well to the most of experimental data [7, 71, 75–77] and relate well to theoretical predictions [6, 28, 34–37].

We hope that obtained results correlated with experimental works will be useful to predict materials behaviour at different radiation conditions.

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (U2067218), Sichuan Science and Technology Program (2021JDGD0031), and the National Key Laboratory Foundation of Reactor Fuel and Materials (6142A06190510).

REFERENCES

1. C. Lemaignan, *Comprehensive Nuclear Materials* (Ed. R. J. M. Konings) (Elsevier: 2012), vol. 2, p. 217.
2. B. A. Cheadle, *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium 2010*, p. 67.
3. S. J. Zinkle, *Comprehensive Nuclear Materials* (Ed. R. J. M. Konings) (Elsevier: 2012), vol. 1, p. 65.
4. G. S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science* (Berlin Heidelberg New York: Springer: 2007).
5. F. Onimus and J. L. Bechade, *Comprehensive Nuclear Materials* (Ed. R. J. M. Konings) (Elsevier: 2012), vol. 4, p. 1.
6. S. I. Golubov, A. Barashev, and R. E. Stoller, *Comprehensive Nuclear Materials* (Ed. R. J. M. Konings) (Elsevier: 2012), vol. 1, p. 357.
7. S. I. Choi and J. H. Kim, *Nucl. Eng. Tech.*, **45**, Iss. 3: 385 (2013).
8. Si-Mian Liu, Irene J. Beyerlein, and Wei-Zhong Han, *Nat. Commun.*, **11**: 5766

- (2020).
9. M. Griffiths, M. H. Loretto, and R. E. Smallman, *J. Nucl. Mater.*, **115**, Iss. 2–3: 323 (1983).
 10. Y. De Carlan, C. Regnard, M. Griffiths, D. Gilbon, and C. Lemaignan, *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium* (Eds. E. R. Bradley and G. P. Sabol) (West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials: 1996), p. 638.
 11. N. De Diego, Y. N. Osetsky, and D. J. Bacon, *J. Nucl. Mat.*, **374**, Iss. 1–2: 87 (2008).
 12. V. Fidleris, R. P. Tucker, and R. B. Adamson, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials: 1987), p. 49.
 13. W. L. Bell, *J. Nucl. Mat.*, **55**, Iss. 1: 14 (1975).
 14. Yu. N. Osetsky, D. J. Bacon, A. Serra, B. N. Singh, and S. I. Golubov, *J. Nucl. Mater.*, **276**, Iss. 1–3: 65 (2000).
 15. G. D. Samolyuk, A. V. Barashev, S. I. Golubov, Yu. N. Osetsky, and R. E. Stoller, *Acta Mat.*, **78**: 173 (2014).
 16. D. Kulikov and M. Hou, *J. Nucl. Mat.*, **342**, Iss. 1–3: 131 (2005).
 17. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Cond. Mater. Phys.*, **16**: 13801 (2013).
 18. L. Wu, V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and R. Pan, *Material Today Communications*, **26**: 101765 (2021).
 19. N. De Diego, A. Serra, D. J. Bacon, and Yu. N. Osetsky, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **19**: 035003 (2011).
 20. V. P. Ramunni and A. M. F. Rivas, *Mater. Chem. Phys.*, **197**: 163 (2017).
 21. D. J. Bacon, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 176 (1988).
 22. Yu. N. Osetsky, D. J. Bacon, and N. de Diego, *Metall. Mater. Trans. A*, **33**: 777 (2002).
 23. D. J. Bacon, *J. Nucl. Mater.*, **206**, Iss. 2–3: 249 (1993).
 24. C. H. Woo, *J. Nucl. Mater.*, **276**, Iss. 1–3: 90 (2000).
 25. R. Pan, L. Wu, X. Wu, A. Tang, W. Zhang, W. He, B. Wen, Y. M. Ovcharenko, and D. O. Kharchenko, *Rad. Eff. Def. Solids*, **174**, Iss. 9–10: 752 (2019).
 26. C. Domain, C. S. Becquart, and L. Malerba, *J. Nucl. Mater.*, **335**, Iss. 1: 121 (2004).
 27. A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande, and A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **302**, Iss. 2–3: 143 (2002).
 28. F. Christiaen and A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **346**, Iss. 2–3: 272 (2005).
 29. F. Christiaen and A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **393**, Iss. 1: 153 (2009).
 30. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, X. Wu, B. Wen, L. Wu, and W. Zhang, *Rad. Eff. Def. Solids*, **173**, Iss. 7–8: 527 (2018).
 31. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, A. I. Bashtova, V. V. Kupriienko, and L. Wu, *J. Appl. Phys.*, **129**, Iss. 3: 035104 (2021).
 32. T. D. de la Rubia and M. W. Guinan, *J. Nucl. Mater.*, **174**, Iss. 2–3: 151 (1990).
 33. C. H. Woo, B. N. Singh, and H. Heinisch, *J. Nucl. Mater.*, **174**, Iss. 2–3: 190 (1990).
 34. S. I. Golubov, A. V. Barashev, R. E. Stoller, and B. N. Singh, *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium* (Eds. R. Comstock and P. Barberis) (West Conshohocken, PA: ASTM International: 2014), p. 729.
 35. A. V. Barashev, S. I. Golubov, and R. E. Stoller, *J. Nucl. Mater.*, **461**: 85 (2015).
 36. A. Patra, C. N. Tomé, and S. I. Golubov, *Philos. Mag.*, **97**, Iss. 23: 2018 (2017).

37. L. Wu, D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, O. B. Lysenko, V. Kupriienko, S. Kokhan, I. A. Shuda, and R. Pan, *Cond. Mat. Phys.*, **23**, No. 1: 13604 (2020).
38. S. I. Golubov, A. V. Barashev, and R. E. Stoller, *Mat. Res. Soc.*, **1383**: 55 (2012).
39. B. Christiaen, C. Domain, L. Thuinet, A. Ambard, and A. Legris, *Acta Mater.*, **195**: 631 (2020).
40. R. H. Zee, A. Rogerson, G. J. C. Carpenter, and J. Watters, *J. Nucl. Mater.*, **120**: Iss. 2–3: 223 (1984).
41. B. N. Singh, S. I. Golubov, H. Trinkaus, A. Serra, Yu. N. Osetsky, and A. V. Barashev, *J. Nucl. Mater.*, **251**: 107 (1997).
42. M. J. Norgett, M. T. Robinson, and M. I. Torrens, *Nucl. Eng. Des.*, **33**, Iss. 1: 50 (1975).
43. B. N. Singh, V. Eldrup, S. J. Zinkle, and S. I. Golubov, *Philos. Mag. A*, **82**, Iss. 6: 1137 (2002).
44. E. J. Savino and C. E. Laciana, *J. Nucl. Mater.*, **90**, Iss. 1–3: 89 (1980).
45. A. Seeger and U. Gösele, *Phys. Lett. A*, **61**, Iss. 6: 423 (1977).
46. D. Walgraef, *Spatio-Temporal Pattern Formation* (New York–Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1996).
47. J. Rest and G. L. Hofman, *J. Nucl. Mater.*, **277**, Iss. 2–3: 231 (2000).
48. N. Hanses and D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Mater. Sci. Eng.*, **81**: 141 (1986).
49. S. R. MacEwen and G. J. C. Carpenter, *J. Nucl. Mater.*, **90**, Iss. 1–3: 108 (1980).
50. G. J. C. Carpenter, R. H. Zee, and A. Rogerson, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 86 (1988).
51. A. Jostsons, P. M. Kelly, R. G. Blake, and K. Farrell, *Effects of Radiation on Structural Materials* (Eds. J. A. Sprague and D. Kramer) (West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials: 1979), p. 46.
52. V. N. Shishov, A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Perehud, A. V. Kozlov, S. A. Averin, S. A. Kolbenkov, A. E. Novoselov, *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium* (West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials: 1996), p. 603.
53. D. O. Northwood, R. W. Gilbert, L. E. Bahlen, P. M. Kelly, R. G. Blake, A. Jostsons, P. K. Madden, D. Faulkner, W. Bell, and R. B. Adamson, *J. Nucl. Mater.*, **79**, Iss. 2: 379 (1979).
54. A. Harte, D. Jädnäs, M. Topping, P. Frankel, C. P. Race, J. Romero, L. Hallstadius, E. C. Darby, and M. Preuss, *Acta Mater.*, **130**: 69 (2017).
55. D. Fainstein-Pedreaza, E. J. Savino, and A. J. Pedraza, *J. Nucl. Mater.*, **73**, Iss. 2: 151 (1978).
56. H. L. Yang, Y. Matsukawa, S. Kano, Z. G. Duan, K. Murakami, and H. Abe, *J. Nucl. Mater.*, **481**: 117 (2016).
57. R. C. Rau and J. Motteff, *Rad. Eff.*, **8**, Iss. 1–2: 99 (1971).
58. J. H. Keller, *Trans. ASM*, **47**: 157 (1955).
59. G. R. Odette and D. Frey, *J. Nucl. Mater.*, **85–86**, Part 2: 817 (1979).
60. C. H. Woo, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 237 (1988).
61. C. H. Woo, *Handbook of Materials Modeling*, (Ed. S. Yip) (Springer: 2005), p. 959.
62. R. C. Pasianot and A. M. Monti, *J. Nucl. Mater.*, **264**, Iss. 1–2: 198 (1999).
63. C. H. Woo and X. Liu, *Phil. Mag.*, **87**, Iss. 16: 2355 (2007).
64. H. Wen and C. H. Wen, *J. Nucl. Mater.*, **420**, Iss. 1–3: 362 (2012).
65. W. Franck, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 122 (1988).
66. A. D. King, G. M. Hood, and R. A. Holt, *J. Nucl. Mater.*, **185**, Iss. 2: 174 (1991).

67. R. Pan, A. Tang, Y. Wang, X. Wu, and L. Wu, *Comput. Cond. Mater.*, **10**: 22 (2017).
68. P. Ehrhart and B. Schönfeld, *Metals* (Eds. J. I. Takamura, M. Doyama, and M. Kiritani) (Amsterdam: 1982), p. 47.
69. D. O. Northwood, *Atomic Energy Rev.*, **15**: 547 (1977).
70. R. A. Holt, A. R. Causey, N. Christodoulou, M. Griffiths, E. T. C. Ho, C. H. Woo, *Nuclear Industry: Eleventh International Symposium* (Eds. E. R. Bradley and G. P. Sabol) (American Society for Testing and Materials: 1996), p. 623.
71. T. Seymour, P. Frankel, L. Balogh, T. Ungár, S. P. Thompson, D. Jädernäs, J. Romero, L. Hallstadius, M. R. Daymond, G. Ribárik, and M. Preuss, *Acta Mater.*, **126**: 102 (2017).
72. Zh. Yao, M. Daymond, S. Di, and Y. Idrees, *Appl. Sci.*, **7**, Iss. 8: 854 (2017).
73. D. O. Northwood and R. W. Gilbert, *Rad. Eff.*, **22**, Iss. 2: 139 (1974).
74. G. J. C. Carpenter, R. H. Zee, and A. Rogerson, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 86 (1988).
75. A. Rogerson, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 43 (1988).
76. R. B. Adamson, *American Society for Testing and Materials*, **633**: 326 (1977).
77. M. Griffiths, R. W. Gilbert, and V. Fidleris, *Zirconium in Nuclear Industry: Eighth International Symposium* (Eds. L. F. P. Van Swan and C. M. Eucken) (Philadelphia: American Society for Testing and Materials: 1989), p. 658.
78. C. Hellio, C. H. de Novion, and L. Boulanger, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 368 (1988).
79. M. Griffiths, R. W. Gilbert, and C. E. Coleman, *J. Nucl. Mater.*, **159**: 405 (1988).
80. H. Yu, Zh. Yao, Y. Idrees, H. K. Zhang, M. A. Kirk, and M. R. Daymond, *J. Nucl. Mater.*, **491**: 232 (2017).

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

**Властивості поверхонь деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, відновлених методом електроіскрового легування.
Ч. 2. Особливості структурного стану відновлених поверхонь**

О. П. Гапонова, Н. В. Тарельник*

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

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

В статті представлено результати досліджень структурного стану покриттів, сформованих методом електроіскрового легування при енергії розряду $W_p = 0,13, 0,52$ і $0,9$ Дж анодами з нікелю та неіржавійної криці 12Х18Н10Т на поверхні катоди із криці 12Х18Н10Т. Матеріали анод, такі як нікель і криця 12Х18Н10Т, належать до матеріалів якими доцільно відновлювати поверхні деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання. Металографічна аналіза, сформованих покриттів показала, що їх мікроструктура складається із 3-х зон: 1) «білий» шар — шар, що не піддається травленню звичайними реактивами, 2) перехідна зона або дифузійна зона, 3) основний метал. При використанні в якості електроди-інструменту нікелю і криці 12Х18Н10Т зі збільшенням енергії розряду товщина зміцненого шару, мікротвердість, су-

Corresponding author: Oksana Petrivna Gaponova
E-mail: gaponova@pmtkm.sumdu.edu.ua

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

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

Citation: O. P. Gaponova and N. V. Tarelnyk, Properties of Surfaces Parts from X10CrNiTi18-10 Steel Operating in Conditions of Radiation Exposure Retailored by Electrospark Alloying. Pt. 2. Features of the Structural State of the Retailored Surfaces, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1103–1115 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1103](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1103)

цільність і товщина «білого» шару, а також величина шерсткості поверхні збільшуються. Заміна аноди нікелю на крицю 12Х18Н10Т приводить до збільшення шерсткості поверхні і зменшення товщини зміцненого шару.

Ключові слова: електроіскрове легування, нікель, криця, металографічна аналіза, структура, товщина шару, мікротвердість, шерсткість, суцільність.

In article we present the results of studies of the structural state of coatings formed by the method of electrospark alloying at the discharge energy $W_p = 0.13, 0.52$ and 0.9 J by anodes from nickel and stainless steel X10CrNiTi18-10 on the cathode surface from X10CrNiTi18-10 steel. Anode materials, such as nickel and X10CrNiTi18-10 steel are recommended as materials, which is advisable to use for restoring the surfaces of parts from X10CrNiTi18-10 steel operating in conditions of radiation exposure. Metallographic analysis of the formed coatings showed that their microstructure consists of 3 zones: 1) 'white layer' is the layer that cannot be etched with conventional reagents, 2) transition zone or diffuse zone, 3) base metal. Using nickel and steel X10CrNiTi18-10 with increasing discharge energy, the thickness of the hardened layer, microhardness, continuity and thickness of the white layer, as well as the surface roughness are increased. Replacing the nickel anode with steel X10CrNiTi18-10 surface roughness is increased and the thickness of the hardened layer is decreased.

Key words: electrospark alloying, nickel, steel, metallographic analysis, structure, layer thickness, microhardness, roughness; continuity.

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

1. ВСТУП

В частині 1 статті представлено результати дослідження нового способу відновлення методом електроіскрового легування (ЕІЛ) деталей із криці 12Х18Н10Т, які працюють в умовах радіаційного опромінювання і який може бути застосованим для ремонту деталей машин атомних електростанцій [1].

Спосіб включає нанесення покриття на зношену поверхню деталі методом ЕІЛ електродою-інструментом з матеріалу (криця 12Х18Н10Т або нікель), який не містить спеціальних добавок Кобальту та інших елементів, які утворюють довго живучі ізотопи в активному робочому середовищі.

Використання нового способу відновлення деталей здійснюють у два етапи. Перед першим етапом на зношену крицеву поверхню методом ЕІЛ наносять шар покриття графітовою електродою-інструментом з енергією розряду $W_p = 0,02$ Дж і продуктивністю $0,3 \text{ см}^2/\text{хв}$. При ЕІЛ електродою-інструментом із криці 12Х18Н10Т перший і другий етапи проводять, відповідно при $W_p = 0,20$ Дж з

продуктивністю $1,6 \text{ см}^2/\text{хв.}$ і $Wp = 0,55 \text{ Дж}$ з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$ В результаті, товщина покриття $\Delta H = 0,19 \text{ мм}$, суцільність $S = 100\%$ і шерсткість $Rz = 57 \text{ мкм}$. При ЕІЛ електродою-інструментом з ніклю перший і другий етапи проводять, відповідно при $Wp = 0,55 \text{ Дж}$ з продуктивністю $2,5 \text{ см}^2/\text{хв.}$ і $Wp = 0,90 \text{ Дж}$ з продуктивністю $3,4 \text{ см}^2/\text{хв.}$ В результаті одержують $\Delta H = 0,20 \text{ мм}$, $S = 100\%$ і $Rz = 38 \text{ мкм}$.

Збільшення енергії розряду при ЕІЛ супроводжується зниженням межі текучості і межі міцності і збільшенням відносного подовження і відносного звуження зразка. При ЕІЛ зразка з $Wp = 0,90 \text{ Дж}$, в порівнянні 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 $16,7\%$.

Слід відмітити, що деталі, які працюють в умовах радіаційного опромінювання, наприклад, в обладнанні атомних електростанцій, потребують високої якості і надійності [2–4], тому дослідження особливостей структурного стану відновлених поверхонь: рівномірність сформованого шару, його суцільність, товщина та структура зон підшару, дифузійної зони та зони термічного впливу, розподіл твердості по мірі поглиблення з поверхні актуальне і своєчасне.

2. АНАЛІЗА ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

У [5] проводили дослідження направлені на удосконалення технології ремонту шнеків та гільз сушильних машин з метою пониження собівартості їх виготовлення та ремонту, зміцнення та механічного оброблення, збільшення зносостійкості та термінів експлуатації. Традиційно ремонт та зміцнення шнеків та гільз сушильних машин проводять методом натоплювання матеріалу ВЗК до товщини близько 8 мм з подальшим механічним обробленням до 4 мм , що вимагає великих матеріальних затрат. При цьому технологія є трудомісткою щодо подальшого механічного оброблення, а зносостійкість незадовільною.

Для досягнення найбільшої спорідненості матеріалу електроди та підкладинки були розроблені спеціальні СВС-електроди на основі твердого розчину карбідів танталу та титану зі зв'язкою із криці Х18Н9Т. Якість легованих шарів контролювали методом металографічної аналізи за їх суцільністю, товщиною та мікротвердістю.

Дослідження показали, що на поверхні зразків формується легований шар завтовшки $5\text{--}30 \text{ мкм}$, твердість якого в $4\text{--}6$ разів перевищує твердість підкладинки, при цьому суцільність покриття ста-

новить 80–100%. Зносостійкість легованих СВС-електродами зразків зростає в 1,5–3 рази порівняно з традиційним способом.

В [6] проведено електроіскрове легування хромонікльовими крицями 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 14Х17Н2, 20Х13, 12ХН3А, жаростійким стопом Х20Н80-Н і чистими металами Cr і Ni на зразках із криці 45. Встановлено, що стійкість до окиснення сформованого легованого шару в інтервалі температур 25–1000°C залежить від комбінації легуючих елементів Ni і Cr, що передається матеріалом аноди при електроіскровому легуванні. Проаналізовано опір зразків газовій корозії шляхом проведення диференціальної термічної аналізи в інтервалі температур 25–1000°C і жаростійкого випробування протягом 7 годин при 730°C. Доведено, що на здатність електроіскрових покриттів довго чинити опір високій температурі, пріоритетне значення має хемічний склад легованого шару, а не його макропараметри — суцільність, пористість, товщина. Визначено умови формування термостійкого захисного шару на криці 45: а) наявність необмежених твердих розчинів на основі Cr, Ni, Fe в структурі легованого шару, б) співвідношення елементів у легованому шарі — Cr (15% ваг.) і Ni (40% ваг.). Встановлено найбільш збалансоване співвідношення в легованому шарі Cr (15% ваг.) і Ni (40% ваг.), здатне при термічному впливі формувати на поверхні легованого шару захисні структури на основі Cr₂O₃, NiO, NiCr₂O₄, опиратися окисненню та захищати підкладинку з конструкційних криць. Запропоновано використовувати як легуючий матеріал стоп Х20Н80-Н, що забезпечує в процесі електроіскрового легування збалансоване співвідношення Cr і Ni в легованому шарі криці 45 для формування жаростійкого захисту.

В [7, 8] запропоновано новий спосіб відновлення зношених поверхонь деталей з неіржавійної криці 12Х18Н10Т методом електроерозійного легування (ЕЕЛ), електродами із криці 12Х18Н10Т. При цьому покриття наносять у два етапи, причому на першому етапі наносять шар, використовуючи режими, які забезпечують найбільшу товщину поверхні при найбільшій суцільності, потім на одержану поверхню наносять шар покриття тією ж електродою і способом ЕЕЛ з такою енергією розряду і відповідною їй продуктивністю, якою формують поверхню з шерсткістю приблизно в 2–4 рази вище, ніж на попередньому етапі. В результаті при відносно прийнятній товщині відновленого шару формується найбільш раціональна величина шерсткості і до 100% підвищується суцільність поверхні. При формуванні покриття поетапно, згідно з пропонованим способом, з використанням спочатку енергії розряду $W_p = 0,35$ Дж, а потім $W_p = 0,55$ Дж товщина шару становить 0,22 мм при суцільності, що наближається до 100% і шерсткості $R_z = 17$ мкм. Нанесення покриття у зворотному порядку приводить до пониження його суцільності до 80% та зростання шерсткості до $R_z = 34$ мкм.

Відповідно до [9] зразки (катоди) з неіржавійної криці 12Х18Н10Т піддавали ЕІЛ. Як електроди (аноди) застосовували Ni і Мо. Легування зразків здійснювалося на установці «ЕФІ-Елітрон» з енергією одиничного імпульсу 1 Дж, частотою імпульсних розрядів 50 Гц, робочою місткістю $c = 360$ мкФ та тривалістю імпульсу 200 мкс. Зразки оброблялися за температур підкладинки 293 К (на повітрі) та 77 К (в середовищі рідкого азоту). Дослідження мікроструктури та мікротвердості виконані з використанням мікроскопа МІМ-10 та мікротвердоміра ПМТ-3 за стандартними методиками. Корозійна стійкість покриттів визначалася шляхом витримки зразків у розчині гідрооксиду натрію (770 г/л) за температури 460 К протягом 150 год. Результати випробувань на корозійну стійкість свідчать про те, що обидва види покриттів мають підвищену корозійну стійкість порівняно з основою (сталь 12Х18Н10Т). Корозійна стійкість збільшується більш ніж 1000 разів. Причому із пониженням температури підкладинки швидкість корозії зменшується. Одержаний ефект можна пояснити схильністю криці 12Х18Н10Т при взаємодії Ni та Мо в процесі ЕІЛ до аморфізації [10]. В даному випадку має місце процес поверхневої аморфізації, що дає змогу одержувати матеріали з властивостями, які характерні для аморфного стану на поверхні — насамперед із високою корозійною стійкістю. Крім того, встановлено, що пониження температури підкладинки дає змогу збільшити товщину зміцненого шару в 2–5 разів, мікротвердість — у 1,5–2,5 рази, в залежності від матеріалу електрод.

В [11] розглянуто проблему створення паяних з'єднань із криці 12Х18Н10Т з високою температурою розпаювання для використання в реакторобудуванні для екстремальних режимів роботи. Для паяння криці використовували припій в аморфному стані у формі фольги складу Ni–7Cr–4,5Si–3,5Fe–2,6B (% мас.). Проведено експерименти з варіюванням режиму паяння в інтервалі температур 1070–1160°C та часом витримки 15–80 хв. Було показано, що для всіх режимів паяння у швах кристалізується твердий розчин на основі Нікелю з різним вмістом Cr, Fe, Mn та Si.

Метою роботи [12] було дослідження впливу локального поверхневого зміцнення електроіскровим легуванням на працездатність колінчастих валів транспортних дизелів типів 10Д100 та Д80, виготовлених з високоміцного чавуну з кулястою формою включень графіту. В якості зміцнювальної електроди використовували неіржавійну крицю 12Х18Н10Т. Потужність розряду становила 1,0 кВт. Товщина зміцненого шару 50–300 мкм, мікротвердість $H_{20} = 5–14$ ГПа.

Дослідження впливу ЕІЛ на триботехнічні характеристики високоміцного чавуну проводили шляхом випробувань на машинах тертя СМЦ2 та СМТ-1. Зносостійкість зразків визначали щодо зміни їх

маси. Швидкість ковзання становила $1,3 \text{ мс}^{-1}$, контактний тиск — 5 МПа , мастило — М14В₂. Час випробувань — 10 годин. Ролики перед випробуваннями полірували до параметра шерсткості $0,32\text{--}0,16 \text{ мкм}$. Контртілом служили колодки, виготовлені із крицеалюмінійової смуги (криця 10–алюмінійово-олов'яний стоп АТ 20-1).

Випробування на втому при вигині виконували на універсальній випробувальній машині з гідропульсатором типу МУП-100 за методикою, викладеною у роботі [13]. Одержані дані показують, що оброблення методом ЕІЛ приводить до суттєвого зменшення зносу ролика порівняно з нормалізованими зразками та пониження коефіцієнта тертя. Зміцнення обкаткою роликами перехідних жолобників валів забезпечує збільшення значень межі витривалості в $1,8\text{--}2,3$ рази. Одержані закономірності підтверджено експлуатаційними випробуваннями. Працездатність валів до ремонту збільшилася загалом на $35\text{--}40\%$.

У [14] представлені результати металографічних досліджень покриттів на крицях (Р6М5, 12Х18Н10Т і 07Х16Н6) та стопах (ХН58МБЮД та бронза БрБ2), сформованих методом ЕІЛ із застосуванням твердих зносостійких (стопи ВК8, Т15К6), антифрикційних матеріалів (Cu, Ni, бронза БрБ2, Sn), а також легування графітом. Як показано, для всіх матеріалів досліджуваних підкладінок можливе зміцнення поверхневих шарів, існують найбільш доцільні матеріали легувальних електрод і режими ЕІЛ. На основі експериментальних досліджень запропоновано рівняння, яке дає змогу визначати мікротвердість покриття, що формується за енергетичними параметрами обладнання ЕІЛ. Визначено константи запропонованого рівняння. Розроблено алгоритм, який дає змогу прогнозувати енергетичні параметри ЕІЛ для формування поверхневого шару із заданою мікротвердістю.

У [15–18] зазначається, що комбіновані електроіскрові покриття, сформовані на криці 12Х18Н10Т у послідовності ВК8 + Cu + ВК8, характеризуються високими показниками якості (низькою шерсткістю, високою мікротвердістю, суцільністю та зносостійкістю). У [19] проведено аналізу жаростійкості алітованих покриттів, одержаних методом ЕІЛ. Показано, що одержані покриття можуть ефективно конкурувати з покриттями, одержаними традиційними способами.

Аналіза літературних джерел показала, що існує достатня кількість робіт присвячених ЕІЛ неіржавійної криці 12Х18Н10Т різними анодами (твердими зносостійкими і м'якими антифрикційними металами, їх комбінаціями і та ін.). В той же час відсутні дані, присвячені впливу величини енергії розряду при її легуванні крицею такої самої марки і ніклем на структуру сформованих шарів.

Таким чином, метою роботи є покращення якості відновлених поверхонь деталей, які працюють в умовах радіаційного опроміню-

вання 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 шарів.

3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки з неіржавійної криці аустенітного класу марки 12Х18Н10Т розміром 10×10×8 мм і з твердістю після остаточного термооброблення 140–170 НВ, шліфували до шерсткості поверхні $Ra = 0,50$ мкм. Для нанесення покриттів електродами-інструментами з неіржавійної криці 12Х18Н10Т і ніклю використовували установку ЕІЛ моделю «Елітрон-52А», що забезпечує енергію розряду Wp в діапазоні 0,05–6,80 Дж. При цьому для досліджень застосовували енергію розряду $Wp = 0,13, 0,52$ та $0,90$ Дж.

Для запобігання схоплення легуючої електроди і підкладинки при ЕІЛ криці 12Х18Н10Т електродами-інструментами з неіржавійної криці 12Х18Н10Т і ніклю всі зразки попередньо оброблювали графітовою електродою-інструментом при енергії розряду $Wp = 0,02$ Дж і продуктивності $0,3 \text{ см}^2/\text{хв}$.

Для металографічних та дюрOMETричних досліджень підготовлених зразків використовували оптичний мікроскоп «Неофот-2». Також виконували дюрOMETричну аналізу розподілу мікротвердості у поверхневому шарі. Вимірювання мікротвердості проводили на мікротвердомірі ПМТ-3, шляхом вдавлення алмазної пірамідки під навантаженням 0,05 Н, згідно ГОСТ 9450-76.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

ЕІЛ електродою-інструментом з ніклю. На рисунку 1 показано структуру поверхневого шару криці 12Х18Н10Т при легуванні Ніклем при енергії розряду $Wp = 0,13, 0,52$ та $0,90$ Дж (відповідно, рис. 1, а, б і в), а також розподіл мікротвердості по мірі поглиблення з поверхні (г).

Металографічна аналіза одержаних покриттів показала, що мікроструктура складається з 3-х зон: 1) «білий» шар — шар, що не піддається травленню звичайними реактивами; 2) перехідна зона або дифузійна зона; 3) основний метал.

Результати вимірювання товщини, мікротвердості та суцільності «білого» шару, а також товщини зміцненого шару і величини шерсткості поверхні, зведені до табл. 1.

Аналізуючи, рисунок 1 і таблицю 1 слід зазначити, що зі збільшенням енергії розряду товщина, мікротвердість і суцільність «білого» шару, а також величина шерсткості поверхні збільшуються.

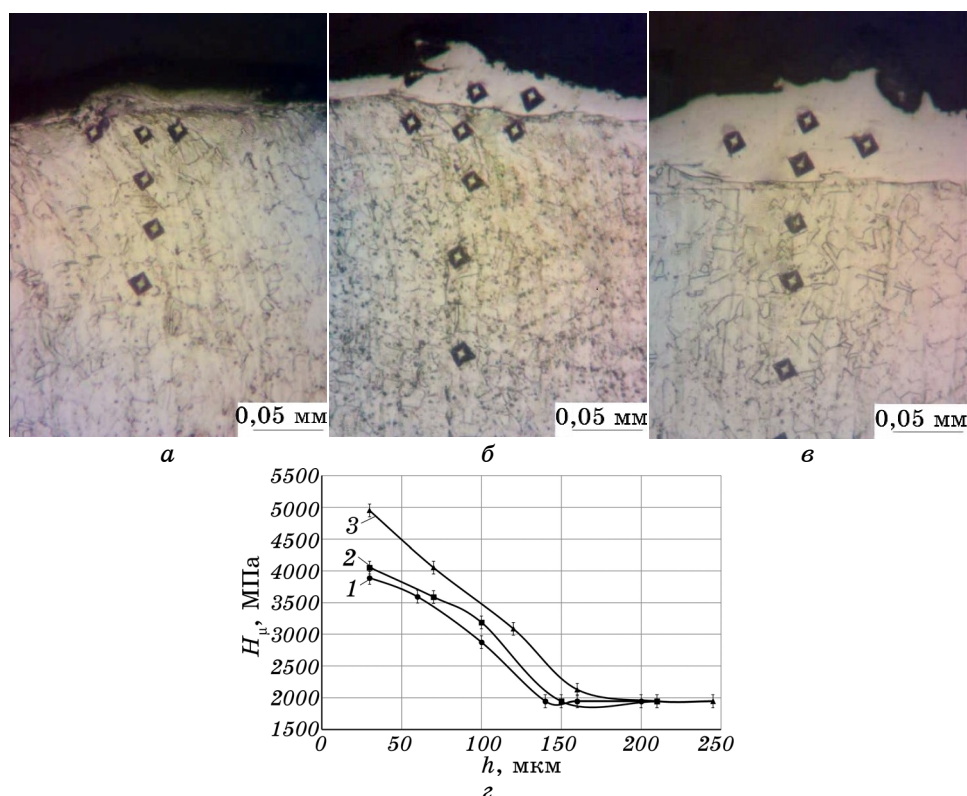


Рис. 1. Структура поверхневого шару криці 12Х18Н10Т після ЕІЛ Ніклем при $Wp = 0,13$ (а), $0,52$ (б) та $0,90$ Дж (в), а також розподіл мікротвердості в покритті (г).

Fig. 1. The structure of the surface layer of steel X10CrNiTi18-10 after ESA by nickel at: $Wp = 0.13$ (a), 0.52 (b) and 0.90 J (v), as well as the distribution of microhardness in the coating (g).

Товщина зміцненого шару, твердість якого більше твердості основного металу і який складається з «білого» шару і дифузійної зони також збільшується.

ЕІЛ електродою-інструментом із криці 12Х18Н10Т. При заміні матеріалу електроду-інструменту з ніклю на крицю 12Х18Н10Т структура підкладинки майже не змінюється.

На рисунку 2 показано структуру поверхневого шару криці 12Х18Н10Т при легуванні цією ж крицею при $Wp = 0,13$, $0,52$ та $0,90$ Дж (відповідно, рис. 1, а, б і в), а також розподіл мікротвердості по мірі поглиблення з поверхні (г).

Металографічна аналіза одержаних покриттів показала, що мікроструктура складається з 3-х зон: 1) «білий» шар – шар, що не під-

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри якості поверхневих шарів криці 12Х18Н10Т після ЕІЛ Ніклем і крицею 12Х18Н10Т в залежності від енергії розряду.

TABLE 1. Quality parameters of the surface layers of steel X10CrNiTi18-10 after ESA by nickel and steel 12X18H10T depending on the discharge energy.

Енергія розряду W_p , Дж	Шерсткість, мкм			Мікротвердість поверхні зміцненого шару H_μ , МПа	Товщина «білого» шару, мкм	Товщина зміцненого шару, мкм	Суцільність «білого» шару, %
	Ra	Rz	R_{max}				
Нікель							
0,13	1,9	9	11	3891	10-20	120	40
0,52	7,1	38	43	4055	10-20	140	70
0,90	12,1	69	74	4950	30-50	160	80
Сталь 12Х18Н10Т							
0,13	2,7	12	17	3502	10-20	75	70
0,52	12,2	61	75	3793	20-30	100	80
0,90	17,8	92	121	5189	40-50	125	85

дається травленню звичайними реактивами; 2) перехідна зона або дифузійна зона; 3) основний метал.

Результати вимірювання товщини, мікротвердості і суцільності «білого» шару, а також товщини зміцненого шару і величини шерсткості поверхні, зведені до табл. 1.

Аналізуючи, рисунок 2 і таблицю 1 слід зазначити, що зі збільшенням енергії розряду товщина зміцненого шару, товщина, суцільність і мікротвердість «білого» шару, а також величина шерсткості поверхні збільшуються.

Слід зазначити, що заміна електроди-інструменту з нікелю на крицю 12Х18Н10Т приводить до збільшення шерсткості поверхні і зменшення товщини зміцненого шару. Так при енергії розряду $W_p = 0,13, 0,52$ і $0,90$ Дж:

– при ЕІЛ Ніклем шерсткість поверхні (Rz) дорівнює відповідно: 9, 38, і 69 мкм, а при легуванні електродою-інструментом із криці 12Х18Н10Т — відповідно 12, 61 і 92 мкм;

– при ЕІЛ Ніклем товщина зміцненого шару дорівнює відповідно: 120, 140 і 160 мкм, а при легуванні електродою-інструментом із криці 12Х18Н10Т — відповідно 75, 100 і 125 мкм.

5. ВИСНОВКИ

1. Проведена аналіза літературних джерел показала на відсутність

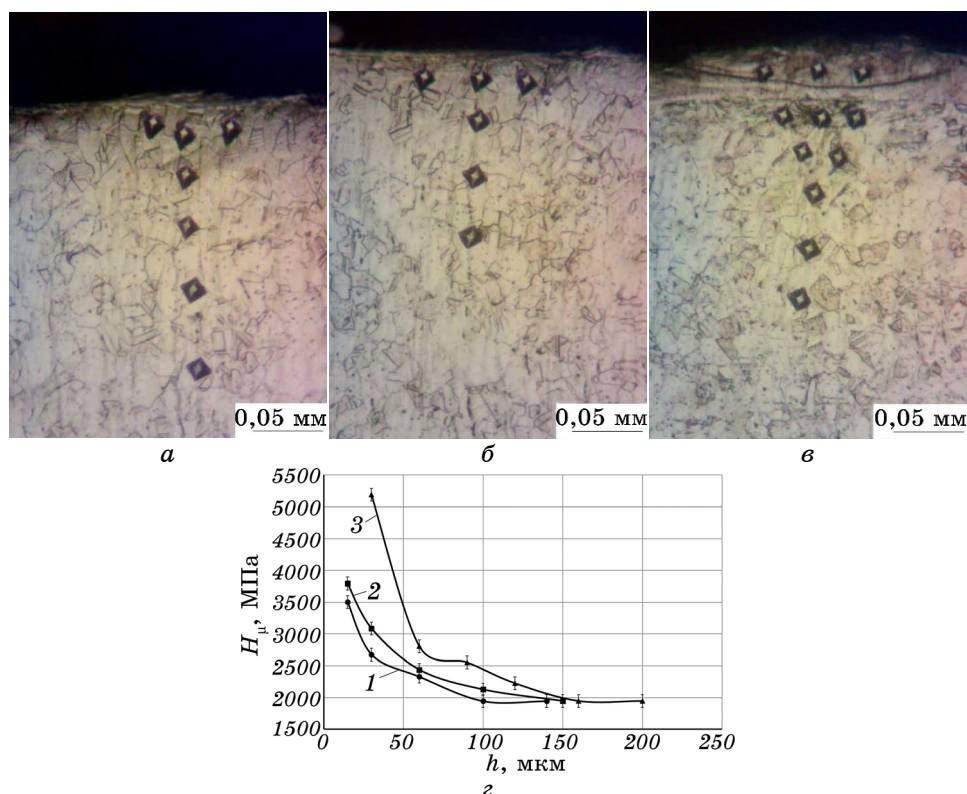


Рис. 2. Структура поверхневого шару криці 12Х18Н10Т при ЕІЛ крицею 12Х18Н10Т, при $W_p = 0,13$ (а), $0,52$ (б) та $0,90$ Дж (в), а також розподіл мікротвердості в покритті (г).

Fig. 2. The structure of the surface layer of steel X10CrNiTi18-10 after ESA by steel X10CrNiTi18-10 at $W_p = 0.13$ (a), 0.52 (b) and 0.90 J (c), as well as the distribution of microhardness in the coating (d).

робіт присвячених впливу величини енергії розряду при ЕІЛ неіржавійної криці 12Х18Н10Т крицею такої самої марки і ніклем на структуру сформованих шарів, що є дуже важливим при відновленні деталей, які працюють в умовах радіаційного опромінювання.

2. Металографічна аналіза покриттів, сформованих при енергії розряду $W_p = 0,13$, $0,52$ і $0,9$ Дж на криці 12Х18Н10Т і при використанні в якості електроди-інструменту ніклю і криці такої самої марки показала, що їх мікроструктура складається з 3-х зон: 1) «білий» шар – шар, що не піддається травленню звичайними реактивами, 2) перехідна зона або дифузійна зона, 3) основний метал.

3. При використанні в якості електроди-інструменту ніклю і криці 12Х18Н10Т зі збільшенням енергії розряду товщина зміцненого

шару, мікротвердість, суцільність і товщина «білого» шару, а також величина шерсткості поверхні збільшуються.

4. Заміна електроди-інструменту з ніклю на крицю 12X18H10T приводить до збільшення шерсткості поверхні і зменшення товщини зміцненого шару. Так при енергії розряду $W_p = 0,13, 0,52$ і $0,90$ Дж:

– при ЕІЛ Ніклем шерсткість поверхні (R_z) дорівнює, відповідно: 9, 38, і 69 мкм, а при легуванні електродою-інструментом із криці 12X18H10T, відповідно 12, 61 і 92 мкм;

– при ЕІЛ Ніклем товщина зміцненого шару дорівнює, відповідно: 120, 140 і 160 мкм, а при легуванні електродою-інструментом із криці 12X18H10T, відповідно 75, 100 і 125 мкм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. В. Тарельник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 8: 1037 (2022).
2. *Технічне обслуговування і ремонт. Правила організації технічного обслуговування і ремонту обладнання енергоблоків та загальностанційного обладнання атомних електростанцій. СОУ НАЕК 033:2021* (Київ: НАЕК «Енергоатом»: 2021).
3. *Розпорядження Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р. «Про схвалення енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність».*
4. *Отчет по анализу безопасности. Техническое обоснование безопасности. Блок № 1. Южно-Украинская АЭС. 23.1.39.ОБ.05.01-05* (НАЭК «Энергоатом»: 2018).
5. П. М. Бажин, А. М. Стопин, *Станочный парк*, № 10 (55), (2008).
6. А. В. Козырь, Л. А. Коневцов, С. В. Коновалов, С. В. Коваленко, В. И. Иващенко, *Письма о материалах*, **8**, № 2: 140 (2018).
7. Б. О. Саржанов, *Наукові нотатки*, № 68: 96 (2019).
8. Б. О. Саржанов, *Спосіб підвищення якості відновлених покриттів металевих деталей методом електроерозійного легування*, Патент України № 138052 (Опубліковано 11 листопада 2019 р.).
9. В. Ф. Мазанко, Е. Н. Храновская, Е. В. Иващенко, С. П. Ворона, *Доповіді Національної академії наук України*, № 8: 96 (2007).
10. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы* (Ред. Ц. Масумото) (Москва: Металлургия: 1987).
11. М. А. Пенязь, Е. А. Краснова, А. А. Иванников, *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»* (2020).
12. Г. И. Пашкова, *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*, № 33 (2006).
13. В. К. Лобанов, Г. И. Пашкова, *Механіка та машинобудування*, № 1: 32 (2004).
14. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, Н. С. Евтушенко, В. О. Герасименко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 6: 795 (2018).
15. 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).
16. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
17. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
18. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 114 (2017).
19. 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.
20. O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ye. 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.

REFERENCES

1. N. V. Tarelnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 1037 (2022) (in Ukrainian).
2. *Tekhnichne Obsluhovuvannya i Remont. Pravyla Orhanizatsiyi Tekhnichnoho Obsluhovuvannya i Remontu Obladnannya Enerhoblokov ta Zahal'nostantsiynoho Obladnannya Atomnykh Elektrostantsiy. SOU NAEK 033:2021* [Technical Maintenance and Repair. Rules for the Organization of Technical Maintenance and Repair of Power Unit Equipment and General Plant Equipment of Nuclear Power Plants. SOU NAEK 033:2021] (Kyiv: NAEK 'Enerhoatom': 2021) (in Ukrainian).
3. *Rozporyadzhennya Kabinetu Ministriv Ukrayiny vid 18 Serpnia 2017 r. No. 605-r. 'Pro Skhvalennya Enerhetychnoyi Stratehii Ukrayiny na Period do 2035 Roku 'Bezpeka, Enerhoefektyvnist', Konkurentospromozhnist'* [Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine Dated August 18, 2017 No. 605-r. 'On the Approval of the Energy Strategy of Ukraine for the Period until 2035 'Safety, Energy Efficiency, Competitiveness'] (in Ukrainian).
4. *Otchet po Analizu Bezopasnosti. Tekhnicheskoe Obosnovanie Bezopasnosti. Blok No.1. Yuzhno-Ukrainskaya AES. 23.1.39.OB.05.01-05* [Security Analysis Report. Technical Justification for Safety. Block No. 1. Yuzhnoukrainsk NPP. 23.1.39.OB.05.01-05] (NAEK «Energoatom»: 2018) (in Russian).
5. P. M. Bazhin and A. M. Stopin, *Stanochnyy Park*, No. 10 (55), (2008) (in Russian).
6. A. V. Kozyr', L. A. Konevtsov, S. V. Konovalov, S. V. Kovalenko, and V. I. Ivashchenko, *Pis'ma o Materialakh*, **8**, No. 2: 140 (2018) (in Russian).
7. B. O. Sarzhanov, *Naukovi Notatky*, No. 68: 96 (2019) (in Ukrainian).
8. 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 Aloying], Patent of Ukraine No. 138052 (Published November 11, 2019) (in Ukrainian).
9. V. F. Mazanko, E. N. Khranovskaya, E. V. Yvashchenko, and S. P. Vorona,

- Dopovidi Natsional'noyi Akademiyi Nauk Ukrainy*, No. 8: 96 (2007) (in Ukrainian).
10. K. Sudzuki, Kh. Fudzimori, and K. Khasimoto, *Amorfnye Metally* [Amorphous Metals] (Ed. Ts. Masumoto) (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
 11. M. A. Penyaz', E. A. Krasnova, and A. A. Ivannikov, *Proc. Int. Young Scientific Forum 'LOMONOSOV-2020'* (2020) (in Russian).
 12. G. I. Pashkova, *Visnyk Kharkivs'koho Natsional'noho Avtomobil'no-dorozhn'oho Universytetu*, No. 33 (2006) (in Russian).
 13. V. K. Lobanov and G. I. Pashkova, *Mekhanika ta Mashynobuduvannya*, No. 1: 32 (2004) (in Russian).
 14. V. B. Tarel'nik, O. P. Gaponova, E. V. Konoplyanchenko, N. S. Evtushenko, and V. O. Gerasimenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 6: 795 (2018) (in Russian).
 15. V. B. Tarel'nik, O. P. Gaponova, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskiy, N. V. Tarel'nik, and O. A. Vasilenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 47 (2019) (in Russian).
 16. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
 17. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
 18. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 114 (2017).
 19. 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.
 20. 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.

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.65.-b, 81.40.Wx, 83.10.Tv

Модифікація поверхні неіржавійної криці 40X13 ультразвуковим ударним обробленням в різних атмосферах

А. П. Бурмак*, С. М. Волошко*, Б. М. Мордюк**, В. І. Закієв***

**Національний технічний університет України*
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

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

****Національний авіаційний університет,*
просп. Любомира Гузара, 1,
03058, Київ, Україна

Досліджено зміни мікротвердості, структурно-фазового стану, ступеню деформації кристалічної ґратниці, рівня залишкових напружень стиснення та трибологічних властивостей неіржавійної криці 40X13 (AISI 420) після ультразвукового ударного оброблення (УЗУО) поверхневих шарів у повітряному та інертному середовищах. Підвищення мікротвердості поверхні зразків, оброблених в аргоні та на повітрі, відповідно сягає ~2,4 разів ($HV_{100} = 5,8$ ГПа) та ~2,8 разів ($HV_{100} = 6,9$ ГПа). Наслідком УЗУО в інертному середовищі є пониження параметрів шерсткості модифікованої поверхні на відміну від оброблення у хемічно активному середовищі (на повітрі), яка спричиняє утворення більш розвиненого мікро-

Corresponding author: Andriy Petrovych Burmak
E-mail: abyrmak@gmail.com

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

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

****National Aviation University,*
1 Lubomir Husar Ave., UA-03058 Kyiv, Ukraine

Citation: A. P. Burmak, S. M. Voloshko, B. M. Mordyuk, and V. I. Zakiev, Surface Modification of Stainless Steel 40X13 by Ultrasonic Impact Treatment in Various Atmospheres, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1117–1136 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1117](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1117)

рельєфу. Різниця у характеристиках шерсткості обумовлюється механо-хімічним окисненням поверхні з формування оксидів Fe_3O_4 та Cr_2O_3 під час деформаційного впливу на повітрі. Розвинений мікрорельєф поверхні, що містить оксиди, які підвищують твердість і можуть виконувати роль твердого мастила, забезпечує значне зменшення сили тертя порівняно з вихідним станом та обробленням в інертному середовищі.

Ключові слова: неіржавійна криця, морфологія поверхні, деформація, напруження, ультразвукове ударне оброблення.

Changes in microhardness, structural-phase state, degree of the lattice microstrains, level of residual compressive stresses and tribological properties of stainless steel 40X13 (AISI 420) after ultrasonic impact treatment (UIT) of surface layers in air and inert media have been studied. The increase in the surface microhardness of the samples treated in argon and air reaches ~ 2.4 times ($HV_{100} = 5.8$ GPa) and ~ 2.8 times ($HV_{100} = 6.9$ GPa), respectively. The consequence of UIT in an inert environment is a decrease in the roughness parameters of the modified surface in contrast to the treatment performed in a chemically active environment (air). The latter leads to the formation of a more developed microrelief. The difference in the roughness characteristics is due to the mechanochemical oxidation of the air-UIT processed surface and deformation-induced formation of Fe_3O_4 and Cr_2O_3 oxides. The developed surface microrelief containing oxides, which increase hardness and can act as a solid lubricant, provides a significant reduction in the friction force as compared to the initial state and the surface processed in an inert environment.

Key words: stainless steel, surface morphology, deformation, stress, ultrasonic impact treatment.

(Отримано 11 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

Одержані на сьогодні результати переконливо доводять доцільність застосування УЗУО для модифікації поверхні конструкційних та інструментальних вуглецевих криць [1].

Оптимальним чином обрані технологічні режими дають змогу сформувати нанокристалічні шари із фазовим складом, що суттєво відрізняється від вихідного матеріалу. Перевага такого підходу в порівнянні з традиційним нанесенням покриттів полягає у відсутності проблеми формування плавного переходу мікроструктури і властивостей між поверхневим шаром і об'ємом матеріалу, тобто вирішується проблема недостатньої адгезії. Товщина модифікованих поверхневих шарів, їх зносостійкість після УЗУО значно перевищують аналогічні характеристики інших відомих метод інтенсивної поверхневої пластичної деформації за рахунок комплексного поліпшення параметрів мікрорельєфу та структури, а також формування напружень стиснення.

Демонстрації переваг процесу ультразвукової нанокристалічної модифікації поверхні (UNSM) конструкційної підшипникової криці SAE 52100 (ШХ15) та оцінкам трибологічних характеристик присвячено [2]. Коефіцієнт тертя обробленої UNSM поверхні був знижений приблизно на 25%, втрати об'ємного зносу поверхні також зменшилися приблизно на 60%. Застосування даного виду оброблення уможливило сформувати мікроямки на поверхні та підвищити мікротвердість з 720 HV до 840 HV. Величина стискальних напружень при цьому зросла з –200 МПа до –900 МПа, а глибина модифікованого шару досягає ~1,2 мм.

Наявність кореляційних залежностей між характеристиками мікрорельєфу поверхні і триботехнічними характеристиками (опором зношуванню та силою/коефіцієнтом тертя) показана і для інструментальної криці Х12МФ, модифікованої за допомогою УЗУО, проведеною окремо та у комбінації з лазерним термозміцненням [3].

Крім характеристик мікрорельєфу поверхні SAE 52100 (ШХ15) на її триботехнічні характеристики впливають розмір зерна, наявність карбідів хрому/заліза та ймовірність вивільнення атомарного вуглецю, що може слугувати твердим мастилом [4, 5]. Було також показано, що наявність первинних і вторинних карбідів хрому у модифікованих УЗУО поверхневих шарах інструментальних криць відіграє суттєву роль у підвищенні її зносостійкості [6, 7].

Перелічені вище переваги у значній мірі стосуються і деформаційного модифікування мікрорельєфу поверхні та структурно-фазового стану неіржавіючих аустенітних криць.

Наприклад, в роботі [8] показано, що під час ультразвукового зміцнювального оброблення (УЗО) сферичним індентором криці AISI 321 (12X18H10T) відбувається повне перековування поверхневого шару зразків, підданих попередньому точінню або шліфуванню. Морфологія поверхні після УЗО стає текстурованою мікроямками. Встановлено пряму кореляцію між способом попереднього оброблення поверхні, її шерсткістю після УЗО, режимом УЗО та силою адгезії: мінімальній шерсткості та найбільшому статичному зусиллю притискання ультразвукового інструменту відповідають найменше середнє значення адгезійної складової сили тертя. Швидкість відносного переміщення ультразвукового ударного інструменту (за незмінного статичного зусилля притискання) впливає на шерсткість і силу адгезії після УЗО, причому цей вплив є нелінійним.

Таку ж технологію використано в [9] для оброблення неіржавіючої криці AISI 304В. Застосування UNSM сприяло зменшенню шерсткості поверхні R_a з 1,7 мкм до 1,3 мкм, формуванню стискальних напружень від –635 МПа до –1100 МПа у шарі на відстані до 0,4 мкм від поверхні. Мікротвердість поверхні зросла з 220 HV до 390 HV. Зазначається, що перевагою такої методи оброблення є саме

поєднання у приповерхневому шарі високого рівня стискальних залишкових напружень з значним зміцнювальним ефектом. При чому пониження поверхневих стискальних залишкових напружень приблизно на 60% під час циклічного навантаження відбувається за 8000 циклів, а ефект зміцнення все ще залишається після половини кількості циклів до руйнування. Мікроструктури, що досягнуті під час процесу UNSM, можна порівняти з такими видами оброблення, як дробоструменеве, лазерне ударне або глибокий прокат. Виявлено також механічно індуковане фазове перетворення аустеніту в мартенсит. У подрібненому поверхневому шарі утворюється мартенсит у кількості 35% і це значення поступово зменшується зі збільшенням відстані від поверхні.

Індуковане інтенсивною пластичною деформацією поверхневих шарів фазове перетворення аустеніту в мартенсит, було зафіксоване і для криці AISI 321 (12X18H10T) [10, 11]. Порівняння результатів застосування лазерного ударного оброблення та УЗУО дало змогу виявити залежність кількості утвореного мартенситу та механізму перебігу перетворення ($\gamma \rightarrow \alpha'$, або $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$) від тривалості, частоти та енергії ударних імпульсів [10].

Показано також, що ці параметри впливають на формування кристалографічної текстури [12] та, як наслідок, на механічні властивості та руйнування криці 15X2НМФА [13].

Комплексний вплив на зносостійкість та коефіцієнт тертя кількості мартенситу, індукованого лазерним термічним зміцненням, та карбідної фази (цементиту) показаний і для конструкційної криці 45 [14].

Автори [15] дослідили вплив таких практично важливих інженерних параметрів як інтенсивність ультразвукового ударного оброблення (визначається швидкістю ударного багатобойкового інструменту — від 3 м/с до 8 м/с) та щільністю охоплення поверхні (визначається як загальна площа обробленої поверхні, поділена на площу деформації, змінювалась в межах з 16% до 200%) на втомну міцність неіржавійної аустенітної криці AISI 304 (08X18H10). Розроблено 3D-модель, який уможливив теоретично проаналізувати залишкові напруження, розповсюдження тріщин та втомних пошкоджень за різних умов оброблення. Одержати найкращу втомну довговічність обробленого зразка AISI304 вдалося для швидкості 6 м/с та 200% щільності охоплення обробленої поверхні. Показано, що УЗУО дає змогу сформувати в поверхневому шарі стискальні макроскопічні напруження величиною до -700 МПа на відстані до 500 мкм від поверхні.

Оптимізації таких параметрів УЗУО як амплітуда коливань концентратора та тривалість оброблення з використанням факторного планування експериментів на прикладі інструментальної криці AISI O2 (9Г2Ф) присвячено [16]. Показано, що оптимізовані пара-

метри УЗУО обумовлюють збільшення твердості поверхні на $\sim 50\%$ і пониження шерсткості на $\sim 50\%$, забезпечуючи як формування специфічної текстури, так і наноструктури (280–320 нм) в поверхневому шарі із залишковими напруженнями стиснення на рівні 500–700 МПа.

Таким чином, наведені результати підтверджують ефективність застосування ультразвукового ударного оброблення для зміцнення поверхні криць. Проте у більшості наявних робіт зміцнення поверхні відбувається шляхом оброблення на повітрі, а вплив інших середовищ, як правило, не аналізується. Хоча, наприклад, у роботі [17] досліджено можливість підвищення контактної витривалості поверхні неіржавійної криці AISI 321 за допомогою тертя з ковзним індентором в інертному середовищі. Частота вібрації індентора, амплітуда вібрації індентора та постійне навантаження індентора становило 21 кГц, 10 мкм і 170 Н, відповідно. За таких умов зміцнювальне оброблення дало змогу сформувати градієнтний шар товщиною до 500 мкм з досить однорідною дисперсною структурою. Модифікована поверхня має шерсткість $R_a = 0,23$ мкм, мікротвердість 780 $HV_{0,025}$, величину залишкових напружень $\sigma_\alpha = -540$ МПа. Зміцнений обробленням шар має значно вищу контактну витривалість в умовах ударного контактно-втомного навантаження (10^9 циклів). Це проявляється у значному зменшенні (з 20 до 1–2 мкм) глибини контактних пошкоджень на поверхні криці та відсутності локалізації пошкоджень тобто більш рівномірному руйнуванні.

Вплив різних середовищ оброблення на наслідки УЗУО показаний для алюмінійового стопу Д16 [18], латуні ЛС59-1 [19] та аустенітної криці 12X18Н10Т [20].

Так, для стопу Д16 [18] за умов оброблення на повітрі одночасно із низькотемпературними процесами деформаційного диспергування зеренної структури на поверхні формуються міцні оксидні покриття товщиною декілька десятків мікрометрів і досягається значення мікротвердості 12 ГПа (ефект зміцнення 600%). Зміцнення в інертному середовищі (аргон, гелій) до 250% обумовлюється модифікацією дислокаційної структури, деформаційним формуванням нанокристалічної структури, а також виділенням нанорозмірних преципітатів зміцнювальної фази S' -фази Al_2CuMg .

Для випадку двофазної латуні ЛС59-1 [19] під час оброблення на повітрі процесів окиснення не виявлено, тому такої значної різниці в значеннях мікротвердості поверхні зразків, оброблених УЗУО в середовищі газу аргону та на повітрі, не спостерігається. Ефект зміцнення до глибини ~ 1 мм відповідно сягає $\sim 180\%$ ($HV_{100} = 2,24$ ГПа) та $\sim 220\%$ ($HV_{100} = 2,76$ ГПа). Основними чинниками відмінності ступеня деформаційного зміцнення поверхневих шарів латуні у різних середовищах є фазові перетворення, переорієнтація зерен та залишкові напруження стиснення.

Що стосується аустенітної криці 12Х18Н10Т [20], то еволюція мікротвердості поверхні з часом має циклічний характер (зміцнення/знеміцнення) за умов УЗУО на повітрі (максимальний ефект зміцнення становить $\cong 3$ рази — 5,7 ГПа) та параболічний — при обробленні в газі аргоні (4 ГПа). Особливістю мікроструктури криці після УЗУО на повітрі та в аргоні є формування нетипових комірчастих структур з розміром комірок 200–700 нм. Досить детально обговорюються також особливості формування мартенситу деформації, як чинника нанокристалізації поверхневих шарів неіржавіючих криць при ПІД за умов багатократного ударного навантаження. Так після УЗУО на повітрі на рентгенограмах окрім дифракційних максимумів від γ -аустеніту з'являються рефлекси від α' -мартенситу. Досить незвичним є те, що максимальна об'ємна частка α' -мартенситу (інтенсивність максимумів α' -фази) фіксується після УЗУО впродовж 50 с (54%), а потім вона знижується з ростом тривалості УЗУО (до 16% після 250 с). У випадку інертного середовища, на відміну від тенденції зменшення кількості мартенситу, спостережуваної при УЗУО на повітрі, відбувається поступове зростання інтенсивності максимумів α' -мартенситу. Автори висловлюють припущення, що це пов'язано з менш значним розігріванням зразка під час УЗУО за рахунок постійної подачі газу кімнатної температури у зону оброблення, що підтримує меншу температуру поверхневого шару, ніж у випадку УЗУО на повітрі. А отже, відсутні умови для зворотного $\alpha' \rightarrow \gamma$ -перетворення.

Таким чином, механізми зміцнення внаслідок оброблення в різних середовищах суттєво відрізняються, а однією з можливих причин зміцнення під дією інтенсивної пластичної деформації поверхні стопів на повітрі стає процес механохімічного окиснення. Тому, метою даної роботи є порівняльний аналіз механічних характеристик, фазового складу, залишкових макроскопічних напружень, морфології та трибологічних властивостей поверхні неіржавіючої криці 40Х13 під дією ультразвукового ударного оброблення в різних середовищах (повітря, аргон).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Обробленню піддавалися зразки неіржавіючої криці 40Х13 (табл. 1), які виготовлялися у вигляді циліндрів діаметром 10 мм і висотою 5 мм ($\pm 0,1$ мм) з гарячекатаних прутків і піддавалися пом'якшувальному термічному обробленню за температури 800°C.

Ультразвукове ударне оброблення зразків на повітрі та в інертному середовищі (аргон) проводилось на приладі УЗГ-300 [18–20]. Амплітуда торця концентратора складала $A = 25$ мкм, тривалість оброблення варіювалася від 30 до 100 с. В процесі навантаження зразок одержував 10^4 – 10^5 ударів.

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад неіржавійної криці 40X13 (ваг. %).**TABLE 1.** The chemical composition of stainless steel AISI 420 (% wt.).

Fe	Cr	C	Si	Mn	Ni	S
84	12–14	0,35–0,44	0,6	0,6	0,6	0,025

Вимірювання мікротвердості проводилось на приладі ПМТ-3 за методом Віккерса із навантаженням 100 г.

Дослідження морфології поверхні проведено за допомогою оптичного інвертованого мікроскопу Meiji Techno серії IM-7000 із збільшенням $\times 200$ та $\times 500$ крат.

Вимірювання топографії поверхневих шарів криці та кількісна оцінка рельєфу проводились на інтерференційному профілометрі «Micron-alpha» [21].

Рентгеноструктурну фазову аналізу проведено з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV, з графітовим монохроматором, у мідному випроміненні ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418$ нм) за схемою фокусування Бреґґа–Брентано. Умови проведення досліджень: інтервал кутів $2\theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, крок зйомки — $0,04^\circ$, час витримки в точці — 2 с; тривалість зйомки одного зразка — 90 хв.

Аналіза одержаних рентгенівських спектрів та проведення кількісної та якісної фазової аналізу здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL, міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD. Розрахунок розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) та ступеню деформації кристалічної ґратниці проведено за методом Холдера–Вагнера. Кількісна фазова аналіза проведена методом RIR (Reference Intensity Ratio), яка полягає у порівнянні відношення інтенсивностей найбільш сильних рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками.

Визначення величини напружень 1-го роду σ_R у вихідному стані зразків та після УЗУО в різних середовищах проведено методом $\sin^2\psi$ з використанням дифракційного максимуму (211) за значень кута $\psi = 0, -10, -20, -30, -40$. Оброблення одержаних спектрів проведено з використанням програмного забезпечення Rigaku. Для розрахунку величини напружень 1-го роду використано значення модулю Юнга $E = 214$ ГПа та коефіцієнту Пуассона $\mu = 0,3$.

Трибологічні дослідження проводились з використанням машини тертя «Micron-tribo» за схемою «куля–диск» («куля–площина») (ball-on-disk) за умов зворотно-поступального руху. Випробування зразків за температури навколишнього середовища 24°C і відносної вологості $\approx 50\%$. В якості контртіла використовували крицеву кульку (ШХ15) діаметром 3 мм, навантаження становило 1 Н, а кількість зворотно-поступальних рухів 400 циклів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1, *а* наведено зміну мікротвердості неіржавійної криці 40Х13 в залежності від тривалості УЗУО в різних середовищах.

За умов УЗУО в інертному середовищі відбувається поступове зростання мікротвердості від 2,4 ГПа, у вихідному стані, до максимального значення 5,8 ГПа за тривалості оброблення 70 с. Подальше збільшення тривалості оброблення приводить до початку релаксаційних процесів і зменшення мікротвердості. Під час УЗУО на повітрі спостерігається більш інтенсивне та швидке, ніж за умови використання інертного середовища, зростання мікротвердості. Максимальне значення в 6,9 ГПа фіксується вже після 50 с оброблення на повітрі. Із подальшим збільшенням тривалості оброблення мікротвердість починає зменшуватись і після 100 с досягає того ж самого значення, що і в інертному середовищі оброблення.

Слід відмітити, що після УЗУО на повітрі упродовж 50 с в поверхневому шарі криці 40Х13 досягається значення мікротвердості, характерне для гартування від температури 980°C з охолодженням у масло.

Зі збільшенням тривалості УЗУО як на повітрі, так і в інертному середовищі відбувається збільшення стискальних напружень (рис. 1, *б*) до практично однакового рівня $\sigma_R \approx -3$ – $-3,5$ ГПа за 70 с оброблення. Подальше збільшення тривалості оброблення супроводжується зменшенням цих значень до вихідного рівня. Цей результат дає змогу зробити висновок, що формування стискальних напружень в поверхневому шарі є одним з домінуючих чинників зміцнення за даних умов оброблення, однак не пояснює відмінність між

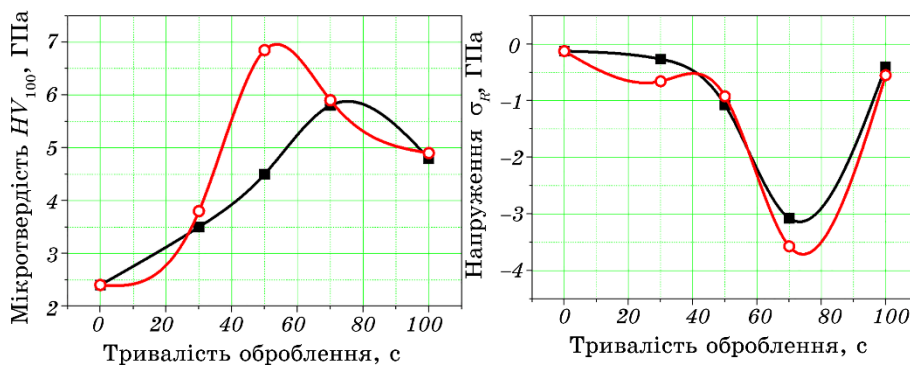


Рис. 1. Зміна мікротвердості (*а*) та залишкових напружень (*б*) в неіржавійній криці 40Х13 після УЗУО на повітрі (○) та в інертному середовищі (■).

Fig. 1. Change of microhardness (*a*) and residual stresses (*b*) of AISI 420 samples after UIT in the air (○) and in the inert media (■).

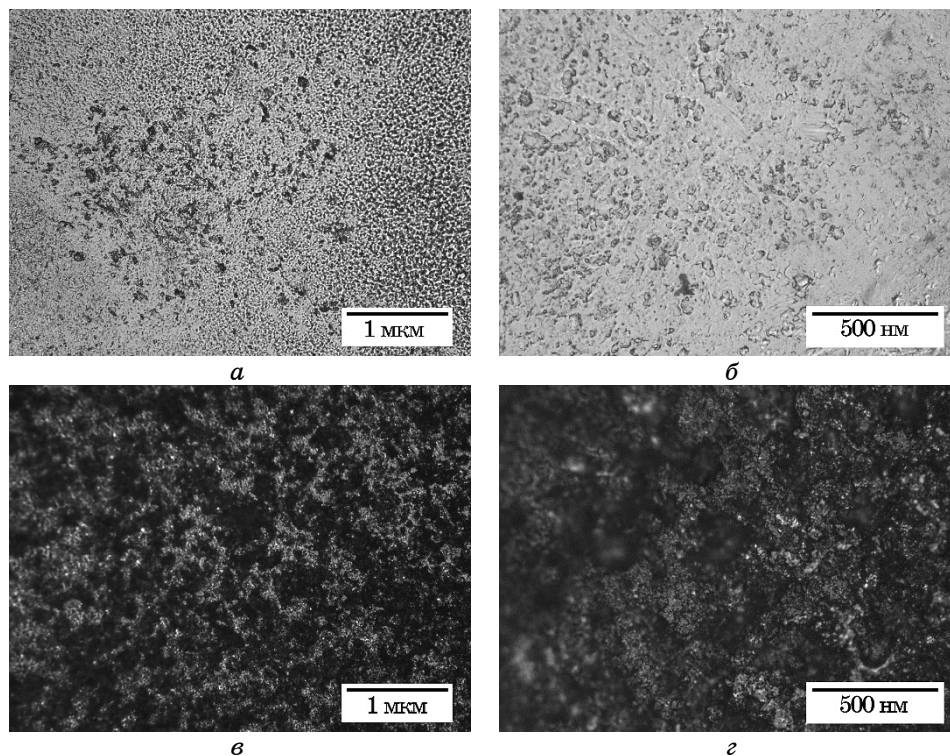


Рис. 2. Морфологія поверхні неіржавійної криці 40Х13 після УЗУО: *a* — в аргоні, $\tau = 70$ с ($\times 200$); *б* — в аргоні, $\tau = 70$ с ($\times 500$); *в* — на повітрі, $\tau = 50$ с ($\times 200$); *г* — на повітрі, $\tau = 50$ с ($\times 500$).

Fig. 2. Surface morphology of AISI 420 stainless steel samples after UIT: *a*—in the inert media, $\tau = 70$ s ($\times 200$); *б*—in the inert media, $\tau = 70$ s ($\times 500$); *в*—in the air, $\tau = 50$ s ($\times 200$); *г*—in the air, $\tau = 50$ s ($\times 500$).

максимальними значеннями мікротвердості в 1 ГПа для різних середовищ оброблення. Крім того, з огляду на відомий взаємозв'язок між твердістю та величиною межі плинності матеріялу ($HV \sim 3\sigma_{0,2}$) одержані величини виглядають завищеними, що свідчить про ймовірний внесок інших чинників (наприклад, наявності оксидних чи карбідних включень чи шарів).

Для подальших досліджень обрано саме зразки з максимальним значенням мікротвердості, яке на повітрі досягається за 50 с, а в інертному середовищі — за 70 с оброблення. На рисунку 2 представлено результати оптичної мікроскопії щодо морфології поверхні саме цих зразків неіржавійної криці 40Х13.

Після УЗУО в інертному середовищі поверхня має світлий колір і є більш гладкою (рис. 2, *a, б*), ніж при обробленні на повітрі (рис. 2,

в, з). Темний колір після оброблення на повітрі може бути пов'язаний з процесом механохімічного окиснення поверхні в процесі УЗУО, як це спостерігалось раніше в [22].

На рисунку 3 представлено двовимірні топографії поверхні зразків, за якими проведено кількісну оцінку рельєфу з використанням параметрів шерсткості R_a та R_z . Розрахунок цих параметрів проведено за п'ятьма паралельно розташованими базовими лініями в межах зареєстрованих ділянок. У вихідному стані шерсткість поверхні становить $R_a = 0,093$ мкм, $R_z = 0,267$ мкм, а після УЗУО в інертному середовищі за тривалості оброблення 50 с відбувається її модифікація і ці значення стають мінімальними — $R_a = 0,023$ мкм та

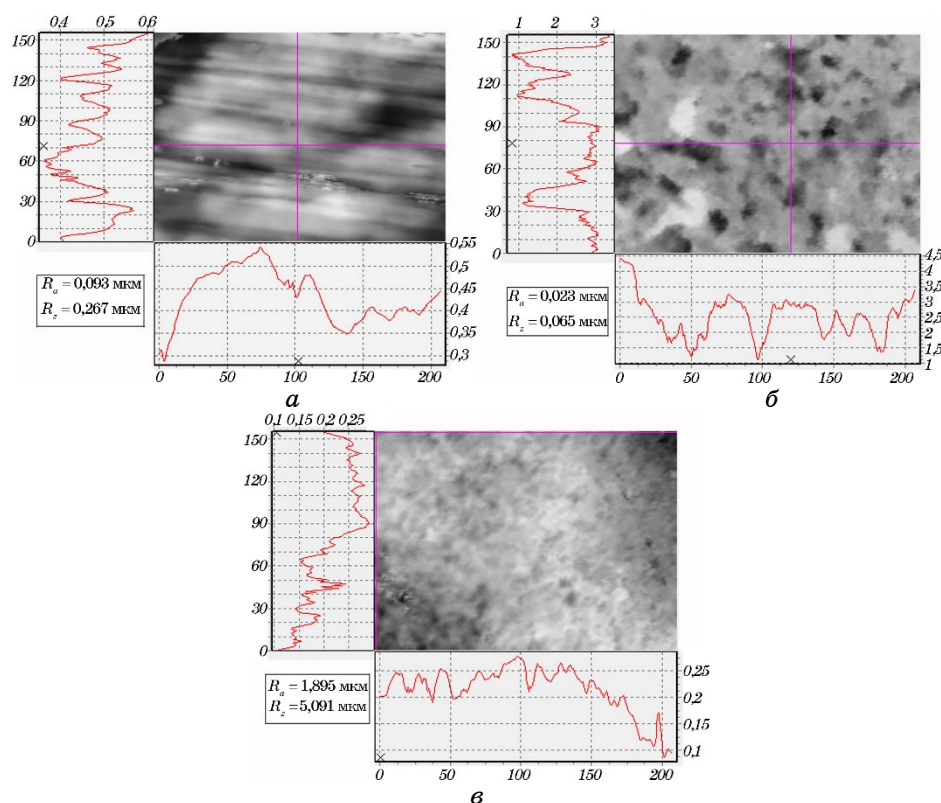


Рис. 3. Двовимірні топографії поверхні та зміна параметрів шерсткості поверхні криці 40X13 у вихідному стані (а) та після ультразвукового ударного впливу в інертному середовищі ($\tau = 70$ с, $A = 25$ мкм) (б) та на повітрі ($\tau = 50$ с, $A = 25$ мкм) (в).

Fig. 3. Two-dimensional topographies and surface roughness parameters of AISI 420 stainless steel samples in the initial state (a) and after UIT in the inert media ($\tau = 70$ s, $A = 25$ μ m) (б) and in the air ($\tau = 50$ s, $A = 25$ μ m) (в).

$R_z = 0,065$ мкм. За умов оброблення на повітрі, навпаки, відбувається збільшення шерсткості поверхні до $R_a = 1,895$ мкм, $R_z = 5,091$ мкм, тобто формується поверхня з розвиненим рельєфом та неоднорідною структурою.

На рисунку 4 наведено результати трибологічних досліджень зразків, а саме оптична мікроскопія сформованих доріжок тертя та

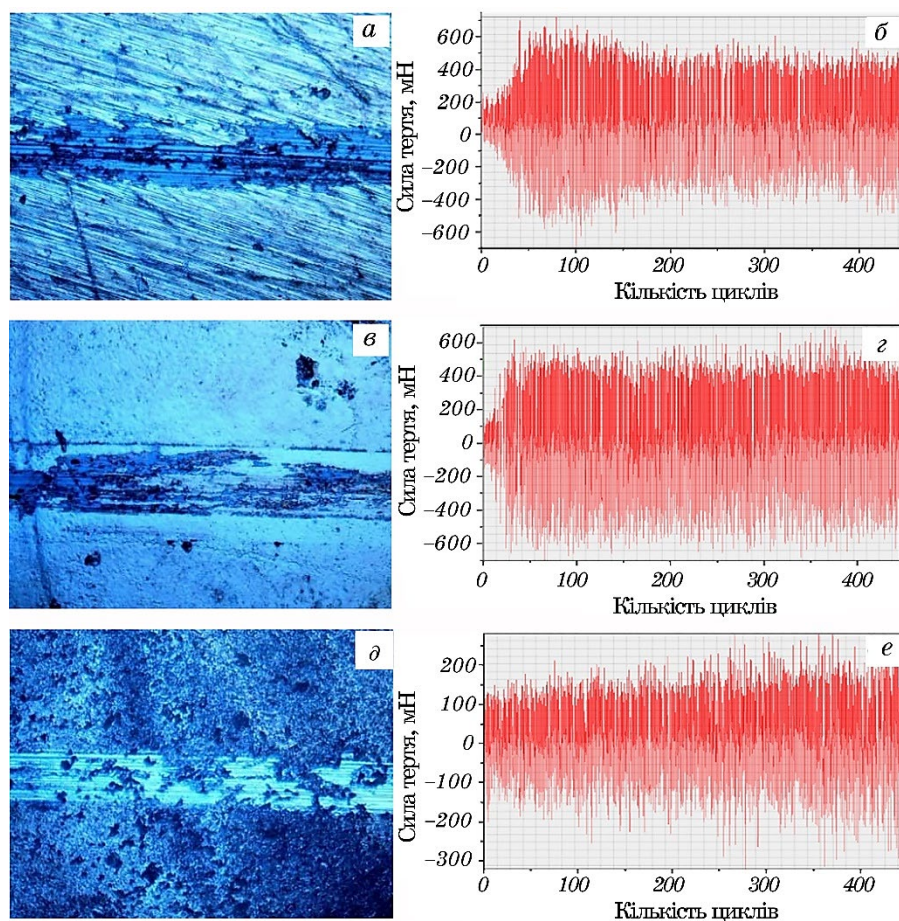


Рис. 4. Оптична мікроскопія сформованих доріжок тертя та відповідні зміни сили тертя поверхні неіржавійної криці 40Х13 у вихідному стані (а, б) і після УЗУО в інертному середовищі ($\tau = 70$ с, $A = 25$ мкм) (в, г) та на повітрі ($\tau = 50$ с, $A = 25$ мкм) (д, е).

Fig. 4. Optical microscopy of the formed friction tracks and corresponding changes in the friction force of AISI 420 stainless steel samples in the initial state (a, б) and after UIT in the inert media ($\tau = 70$ s, $A = 25$ μ m) (в, г) and in the air ($\tau = 50$ s, $A = 25$ μ m) (д, е).

відповідні зміни сили тертя, зареєстровані під час випробувань зразків неіржавійної криці 40X13 у вихідному стані та після ультразвукового ударного впливу в різних атмосферах оброблення. Дані одержані за умов сухого тертя крицевої кульки (ШХ15) діаметром 3 мм з поверхнями досліджуваних зразків за умов зворотно-поступального руху (400 циклів) з навантаженням 1 Н. Умови проведення випробувань були однакові для всіх зразків з використанням одного контртіла. Після проведення кожного випробування кулька проверталась так, щоб контакт з досліджуваним зразком відбувався на новій, не зношеній ділянці контртіла.

Результати трибологічних досліджень показали, що процес зношування контактувальних пар істотно відрізняється. Так, на початковому етапі, сила тертя практично однакова для всіх зразків і становить приблизно 100 мН. Але вже приблизно після 15 циклів для зразка за умови оброблення в інертному середовищі та 20 циклів для зразка у вихідному стані спостерігається значне збільшення сили тертя з кожним наступним циклом, яка досягає максимальних значень 500 мН та 600 мН, відповідно. При чому за умови оброблення в інертному середовищі, сила тертя далі практично не змінюється впродовж експерименту, а для зразка у вихідному стані спостерігається її зменшення до 500 мН після 160 циклів із наступною стабілізацією. Тоді як після УЗУО на повітрі сила тертя поступово збільшується від 100 мН до 200 мН впродовж всього експерименту. Тобто, оброблення на повітрі поверхні криці 40X13 дає змогу суттєво зменшити силу тертя в парах тертя зі зворотно-поступальним рухом, що в комбінації зі зміцненням поверхневих шарів, має сприяти суттєвому покращенню експлуатаційних властивостей виробів та зменшенню зносу контактувальних пар тертя.

Шерсткість поверхні, збільшення якої фактично веде до зменшення площі контакту між поверхнями, може бути одним із чинників, що сприяють зменшенню сили тертя у випадку оброблення на повітрі. Це корелює з даними цілого ряду робіт [2, 3, 6, 14].

Про позитивний вплив на трибологічні характеристики поверхні регулярного мікрорельєфу, що складається з виступів і западин з великим радіусом заокруглення, було також повідомлено у роботі [2].

Другим суттєвим чинником є структурно-фазовий стан поверхневого шару, який ми розглянемо на основі аналізу рентгеноструктурних даних, а саме — змін ступеню деформації кристалічної ґратниці, розміру областей когерентного розсіяння (ОКР), параметру кристалічної ґратниці α -Fe, а також вмісту різних фаз в неіржавійній криці 40X13 після УЗУО на повітрі та в інертному середовищі (рис. 5).

Ступінь деформації кристалічної ґратниці α -Fe (рис. 5, а) монотонно збільшується з 0,08% у вихідному стані до 0,21% та 0,25%, в процесі оброблення на повітрі та в інертному середовищі, відповідно.

Розмір областей когерентного розсіяння (рис. 5, б) за умов оброблення в інертному середовищі та на повітрі монотонно зменшується з ~ 500 нм у вихідному стані до ~ 200 нм та ~ 300 нм, відповідно. Зменшення розміру зерна у поверхневому шарі позитивно впливає на триботехнічні характеристики, підвищуючи зносостійкість і знижуючи силу тертя, як це показано для криці 45 [23, 24].

За умов оброблення в інертному середовищі відбувається збільшення параметра кристалічної ґратниці α -фази Fe від вихідного значення $a = 0,2864$ нм до $a = 0,2874$ нм у поверхневому інтенсивно деформованому шарі після УЗУО упродовж 50 с оброблення (рис. 5, в). Подальше збільшення тривалості оброблення обумовлює зменшення періоду кристалічної ґратниці α -фази до $a = 0,2870$ нм і надалі вже суттєво не змінюється.

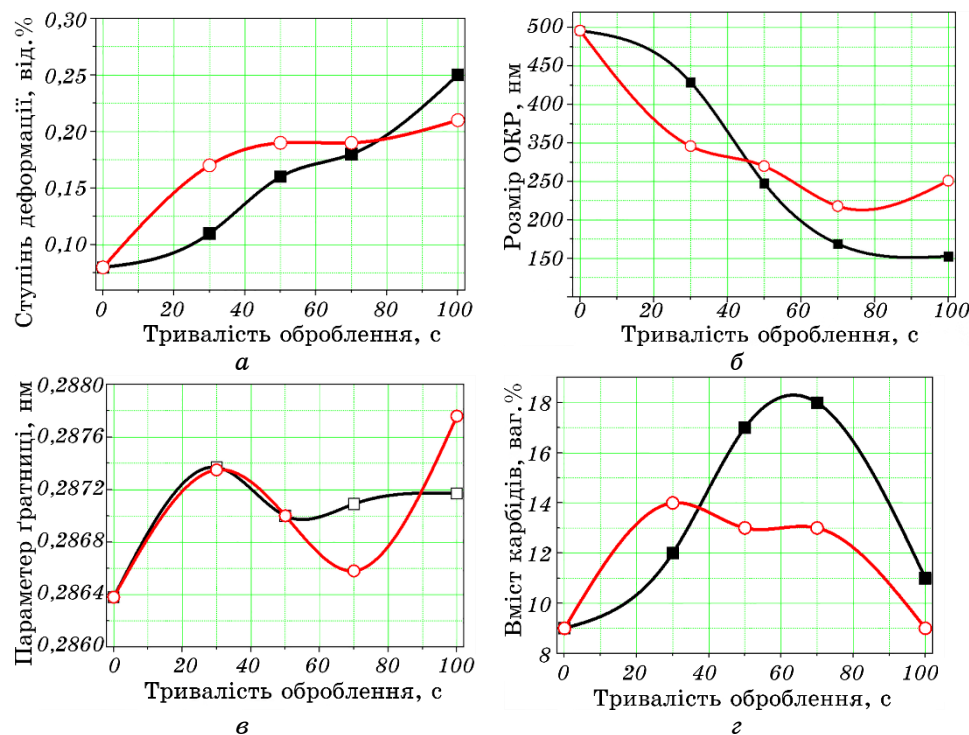


Рис. 5. Ступінь деформації кристалічної ґратниці (а), розмір областей когерентного розсіяння (б), параметр кристалічної ґратниці α -Fe (в) та вміст карбідних фаз Fe_3C , Cr_{23}C_6 (г) в неіржавійній криці 40X13 після УЗУО на повітрі (○) та в інертному середовищі (■).

Fig. 5. The lattice strain (a), crystallite size (б), lattice constants of α -Fe (в) and content of carbide phases Fe_3C , Cr_{23}C_6 (г) in AISI 420 samples after UIT in the air (○) and in the inert environment (■).

Під час оброблення на повітрі характер змін параметру кристалічної ґратниці α -фази має циклічний характер (рис. 5, в). Як і в інертному середовищі, вже після 50 с оброблення період ґратниці збільшується і становить $a = 0,2874$ нм, проте після 70 с оброблення зменшується до 0,2866 нм і досягає максимального значення 0,2878 нм після 100 с оброблення.

Вміст карбідних фаз Fe_3C , Cr_{23}C_6 в інертному середовищі оброблення зростає з 9% ваг. у вихідному стані до 18% ваг. після 70 с оброблення (рис. 5, г), що відповідає максимальному зростанню мікротвердості. Подальше збільшення тривалості оброблення обумовлює зменшення вмісту карбідних фаз до 11% ваг. За умов оброблення на повітрі зміни кількості карбідних фаз мають аналогічний характер, але максимальний вміст цих фаз 14% ваг. фіксується після 30 с оброблення, а з подальшим збільшенням часу поступово зменшується до значень вихідного стану. Подібні ефекти зміни кількості вторинних карбідів спостерігалися впродовж поверхневого оброблення дробом (SMAT) криці ШХ15 [5], тертя [23], а також під час УЗУО у конструкційної криці 45 [14] і інструментальної криці Х12МФ із високим вмістом хрому [6, 7].

Якщо порівняти наведені дані для зразків з максимальною твердістю у різних середовищах, то можна зробити висновок, що проаналізовані параметри навряд чи обумовлюють ефект більш значного зміцнення на повітрі. Якщо порівнювати їх значення для 50 с оброблення на повітрі та 70 с в аргоні, то ця різниця для ступеню деформації складає 0,015%, розміру ОКР — 100 нм, кількості карбідних фаз — 5% ваг. Причому розмір ОКР є меншим, а кількість зміцнювальних карбідних фаз є вищою саме для інертного середовища.

Розглянемо більш докладно зміни фазового складу після УЗУО. На рисунку 6 наведено дифрактограми зразків неіржавійної криці 40Х13 після ультразвукового ударного впливу в різних атмосферах оброблення. Після оброблення в аргоні фіксуються дифракційні максимуми від ОЦК-заліза та карбідів заліза і хрому (рис. 6, а, б) також як і на дифрактограмах зразків у вихідному стані. Спостережуване збільшення фізичного розширення дифракційних ліній від матричної α -фази скоріш за все обумовлюється великою кількістю дефектів (високою щільністю дислокацій) та деформаційною фрагментацією субзеренної структури (зменшенням ОКР).

Особливістю оброблення на повітрі, на відміну від УЗУО в інертному середовищі, є формування оксидів заліза та хрому, дифракційні максимуми яких можна побачити на рис. 6. В таблиці 2 наведено стандартні ентальпії утворення оксидів заліза та хрому, які підтверджують, що найбільш вірогідним є формування саме таких фаз, як Fe_3O_4 та Cr_2O_3 .

Результати кількісної аналізи фазового складу неіржавійної

криці 40X13 у вихідному стані та після ультразвукового ударного впливу в різних атмосферах оброблення за режимів, для яких характерне максимальне значення мікротвердості, свідчить про наступне. Кількість α -Fe зменшується з 91% ваг. до 82% ваг. після оброблення в інертному середовищі та до 77% ваг. — на повітрі. Це відбувається за рахунок зростання вмісту карбідних фаз в інертному середовищі з 9% ваг. до 18% ваг. Оброблення на повітрі активізує процеси механохімічного окиснення поверхні неіржавійної криці 40X13 з формуванням оксидів заліза та хрому в поверхневому шарі, вміст яких становить 17% ваг. При цьому процеси утворення карбідних фаз пригнічуються, після УЗУО на повітрі їх кількість становить лише 6% ваг., що навіть менше ніж у вихідному стані (9% ваг.).

В основі механічного впливу під час УЗУО лежать складні дисипативні процеси, механізми яких на атомно-молекулярному і електронному рівні розглядаються в огляді [28]. Для динамічного контакту крицевого бойка (криця ШХ15) з поверхнею металу характерне уривчасте локальне підведення механічної енергії, її розсіювання та поглинання. При цьому значна частина механічної енергії

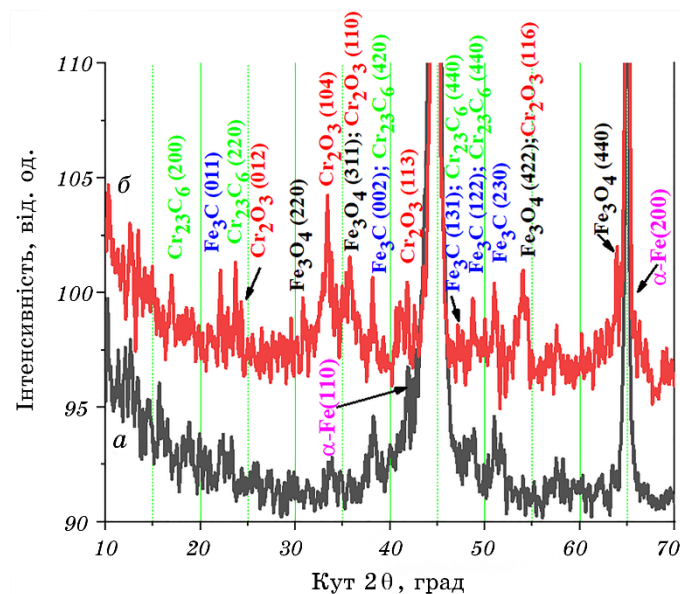


Рис. 6. Дифрактограми зразків неіржавійної криці 40X13: *a* — після УЗУО в інертному середовищі ($\tau = 70$ с, $A = 25$ мкм); *б* — після УЗУО на повітрі ($\tau = 50$ с, $A = 25$ мкм).

Fig. 6. XRD patterns of AISI 420 stainless steel samples: *a*—after UIT in the inert media ($\tau = 70$ s, $A = 25$ μ m); *b*—after UIT in air ($\tau = 50$ s, $A = 25$ μ m).

ТАБЛИЦЯ 2. Стандартні ентальпії утворення та твердість оксидів заліза і хрому.**TABLE 2.** Standard enthalpies of formation and hardness of iron and chromium oxides.

Сполука	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Література
ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	-272,0	-822,1	-1118,4	-1128,0	[25, 26]
HV , МПа*		7130		6894	[27]

*Твердість визначено за методом Віккерса із навантаженням 1 кг.

трансформується в різноманітні поверхневі процеси, включаючи генерацію структурних дефектів та хемічні реакції з формуванням вторинних структур. Вважається, що основним типом дефектів, відповідальних за хемічну активність та окиснення поверхні металів є дислокації, щільність яких в процесі УЗУО досягає високих значень ($\cong 10^{10}$ – 10^{11} см⁻²).

Механохемічне формування оксидних фаз, за умов оброблення на повітрі, пояснює більше значення мікротвердості ($HV_{100} = 6,8$ ГПа), ніж після оброблення в аргоні ($HV_{100} = 4,5$ ГПа). Слід зазначити, що твердість оксиду хрому за даними [27] становить 6894 МПа (табл. 2). Різниця у характеристиках шерсткості також може бути обумовлена механохемічним окисненням поверхні під час оброблення на повітрі. У свою чергу формування на поверхні регулярного мікрорельєфу, що складається з виступів і западин з великим радіусом заокруглення, може покращити трибологічні характеристики [2].

Широко відомо, що чудові корозійні властивості неіржавіючих криць обумовлені насамперед впливом хрому, якщо його кількість не менша за 12%. Завдяки особливій схильності утворювати на поверхні стійку захисну плівку оксиду, хром має виняткову властивість самозахисту проти атмосферної корозії та дії ряду хемічних речовин. Це пояснюється тим, що вільна поверхня хрому або залізо-хромистого ступу на повітрі дуже швидко окиснюється і ця сформована тонка плівка оксиду у подальшому захищає матеріал від корозії. Зі збільшенням вмісту хрому опір атмосферній корозії покращується. Крім того, саме хром забезпечує підвищену твердість та зносостійкість. Зважаючи на це, додаткове окиснення поверхневого шару криці 40Х13 внаслідок УЗУО на повітрі ймовірно супроводжується збільшенням товщини захисної плівки оксиду хрому, оскільки наявність Cr₂O₃ фіксується у цьому випадку рентгенографічно. На більш глибоких рівнях одночасно відбувається окиснення заліза з формуванням Fe₃O₄ та часткове розчинення карбідів. Наслідком є підвищення мікротвердості і зносостійкості. Слід очікувати і покращення корозійної стійкості, оскільки криця 40Х13

має найкращу корозійну стійкість після гарту з температури, що забезпечує повне розчинення карбідів. Але дослідження корозійної стійкості будуть представлені у наступній роботі.

Що стосується подрібнення структури, то під час інтенсивної пластичної деформації на повітрі цей процес відбувається менш інтенсивно, ніж в інертному середовищі, саме завдяки гальмівному впливу сформованого оксидного шару. Саме тому розмір ОКР заліза в інертному середовищі оброблення є меншим на 100 нм, ніж на повітрі. Додаткове виділення дисперсних карбідів також є чинником, що сприяє зміцненню у цьому випадку. Але покращення зносостійкості поверхні криці 40X13 в інертному середовищі оброблення не виявлено.

4. ВИСНОВКИ

1. Показано можливість підвищення мікротвердості поверхневих шарів неіржавійної криці 40X13 за умов УЗУО як на повітрі, так в інертному середовищі оброблення. Встановлено залежність між мікротвердістю, ступенем еквівалентної деформації поверхневих шарів і їх структурно-фазовим станом після різної тривалості впливу на повітрі та в аргоні за однакових інших умов.
2. Ефект зміцнення за умов УЗУО в інертному середовищі $\sim 2,4$ рази ($HV_{100} = 5,8$ ГПа) досягається за рахунок подрібнення мікроструктури та утворення найбільшої кількості фази $Cr_{23}C_6$. Модифікована поверхня має значно нижчі параметри шерсткості ($R_a = 0,023$ мкм) порівняно з вихідним станом ($R_a = 0,093$) чи обробленням на повітрі ($R_a = 1,895$ мкм).
3. Зростання мікротвердості неіржавійної криці 40X13 за умов УЗУО на повітрі до $HV_{100} = 6,9$ ГПа досягається за рахунок утворення оксидного шару на поверхні криці 40X13 внаслідок механо-хімічного окиснення заліза та хрому. Перевагою такого оброблення є зменшення сили тертя у 2–3 рази в парах тертя за умови зворотно-поступального руху, порівняно з вихідним станом або обробленням в інертному середовищі, що в комбінації зі зміцненням поверхневих шарів, має сприяти суттєвому покращенню експлуатаційних властивостей виробів та зменшенню зносу контактуювальних пар тертя.

ПОДЯКА

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» № 2405ф (0121U109752) «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими,

йонними та деформаційними впливами».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, and D. A. Lesyk, *Prog. Phys. Metals*, **22**: 562 (2021).
2. A. Amanov, I. S. Cho, Y. S. Pyoun, C. S. Lee, and I. G. Park, *Wear*, **286**: 136 (2011).
3. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, and I. V. Tkachenko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 764 (2018).
4. W. Li, Y. Wang, and M. F. Yan, *J. Mater. Sci.*, **40**: 5635 (2005).
5. L. Zhou, G. Liu, Z. Han, and K. Lu, *Scr. Mater.*, **58**: 445 (2008).
6. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, and K. E. Grinkevych, *Surf. Coat. Technol.*, **328**: 344 (2017).
7. Y. V. Milman, B. M. Mordyuk, K. E. Grinkevych, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, A. I. Lukyanov, and D. A. Lesyk, *Prog. Phys. Met.*, **21**: 554 (2020).
8. А. А. Федоров, Д. А. Полонянкин, А. В. Линовский, Н. В. Бобко, А. И. Блесман, В. И. Дубовик, *Динамика систем, механизмов и машин*, **7**, № 3: 99 (2019).
9. A. Cherif, Y. Pyoun, and B. Scholtes, *J. Mater. Eng. Performance*, **19**: 282 (2010).
10. B. N. Mordyuk, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, V. V. Silberschmidt, M. I. Danylenko, and A. V. Kotko, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4875 (2008).
11. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng.*, **458**: 253 (2017).
12. O. I. Zaporozhets, B. N. Mordyuk, N. A. Dordienko, V. A. Mykhailovsky, V. F. Mazanko, and O. P. Karasevskaya, *Surf. Coat. Technol.*, **307**: 693 (2016).
13. I. B. Okipnyi, P. O. Maruschak, V. I. Zakiev, and V. S. Mocharskyi, *J. Failure Analysis Prevention*, **14**: 668 (2014).
14. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *Wear*, **462**: 203494 (2020).
15. X. Yang, X. Ling, and J. Zhou, *Int. J. Fatigue*, **61**: 28 (2014).
16. D. A. Lesyk, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *J. Mater. Eng. Performance*, **30**, No. 3: 1 (2022).
17. R. A. Savrai and A. L. Osintseva, *Mater. Sci. Eng.: A*, **802**: 140679 (2021).
18. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 9: 1269 (2015).
19. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 3: 381 (2020).
20. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, Н. В. Франчік, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 7: 905 (2017).
21. V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, I. Zakiev, and E. Gursky, *Proc. SPIE*

- 5959, *Medical Imaging (Congress on Optics and Optoelectronics) (September 23, 2005)* (Poland, Warsaw: 2005), vol. 595916.
22. А. П. Бурмак, М. О. Васильев, В. І. Закієв, М. М. Ворон, С. М. Волошко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 6: 751 (2022).
 23. H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, and O. Maksymiv, *Nanoscale Research Letters*, **12**: 150 (2017).
 24. Б. М. Мордюк, О. О. Мікосянчик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 6: 795 (2017).
 25. C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry (2nd Ed.)* (Prentice Hall: 2004).
 26. A. F. Holleman and E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* (New York: Academic Press: 2001).
 27. K. Pekkan and Y. Gün, *Neuşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **7**, No. 1: 32 (2018).
 28. М. А. Васильев, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, *Успехи физики металлов*, **15**, № 2: 79 (2014).

REFERENCES

1. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, and D. A. Lesyk, *Prog. Phys. Metals*, **22**: 562 (2021).
2. A. Amanov, I. S. Cho, Y. S. Pyoun, C. S. Lee, and I. G. Park, *Wear*, **286**: 136 (2011).
3. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, and I. V. Tkachenko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 764 (2018).
4. W. Li, Y. Wang, and M. F. Yan, *J. Mater. Sci.*, **40**: 5635 (2005).
5. L. Zhou, G. Liu, Z. Han, and K. Lu, *Scr. Mater.*, **58**: 445 (2008).
6. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, and K. E. Grinkevych, *Surf. Coat. Technol.*, **328**: 344 (2017).
7. Y. V. Milman, B. M. Mordyuk, K. E. Grinkevych, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, A. I. Lukyanov, and D. A. Lesyk, *Prog. Phys. Met.*, **21**: 554 (2020).
8. A. A. Fedorov, D. A. Polonyankin, A. V. Linovsky, N. V. Bobkov, A. I. Blesman, V. I. Dubovik, *Dinamika Sistem, Mekhanizmov i Mashin [Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines]*, **7(3)**: 99 (2019) (in Russian).
9. A. Cherif, Y. Pyoun, and B. Scholtes, *J. Mater. Eng. Performance*, **19**: 282 (2010).
10. B. N. Mordyuk, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, V. V. Silberschmidt, M. I. Danylenko, and A. V. Kotko, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4875 (2008).
11. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng.*, **458**: 253 (2017).
12. O. I. Zaporozhets, B. N. Mordyuk, N. A. Dordienko, V. A. Mykhailovsky, V. F. Mazanko, and O. P. Karasevskaya, *Surf. Coat. Technol.*, **307**: 693 (2016).
13. I. B. Okipnyi, P. O. Maruschak, V. I. Zakiev, and V. S. Mocharskyi, *J. Failure Analysis Prevention*, **14**: 668 (2014).
14. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, A. Lamikiz,

- G. I. Prokopenko, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *Wear*, **462**: 203494 (2020).
15. X. Yang, X. Ling, and J. Zhou, *Int. J. Fatigue*, **61**: 28 (2014).
 16. D. A. Lesyk, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskiy, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *J. Mater. Eng. Performance*, **30**, No. 3: 1 (2022).
 17. R. A. Savrai and A. L. Osintseva, *Mater. Sci. Eng.: A*, **802**: 140679 (2021).
 18. M. O. Vasyliiev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
 19. M. O. Vasyliiev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 3: 381 (2020) (in Ukrainian).
 20. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7: 905 (2017) (in Ukrainian).
 21. V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, I. Zakiev, and E. Gursky, *Proc. SPIE 5959, Medical Imaging (Congress on Optics and Optoelectronics) (September 23, 2005)* (Poland, Warsaw: 2005), vol. 595916.
 22. A. P. Burmak, M. O. Vasyliiev, V. I. Zakiev, M. M. Voron, and S. M. Voloshko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6: 751 (2022) (in Ukrainian).
 23. H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, and O. Maksymiv, *Nanoscale Research Letters*, **12**: 150 (2017).
 24. B. M. Mordyuk and O. O. Mikosyanchyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 795 (2017) (in Ukrainian).
 25. C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry (2nd Ed.)* (Prentice Hall: 2004).
 26. A. F. Holleman and E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* (New York: Academic Press: 2001).
 27. K. Pekkan and Y. Gün, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **7**, No. 1: 32 (2018).
 28. M. O. Vasylyev, S. M. Voloshko, and L. F. Yatsenko, *Usp. Fiz. Met.*, **15**, No. 2: 79 (2014) (in Ukrainian).

PACS numbers: 46.50.+a, 61.72.-y, 62.20.mm, 81.05.Pj, 81.30.-t, 81.30.Dz

Development of New Composite Materials Based on ‘Metal–Non-Metal’ with Improved Functional Properties

G. E. Akhmetova, K. Tuyskhan, G. A. Ulyeva*, and E. N. Reshotkina*

*Karaganda Industrial University,
30 Republic Ave.,
101400 Temirtau, Republic of Kazakhstan
*JSC ‘ArcelorMittal Temirtau’,
1 Republic Ave.,
101407 Temirtau, Republic of Kazakhstan*

The article is devoted to the possibility of using production waste with various types of binder in order to obtain new composite materials with improved functional properties. The article presents the results of experiments on obtaining new materials based on wastes of silicon and metallurgical industries—microsilica powder and zinc ash using metal (liquid tin) and non-metal (liquid glass) as binders. State diagrams during the interaction of these components, properties and microfractography of samples of fabricated materials are obtained, reviewed and analysed. The influence of binders on the strength properties of the matrix of the obtained composite materials is revealed. The resulting material of the metal–non-metal system has increased values of strength properties.

Key words: microsilica, zinc ash, liquid glass, liquid tin, composite material, binder, state diagram.

Стаття присвячена можливості використання відходів виробництва з різними видами зв’язувальної речовини з метою одержання нових композиційних матеріалів із покращеними функціональними властивостями. У статті наведено результати експериментів з одержання нових матеріалів на основі відходів кремнієвого та металургійного виробництв — порошку мікрокремнезему та золи цинку із застосуванням як сполучних мате-

Corresponding author: Kurmetbek Tuyskhan
E-mail: k.tuyskhan@tttu.edu.kz

Citation: G. E. Akhmetova, K. Tuyskhan, G. A. Ulyeva, and E. N. Reshotkina, Development of New Composite Materials Based on ‘Metal–Non-Metal’ with Improved Functional Properties, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1137–1146 (2022). DOI: [10.15407/mfint.41.09.1137](https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1137)

ріалів металу (рідке олово) та неметалу (рідке скло). Одержано, розглянуто та проаналізовано: діаграми стану при взаємодії зазначених компонентів, властивості та мікрофрактографія зразків одержаних матеріалів. Виявлено вплив сполучних речовин на властивості міцності матриці одержаних композитних матеріалів. Одержаний матеріал системи метал–неметал має підвищені значення властивостей міцності.

Ключові слова: мікрокремнезем, зола цинку, рідке скло, рідке олово, композиційний матеріал, сполучна речовина, діаграма стану.

(Received June 29, 2022; in final version, July 15, 2022)

1. INTRODUCTION

At present, characterized by the rapid development of the industrial industry, materials science puts before researchers the development of new materials with improved performance characteristics, provided that raw materials and energy costs are reduced. Many composites are superior to traditional materials and alloys in their mechanical and physical properties, for example, they are much lighter than metallic materials [1, 2]. This leads to a decrease in the material consumption of the entire structure while maintaining or improving its physical and mechanical characteristics. And composite materials based on metal-metal can consist of completely different in structure and properties of metals and alloys based on them. Compared to alloys of the same composition, they may have improved performance properties, including crack resistance, fracture behaviour, impact behaviour, *etc.* [3]. In accordance with this, the relevance of this work is the need to develop new technologies to produce composite materials with a unique combination of mechanical and physical properties, based on silicon production waste—microsilica—acquires an important feature [4–7].

Waste dump microsilica is a reliable, affordable and cost-effective alternative for the highly volatile and supply-sensitive primary raw material market. An important problem is the fact that during the processing of silicon, a significant amount of it turns into scrap or hard-to-recycle waste. It also requires consideration and scientific and technological development. At present, large amounts of wastes containing elemental silicon of sufficiently high purity in the form of a finely dispersed powder have accumulated, which makes the question of their utilization natural [8].

Now, the fields of application of microsilica as a hardening modifier in the production of concrete [9–12], as well as in the production of dry building mixes, concrete, foam concrete, cement, ceramics, facing slabs, paving slabs, curbs, tiles, refractory masses, rubber, coatings are known.

The authors of the presented work consider microsilica as a basis for creating new composite materials, therefore, two types of samples are

TABLE 1. Composition of samples.

Components	Sample No. 1	Sample No. 2
Zinc ash, g	5	5
Microsilica, g	5	5
Binder:		
liquid glass, mg	3	—
liquid tin, mg	—	4

considered as starting materials: 1) based on ‘metal–non-metal’—the samples consist of microsilica, zinc ash and liquid glass, 2) based on ‘metal–to–metal’—the samples consist of microsilica, zinc ashes and liquid tin.

The purpose of the research is to determine the influence of the basis of the developed composite materials of the ‘metal–non-metal’ and ‘metal–metal’ systems on their strength and conductive properties.

2. MATERIALS AND METHODS

Microsilica powder weighing 100 g was divided into fractions of 45–63 and less than 45 μm on an analytical laboratory sieving machine ‘Retsch AS200 control’ [13]. The sifted microsilica powder with a fraction of less than 45 μm was thoroughly mixed with the starting materials and manually moulded in metal crucibles. The solidification time of the samples was 24 hours. Table 1 lists the formulation of the samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Samples of the obtained new materials were tested for strength (hard-

TABLE 2. Results of physical and mechanical tests of the obtained samples.

Parameter	Experiment numbers	
	1	2
The basis	Metal–Non-metal	Metal–Metal
Hardness, HB	212.6	40.0
Electrical conductivity, Ω^{-1}	is absent	is absent
Ultimate compressive strength, kN:		
formation of cracks	3	2
destruction	10	7.5

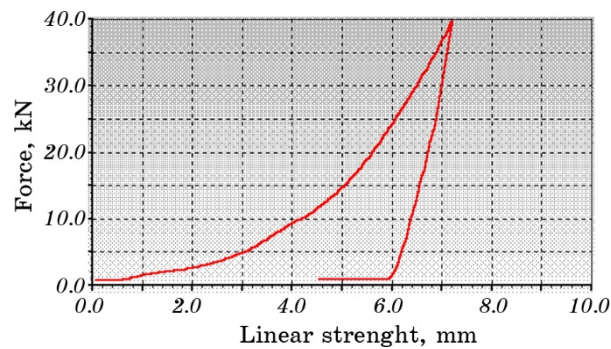


Fig. 1. Diagram of the compression test of sample No. 1.

ness, compressive strength) and physical (electrical resistance) properties (Table 2). The hardness was determined on the Brinell scale using a portable combined hardness tester brand MET-UD (by measuring the change in ultrasonic frequency and determining the ratio of the velocities of the striker inside the sensor before and after impact), the hardness of the obtained samples was determined. The electrical conductivity was determined by calculation, as the reciprocal of the electrical resistance measured with an ohmmeter. The compressive strength was determined using a tensile testing machine MI-40KU.

As can be seen from Table 2, the sample based on metal–non-metal has increased strength properties compared to the sample on a metal basis. This effect is associated with the influence of the binding material—liquid tin in the ‘metal–metal’ system, which is a ductile metal, in contrast to crystallizing liquid glass in the ‘metal–non-metal’ system.

Figures 1 and 2 show compression diagrams of the obtained samples.

The absence of an obvious flat area (yield area) in Figure 1 shows that the sample of the ‘metal–non-metal’ system is more brittle, but

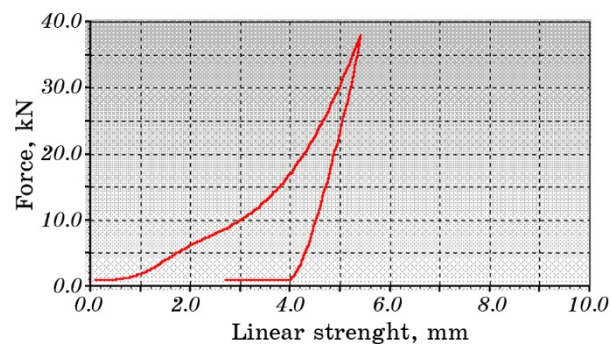


Fig. 2. Diagram of the compression test of sample No. 2.

stronger, in contrast to the compression diagram of the sample of the ‘metal–metal’ system, on which some yield area is traced (Fig. 2). This suggests that sample No. 2 is more ductile.

It turns out that sample No. 1, during a compression test, undergoes a stage of progressive creep that precedes failure, that is, the creep rate increases until failure. Sample No. 2 during the compression test goes through the stages of transient creep, in which the creep rate continuously decreases; the stage of steady creep, at which the creep rate is the smallest and constant; and the stage of progressive creep [14].

After the destruction of the sample, fractography was studied using a scanning electron microscope ZEIS (Germany) of JSC ‘ArcelorMittal Temirtau’ in order to determine the behaviour of microsilica with materials related in chemical composition. The choice of scanning electron microscopy is due to its high resolution and the possibility of examining the fracture surface without making replicas [15]. The use of SEM makes it possible to analyse the fractures of new materials at a higher quality level, increasing the objectivity and accuracy of fractographic studies.

Fracture microfractography, energy dispersive analysis and the distribution of elements in the composition of the obtained samples are

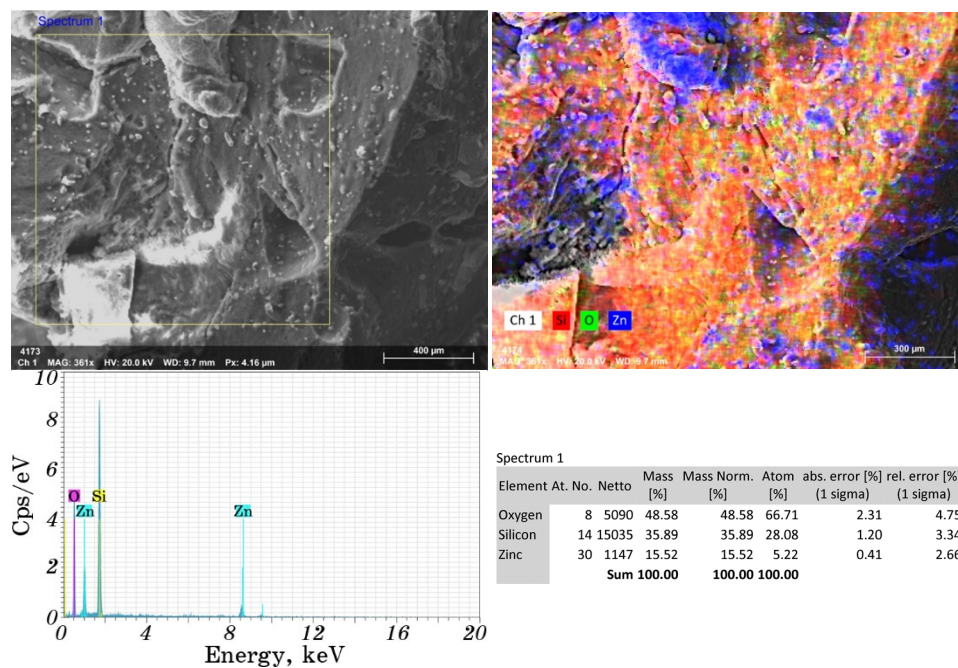


Fig. 3. Microfractography of a fracture of a sample of the composition of microsilica–zinc ash–liquid glass (sample No. 1).

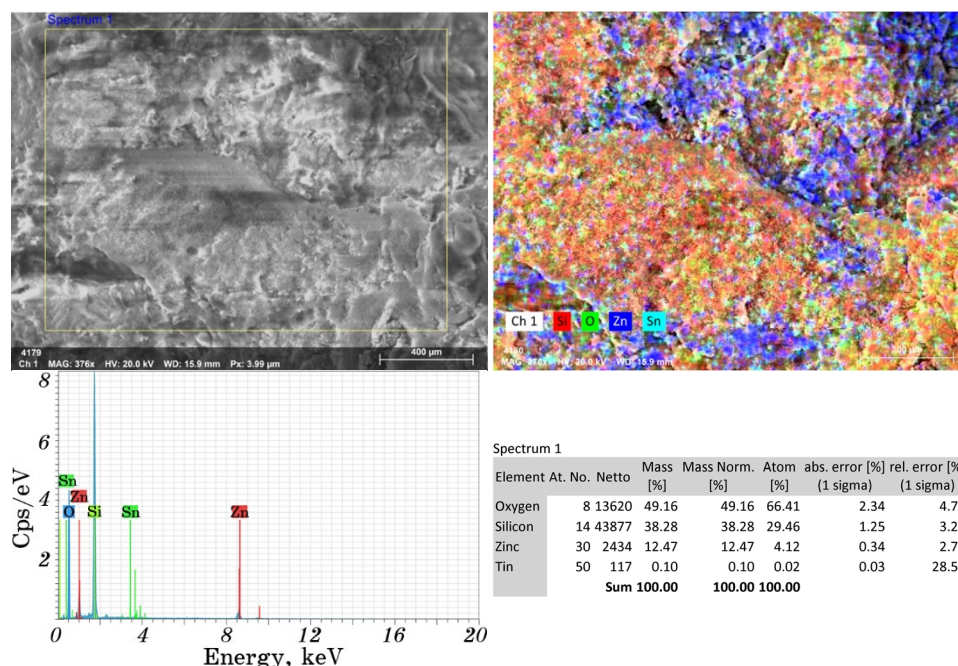


Fig. 4. Microfractography of a fracture of a sample of the composition of microsilica–zinc ash–liquid tin (sample No. 2).

shown in Figs. 3, 4.

Figure 3 shows that the fracture of sample No. 1 is dense, with smooth walls, and is characterized by some fibrous structure. This is due to the influence of liquid glass on the mixture of components. The use of this material as a binder causes an increase in the strength of the loose base. Also in Figure 3, there are separate areas of microsilica and fused areas of zinc burnt, along which the sample was destroyed. In this case, inclusions of zinc burnt were stress concentrators.

Figure 4 shows that the fracture of sample No. 2 is dense, somewhat embossed, there is no discontinuity, porosity. Presumably, this effect is caused by the ‘healing’ of pores by the binder—liquid tin, which gives increased fluidity to the composition. Due to its fluidity, it is capable of penetrating into the smallest pores and microvoids to create a reliable continuous mass [16].

In order to predict the behaviour of the initial components, the simulation of these systems was carried out with the construction of double state diagrams. The results are shown in Figs. 5–8.

Figure 5 shows that in the phase diagram of Si–Sn there is a lack of mutual solubility of the components and the implementation of eutectic crystallization at a temperature of 231.9°C, close to the melting

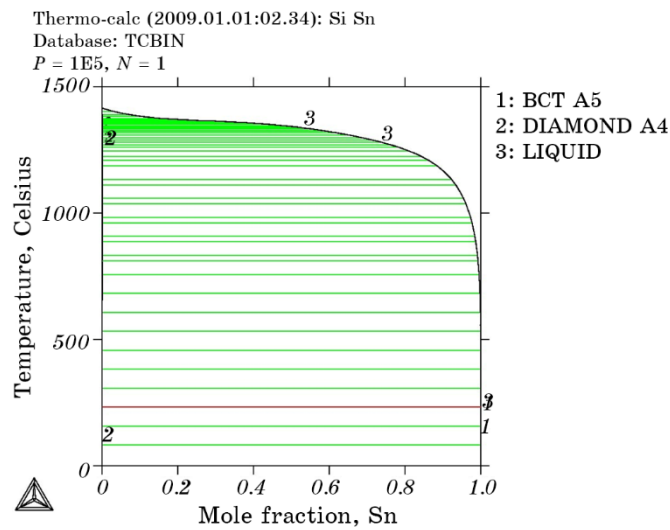


Fig. 5. Silicon–tin state diagram.

temperature of Sn, the eutectic is degenerate [17].

According to Figure 6, the state diagram of Si–Zn is characterized by the absence of intermediate phases and belongs to the eutectic type. The temperature of the eutectic reaction (419.58°C) is only 0.58°C lower than the melting point of Zn, and the concentration of Si in the eutectic is very low and amounts to 0.04 at.% [18].

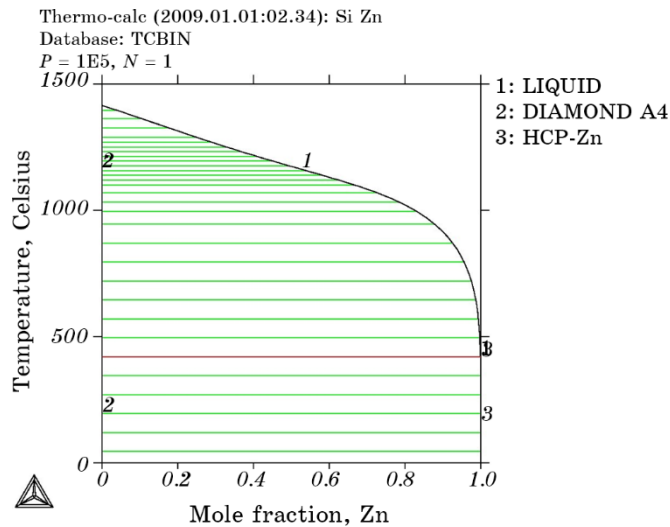


Fig. 6. Silicon–zinc state diagram.

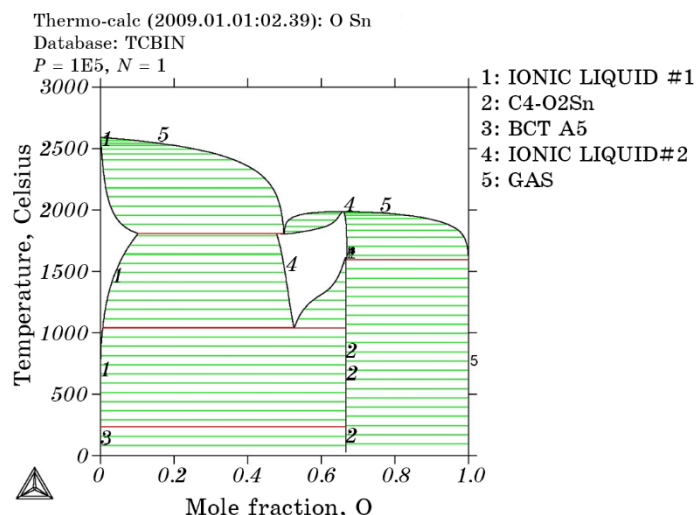


Fig. 7. Tin–oxygen state diagram.

That is, the state diagrams of silicon–tin and silicon–zinc are similar, and the components of the system are characterized by the absence of mutual solubility.

Figure 7 shows that the state diagram of Sn–O has phases of a solid solution, a chemical compound, a eutectoid, that is, the initial components mutually dissolve in each other in the liquid and solid state, enter into a chemical reaction and undergo a eutectoid transformation.

The state diagram of Sn–Zn (Fig. 8) is a eutectic type system without the formation of intermediate phases. The eutectic is formed at a temperature of 198.5°C and a concentration of 85.1 at.% Sn. The solubility of Sn in Zn at 400°C slightly exceeds 0.06 at.%. At the eutectic temperature, 0.06 ± 0.1 at.% Sn dissolves in Zn. The solubility of Sn in Zn is 0.14 at.%. At the eutectic temperature, the solubility of Zn in Sn is 0.7 at.%.

The constructed state diagrams make it possible to carry out a phase and structural analysis of the formed systems of components, their behaviour at various temperatures and concentrations, to find out the melting points of the selected compositions, *etc.*

4. CONCLUSION

Thus, when creating new composite materials based on microsilica (SiO₂), zinc ashes (ZnO), liquid tin (Sn), and liquid glass (silicate solution), it can be seen that the interaction of the components of these substances mostly contributes to the formation of a eutectic/eutectoid, and their state diagrams are of the eutectic type. This means that when

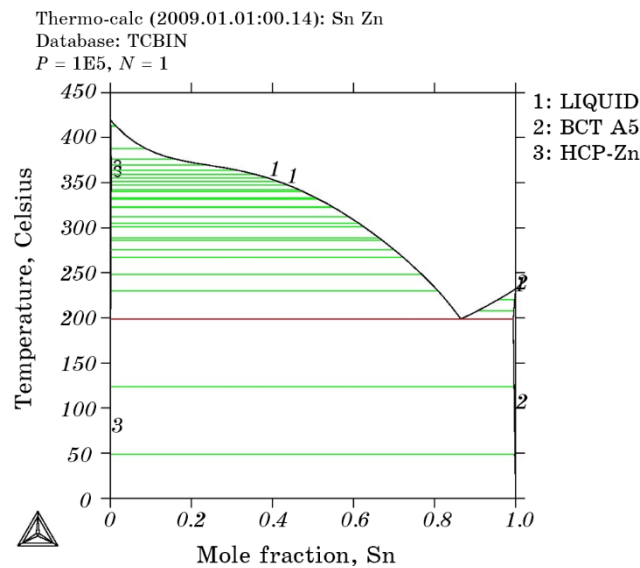


Fig. 8. Zinc–tin state diagram.

creating new materials, the initial components do not dissolve in each other and do not form chemical compounds (with some exceptions), and in the process of crystallization (cooling and other phenomena) they only mix, retaining the crystalline structure. Such a picture is clearly observed in Figs. 3, 4. Such eutectic (eutectoid) structures have a granular or lamellar structure. In this case, the lamellar structure can contribute to an increase in strength properties. In addition, taking into account the factor of mutual insolubility of the selected components of the systems—silicon–zinc–liquid glass and silicon–zinc–liquid tin and the melting temperatures of the binders (glass 1088°C and tin 231.9°C), we can conclude that the thermal stability of the obtained materials and their high moisture resistance.

The experiments carried out demonstrate the possibility of recycling industrial waste and obtaining new composite materials using their various combinations, which makes it possible to reduce the environmental burden of the region and expand the country's raw material base, while preserving natural resources.

REFERENCES

1. R. Garg, R. Garg, M. Bansal, and Y. Aggarwal, *Materials Today: Proceedings*, **43**, Part 2: 769 (2021).
2. M. Amin, M. Ali, and A. Khattak, *Sci. Eng. Composite Mater.*, **25**, No. 4: 753 (2018).

3. I. S. Zheltyakova, *Poluchenie, Struktura i Svoystva Sloistyykh Metallometallicheskikh i Metallointermetalloidnykh Kompozitov* [Obtaining, Structure and Properties of Layered Metal-Metal and Metal-Intermetalloid Composites] (Diss. for PhD Tech. Sci.) (Chernogolovka: 2020) (in Russian).
4. D. Munkhtuvshin, V. B. Balabanov, and K. N. Putsenko, *Izvestiya Vuzov. Technical Science. Construction*, **7**, No. 3: 107 (2017) (in Russian).
5. G. E. Akhmetova, G. A. Ulyeva, and K. Tuyskhan, *Usp. Fiz. Met.*, **22**, No. 2: 271 (2021).
6. K. Behfarnia and M. Rostami, *Construction and Building Materials*, **131**: 205 (2017).
7. G. E. Akhmetova, G. A. Ulyeva, A. I. Denissova, K. Tuyskhan, and A. B. Tulegenov, *Usp. Fiz. Met.*, **23**, No. 1: 108 (2022).
8. K. V. Baranov, *Tekhnologiya Pererabotki Promyshlennykh Otkhodov s Ispol'zovaniem Vysokochistogo Kremniya* [Technology for the processing of industrial waste using high-purity silicon] (Thesis of Diss. for PhD Chem. Sci.) (Moscow: 2008) (in Russian).
9. K. Nandhini and J. Karthikeyan, *Innov. Infrastruct. Solut.*, **7**: 199 (2022).
10. E. N. Polonina, S. N. Leonovich, B. M. Khroustalev, E. A. Sadovskaya, and N. A. Budrevich, *Sci. Tech.*, **20**, No. 3: 189 (2021).
11. G. H. Barbhuiya, M. A. Moiz, S. D. Hasan, and M. M. Zaheer, *Materials Today: Proceedings*, **32**, Part 4: 560 (2020).
12. P. Smarzewski, *Proc. Structural Integrity*, **17**: 5 (2019).
13. K. Tuyskhan, G. E. Akhmetova, G. A. Ulyeva, A. S. Arbuz, and K. S. Tolubaev, *J. Mater. Sci.*, No. 8: 27 (2021).
14. M. N. Ruditsyn, P. Ya. Artemov, and M. I. Luboshits, *Spravochnik po Soprotivleniyu Materialov* [Reference Manual on the Strength of Materials] (Minsk: Higher School: 1970) (in Russian).
15. C. D. Beachem and R. M. N. Pelloux, *Fracture Toughness Testing and its Applications* (Chicago: 1965), p. 210.
16. <https://garantspb.com/izgotovlenie/vliyanie-zhidkogo-stekla-na-svoystva-cementnogo-rastvora.html>
17. R. W. Olesinski and G. J. Abbashian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **5**, No. 3: 273 (1984).
18. M. Schneider and M. Krumnacker, *Neue Hütte*, **17**, No. 9: 519 (1972).

PACS numbers: 43.35.Cg, 62.20.Dc, 63.20.Kr

Elastic, Mechanical and Thermophysical Properties of Hexagonal Nanostructured Cr₂N Compound

Aadesh K. Prajapati*, Navin Chaurasiya*, Sachin Rai*,
and Pramod K. Yadawa*

**Department of Physics, Institute of Physical Sciences
for Study and Research, V. B. S. Purvanchal University,
222003 Jaunpur, India*

***Department of Mechanical Engineering,
UNSIET, V. B. S. Purvanchal University,
222003 Jaunpur, India*

The characteristic features of hexagonally Cr₂N compound is considered by the theoretical valuation of elastic, mechanical, ultrasonic and thermophysical properties. Initially, the higher order elastic constants (HOECs) of nanostructured Cr₂N material are computed using the Lennard-Jones many body interactions potential approach. With the help of the HOECs such as modulus like Young's, bulk and anisotropic parameters are evaluated for elastic and mechanical characterization. Temperature dependent ultrasonic velocities, Debye average velocity and thermal relaxation time are also evaluated along orientation dependent. The ultrasonic attenuation (UA) of longitudinal and shear wave due to phonon–phonon (p–p) interaction and thermo-elastic relaxation mechanism are investigated for this thin film. The thermal conductivity is a principal contributor to the behaviour of UA due to p–p interactions. Mechanical and thermal properties of the nanostructured Cr₂N are superior at low temperature.

Key words: novel hard chromium-based materials, nanostructured compound, thermal conductivity, elastic properties, ultrasonic properties.

Розглянуто характерні особливості гексагональної сполуки Cr₂N шляхом теоретичної оцінки пружних, механічних, ультразвукових і теплофізич-

Corresponding author: Pramod K. Yadawa
E-mail: pkyadawa@gmail.com

Citation: Aadesh K. Prajapati, Navin Chaurasiya, Sachin Rai, and Pramod K. Yadawa, Elastic, Mechanical and Thermophysical Properties of Hexagonal Nanostructured Cr₂N Compound, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1147–1161 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1147](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1147)

них властивостей. Було обчислено пружні константи вищих порядків (ПКВП) наноструктурованого матеріалу Cr_2N з використанням багаточастинкового потенціалу Леннард-Джонса. За допомогою обчислених ПКВП, а саме модуля Юнга, об'ємних та анізотропних параметрів, було оцінено пружні і механічні характеристики. Залежні від температури швидкості ультразвуку, середня швидкість Дебая та час теплової релаксації також були оцінені для різних орієнтацій. Було досліджено ультразвукове загасання (УЗ) поздовжньої та зсувної хвиль внаслідок фонон-фононної взаємодії та механізм термопружної релаксації. Теплопровідність є основним чинником, що впливає на поведінку УЗ за рахунок фонон-фононної взаємодії. Механічні та термічні властивості наноструктурованого Cr_2N покращуються при пониженні температури.

Ключові слова: міцні матеріали на основі хрому, наноструктурована сполука, теплопровідність, пружні властивості, ультразвукові властивості.

(Received December 05, 2021; in final version, August 4, 2022)

1. INTRODUCTION

CrN (chromium nitride) has a rigid and wear-resistant, semiconductor composite. It was achieved concern for numerous applications such as medicinal implants [1]. CrN is an alluring thin film material as a result of his refractory character and mechanical properties. It was utilized as a defensive layered material due to his high hardness, high melting point, good thermal conductivity and greater corrosion resistance. The thin film of CrN is existing in cubic structure (CrN) and hexagonal structure (Cr_2N) phases, therefore its characteristics are depending on crystalline phase [2]. In peculiar the evolution of crystalline phases mostly depends on deposition conditions [3]. Cr_2N is a significant member of Cr–N composites that shows more properties [4–6]. It has stimulating thermal and thermoelectric properties [7]. Surface morphology that can transform thin film properties show a significant character in applications, like as metallization and wear-resistant coatings [8]. CrN thin films exhibition semiconductor properties [9] with a band gap of 0.7 eV [10], exceptional spectral selectivity and extremely small emission, and consequently can be utilized for solar selective absorbent material [11]. Various experimental studied shown different consequences on the electron carriage properties of CrN materials. Consequently, it remains static an exposed concern in the material thereby associated structural and electronic phase transformation [12].

Ultrasonic attenuation (UA) is the exact main physical parameter to describe a material, whichever appreciates the specific relationship between the anisotropic behaviour of proximal hematinic planes and the affinity and structural motion, some physical measures like ther-

mal energy density, specific heat and thermal conductivity, is well associated with higher-order elastic constants [13].

In this work, we were worked diligently to make the relationship between thermo physical and microstructural properties for nanostructured Cr_2N compound will help in understanding the mechanical behaviour of nanostructured thin film, which size is 30 nm and it will performance and significant role in the diagram of manufacturing apparatus with useful physical properties under moderate working conditions. For that, we have considered acoustic coupling constants, ultrasonic attenuation coefficient, elastic stiffness constant, thermal relaxation time and the ultrasonic velocity since nanostructured Cr_2N film. The shear modulus (G), bulk modulus (B), Young's modulus (Y), Poisson's ratio, Pugh's ratio (B/G) and anisotropic parameters were also calculated and discussed for nanostructured Cr_2N material.

2. THEORY

In present work, the Lennard-Jones interaction potential model method was using for the evaluation for higher order elastic constants (HOECs). A comprehensive explanation of n^{th} order elastic constant is the part results of the thermodynamic potential to finite deformation as well as mathematically conveyed by subsequent expression as [14, 15]:

$$C_{ijklmn\dots} = \frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots}. \quad (1)$$

Whenever, F is represented free energy density and η_{ij} is represent Lagrangian strain component tensor. Also, F can be extended in relatives of strain η by Taylor series expansion as:

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} F_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots} \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots. \quad (2)$$

Thereby, the free energy density is written such as:

$$F_2 + F_3 = \frac{1}{2!} C_{ijkl} \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} + \frac{1}{3!} C_{ijklmn} \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \eta_{mn}. \quad (3)$$

For the h.c.p. compounds, the basis vectors are

$$a_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), a_2 = a(0, 1, 0), a_3 = a(0, 0, c)$$

in Cartesian coordinates axes, where a and c represent the unit cell lattice parameters. The unit cell of hexagonal compound contains two

nonequivalent atoms: 6 atoms in basal plane and 3–3 atoms upper and lower the basal plane. The consequently, both first and second neighbourhood contains of six atoms, where

$$r_1 = a(0, 0, 0), r_2 = a\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2}\right)$$

are the position vectors of those two kinds of atoms.

Up to second nearest neighbour, the potential energy per unit cell is scripted following:

$$U_2 + U_3 = \sum_{I=1}^6 U(r_I) + \sum_{J=1}^6 U(r_J), \quad (4)$$

where, I refer to atoms in the basal plane and J refers to atoms above and below the basal plane. Whenever the crystal is deformable uniformly then interatomic vectors in non-deformed state ($\mathbf{r}$) and deformable state ($\mathbf{r}'$) are associated as:

$$(\mathbf{r}')^2 - (\mathbf{r})^2 = 2\varepsilon_i \varepsilon_j \eta_{ij} = 2\Theta, \quad (5)$$

whenever, ε_i and ε_j are the Cartesian components of vector $\mathbf{r}$. The energy density U may be describing based on Θ as [17, 18]:

$$U_n = (2V_c)^{-1} \sum \frac{1}{n!} \Theta^n D^n \varphi(r). \quad (6)$$

From equations (4) and (6), the energy density U relating cubic terms can be described as:

$$\begin{aligned} U_2 + U_3 = (2V_c)^{-1} & \left[\sum_{I=1}^6 \frac{1}{2!} \Theta_I^2 D^2 \varphi(r_I) + \sum_{J=1}^6 \frac{1}{2!} \Theta_J^2 D^2 \varphi(r_J) \right] + \\ & + (2V_c)^{-1} \left[\sum_{I=1}^6 \frac{1}{3!} \Theta_I^3 D^3 \varphi(r_I) + \sum_{J=1}^6 \frac{1}{3!} \Theta_J^3 D^3 \varphi(r_J) \right]. \end{aligned} \quad (7a)$$

Here, $V_c = (3a^2c/2)^{1/2}$ representing the volume of the elementary cell, $D = r^{-1}d/dr$ and $\varphi(r)$ is the interaction potential. The energy density is examined to be function of Lennard-Jones potential and specified as:

$$\varphi(r) = -\frac{a_0}{r^m} + \frac{b_0}{r^n}. \quad (7b)$$

Here, a_0 , b_0 are represent the coefficients constants, r is the distance between atoms, m , n represent the integer quantity. The interaction potential model leads to six SOECs and ten TOECs of the hexagonal compound and formulations of elastic constants are given as following expressions [14, 15]:

$$\begin{aligned}
C_{13} &= 1.925 p^6 C', C_{33} = 3.464 p^8 C', \\
C_{44} &= 2.309 p^4 C', C_{66} = 9.851 p^4 C', \\
C_{111} &= 126.9 p^2 B + 8.853 p^4 C', C_{112} = 19.168 p^2 B - 1.61 p^4, \\
C_{113} &= 1.924 p^4 B + 1.155 p^6, C_{123} = 1.617 p^4 B - 1.155 p^6 C, \\
C_{133} &= 3.695 p^6 B, C_{155} = 1.539 p^4 B, \\
C_{144} &= 2.309 p^4 B, C_{344} = 3.464 p^6 B, \\
C_{144} &= 101.039 p^2 B + 9.007 p^4 C', C_{333} = 5.196 p^8 B,
\end{aligned} \tag{8}$$

where $p = c/a$ is axial ratio;

$$C' = \chi \frac{a}{p^5}, B = \chi \frac{a^3}{3}, \chi = \frac{1}{8} \frac{nb_0(n-m)}{a^{n+4}}, \psi = -\frac{\chi}{6a^2(m+n+6)},$$

b_0 —Lennard-Jones parameter.

The bulk modulus and shear modulus were calculated using Voigt and Reuss methodologies [16, 17]. The calculations of unvarying stress and unvarying strain were used in the Voigt and Reuss methodologies, correspondingly. Furthermore, from Hill's methods, the average values of both methodologies were used toward compute ensuing values of B and G [18]. Young's modulus and Poisson's ratio are considered using values of bulk modulus and shear modulus respectively [19, 20]. The following expressions were used for the evaluation of Y , B , G and σ :

$$\begin{aligned}
M &= C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 4C_{13} + C^2, \\
B_R &= \frac{C^2}{M}, B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9}, \\
G_V &= \frac{M + 12(C_{44} + C_{66})}{30}, G_R = \frac{5C^2 C_{44} C_{66}}{2[3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})]}, \\
Y &= \frac{9GB}{G + 3B}, B = \frac{B_V + B_R}{2}, G = \frac{G_V + G_R}{2}, \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}.
\end{aligned} \tag{9}$$

The anisotropic and mechanical properties of nanostructured materials are well correlated with ultrasonic velocity due to the velocity of ultrasonic wave are mainly depending upon the density and SOECs. As a function of mode of vibration, those are three types of ultrasonic velocities in hexagonal nanostructured compound. First longitudinal V_L and second shear (V_{s1} , V_{s2}) waves velocities.

Angle dependent ultrasonic velocities along z axis of the crystal for hexagonal nanostructured materials are specified by following equations:

$$\begin{aligned}
V_L^2 &= \{C_{33} \cos^2 \theta + C_{11} \sin^2 \theta + C_{44} + \{[C_{11} \sin^2 \theta - C_{33} \cos^2 \theta + \\
&\quad + C_{44}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)]^2 + 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (C_{13} + C_{44})^2\}^{1/2}\} / 2, \\
V_{S1}^2 &= \{C_{33} \cos^2 \theta + C_{11} \sin^2 \theta + C_{44} - \{[C_{11} \sin^2 \theta - C_{33} \cos^2 \theta + \\
&\quad + C_{44}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)]^2 + 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (C_{13} + C_{44})^2\}^{1/2}\} / 2\rho, \\
V_{S2}^2 &= \{C_{44} \cos^2 \theta + C_{66} \sin^2 \theta\} / \rho.
\end{aligned} \tag{10}$$

Here, V_L , V_{S1} , and V_{S2} are the longitudinal, quasi-shear and shear wave velocities. Also, ρ is the density of compound and θ is angle with the unique axis of the crystal. The Debye average velocity is specified by the equation as [21, 22]:

$$V_D = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{1}{V_{S1}^3} + \frac{1}{V_{S2}^3} \right) \right]^{-1/3}. \tag{11}$$

At this temperature regime, the mean free path of electron is alike as the mean free path of acoustical phonons. Accordingly, a high probability coupling arises between free electrons and acoustic phonons [14]. Ultrasonic attenuation for longitudinal α_{long} and shear waves α_{shear} by the energy loss due to electron-phonon interaction is given by:

$$\alpha_{\text{long}} = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho V_L^3} \left(\frac{4}{3} \eta_e + \chi \right), \tag{12}$$

$$\alpha_{\text{shear}} = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho V_S^3} \eta_e, \tag{13}$$

where ρ is the density of nanostructured compound, η_e is the electron viscosity, f is the frequency of the ultrasonic wave and χ is the compression viscosity, V_L and V_S are the acoustic wave velocities for longitudinal and shear waves respectively and are given as:

$$V_L = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}} \text{ and } V_S = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \tag{14}$$

The viscosity of the electron gas (η_e) [21, 22] is given by

$$\eta_e = \frac{9 \cdot 10^{11} \hbar^2 (3\pi^2 N)^{2/3}}{5e^2 R}. \tag{15}$$

Here, N is the number of molecules per unit volume, and R is the resistivity.

For p-p interaction (Akhieser's type loss) (at high temperature) and thermoelastic loss, there are the two prevailing processes, whichever

are considerable for attenuation of ultrasonic wave. The attenuation by virtue of Akhieser's loss is specified by following equation:

$$(\alpha / f^2)_{\text{Akh}} = \frac{4\pi^2 \tau E_0 (D / 3)}{2\rho V^3}, \quad (16)$$

where E_0 is the thermal energy density. The acoustical coupling constants D is specified by following expression:

$$D = 3(3E_0 \langle (\gamma_i^j)^2 \rangle - \langle \gamma_i^j \rangle^2 C_V T) / E_0. \quad (17)$$

Here C_V represents heat per unit volume of the material, γ_i^j is the Grüneisen number. The time takes for re-establishment of equilibrium of the thermal phonons is called as thermal relaxation time (τ) and is given by:

$$\tau = \tau_s = \tau_L / 2 = \frac{3k}{C_V V_D^2}. \quad (18)$$

Here τ_L and τ_s represent the thermal relaxation time for the longitudinal wave and shear, k is the thermal conductivity of the nanostructured compound.

The thermoelastic loss $(\alpha / f^2)_{\text{Th}}$ is specified by the following equation [33, 34]:

$$(\alpha / f^2)_{\text{Th}} = 4\pi^2 \langle \gamma_i^j \rangle^2 \frac{kT}{2\rho V_L^5}. \quad (19)$$

The total ultrasonic attenuation is given by:

$$(\alpha / f^2)_{\text{Total}} = (\alpha / f^2)_{\text{Th}} + (\alpha / f^2)_L + (\alpha / f^2)_s. \quad (20)$$

Here, $(\alpha / f^2)_{\text{Th}}$ represent the thermoelastic loss, $(\alpha / f^2)_L$ and $(\alpha / f^2)_s$ are the coefficients of ultrasonic attenuation for the longitudinal and shear wave, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Higher-Order Elastic Constants

In current analysis, we have calculated the elastic constants (six SOECs and ten TOECs) using Lennard-Jones potential model. The lattice parameters a and p (axial ratio) for nanostructured Cr_2N compound are 4.752 Å and 0.932 Å respectively [23]. Here, value of b_0 is $1.97 \cdot 10^{-62}$ erg·cm⁷ for Cr_2N thin film. Also, the values of m and n for Cr_2N compound are 6 and 7. The values of second order elastic constants (SOECs)

TABLE 1. SOECs and TOECs in GPa at room temperature.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B			
Cr_2N	759	186	53	82	63	297	242			
C_{111}	C_{112}	C_{133}	C_{123}	C_{133}	C_{155}	C_{144}	C_{344}	C_{222}	C_{333}	
Cr_2N	-12378	-1962	-135	-171	-278	-260	-200	-133	-9794	-339

and third order elastic constants (TOECs) were calculated for this Cr_2N compound is offered now Table 1.

Nanostructured Cr_2N had the highest elastic constant values, which are important for the material, as these are associated with the stiffness parameter. SOECs are used to determine the UA and associated parameters. Highest elastic constant values found for nanostructured Cr_2N compound are indicative of their better mechanical properties.

Higher-order elastic constants are extents to describe the elasticity of nanomaterials which normalize the response of nanostructured compounds to outward forces. Evidently, for steady of the nanostructured compound, the five independent SOECs (C_{ij} , namely C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}) would satisfy the well-known Born–Huang stability norms [19, 20], i.e., $C_{11} - |C_{12}| > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$, $C_{11} > 0$ and $C_{44} > 0$, which is understandable since Table 1. It is evident that the values of elastic constant are positive too satisfies Born–Huang mechanical stability constraints and therefore totally this nanostructured thin film is mechanically stable. The bulk modulus for nanostructured Cr_2N thin film can be calculated using Eq. (9) and presented in Table 1. The evaluated value of bulk modulus of nanocrystalline Cr_2N compound is 239.77 GPa, which is same as evaluated by Alexander *et al.* (239.8 GPa) [23]. Thus, there is respectable agreement between the presented and the informed values which is correlated with elastic constants. Therefore, our theoretical methodology is well justified for the evaluation of SOECs of nanostructured compounds. We present the calculated values of TOECs in Table 1. The negative values of TOECs specify a negative strain in the solid. Negative values of TOECs appear in the previous paper on hexagonal structure material. Therefore, the theory applied for evaluation of HOECs is justified [24, 25]. Hence, the applied theory for the valuation of higher order elastic constants is justified.

The values of B , G , Y , B/G and σ for Cr_2N compound at room tem-

TABLE 2. Voigt–Reus constants (M and C^2), B ($\times 10^{10} \text{ nm}^{-2}$), G ($\times 10^{10} \text{ nm}^{-2}$), Y ($\times 10^{10} \text{ nm}^{-2}$), σ , B/G for Cr_2N thin film.

	M	C^2	B_r	B_v	G_r	G_v	Y	B/G	G/B	σ
Cr_2N	817	80087	98	243	88	172	311	1.31	0.76	0.196

TABLE 3. Density ($\rho \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), thermal energy density ($E_0 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$), specific heat per unit volume ($C_V \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$), thermal conductivity ($k \times 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) and the acoustic coupling constant (D_L , D_S) of nanostructured Cr_2N thin film.

	ρ	C_V	E_0	k	D_L	D_S
50 K	6.85	2.17	2.92	0.29	17.36	23.13
100 K	6.80	7.62	2.75	0.47	17.31	23.13
150 K	6.75	10.66	7.31	0.68	17.31	23.13
200 K	6.70	11.92	12.84	0.94	17.32	23.13
250 K	6.65	12.56	18.87	1.27	17.32	23.13
300 K	6.60	12.89	25.08	2.03	17.32	23.13

perature is calculated using eq. (1) and existing in Table 2.

The Cr_2N compound have little stiffness. The ratio of B and G (B/G) and σ are the measure of brittleness and ductility of solid. If the value of $\sigma = 0.196 \leq 0.26$ and $B/G = 1.31 \leq 1.75$, then the solid is generally brittle, otherwise it is ductile in nature [24, 25]. The finding of lower values of B/G and σ compared to their critical values specifies that nanostructured Cr_2N are brittle in nature. For stability of the elastic material, the value of σ should be less than 0.5. Here, value of σ or Cr_2N compound are smaller than its critical value. Thus, it indicates that nanostructured Cr_2N thin film is stable against shear. The hardness, compressibility, ductility, brittleness, toughness and bonding characteristic of the nanostructured material are too well connected with the SOECs.

Elastic anisotropic is an important parameter for mechanical properties of compounds. The elastic anisotropic is well-defined by the following expressions for hexagonal structured compounds [26]: $\Delta P = C_{33}/C_{11}$, where ΔP is the anisotropy for compression waves; $\Delta_{S1} = (C_{11} + C_{13} - 2C_{12})/4C_{44}$, $\Delta_{S2} = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$. Here, Δ_{S1} and Δ_{S2} rep-

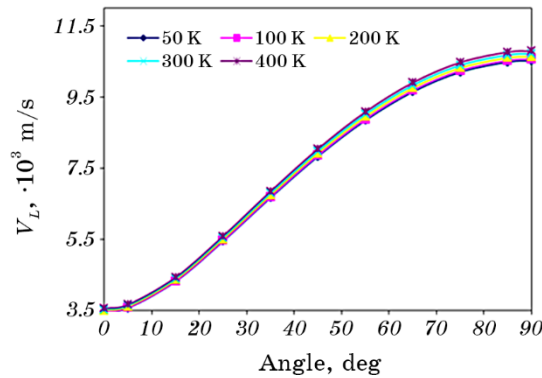


Fig. 1. V_L vs angle with z axis of crystal.

resent the anisotropy for polarized perpendicular to the basal plane and polarized in the basal plane correspondingly. All these three parameters define the anisotropy of the three main acoustic modes.

The evaluated compression anisotropy of Cr_2N compound is $\Delta P = 0.10$. The value of shear anisotropy Δ_{S1} and Δ_{S2} are 2.91 and 0.22 respectively. The shear anisotropy is large, due to the small values of C_{44} . It shows that the major shear distortion occurs in $[100]$ plane and the error is most possible to occur between planes parallel to $[001]$ plane. For isotropic medium, $\Delta P = \Delta_{S1} = \Delta_{S2} = 1$. Thus, chosen nanostructured Cr_2N is anisotropic. These results designate that the Cr–N bonds are stronger in the layer, which is parallel to the $[001]$ plane than between the layers.

3.2. Ultrasonic Velocity and Allied Constraints

In present analysis, we have correlated the mechanical and isotropic behaviour of the compound with the ultrasonic velocity. We have calculated the longitudinal ultrasonic wave velocity, shear ultrasonic wave velocity, the Debye average velocity and the thermal relaxation time τ for nanostructured Cr_2N compound. The data for the temperature dependent density ρ of nanostructured Cr_2N thin film presented in Table 3 and have been taken from literature [23]. Thermal conductivity k of Cr_2N thin film presented in Table 3 has been taken from the literature [27]. Also, the thermal conductivity of nanostructured Cr_2N thin film has been evaluated from electrical resistivity using Wiedemann–Franz law [28]. The values of temperature dependent specific heat per unit volume (C_V) and thermal energy density (E_0) were calculated using the tables of physical constant and Debye temperatures and acoustic coupling constants (D_L and D_S) are shown in Table 3.

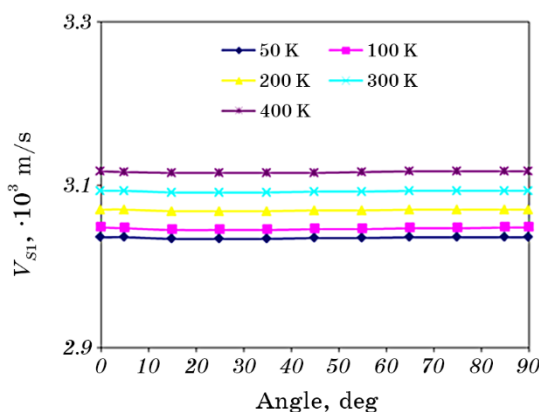


Fig. 2. V_{S1} vs angle with z axis of crystal.

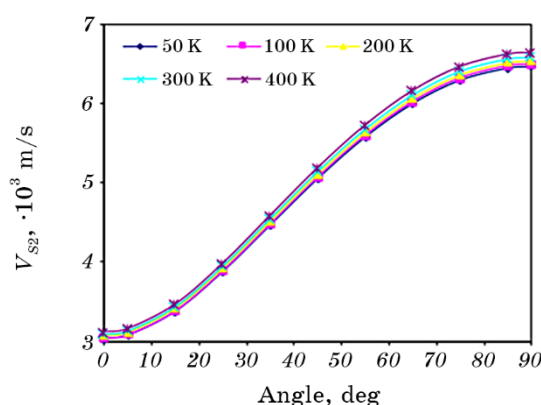


Fig. 3. V_{S2} vs angle with z axis of crystal.

It is clear from Table 3 that for all temperatures, the values of D_L are smaller than those of D_S for nanostructured Cr_2N thin film. It indicates that for the longitudinal ultrasonic wave the transformation of ultrasonic energy into thermal energy is less than for the shear ultrasonic waves.

The angular dependences of ultrasonic wave velocity (V_L , V_{S1} , V_{S2} and V_D) along z axis of the crystal at different temperature are presented in Figs. 1–4. From Figures 1–3, V_L and V_{S2} increases with angle while V_{S1} approximately unchanged with angle from the z axis. Abnormal behaviour of angle dependent velocity is due to combined effect of SOECs and density. The nature of the angle dependent velocity curves in the present work is similar to found for other hexagonal-type material [29, 30]. Thus, the angle dependence of the velocities in nanostructured Cr_2N compound is justified.

Figure 4 shows the variation of Debye average velocity (V_D) with the

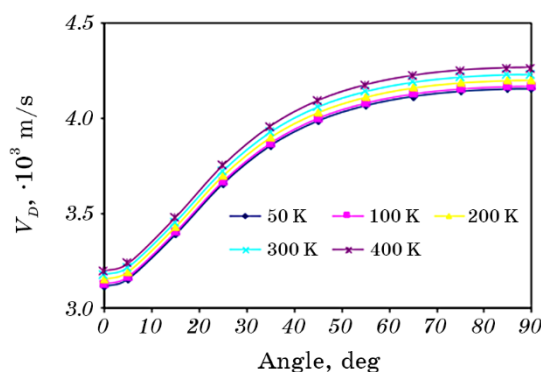


Fig. 4. V_D vs angle with z axis of crystal.

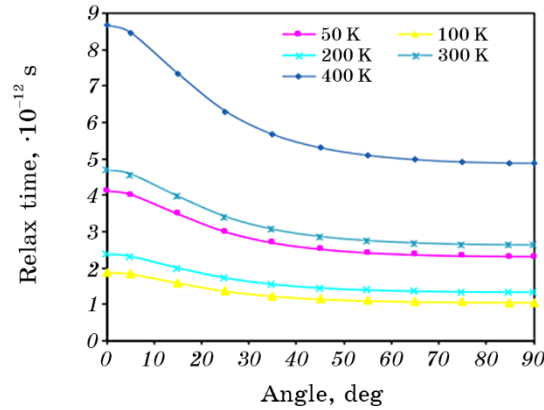


Fig. 5. Relaxation time *vs* angle with *z* axis of crystal.

angle made with the *z* axis of the crystal. It is clear that V_D increases with the angle and reaches maximum at 90° for Cr_2N compound. As the calculation of V_D involves the velocities V_L , V_{S1} and V_{S2} [31, 32]. The variation of V_D is affected by the all three ultrasonic velocities. Maximum value of V_D at 90° is due to a significant increase in longitudinal and shear wave velocities. It may be determined that the average sound wave velocity is a maximum when a sound wave travels at 90° angles with the *z* axis of these crystal.

Figure 5 shows a plot of the calculated thermal relaxation time τ with the angle. The angle dependent thermal relaxation time curves track the reciprocal nature of V_D as $\tau \propto 3K / C_V V_D^2$. Thus, it is clear that thermal relaxation time for hexagonal Cr_2N thin films is mainly affected by the thermal conductivity and thermal energy density. Thermal relaxation time τ is found in order at picoseconds for Cr_2N thin film [29, 33, 34]. Therefore, the evaluated thermal relaxation time explains the nanostructured Cr_2N thin films. The minimum value of τ for wave propagation along $\theta = 90^\circ$ represents that the re-establishment time for equilibrium distribution of thermal phonons will be minimum for propagation of wave along this direction.

3.3. Ultrasonic Attenuation due to p-p-Interaction and Thermal Relaxation Occurrences

For estimating UA, the wave is propagating along the unique axis [$\langle 001 \rangle$ direction] of nanostructured Cr_2N thin films. The ultrasonic attenuation coefficient divided by frequency squared $(\alpha/f^2)_{\text{Akh}}$ is calculated for the longitudinal wave $(\alpha/f^2)_L$ and for the shear wave $(\alpha/f^2)_S$ using Eq. (16) under the condition $\omega\tau \ll 1$ at different temperature. Equation (19) has been used to calculate the thermo-elastic loss divided

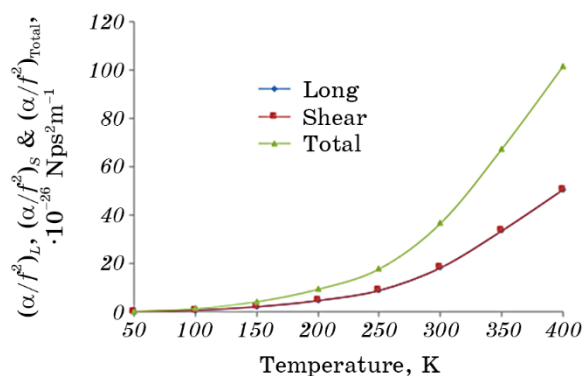


Fig. 6. $(\alpha/f^2)_{\text{Total}}$ and $(\alpha/f^2)_{\text{Akh}}$ vs temperature of Cr_2N thin film.

by frequency squared $(A/f^2)_{\text{Th}}$. Figures 6, 7 present the temperature dependent ultrasonic attenuations $(\alpha/f^2)_{\text{L}}$, $(\alpha/f^2)_{\text{S}}$, $(\alpha/f^2)_{\text{Th}}$ and total attenuation $(\alpha/f^2)_{\text{Total}}$ of Cr_2N thin films.

In this work, the ultrasonic wave is assumed to propagate along the z axis of the crystal from Fig. 6. It is evident that the Akhieser type of energy losses for the longitudinal waves, shear waves and the thermo-electric loss increase with temperature of compounds $(\alpha/f^2)_{\text{Akh}}$ is proportional to E_0 , D , τ and V^{-3} . In Fig. 3 E_0 and V are increasing with temperature. Thus, Akhieser losses in nanostructured Cr_2N thin films are overwhelmingly affected by E_0 and the k .

Consequently, the increase in UA is due to the increase in thermal conductivity. Therefore, it is the p-p interaction which predominantly governs the ultrasonic attenuation; outstanding to deficiency of theoretical or experimental data in the works, a comparison of UA could not be made.

From Figure 7, it is clear that the thermo-elastic loss is much small in comparison to Akhieser loss for nanostructured Cr_2N thin films. Ul-

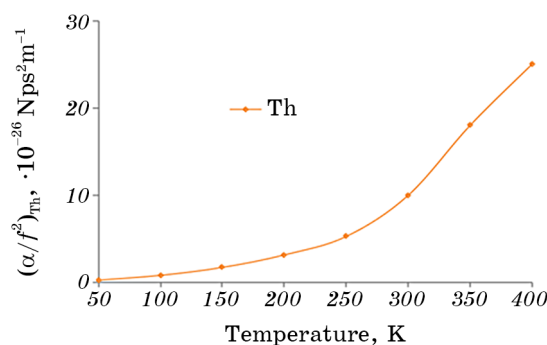


Fig. 7. $(\alpha/f^2)_{\text{Akh}}$ vs temperature of Cr_2N thin film.

trasonic attenuation due to p-p interaction for longitudinal wave and shear wave is leading factor. The thermal conductivity and thermal energy density are main factor that affects the total attenuation. Thus, it may be predicted that Cr₂N thin film behaves as its purest form at low temperature and are further ductile demonstrated by the minimum attenuation although at higher temperatures of Cr₂N thin film are least ductile. Therefore, at low temperature (50 K) there will be least impurity in Cr₂N thin film. The minimum UA for Cr₂N thin film minimum defends its quite stable state. Also, mechanical thins of Cr₂N thin film are superior to at low temperatures, because it has least ultrasonic attenuation and defends its rather stable hexagonal type structure state.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, the principle established on simple interaction potential model remains valid for calculating higher-order elastic coefficients for hexagonally Cr₂N compound. It has been found that the nanostructured Cr₂N film is mechanically stable. Cr₂N compound has anisotropic structures as projected using numerous anisotropic parameters. Nanostructured Cr₂N thin film is anisotropic, which designate that the Cr-N bonds are stronger in the layer that one is parallel to the [001] plane than between the layers. The thermal relaxation time of thin film is found to be of the order of picoseconds, which defends their hexagonal structure. As τ has smallest value along $\theta = 90^\circ$, at all temperatures, the time for re-establishment of equilibrium distribution of phonons will be minimum for the wave propagation in this direction. Over total attenuation, ultrasonic attenuation caused by p-p interaction mechanism is dominant and is a leading factor of thermal conductivity. The Cr₂N thin film behave as its purest form at low temperature and are more ductile demonstrated by the minimum attenuation while at higher temperatures Cr₂N thin are least ductile.

REFERENCES

1. S. Williams, J. L. Tipper, E. Ingham, M. H. Stone, and J. Fisher, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **217**: 155 (2003).
2. J. Lin, Z. L. Wu, X. H. Zhang, B. Mishra, J. J. Moore, and W. D. Sproul, *Thin Solid Films*, **517**: 1887 (2009).
3. Z. B. Qi, B. Liu, Z. T. Wu, F. P. Zhu, Z. C. Wang, and C. H. Wu, *Thin Solid Films*, **544**: 515 (2013).
4. C. A. Huang, U. W. Lieu, and C. H. Chuang, *Surf. Coat. Technol.*, **203**: 2921 (2009).
5. R. Bayyn, A. Igartua, X. Fernández, R. Martínez, R. J. Rodriguez, and J. A. García, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **396**: 2855 (2009).

6. S. F. Zhu, L. Chen, Y. P. Wu, T. W. Liu, K. Tang, and Q. Wei, *Corros. Sci.*, **82**: 420 (2014).
7. P. Eklund, S. Kerdsonpanya, and B. Alling, *J. Mater. Chem. C*, **4**: 3905 (2016).
8. B. W. Karr, I. Petrov, D. G. Cahill, and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.*, **70**: 1703 (1997).
9. S. Logothetidis, P. Patsalas, K. Sarakinos, C. Charitidis, and C. Metaxa, *Surf. Coat. Technol.*, **637**: 180 (2004).
10. M. Sikkens, A. M. T. Van Heereveld, E. Vogelzang, and C. A. Boose, *Thin Solid Films*, **108**: 167 (2020).
11. D. Gall, C. S. Shin, R. T. Haasch, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.*, **91**: 5882 (2002).
12. Z. Zhou, S. Luo, Y. Wang, Z. Ai, C. Liu, and D. Wang, *Thin Solid Films*, **519**: 989 (2011).
13. P. K. Yadawa, *Pramana*, **76**, No. 4: 613 (2011).
14. D. K. Pandey, P. K. Yadawa, and R. R. Yadav, *Mater. Lett.*, **61**: 5194 (2007).
15. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)* (Springer: 1966).
16. A. Reuss, *J. Applied Mathematics and Mechanics*, **9**, No. 1: 49 (1929).
17. R. Hill, *Phys. Soc. A*, **65**: 349 (1952).
18. N. Turkdal, E. Deligoz, H. Ozisik, and H. B. Ozisik, *Phase Transitions*, **90**: 598 (2017).
19. P. F. Weck, E. Kim, V. Tikare, and J. A. Mitchell, *Dalton Trans.*, **44**: 18769 (2015).
20. D. Singh, D. K. Pandey, P. K. Yadawa, and A. K. Yadav, *Cryogenics*, **49**: 12 (2009).
21. S. P. Singh, P. K. Yadawa, P. K. Dhawan, A. K. Verma, and R. R. Yadav, *Cryogenics*, **100**: 105 (2019).
22. D. Singh, P. K. Yadawa, and S. K. Sahu, *Cryogenics*, **50**: 476 (2010).
23. G. Alexander, R. A. Kvashnin, I. A. Oganov, and A. Z. Samtsevich, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, No. 4: 755 (2017).
24. N. Yadav, S. P. Singh, A. K. Maddheshiya, P. K. Yadawa, and R. R. Yadav, *Phase Transitions*, **93**: 883 (2020).
25. C. P. Yadav, D. K. Pandey, and D. Singh, *Indian J. Phys.*, **93**: 1147 (2019).
26. A. F. Goncharov, M. Gauthier, D. Antonangeli, S. Ayrinhac, F. Decremps, M. Morand, A. Grechnev, S. M. Tretyak, and A. Freiman, *Phys. Rev. B*, **95**: 214104 (2017).
27. H. S. Akkera, N. N. K. Reddy, and M. C. Sekhara, *Materials Research*, **20**, No. 3: 717 (2017).
28. P. K. Yadawa, *Arabian J. Sci. Eng.*, No. 37: 255 (2012).
29. P. K. Yadawa, *Adv. Mat. Lett.*, **2**: 157 (2011).
30. J. Feng, B. Xiao, C. L. Wan, Z. X. Qu, Z. C. Huang, J. C. Chen, R. Zhou, and W. Pan, *Acta Mater.*, **59**: 1742 (2011).
31. A. K. Jaiswal, P. K. Yadawa, and R. R. Yadav, *Ultrasonics*, **89**: 22 (2018).
32. S. P. Singh, G. Singh, A. K. Verma, P. K. Yadawa, and R. R. Yadav, *Pramana*, **93**: 83 (2019).
33. P. K. Yadawa, *Ceramics-Silikáty*, **55**: 127 (2011).
34. R. I. Romanishin, I. M. Romanishin, M. M. Student, V. M. Gvozdetskii, B. P. Rusin, G. I. Romanishin, V. V. Koshevoi, S. I. Semak, and R. E. Krygul, *Russian J. Nondestructive Testing*, **55**: 479 (2018).

PACS numbers: 61.46.-w, 61.48.De, 61.72.-y, 65.80.+n, 68.35.Rh

Fabrication, Optimization, and Mechanism Analysis of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Film

L. Zhang, X. T. Wang, N. X. Ci, R. Q. Peng, G. Q. Zhao, L. J. Ci,
and G. H. Min

*Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution
and Processing of Materials, Ministry of Education,
Shandong University,
250061 Jinan, P. R. China*

Stacked structures of graphene/hexagonal boron nitride (G/h-BN) exhibit high carrier mobility, thermal stability, and deep ultraviolet absorption properties which are considered important for developing various novel devices. However, the realization of their large-scale fabrication and the improvement of performance are technically limited by the complicated exfoliation and transfer processes during fabrication. In this study, the h-BN film was successfully deposited by RF-magnetron sputtering and was used as an alternative to metal catalysts in the synthesis of graphene *via* low pressure chemical vapour deposition. This provides an alternative strategy to avoid any exfoliation and transfer processes in the development of G/h-BN stacked structures. The stacked structure was confirmed by Raman spectroscopy, atomic force microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy. The stacked films were found to be uniform, continuous and well doped with boron and nitrogen. The fabrication parameters were optimized to obtain high-quality graphene, and the formation mechanism of graphene on the BN film was also investigated.

Key words: hexagonal boron nitride, graphene, stacked film, RF-magnetron sputtering, chemical vapour deposition.

Багатошарові структури з графену/гексагонального нітриду бору (G/h-BN) демонструють високу рухливість носіїв, термічну стабільність і влас-

Corresponding author: Lin Zhang and Guoqing Zhao
E-mail: zhanglin2007@sdu.edu.cn, guoqingzhao@sdu.edu.cn

Citation: L. Zhang, X. T. Wang, N. X. Ci, R. Q. Peng, G. Q. Zhao, L. J. Ci,
and G. H. Min, Fabrication, Optimization, and Mechanism Analysis
of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Film, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*,
44, No. 9: 1163–1177 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1163](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1163)

тивості глибокого поглинання ультрафіолетового випромінювання, які вважаються важливими для розробки різноманітних нових пристроїв. Однак їх широкомасштабне виготовлення та покращення продуктивності технічно обмежено складними процесами відшарування та перенесення під час виготовлення. У цьому дослідженні плівка h-BN була успішно нанесена за допомогою радіочастотного магнетронного розпилення та використовувалася як альтернатива металевим каталізаторам завдяки синтезу графена шляхом хемічного осадження з газової фази під низьким тиском. Це забезпечує альтернативні можливості для уникнення будь-яких процесів відшарування та перенесення при розробці багатошарових структур G/h-BN. Багатошарову структуру було підтверджено за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання, атомно-силової мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Було встановлено, що багатошарові плівки є однорідними, суцільними та добре легованими Борм і Нітрогеном. Було оптимізовано параметри виготовлення для одержання високоякісного графену, а також досліджено механізм формування графену на плівці BN.

Ключові слова: гексагональний нітрид бору, графен, багатошарова плівка, радіочастотне магнетронне напылення, хемічне осадження з газової фази.

(Received May 11, 2021; in final version, June 15, 2022)

1. INTRODUCTION

Two dimensional (2D) atomic films, such as graphene [1], hexagonal boron nitride (h-BN) [2], and MoS₂ [3], have been discovered to exhibit high carrier mobility, good conductivity, and stable adaptability, which are urgently required for use in various state-of-art microelectronic devices. Of these materials, intrinsic graphene has been theoretically predicted to possess extremely high carrier mobility, excellent thermal conductivity, high visible light transmittance, and high mechanical strength, and thus, has attractive potential functional applications. However, it is difficult to maintain these excellent properties in applications because they are sensitive to the interfacial contact of graphene with other components in the devices [4]. Many approaches have been reported to modify the properties of graphene, such as by decorating the edges of graphene [5], introducing dopant atoms in graphene [6], and choosing a suitable supporter [7]. Previous investigations have indicated that the performances of graphene and those of whole graphene/supporter stacked structures are dominantly influenced by the supporting underlayer [8–12]. The wide bandgap of h-BN and its low lattice mismatch (1.8%) with graphene render it attractive for use as a dielectric supporter for graphene [13]. Graphene on h-BN (G/h-BN) exhibits its own unique electrical properties, which creates wide prospects for its application in the fabrication of nanoelectronic

devices [14–16]. Furthermore, the deep ultraviolet absorption and excellent mechanical, thermal, and chemical stability of BN make the G/h-BN stacked structure promising for use in optical and thermal devices, UV detectors, electron field emission and electrochemical detection [17–24].

Currently, the assembly of G/h-BN structure is a complicated multi-step process. After the separate mechanical exfoliation of both h-BN and graphene films, the h-BN and graphene should be carefully transferred onto the supporter, in sequence [25–27]. However, the scaling up of this exfoliation and transfer process for large-scale fabrication is difficult. Moreover, the precursors used in the conventional chemical vapour deposition (CVD) method to synthesize h-BN are poisonous and explosive [28]. In this paper, we propose a different approach to fabricate G/h-BN stacked structures, without any exfoliation or transfer processes. The underlayer h-BN film was deposited via sputtering, and it was used as a catalyst for the growth of graphene in the subsequent chemical vapour deposition process. Fabrication parameters, such as deposition time and RF power of the SiO₂/Si substrate during sputtering, as well as the temperature and cooling-down speed during low pressure chemical vapour deposition (LPCVD), were optimized, and it proved to be crucial to the growth of graphene. The mechanism of graphene growth and the effect of BN as the catalyst are also discussed in this paper.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

h-BN films were first deposited under Ar and N₂ atmosphere using an RF-magnetron sputtering system (FJL560C3, Shenyang Scientific Instruments Research Institute, China) on a Si (100) substrate with a 300 nm thick SiO₂ layer. The image of the substrate surface in an atomic force microscope (AFM, Nano IR 2-fs, BRUKER, USA) was provided in Fig. 1 with the surface height inserted. The average roughness (R_a) of the substrate surface was measured to be 0.15 nm. The size of the substrate is 20 mm × 20 mm, which is small enough to ensure to obtain the same thickness of a boron nitride film in the centre and at the periphery of the substrate during the sputtering process. The h-BN target (99.99% purity) of 60 mm diameter and 5 mm thickness was purchased from Beijing CHINO New Materials Co., Ltd., China. The substrate was kept at 500°C during the sputtering process. The sputtering pressure was 0.5 Pa. Subsequent to sputtering the samples were annealed in a high-temperature tube furnace (T1780A, Henan Chengyi Laboratory Equipment Co., Ltd., China) to enhance the crystallinity of the BN films. The annealing temperature and holding time were 1000°C and 120 min, respectively. CH₄ and H₂ were used in the ratio of 50:5 to synthesize graphene and the total pressure was kept to 80 Pa during the

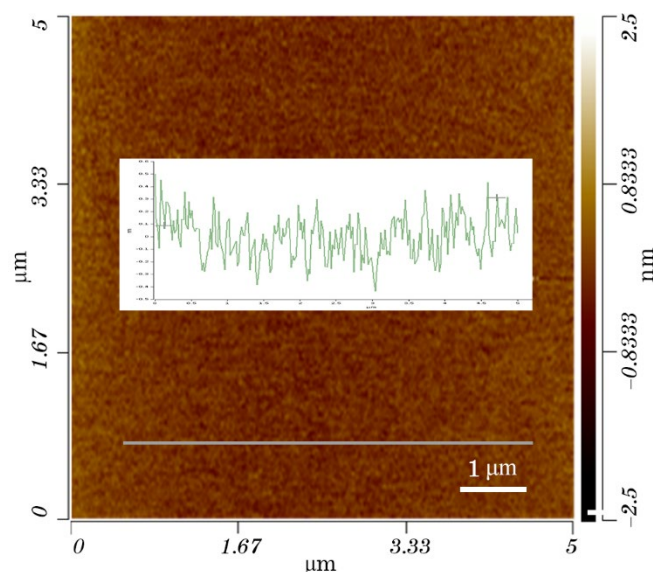


Fig. 1. AFM image of the SiO₂/Si substrate.

whole period. Finally, graphene was directly deposited on the h-BN films when the mixed gases were heated under different temperatures and held for a period of time, without any metal catalyst, in a low-pressure chemical vapour deposition system (LPCVD, Lindberg/Blue M, Thermo Fisher Scientific, USA) to form G/h-BN stacked films. The surface morphology of the films was characterized by atomic force microscopy (AFM, Dimension Icon–, BRUKER, USA), and the experimental data were analysed by NanoScope Analysis software. The elemental distribution on the film surface was analysed via x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCALAB 250, Thermo Fisher Scientific, USA). The films were also characterized using a Raman microscope (inVia, Renishaw, UK).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of h-BN and G/h-BN Films

An optimal surface roughness of the sputtered h-BN films is important for obtaining high quality graphene during CVD. Figure 2, *a*, *b* are the AFM images of an h-BN film after annealing and after depositing graphene, respectively. The average surface roughness of the sample shown in Fig. 2, *a* was 0.364 nm, which proves that the surface of the BN film was flat except for some large particles that were formed during annealing. Several holes were present on the surface of the film af-

ter graphene deposition (Fig. 2, *b*) and its average surface roughness has increased to 16.3 nm. The variations in the surface height of the BN film and G/h-BN can be seen from the insets in Fig. 2, *a*, *b*, respectively. Figure 2, *c* is the SEM image of the G/h-N film. Several particles and holes could be seen in this image and in coordination with the result of AFM.

The Raman spectrum of the G/h-BN film is shown in Fig. 3. The intensity of the D peak (I_D) was high and a weak shoulder peak, D', appeared to the right side of the G peak, which indicates that there were some defects in the graphene. The value of half width of the 2D peak was 62.5 cm^{-1} , which indicates that the crystallization degree of graphene was not high enough. The ratio of I_D/I_G and I_{2D}/I_G were 0.40 and 0.70, respectively, where I_D , I_G , and I_{2D} are the intensities of peaks D, G, and 2D, respectively. Raman mapping of G/h-BN (Fig. 4) shows that the intensities of the D and G peaks were relatively uniform,

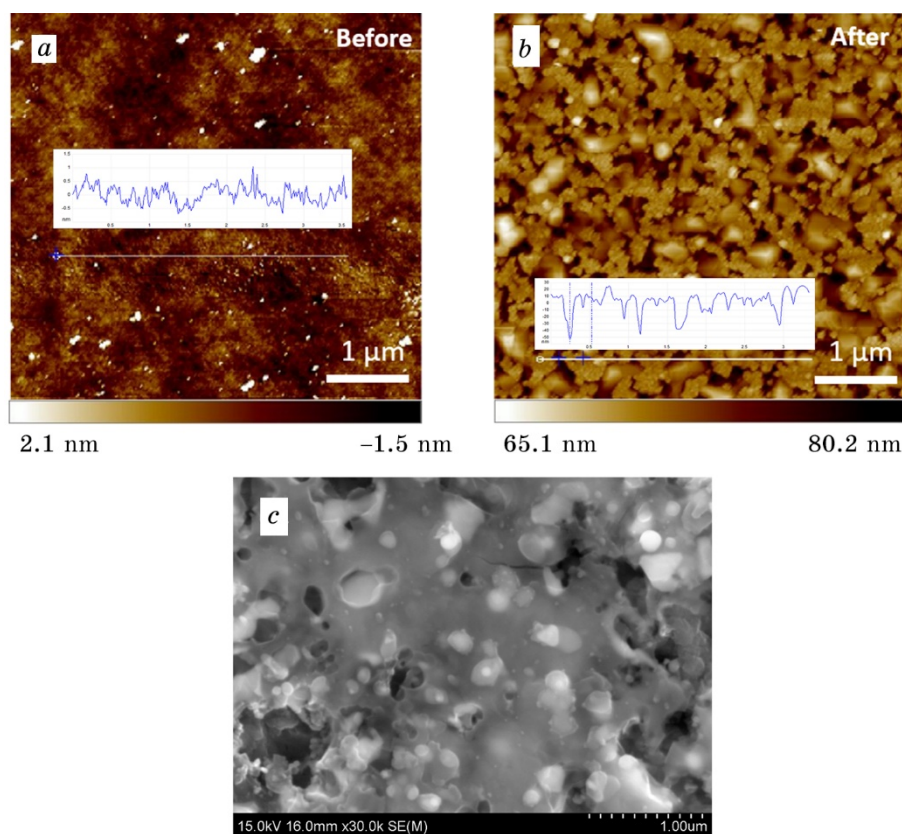


Fig. 2. AFM image of h-BN film (*a*), AFM image (*b*) and SEM image (*c*) of the G/h-BN stacked film.

which indicates that the distribution of graphene defects and the degree of graphitization were very uniform in the whole mapping test range. The intensity variation of 2D peak was related to the flatness degree of the BN film and the thickness of graphene at the test position. Figure 4, *d* shows the Raman spectral image of the I_{2D}/I_G intensity ratio of graphene. The ratio varied from 0.446 to 1.223, which can be attributed to the variation of graphene layers and the stretching of graphene caused by the different flatness of the BN film [29].

The chemical bonding information of the G/h-BN film was obtained via XPS analysis, and the results are shown in Fig. 5. In Figure 5, *a*, the characteristic peak of B is not obvious and the signal to noise ratio is low. This peak was fitted into two peaks. The fitted peak at 191.1 eV was close to the binding energy of B (191.0 eV) in h-BN. A small shoulder at a lower binding energy of 189.5 eV is considered to be the contribution from the bonding configuration of B and C, since C atoms have a lower electronegativity than N.

The intensity of the characteristic peak of C is high (Fig. 5, *b*). After fitting and splitting, the original curve was fitted into three peaks as shown in red. Of these three peaks, the middle one is located at 284.6 eV, which is close to the binding energy of the C–C bond. The left shoulder located at 283.5 eV is due to the B–C bond, and the right shoulder located at 285.7 eV is due to the N–C bond. Figure 5, *c* shows the characteristic peak of N. The peak, located at 398.3 eV, was close to the binding energy of B–N (398.2 eV). The left shoulder located at 396.7 eV may be due to the N–Si bond which arises due to the binding

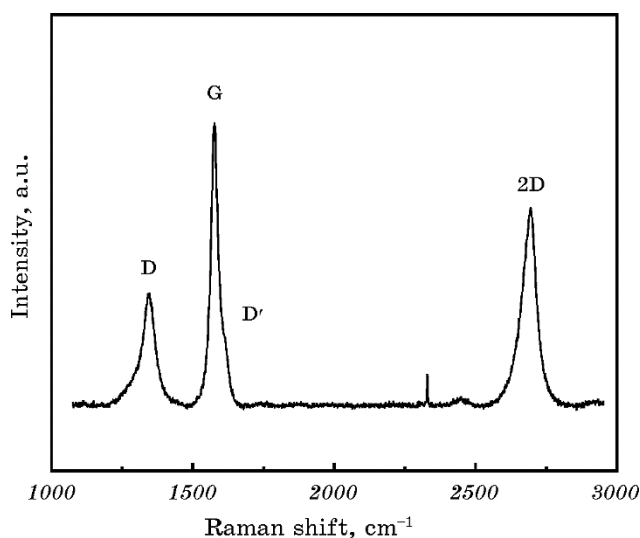


Fig. 3. Raman spectrum of G/h-BN.

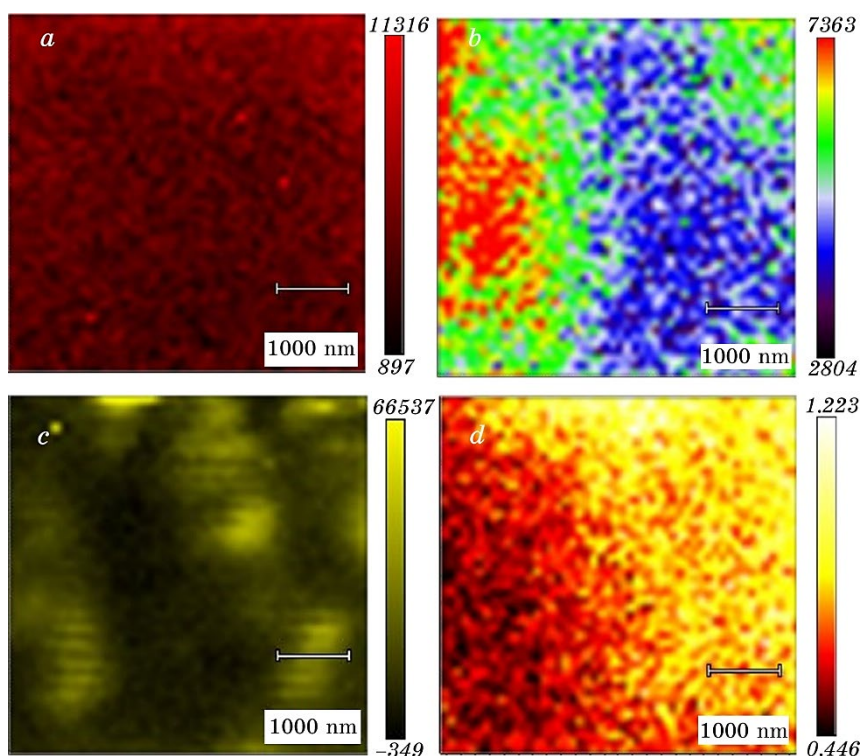


Fig. 4. Raman mapping of G/h-BN at D peak (a), G peak (b), 2D peak (c), and I_{2D}/I_G value (d).

of N atoms to the Si substrate. The right shoulder located at 398.9 eV is due to the C–N bond. The atomic percentages of C, B, and N in the G/h-BN film are 96.07%, 2.39%, and 1.54%, respectively. The average sheet resistivity was $3750 \Omega\text{-sq}^{-1}$ which is much larger than that of pure graphene. The B–C bond and N–C bond caused by B and N co-doping might have a great influence on the electrical property of the G/h-BN composite film.

3.2. Effect of Deposition Temperature and Time

The quality of G/h-BN film under different deposition temperatures was investigated *via* Raman spectroscopy (Fig. 6). The Raman spectral analysis data of G/h-BN films at different deposition temperatures is provided in Table 1. As can be seen from Fig. 6, when the deposition temperature is 800°C, there is no Raman signal corresponding to graphene. The peaks located at 1305 cm^{-1} and 1366 cm^{-1} is from different boron nitride phases. This is because CH_4 rarely pyrolyses at 800°C; furthermore, it is very difficult for carbon atoms to be deposited on the

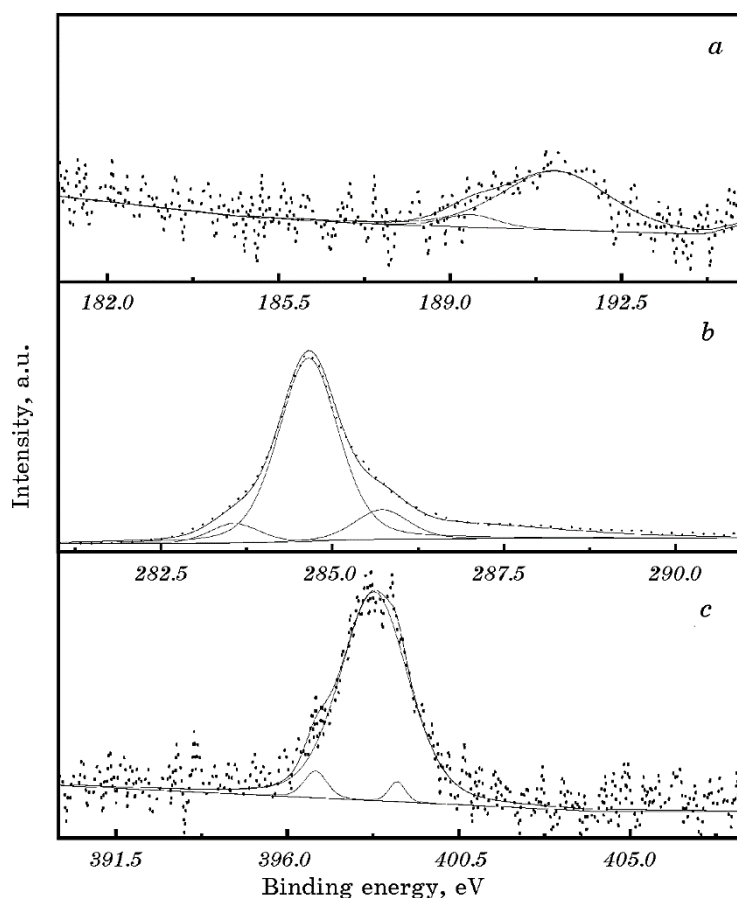


Fig. 5. XPS spectra characteristic of B (a), C (b), and N (c) on G/h-BN film surface.

substrate as most of the CH_4 was pumped out. When the temperature was increased further to 900°C , graphene was deposited on the substrate.

The value of $I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$ is 1.22 when graphene is deposited at 900°C (Table 1), indicating that a few layers of graphene was formed. However, the D peak is very high and the value of $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ is nearly equal to 1.75, which implies that the as-prepared graphene has some defects. In addition, a shoulder peak, D', is observed to the right of the G peak, further proving the existence of the defects in graphene. When the temperature was increased further to 1000°C , $I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$ was approximately 1.07, and $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ was 0.84. The D' peak on the right shoulder of the G peak is less obvious for this sample compared with that of graphene deposited at 900°C . The above results indicate that the quality of graphene is im-

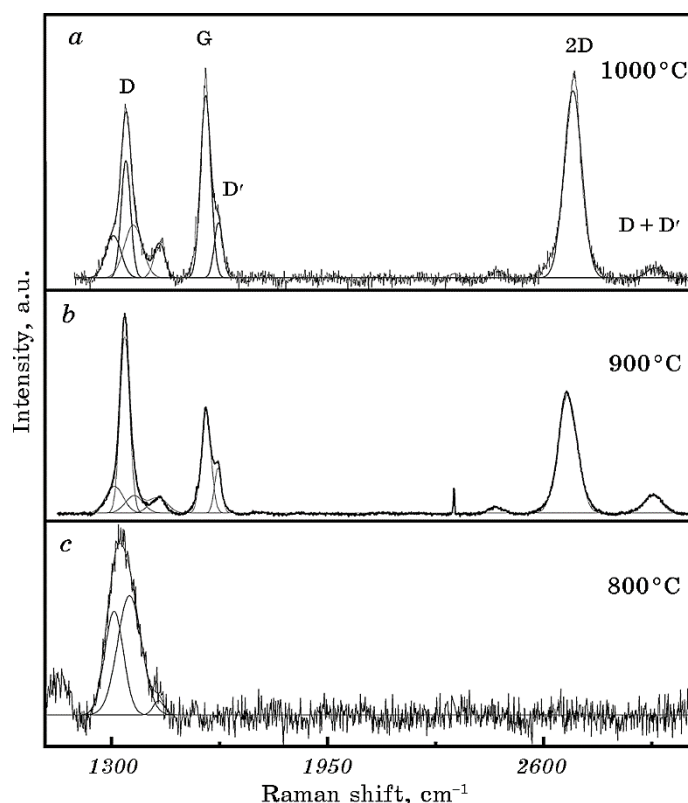


Fig. 6. Raman spectra of G/h-BN fabricated at different deposition temperature: 1000°C (a); 900°C (b); 800°C (c), all deposition time was 120 min.

proved when the deposition temperature is increased from 900°C to 1000°C.

In the process of CVD, deposition time is also an important parameter that significantly affects the quality of graphene. Figure 7, *c* shows that when the deposition time is 30 min, there is no Raman signal characteristic of graphene. This is because 30 min is too short for the carbon atoms to be deposited on the substrate and to form a continuous graphene film. When the deposition time was increased from 30 to 60 min, the characteristic peaks of graphene are obvious. The values of $I_D/I_{D'}$, I_D/I_G , and I_{2D}/I_G are listed in the Table 2. There is only a slight difference in the value of I_{2D}/I_G with change in the deposition time from 60 to 120 min. However, when the deposition time is 120 min, the value of I_D/I_G is significantly higher than that of graphene deposited for 60 min. Therefore, it can be concluded that the number of graphene layers remains unchanged, but the defects of graphene increase considerably when the deposition time is prolonged. In Figure 7, *a*, the

TABLE 1. Raman spectral analysis data of G/h-BN films fabricated at different deposition temperatures.

Deposition temperature (°C)	$I_D/I_{D'}$	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
1000	1.23	0.84	1.07
900	3.87	1.75	1.22
800	—	—	—

peak at about 1300 cm^{-1} is superposed by a cubic BN phase peak (peak A, located at 1305 cm^{-1}), hexagonal BN phase peak (peak C, located at 1366 cm^{-1}), and D peak of graphene (peak B, located at 1340 cm^{-1}). When the growth time is 60 min, the D' peak appears to the right side of the G peak (Fig. 7, *b*), indicating that there are still a lot of defects in the graphene film. In Figure 7, *a*, there is no obvious shoulder to the right side of the G peak, which indicates that the type of defects in the graphene deposited for 120 and 60 min might be different.

3.3. Investigation of the Deposition Mechanism of Graphene

To investigate the deposition mechanism of graphene, we prepared the G/h-BN films at different cooling rates on h-BN substrates. It was observed that graphene was deposited on all substrates at a slow cooling rate of approximately $20^\circ\text{C}/\text{min}$, and the specimens cooled within the furnace. However, when cooling at a faster rate, *i.e.*, the quartz tube holding specimens was brought out of the furnace and cooled in air, the characteristic peaks of graphene were not evident in the Raman spectra. This indicates that the growth mechanism of the deposited graphene on the h-BN substrate is epitaxial growth, as previously reported [30, 31]. The deposition of graphene on h-BN is not simply the ac-

TABLE 2. Raman spectral analysis data of G/h-BN films fabricated under different deposition times.

Deposition time (min)	$I_D/I_{D'}$	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
120	—	2.04	1.21
60	2.35	0.66	0.86
30	—	—	—

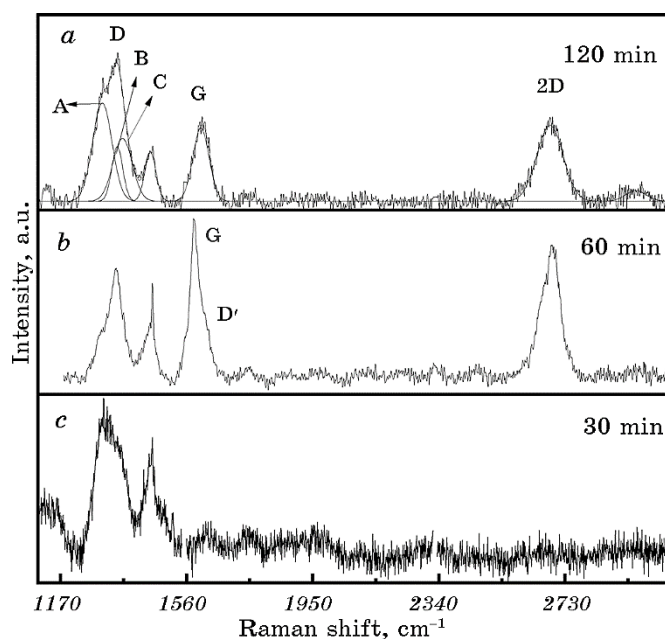


Fig. 7. Raman spectra of G/h-BN fabricated under different deposition times: 120 min (a); 60 min (b); 30 min (c), all deposition temperature was 1000°C.

cumulation of carbon atoms on the substrate surface; the slow cooling rate is important for carbon atoms to have enough time to grow along the crystal growth direction of h-BN. Therefore, it is necessary to explore the impact of the h-BN substrate on the growth of graphene of different film thicknesses by varying the sputtering time.

Figure 8 depicts the Raman spectra of graphene films deposited on h-BN fabricated under different sputtering durations. The wide peak on the left can be fitted into three peaks of cubic boron nitride, hexagonal boron nitrogen and the D peak of graphene (Fig. 8, *d*). The shoulder D' located to the right of the graphene G peak appears for all the samples prepared at different sputtering durations. However, the shoulder was significantly shorter for the sample with the h-BN fabricated with 30 min of sputtering time.

We analysed the peaks in Fig. 8 and summarized the data in Table 3. The I_D/I_G ratio of graphene deposited on the h-BN substrate which the thickness was 32 nm reached the highest value 1.62. When the h-BN thickness reached 280 nm, the I_D/I_G decreased to 0.85 and I_{2D}/I_G ratio exceeded 1, indicating the high-quality graphene has formed. It can be presumed that with the increase of the h-BN film thickness, the size of the synthesized graphene regions increases and therefore the role of edge effects in such regions decreases. That is, the structural defects

caused by unclosed aromatic rings of graphene decreased when the h-BN film turned thicker with less defects.

Furthermore, we deposited graphene on h-BN prepared using different sputtering powers. With an increase in the sputtering power, the full width at half maximum (FWHM) of the Raman characteristic 2D peak increased gradually (Fig. 9), indicating that the crystallinity of graphene decreased gradually. As can be seen from Table 4, this FWHM increases with an increase in the sputtering power, indicating that the crystallinity of graphene decreases by increasing the sputtering power of BN. Furthermore, the gradual decrease in I_{2D}/I_G indicates that the number of graphene layers increased with the increase in sput-

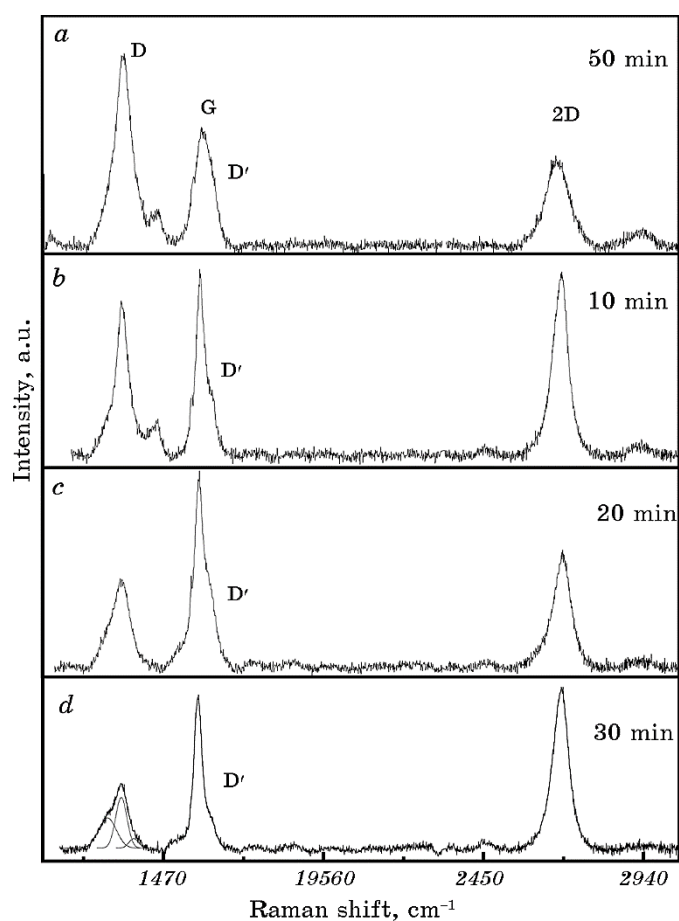


Fig. 8. Raman spectra of G/h-BN fabricated under different BN sputtering times: 5 min (a); 10 min (b); 20 min (c); 30 min (d), all deposition temperature and time of graphene were 1000°C and 120 min, respectively, and BN sputtering power was 80 W.

TABLE 3. Raman spectral analysis data of graphene on h-BN films fabricated under different sputtering times.

Sputtering time (min)	Film thickness (nm)	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
30	280	0.85	1.01
20	150	0.79	0.85
10	72	0.92	0.99
5	32	1.62	0.73

TABLE 4. Raman spectral analysis data of graphene on h-BN films fabricated under different BN sputtering power.

Sputtering power (W)	FWHM (cm^{-1})	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
150	103	0.81	0.34
100	68	0.41	0.71
80	61	0.91	0.99

tering power. When the sputtering power is 100 W, the I_D/I_G value is minimum, indicating the presence of the least number of defects.

4. CONCLUSIONS AND PROSPECT

G/h-BN stacked films were successfully synthesized by RF-magnetron sputtering and subsequent LPCVD. The parameters of deposition time and RF power during sputtering were optimized to fabricate h-BN, which also functioned as a catalyst for the epitaxial growth of graphene. Furthermore, a high deposition temperature, long deposition time and low cooling-down speed were proved to be necessary to facilitate the growth of graphene. The h-BN film with low roughness and high thickness was experimentally verified to be an effective alternative to metal catalysts in the CVD of graphene. The B–C bond and N–C bond caused by B and N co-doping have been found in the G/h-BN composite film, and the existence of these bonds makes it possible for this composite to be applied in the field of physics one day when the perfect single- or double-layer graphene synthesized through this proposed technology. The influence of the morphology, structure and crystallin-

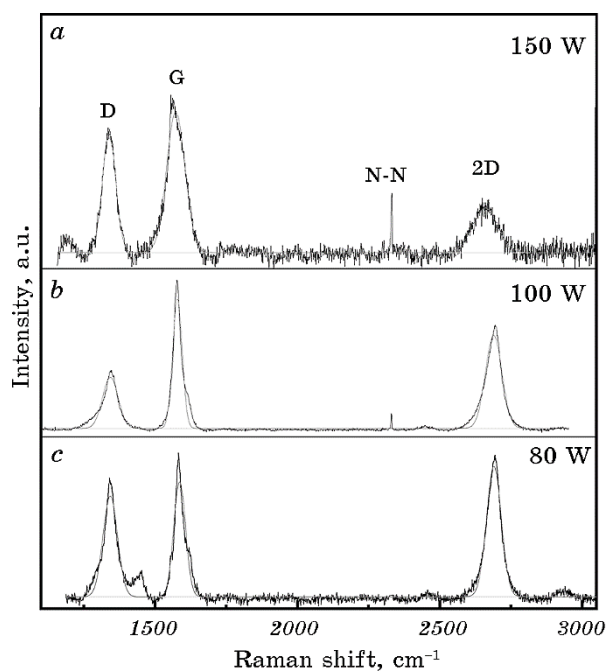


Fig. 9. Raman spectra of graphene film under different value of BN sputtering power: 150 W (a); 100 W (b); 80 W (c), all deposition temperature and time of graphene were 1000°C and 120 min, respectively, and BN sputtering time was 10 min.

ity of BN film on the deposition of graphene is also worthy to be investigated in future.

ACKNOWLEDGEMENT

This contribution was created under the support of projects High-level Talents' Discipline Construction Fund of Shandong University (31370089963078) and Shandong Provincial Science and Technology Major Project(2019GGX101029).

REFERENCES

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**: 183 (2007).
2. M. Bokdam, P. A. Khomyakov, G. Brocks, Z. Zhong, and P. J. Kelly, *Nano Lett.*, **11**: 4631 (2011).
3. K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, *Nat. Mater.*, **12**: 207 (2013).
4. D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth,

- N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, and V. Yu, *Int. Sch. Res. Notw. ISRN Condens. Matter Phys.*, **2012**: 501686 (2012).
5. O. Hod, V. Barone, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria, *Nano Lett.*, **7**: 2295 (2007).
6. L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, and P. M. Ajayan, *Nat. Mater.*, **9**: 430 (2010).
7. M. Son, H. Lim, M. Hong, and H. C. Choi, *Nanoscale*, **3**: 3089 (2011).
8. S. Fratini and F. Guinea, *Phys. Rev. B*, **77**: 195415 (2008).
9. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**: 074716 (2006).
10. J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.*, **3**: 206 (2008).
11. J. Yan and M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. Lett.*, **107**: 206601 (2011).
12. L. Liao, J. Bai, Y. Qu, Y. Huang, and X. Duan, *Nanotechnology*, **21**: 015705 (2009).
13. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, and J. van den Brink, *Phys. Rev. B*, **76**: 073103 (2007).
14. C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.*, **5**: 722 (2010).
15. P. Sutter, J. Lahiri, P. Zahl, B. Wang, and E. Sutter, *Nano Lett.*, **13**: 276 (2013).
16. J. Wang, F. Ma, W. Liang, and M. Sun, *Mater. Today Phys.*, **2**: 6 (2017).
17. V. Mughnetsyan, *Superlattices Microstruct.*, **147**: 106700 (2020).
18. T. Ouyang, Y. Chen, Y. Xie, K. Yang, Z. Bao, and J. Zhong, *Nanotechnology*, **21**: 245701 (2010).
19. Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi, *Science*, **317**: 932 (2007).
20. R. Jerome and A.K. Sundramoorthy, *Anal. Chim. Acta*, **1132**: 110 (2020).
21. X. D. Hong, H. R. Zheng, and D. Liang, *Mater. Lett.*, **277**: 128356 (2020).
22. S. D. Nehate, A. K. Saikumar, A. Prakash, and K. B. Sundaram, *Mater. Today Adv.*, **8**: 100106 (2020).
23. K. Zhour, F. E. H. Hassan, H. Fahs, and M. Vaezzadeh, *Mater. Today Commun.*, **21**: 100676 (2019).
24. Z. Dai, F. Wen, and Z. Yang, *Mater. Lett.*, **232**: 58 (2018).
25. T. Taniguchi and K. Watanabe, *J. Cryst. Growth*, **2**: 525 (2007).
26. Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, and P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, **11**: 2032 (2011).
27. M. Wang, S. K. Jang, W.-J. Jang, M. Kim, S.-Y. Park, S.-W. Kim, S.-J. Kahng, J.-Y. Choi, R. S. Ruoff, Y. J. Song, and S. Lee, *Adv. Mater.*, **25**: 2746 (2013).
28. H. Wang, X. Zhang, J. Meng, Z. Yin, X. Liu, Y. Zhao, and L. Zhang, *Small*, **11**: 1542 (2015).
29. K. M. Hu, Z. Y. Xue, Y. Q. Liu, H. Long, B. Peng, H. Yan, Z. F. Di, X. Wang, L. W. Lin, and W. M. Zhang, *Small*, **15**: 1804337 (2019).
30. W. Yang, G. Chen, Z. Shi, C.-C. Liu, L. Zhang, G. Xie, M. Cheng, D. Wang, R. Yang, D. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Yao, Y. Zhang, and G. Zhang, *Nat. Mater.*, **12**: 792 (2013).
31. T. Gao, X. Song, H. Du, Y. Nie, Y. Chen, Q. Ji, J. Sun, Y. Yang, Y. Zhang, and Z. Liu, *Nat. Commun.*, **6**: 6835 (2015).

PACS numbers: 61.46.-w, 72.80.Tm, 75.50.Gg, 75.75.+a, 77.22.Ch, 81.07.Bc

Electrical and Magnetic Properties of Polymeric Nanocomposites Based on Nickel Ferrites Modified by Copper Sulphide

R. V. Mazurenko, S. L. Prokopenko, G. M. Gunja, L. P. Storozhuk,
S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

Nanosize nickel ferrite was synthesized by the sol–gel autocombustion method. The surface of nickel ferrite was modified by copper sulphide with the volume fractions from 0.2 to 0.42. For the CuS/NiFe₂O₄ composites the values of complex permittivity and permeability in the microwave range, values of conductivity at low frequencies and magnetic characteristics were investigated. Polymer composites CuS/NiFe₂O₄–polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) were obtained by hot pressing technique. With an increase in the content of copper sulphide of polymer composites, an increase in the values of the complex dielectric constant in the microwave range of 2–3 times was observed. The values of electrical conductivity for the 0.2CuS/NiFe₂O₄–PCTFE system are 4–5 orders of magnitude lower than for the 0.42CuS/NiFe₂O₄–PCTFE system with an increase in the concentration of copper sulphide in polymer composites. The change in the ratio of the conducting and magnetic components in the studied system makes it possible composites with adjustable permittivity and permeability in the microwave range.

Key words: polymer nanocomposite, nickel ferrite, copper sulphide, complex permittivity, complex permeability, specific magnetization.

Методом золь–гель-автогоріння синтезовано нанорозмірний ніклевий ферит. Було проведено модифікування поверхні нікелевого фериту сульфідом міді з об'ємним вмістом від 0,2 до 0,42. Для композитів CuS/NiFe₂O₄ досліджено комплексну діелектричну та магнетну проник-

Corresponding author: Ruslana V. Mazurenko
E-mail: r.v.mazurenko@gmail.com

Citation: R. V. Mazurenko, S. L. Prokopenko, G. M. Gunja, L. P. Storozhuk, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, Electrical and Magnetic Properties of Polymeric Nanocomposites Based on Nickel Ferrites Modified by Copper Sulphide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 9: 1179–1193 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1179](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1179)

ності в надвисокочастотному діапазоні, електропровідність на низьких частотах та магнетні характеристики. Методом гарячого пресування одержано полімерні композити $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ –поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ). При збільшенні вмісту сульфідіду міді в полімерних композитах спостерігалось збільшення в 2–3 рази значень комплексної діелектричної проникності в НВЧ діапазоні. Значення електропровідності для системи $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ –ПХТФЕ на 4–5 порядків величини нижчі, ніж для системи $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ –ПХТФЕ із збільшенням вмісту сульфідіду міді в полімерних композитах. Зміна співвідношення провідної та магнетної складових у досліджуваній системі дає змогу створювати композити з регульованою діелектричною та магнетною проникностями в надвисокочастотному діапазоні.

Ключові слова: полімерний нанокompозит, ферит ніклю, сульфід міді, комплексна діелектрична проникність, комплексна магнетна проникність, питома намагнетованість.

(Received December 16, 2021; in final version, August 4, 2022)

1. INTRODUCTION

The interaction of nanomaterials with an electromagnetic (EM) wave has been of great interest for many years [1, 2]. The using of electronic and microelectronic devices has a negative impact on work electronic equipment and human body. It causes the necessity for effective electromagnetic interference shielding. Particular interest is focused on absorption in the microwave range, since the number of new sources in this range is increasing (mobile and satellite communications, radar, wireless networks, *etc.*).

The creation of coatings with controlled electrophysical characteristics based on structures with nanoscale cluster and dispersed components is necessary for effective absorption of an electromagnetic wave. The absorption of coatings at one frequency or in a certain frequency range depends on an optimal combination of dielectric, magnetic properties, thickness of absorbing layers, and their impedance and attenuation coefficient. Absorbing coatings can work on the principle of interference, scattering of EM waves, absorption of electromagnetic energy. Often, different principles are combined to create absorbing electromagnetic coatings [3, 4]. Such coatings can be created based on ferrites (characterized by high magnetic losses), complex organic compounds, carbon and semiconductor materials. In particular, nanostructured spinel ferrites with the formula MeFe_2O_4 (where $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ *etc.*) can be obtained of various structures, shapes, sizes by changing their chemical composition (which leads to the occurrence of multiple dielectric and magnetic resonances [5]) in order to select the necessary magnetic properties [6, 7].

For intensification of the EM wave adsorption use of magnetic nanoparticles modified at the interface by conductive components (carbon and semiconductor materials, metallic particles, conductive polymers *etc.* [4, 8–11].

Copper sulphide (CuS), a type of semiconductor transition-metal sulphide, has been used in a variety of fields owing to its metal-like electronic conductivity [12, 13], the dominant dipolar polarization and the associated relaxation phenomena [14]. The EM wave absorbing performance of CuS-based composites such as graphene ZnFe₂O₄@RGO@CuS [15], CuS/PANI [16], CuS/RGO/PANI/Fe₃O₄ [17], and Fe₃O₄/CuS [14], have been explored. Due to the dielectric characteristic, a combination of CuS and other absorption materials can obtain higher absorption performance.

It should be noted that the introduction of dispersed ferrites into the polymer matrix leads to an increase in the absorption of EM wave due to the influence of interphase interactions on the processes of structure formation [18]. The use of a polymer matrix makes it possible to combine the advantages of both polychlorotrifluoroethylene (flexibility, resistance to mechanical and chemical influences) and properties of functional fillers [19].

The aim of the paper was the synthesis and study the electrophysical and magnetic properties in matrix-dispersed filled systems based on polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) and modified nickel ferrite by copper sulphide.

2. EXPERIMENTAL

The sol-gel autocombustion method was used to synthesize nickel ferrite nanoparticles [20]. Iron nitrate Fe(NO₃)₃·9H₂O (pure grade), nickel nitrate Ni(NO₃)₂·6H₂O (pure grade) in molar ratio 2:1 were dissolved in deionized water (DI). Further, citric acid was added to the mixture of metal nitrates in a molar ratio of 1:1. The solution was continuously stirred using a magnetic agitator. 25% ammonia solution (0.1 M) was used to adjust the pH of the solution to 7. A viscous gel from the reaction mixture was formed at a temperature of 100°C during its constant stirring. Upon further heating, the gel combusted in a self-propagation manner to form a brown powdery. Then, the powder was heat treated at 600°C in air for 5 h.

The synthesized nickel ferrite was dispersed in DI for 10 minutes and then it was added to the prepared aqueous of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) solution and aging for 12 hours under continuous stirring solution. CTAB was used as surfactant. Then the NiFe₂O₄ were washed by DI water for several times and redispersed into Na₂S aqueous solution for further use. This solution was stirred at 40°C for 3 h. Then the copper sulphate (which act as sources of Cu²⁺)

aqueous solution was added dropwise into the above Na_2S aqueous solution and stirred for 3 h. Finally, the samples were centrifuged, washed several times with deionized water and ethanol, and then dried for 12 h at 60°C . The concentration of copper sulphide on a surface of ferrite was 0.2 and 0.42 volume fractions.

Powders of modified ferrite and polymer were mixed mechanically and ground in an agate mortar. Thereafter, the mixture of powders was compressed with a pressure of 2 MPa at a polymer melting temperature of 240°C to obtain $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -PCTFE composites.

A microwave interferometer for measuring the phase velocity of EM waves in composite materials was assembled using commercial devices. A simplified block diagram is shown in Fig. 1. The method consists in measuring the amplitude and the phase of the electromagnetic wave passing through the material [21].

The calculation of ε' and ε'' was carried out using the obtained experimental values of attenuation (A_t) when the EM wave passes through the sample, the phase change $\Delta\varphi$ EM wave and the standing wave ratio (S). The reflection coefficient (R) of EM wave from the material is given according to equation

$$R = \frac{(S - 1)^2}{(S + 1)^2}. \quad (1)$$

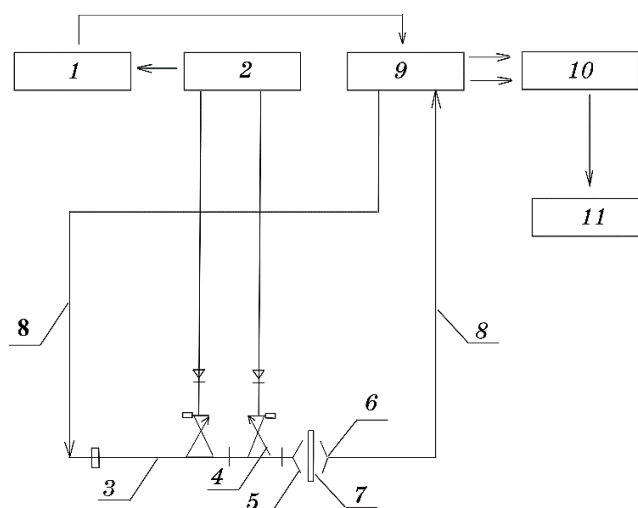


Fig. 1. The block diagram of the experimental setup for measurement the complex permittivity: 1—microwave generator, 2—indicator block of the voltage standing wave ratio, 3, 4—an ordinary broad-wall waveguide directional coupler, 5, 6—the transmitting and receiving antennas, 7—sample, 8—microwave paths, 9—phase meters (RFK2-18), 10—analogue-to-digital converter, 11—computer.

EM wave absorption (A) by material is given by

$$A = A_t - R. \quad (2)$$

The real (ε') and imaginary (ε'') components of the complex permittivity were determined by the real (k') and imaginary (k'') parts of the complex wave number for a given frequency (ω) as follows:

$$\varepsilon' = \left(\frac{c}{\omega} \right)^2 (k'^2 - k''^2), \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = 2k'k'' \left(\frac{c}{\omega} \right)^2, \quad (4)$$

where c is the speed of light in vacuum.

Equations for the indexes k' and k'' can be obtained by determining the modulus of vector addition of two interfering waves of the measuring and reference paths:

$$k' = \frac{\omega}{c} + \frac{\Delta\phi}{d}, \quad (5)$$

$$k'' = \frac{0.5 \ln(A_t - R)}{d}, \quad (6)$$

where d is sample thickness.

The formula for loss tangent is

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (7)$$

The experimental error did not exceed 5%.

The immittance meter (E7-14, USSR) was used to determine the parameters of conductivity (σ) of composites by two-contact method [22]. These measurements were carried out at low frequency (100 Hz).

Crystalline structure of the samples was characterized by x-ray diffractometer DRON-4-07 (Lomo, USSR) with CoK_α radiation. Scherrer's equation (Eq. (8)) [23] was used to determine the crystal sizes of the samples from the width of the most intense line in XRD patterns.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (8)$$

where λ is the x-ray wavelength (0.1789 nm), θ is the Bragg diffraction angle, β is the full width at half maxima of the peak [24].

Information about the morphologies and microstructures of composites was determined using transmission electron microscope (TEM)

(JEOL-1200 EX, Jeol, Japan) images of the as-synthesized products.

Magnetic properties for synthesized materials were investigated using a vibrating sample magnetometer [25, 26].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The TEM images of the synthesized ferrite nanoparticles NiFe_2O_4 and nanocomposites $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ are presented in Fig. 2. Partially agglomerated and individual particles are found in all images. The results of a TEM study indicated that nanoparticles of nickel ferrite were a size of about 60 nm (Fig. 2, *a*). Smaller nanoparticles (~15–20 nm) in TEM images (Fig. 2, *b–d*) after modification of nickel ferrite with copper sulphide were observed probably correspond to CuS.

The results of an x-ray diffraction study shown that the main reflections synthesized ferrite corresponded to the cubic structure of NiFe_2O_4 (JCPDS No. 86-2267) (Fig. 3, curve 1) and to the (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) crystalline planes. The size of the NiFe_2O_4 crystallites was 35 nm. Additional reflections also were observed. These reflections corresponded to the hexagonal structure of Fe_2O_3 (JCPDS 33-664), which was formed after extended annealing the ferrite sample in air at 650°C. Cubic phase CuS (JCPDS 75-2235) corresponded to reflections on diffraction curves (Fig 3, curve 2, 3) for nickel ferrites modified with copper sulphide. The crystallite sizes of copper sulphide for all samples were 22–25 nm.

Figure 4 shows the TG/DTA thermograms of synthesized ferrite and nanocomposites $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ recorded between 25 and 1000°C. The TG/DTA thermograms of nickel ferrite sample showed weight loss of about 6.5% in the temperature range 25–950°C due to of desorption water from the sample surface (Fig. 4, curves 1*a*, 1*b*). The obtained results confirm the formation of a stable crystal structure of ferrite at an annealing temperature of 650°C for 5 hours. For ferrite samples modified with copper sulphide, as a result of transformations $\text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$ with an increase of temperature to 800°C, a weight loss of up to 32% was observed (Fig. 4, curves 2*a*, 3*b*) [27]. It should be noted that the character of the TG and DTA curves for the modified samples ($\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$) changed symbiotically. There are four stages of thermal decomposition of copper sulphide [28]:

- CuS was converted into $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and Cu_2S due to the release of sulphur and its oxidation to SO_2 (290°C–320°C);
- oxidation of sulphides: to copper oxides (Cu_2O and CuO (can also be formed by oxidation of Cu_2O)) or to copper sulphates (Cu_2SO_4 , CuSO_4 (formed by direct oxidation of Cu_2O or by reaction between the released SO_2 and Cu_2O) (345°C–400°C);
- the formation of oxysulphides (CuSO_4 and CuO , CuSO_4) as a result of the reaction between copper oxide, oxygen and released SO_2 (322°C–

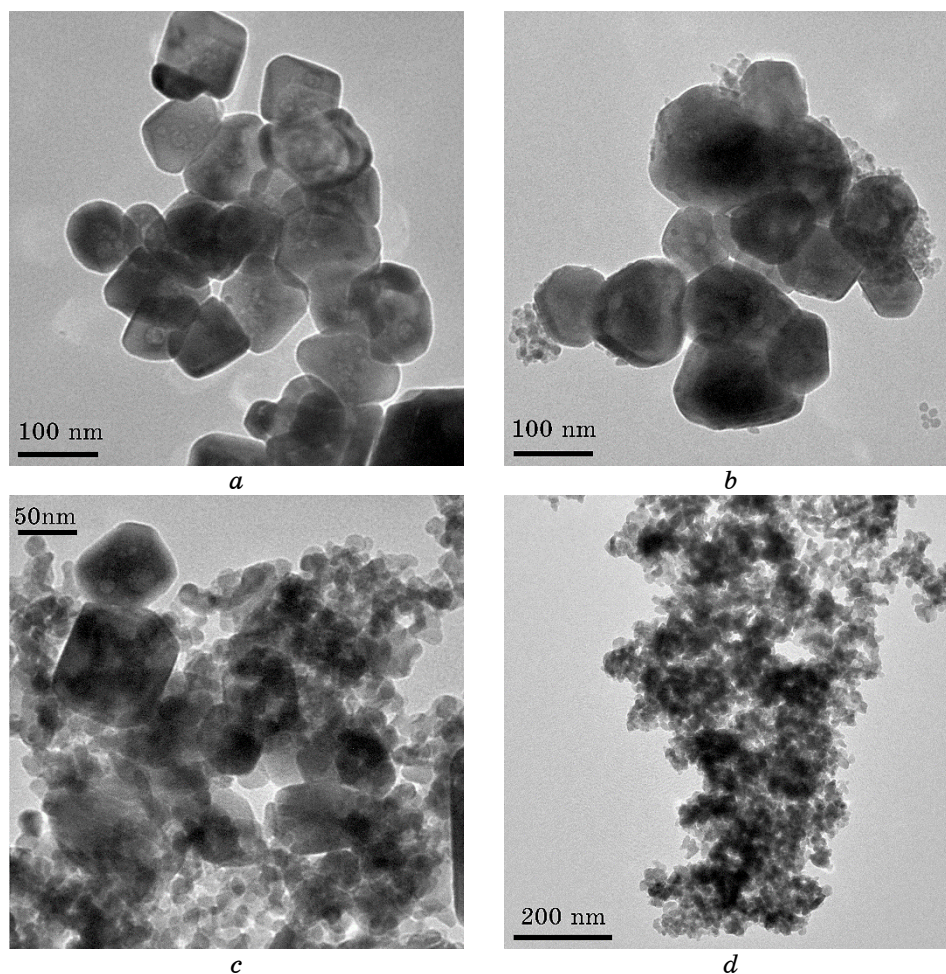


Fig. 2. TEM images of synthesized ferrites and corresponding modified ferrites *a*— NiFe_2O_4 , *b*— $0.2\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, *c*— $0.38\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, *d*— $0.42\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$.

584°C);

– decomposition of oxysulphates with the subsequent formation of CuO (608°C–783°C).

A shift of the DTA peaks (Fig. 4, curves 2*b*, 3*b*) to higher temperatures with an increase in the volume content of copper sulphide in the modified samples was observed. It is known that the particle size affects the intensity and shift of the peaks of endo- and exothermic effects [29]. With a decrease in the particle size, the intensity of the thermoanalytical curves decreases with a simultaneous shift of reflections to the region of low temperatures. From the TEM images data

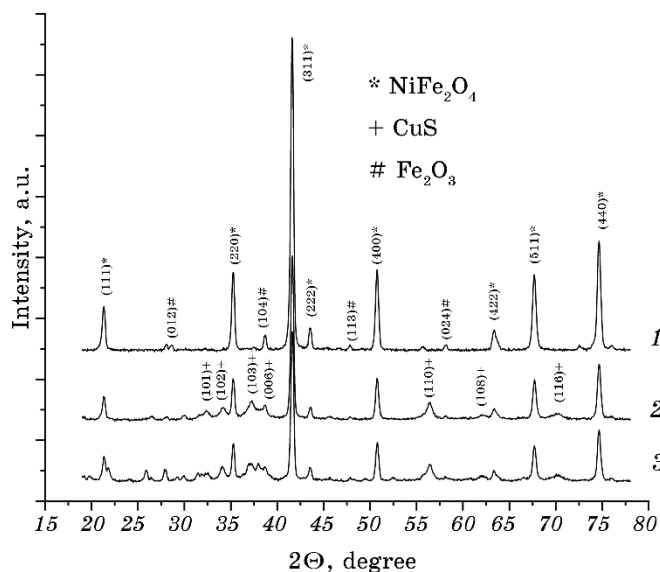


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of synthesized samples: 1— NiFe_2O_4 , 2— $0.38\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, 3— $0.42\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$.

(Fig. 2), different sizes of CuS particles on the NiFe_2O_4 surface with a change in the volume content of the components in the composites were determined.

The experimental results of the complex permittivity for the system $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ are presented in Fig. 5. The nonlinear character of the increase of the values of ε' , ε'' in three-component systems with an increase of the volume content of the conducting component was observed. Well-separated clusters of copper sulphide are formed on the surface of nickel ferrite during the growth of CuS particles with a concentration below 0.38. If the concentration of copper sulphide is higher than 0.38, more branched clusters are observed (Fig. 2, *c, d*). The formation of a layer of copper sulphide on the surface of the ferrite is similar to the formation of electrically conductive spheres. It is known that an EM wave penetrates the conductive material to the skin depth [30]. Specific absorption of EM radiation is more effective using hollow conductive balls. It is shown that the highest values of the complex permittivity are obtained for polymer composites $0.32\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ and $0.42\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$. The high values ε' and ε'' conditioned by the peculiarities of structuring $\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ in the polymer matrix and the influence of the boundary layers of the polymer on the electrophysical parameters [31].

The change in the electrophysical characteristics depending on the concentration of the conducting component was also observed for pol-

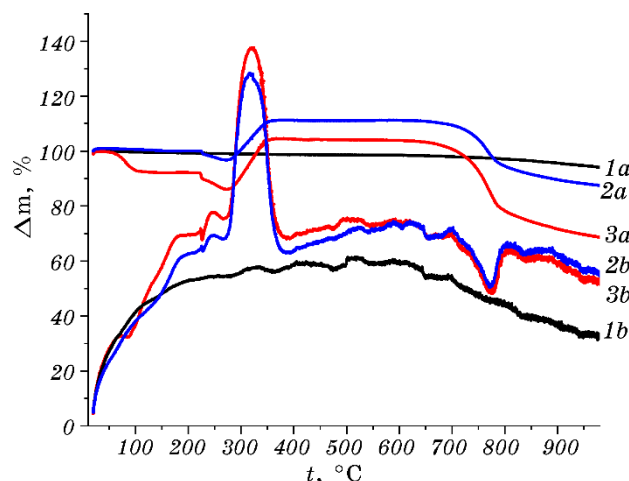


Fig. 4. Derivatograms of synthesized nanoparticles: 1— NiFe_2O_4 , 2— $0.38\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, 3— $0.42\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$. (a—TG, b—DTA).

ymers composites based on modified oxides ($\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [32], $\text{CuI}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{CuI}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [33], CuI/MgO [34]).

The dependences of the electrical conductivity at a low frequency on the volumetric content of copper sulphide for three-component systems are shown in the Fig. 6. The electrical conductivity of polymer composites $0.38\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PCTFE}$ and $0.42\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PCTFE}$ (curves 3, 4) is 4–5 orders of magnitude higher than for composites with a low content of copper sulphide on the surface of nickel ferrite (curves 1, 2). Perhaps, this is due to a change of the sizes of copper sulphide particles or the structure of their clusters on the surface of nickel ferrite.

The conductivity results were analysed using percolation theory. According to equation (9), the values of the percolation threshold for polymer composites were calculated (Table 1).

$$\sigma = \sigma_i (\phi - \phi_c)^t, \quad (9)$$

where σ —the electrical conductivity of composite, σ_i —the electrical conductivity of the filler; ϕ —the filler volume fraction; ϕ_c —the percolation threshold, t —the critical exponent.

It is shown that an increase of the volume content of conductivity component in polymer composites lead to shift of the percolation threshold to the region of low concentrations of to the region of low concentrations copper sulphide.

It should be noted that for systems $0.42\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PCTFE}$ and $0.38\text{CuS}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PCTFE}$, the values of electrical conductivity differ

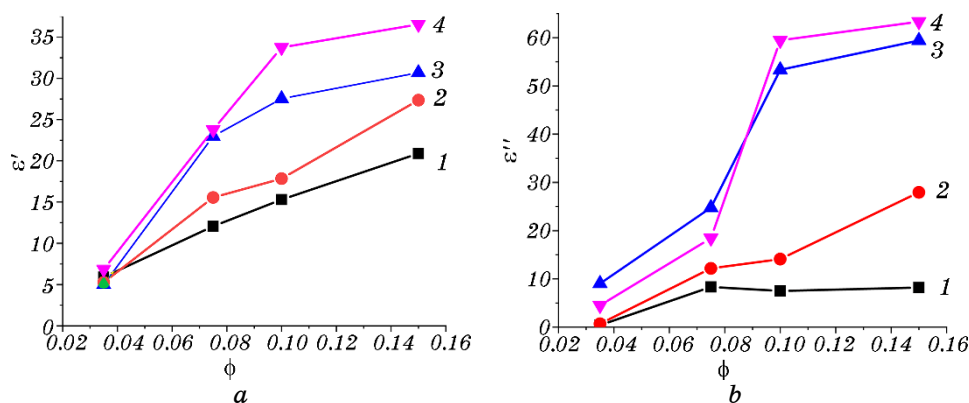


Fig. 5. Dependences of the ϵ' (a) and ϵ'' (b) at 9 GHz of the of copper sulphide volume fractions (ϕ) in polymer composite systems 1—0.2CuS/NiFe₂O₄, 2—0.32CuS/NiFe₂O₄, 3—0.38CuS/NiFe₂O₄, 4—0.42CuS/NiFe₂O₄.

insignificantly. At such concentrations of copper sulphide, an increase in the size of CuS particles is observed on the ferrite surface. Such an increase of the size of particles has no significant effect on the formation of conducting cluster structures in the polymer.

Figure 7 shows the study of the temperature dependences of the electrical conductivity of CuS/NiFe₂O₄ with different contents of the conducting component. The conductivity values of the modified composites changed insignificantly with increasing temperature. At the volumetric fractions ($0.2 \leq \phi \leq 0.42$) of copper sulphide in CuS/NiFe₂O₄ system, the electrical conductivity of the nanocomposites is determined by the conductive component—copper sulphide.

The values of the real (μ') and imaginary component (μ'') of complex permeability at 9 GHz for the synthesized nickel ferrite and it modified by copper sulphate are presented (Table 2).

The magnetization hysteresis loops CuS/NiFe₂O₄ composites and NiFe₂O₄ were obtained at room temperature (Fig. 8). With an increase of the volumetric content of copper sulphide in composites CuS/NiFe₂O₄, a decrease in the values of the specific saturation magnetization was observed. Magnetic characteristics for the all samples

TABLE 1. Parameters of the percolation transition of polymer composites.

Samples	ϕ_c	t
0.32CuS/NiFe ₂ O ₄ -PCTFE	0.996 ± 0.05	2.2 ± 0.1
0.38CuS/NiFe ₂ O ₄ -PCTFE	0.05 ± 0.05	1.62 ± 0.1
0.42CuS/NiFe ₂ O ₄ -PCTFE	0.06 ± 0.05	1.6 ± 0.1

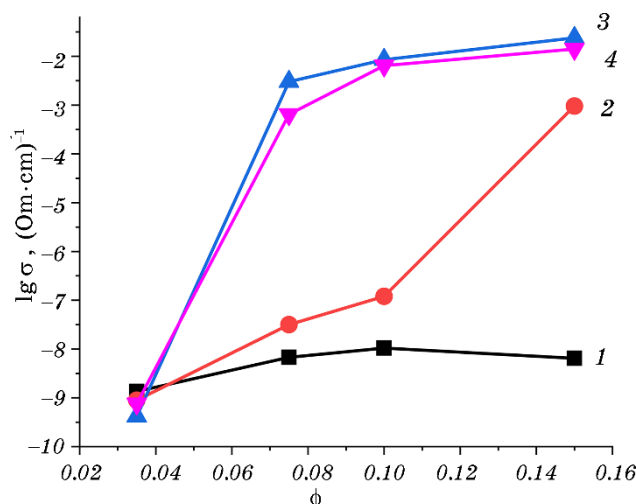


Fig. 6. Dependences of the electrical conductivity logarithms of the copper sulphide volume fractions (ϕ) in polymer composite systems at a frequency of 100 Hz: 1—0.2CuS/NiFe₂O₄, 2—0.32CuS/NiFe₂O₄, 3—0.38CuS/NiFe₂O₄, 4—0.42CuS/NiFe₂O₄.

are listed in Table 3.

The presence of a ‘demagnetized’ hematite layer on a ferrite particle leads to a decrease of the specific saturation magnetization. Thus, for a bulk ferrite with a particle size of ~ 60 nm, the calculated specific saturation magnetization is $58.7 \text{ G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$, and for synthesized ferrite this value is $35.6 \text{ G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$. The electrophysical parameters of polymer nanocomposites based on modified ferrites can be regulated due to changes in the thickness of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ layer on the ferrite surface during its synthesis. It should be noted that small spontaneous magnetization of the antiferromagnetic hematite in the temperature range $(-27-670)^\circ\text{C}$ is $\sim 10^{-5}$ of the sum of the magnetizations of the sublattices [35]. The ‘demagnetized’ hematite layer on ferrite particles make for reduce of the total magnetic moment [36].

TABLE 2. Permeability of as-synthesized and modified ferrite.

Sample	μ'	μ''
NiFe ₂ O ₄	1.01	0.02
0.2CuS/NiFe ₂ O ₄	1.05	0.03
0.32CuS/NiFe ₂ O ₄	1.08	0.03
0.38CuS/NiFe ₂ O ₄	1.15	0.04
0.42CuS/NiFe ₂ O ₄	1.18	0.04

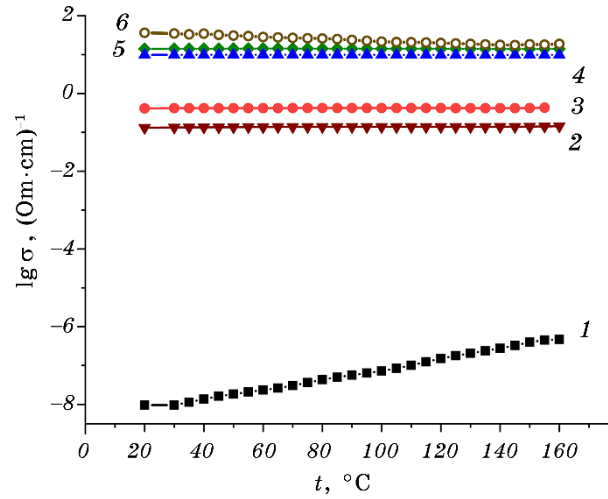


Fig. 7. Temperature dependence of the logarithm of electrical conductivity (σ) at a frequency of 100 Hz for nanocomposites CuS/NiFe₂O₄. Volume fractions of copper sulphide: 1—0; 2—0.25; 3—0.32; 4—0.38; 5—0.42; 6—1.

The core-shell model [36] was used to determine the specific saturation magnetization of a complex nanoparticle with external diameter D .

$$M_s^n = M_s^b \left[1 - \frac{2}{D_m} (h_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} + a_0) \right]^3, \quad (10)$$

where M_s^n —specific saturation magnetization of α -Fe₂O₃/ferrite par-

TABLE 3. Magnetic characteristics of as-synthesized ferrites and their derivatives.

Sample composition*	H_c , (Oe)	M_s (G·cm ³ /g)	M_r (G·cm ³ /g)	M_r/M_s	ϕ (NiFe ₂ O ₄)
NiFe ₂ O ₄	131	35.6 [*])	3.50	0.098	1
0.2CuS/NiFe ₂ O ₄	106	31.8 [*])	3.26	0.102	0.89
0.32CuS/NiFe ₂ O ₄	94	29.7 [*])	3.02	0.101	0.83
0.38CuS/NiFe ₂ O ₄	107	27.9 [*])	2.94	0.105	0.78
0.42CuS/NiFe ₂ O ₄	169	23.9 [*])	2.45	0.102	0.66

where H_c —coercive force, M_s —specific saturation magnetization, M_r —residual specific magnetization and M_r/M_s —relative residual specific magnetization; *—with α -Fe₂O₃ on the surface of the ferrite particles [37].

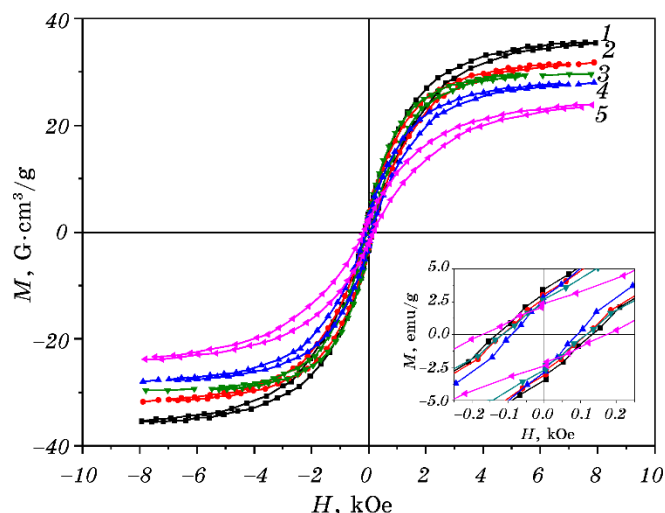


Fig. 8. Hysteresis loops and their primary areas of nanocomposites CuS/NiFe₂O₄. Volume fractions of copper sulphide: 1—0; 2—0.2; 3—0.32; 4—0.38; 5—0.42.

ticle, M_s^b —specific saturation magnetization bulk ferrite, D_m —an average external diameter of particles, $h_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ —layer thickness of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a_0 —a lattice constant of the ferrite.

The thickness of the hematite layer on the surface of NiFe₂O₄ calculated according to equation (10) is ~ 3.7 nm. The density of the magnetic moment of composites decreases due to the presence of copper sulphide and a hematite shell on the surface of nickel ferrite nanoparticles.

4. CONCLUSIONS

Nanosized nickel ferrite with average particles size of 60 nm was synthesized by the sol-gel autocombustion method. The surface of nickel ferrite was modified by copper sulphide with particles size of 15–20 nm. The volume fractions of copper sulphide in CuS/NiFe₂O₄ nanocomposites were from 0.2 to 0.42.

The electrical and magnetic properties of polymer composites based on nickel ferrite modified by copper sulphide were studied. An increase of 2–3 times in the values of ϵ' , ϵ'' in the microwave range for CuS/NiFe₂O₄–polychlorotrifluoroethylene systems with an increase in the volume content of copper sulphide from 0.32 to 0.42 was observed. The values of electrical conductivity for the 0.2CuS/NiFe₂O₄–PCTFE system are 4–5 orders of magnitude lower than for the 0.42CuS/NiFe₂O₄–PCTFE system with an increase in the concentration

of copper sulphide in polymer composites. Such effects are due to the increase in the interfacial surface of the polymer and CuS/NiFe₂O₄, as well as the formation of more branched clusters of ferrite particles modified by copper sulphide. It is shown that the regulation of the values of the permittivity and permeability of polymer nanocomposites is achieved by modifying dispersed fillers by conductive components.

REFERENCES

1. D. Wanasinghe, F. Aslani, G. Ma, and D. Habibi, *Construction and Building Materials*, **231**: 117116 (2020).
2. M. Green and X. Chen, *Journal of Materiomics*, **5**, Iss. 4: 503 (2019).
3. L. Li, S. Liu, and L. Longfei, *J. Alloy Compd.*, **722**: 158 (2017).
4. E. Ghashghaei, S. Kheirjou, S. Asgari, and H. Kazerooni, *C. R. Chimie*, **21**, Iss. 9: 862 (2018).
5. H. Yang, T. Ye, Y. Lin, J. Zhu, and F. Wang, *J. Alloys Compd.*, **683**: 567 (2016).
6. J. Xue, H. Zhang, J. Zhao X. Ou, and Y. Ling, *J. Magn. Magn. Mat.*, **514**: 167168 (2020).
7. K. Egizbek, A.L. Kozlovskiy, K. Ludzik, M. V. Zdorovets, I. V. Korolkov, B. Marciniak, M. Jazdzewska, D. Chudoba, A. Nazarova, and R. Kontek, *Ceramics International*, **46**, Iss. 10: 16548 (2020).
8. P. Liu, Y. Huang, and X. Sun, *Mater. Lett.*, **112**: 117 (2013).
9. J. Tang, K. Wang, Y. Lu, N. Liang, X. Qin, G. Tian, D. Zhang S. Feng, and H. Yue, *J. Magn. Magn. Mat.*, **514**: 167268 (2020).
10. H. Tammareddy. K. Ramji, P. Siva Naga Sree, and B. V. S. R. N. Santhosi, *Materials Today: Proceedings*, **18**, Part 1: 420 (2019).
11. J. Liao, J. Qiu, G. Wang, R. Du, N. Tsidaeva, and W. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **604**: 537 (2021).
12. Y. K. Hsu, Y. C. Chen, and Y. G. Lin, *Electrochim. Acta*, **139**: 401 (2014).
13. Y. Wang, X. Zhang, P. Chen, H. Liao, and S. Cheng, *Electrochim. Acta*, **80**: 264 (2012).
14. X. Sun, M. Sui, G. Cui, L. Li, X. Li, X. Lv, F. Wu, and G. Gu, *RSC Adv.*, **13**: 17489 (2018).
15. Y. Wang, X. Gao, X. Wu, W. Zhang, Q. Wang, and C. Luo, *Ceramics International*, **44**, Iss. 8: 9816 (2018).
16. J. Sun, Y. Shen, and X.-S. Hu, *Polym. Bull.*, **75**: 653 (2018).
17. Y. Wang, X. Gao, W. Zhang, C. Luo, L. Zhang, and P. Xue, *J. Alloys Compd.*, **757**: 372 (2018).
18. R. S. Yadav, I. Kuritka, J. Vilčáková, M. Machovský, D. Škoda, P. Urbánek, M. Masar, M. Goralik, M. Urbánek, L. Kalina, and J. Havlica, *Nanomaterials*, **9**, Iss. 4: 621 (2019).
19. S. Ebnesajjad, *Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers—The Definitive User's Guide and Data Book* (2nd Edition, eBook ISBN: 9781455732005 William Andrew Publishing: 2015), p. 718.
20. B. Xu, T. Ding, Y. Zhang, Y. Wen, Z. Yang, and M. Zhang, *Mater. Lett.*, **187**: 123 (2017).
21. L. N. Ganiuk, V. D. Ignatkov, S. N. Makhno, and P. N. Soroka, *Ukr. Phys. J.*, **40**: 627 (1995) (in Russian).

22. L. P. Pavlov, *Methods for Measuring the Parameters of Semiconductor Materials* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1987) (in Russian).
23. A. Guinier, *Rentgenografiya Kristallov* [X-ray Crystallography] (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit: 1961) (in Russian).
24. P. Scardi, M. Leoni, and R. Delhez, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**: 381 (2004).
25. S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**: 548 (1959).
26. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015).
27. J. G. Dunn and C. Muzenda, *Thermochimica Acta*, **369**: 117 (2001).
28. C. M. Simonescu, V. S. Teodorescu, O. Carp, L. Patron, and C. Capatina, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88**, Iss. 1: 71 (2007).
29. N. D. Topor, L. P. Ogorodova, and L. V. Melchakova, *Thermal Analysis of Minerals and Inorganic Compounds* (Moscow: Publishing house of Moscow State University: 1987) (in Russian).
30. E. I. Nefyodov and S. M. Smolskiy, *Understanding of Electrodynamics, Radio Wave Propagation and Antennas* (Scientific Research Publishing: Inc. USA: 2013).
31. Y. Mamunya, L. Matzui, L. Vovchenko, O. Maruzhenko, V. Oliynyk, S. Pusz, B. Kumanek, and U. Szeluga, *Composites Science and Technology*, **170**: 51 (2019).
32. R. V. Mazurenko, S. L. Prokopenko, M. V. Abramov, G. M. Gunja, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 1: 111 (2021).
33. S. L. Prokopenko, R. V. Mazurenko, G. M. Gunja, N. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. Magn. Magn. Mat.*, **494**: 165824 (2020).
34. R. V. Mazurenko, P. P. Gorbik, G. M. Gunya, and S. N. Makhno, *Physics and Chemistry of Solid State*, **17**, No. 4: 482 (2016).
35. R. D. Zysler, M. Vasquez-Mansilla, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra, and C. Saragovi, *J. Magn. Magn. Mat.*, **224**: 39 (2001).
36. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
37. L. Lv, J.-P. Zhou, Q. Liu, G. Zhu, X.-Z. Chen, X.-B. Bian, and P. Liu, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, **43**, Iss. 10: 1798 (2011).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 64.70.kd, 68.37.Hk, 75.50.Cc, 81.07.Wx

Мессбауерові та магнетні дослідження високодисперсних порошків системи FeNiCrCoCu, виготовлених електроіскровою метою у різних рідких середовищах

В. М. Надутов, А. О. Перекос, Є. О. Свистунов, Д. Л. Вашчук,
В. З. Войнаш, С. Ю. Макаренко

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

Електроіскровим диспергуванням вперше одержано високодисперсні (до 5 мкм) порошки високоентропійного стопу (ВЕС) FeNiCoCrCu в різних рідких середовищах (етанол, пропанол та вода) і визначено їх вплив на фазовий склад і співвідношення об'ємних часток ГЦК γ_1 - і γ_2 -фаз порівняно з цим співвідношенням у вихідному зливку. За даними аналізу параметрів структури і характеристик надтонкої магнетної взаємодії показано, що одержані порошки наслідують фазовий склад литого стопу, але має місце утворення ОЦК-фази, а також простих та складних оксидів після диспергування в етанолі і воді, а диспергування в пропанолі спричиняє також зміну співвідношення γ_1 - і γ_2 -фаз і появу спеціальних карбідів. Одержані результати можуть бути основою розробки нової методи одержання високодисперсних і нанорозмірних порошків ВЕС.

Ключові слова: високоентропійні стопи, високодисперсні порошки, електроіскрове диспергування, Мессбауерова спектроскопія, рентгеноструктурна аналіза, електронна мікроскопія, магнетні вимірювання.

By electric spark dispersion were produced for the first time ultrafine pow-

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

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

Citation: V. M. Nadutov, A. O. Perekos, Ye. O. Svystunov, D. L. Vashchuk, V. Z. Voynash, and S. Yu. Makarenko, Mössbauer and Magnetic Studies of Ultrafine Powders of the FeNiCrCoCu System Produced by Electric Spark Method in Different Liquid Media, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1195–1211 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1195](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1195)

ders (up to 5 μm) of high-entropy alloy (HEA) FeNiCoCrCu in various liquid media (ethanol, propanol, and water), and their effect on the phase composition and the ratio of the volume fractions of γ_1 and γ_2 phases was determined in comparison with this ratio in the original ingot. According to the analysis of the structure parameters and characteristics of the hyperfine magnetic interaction, as shown, the obtained powders inherit the phase composition of the cast alloy, but the formation of the b.c.c. phase, as well as simple and complex oxides after dispersion in ethanol and water, and dispersion in propanol also causes a change in the ratio γ_1 i γ_2 phases and the appearance of special carbides. The results are the basis for the development of a new method for obtaining highly dispersed and nanosized HEA powders.

Key words: high-entropy alloys, ultrafine powders, electric spark dispersion, Mössbauer spectroscopy, x-ray structural analysis, electron microscopy, magnetic measurements.

(Отримано 14 квітня 2021 р.; остаточн. варіант — 4 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП

Більшість промислових конструкційних та інструментальних металевих стопів — це стопи на основі якогось одного базового елемента, наприклад, криці на основі Fe, стопи на основі Al, жаростійкі стопи на основі Ni та Co та ін. Лише останнім часом з'явилися багатоконпонентні стопи на базі декількох основних елементів, так звані високоентропійні стопи (ВЕС), основним механізмом зміцнення яких є твердорозчинне зміцнення [1–5]. Термін «висока ентропія» у ВЕСах є результатом високої ентропії змішування ($>1,61R$, де R — газова стала), коли більш ніж п'ять елементів змішуються в рівномірній пропорції. ВЕСи, які утворені з простих кристалічних структур мають цікаві властивості, такі як високотемпературна міцність, та збереження міцності за підвищеної температури [1, 2, 5].

Існує декілька технологій для виготовлення ВЕСів — шляхом лиття, напilenня, подрібнення швидким охолодженням, механічне стоплення і серед цих процесів ВЕСи, які виготовлені шляхом лиття, що широко вивчені. Детальні дослідження ВЕСів показали, що метода лиття зазвичай призводить до типової дендритної структури з деякою сегрегацією в дендритних та міждендритних областях [3–7]. Метастабільні фази, пов'язані з литтям, формуються також з використанням метод подрібнення швидким охолодженням чи напilenня, причому показано, що вони можуть стати стабільними після відпалу за високої температури [3]. Навпаки, ВЕСи, які сформовані за допомогою механоактивації, утворюються більш однорідними та зі стабільною нанокристалічною мікроструктурою [8–14]. Крім того, добрі характеристики ущільнення та високу твер-

дість спостерігали для ВЕСу, що також був синтезований механоактиваційною метою з наступним іскро-плазмовим спіканням [13].

Разом з тим, було показано, що формування твердих розчинів у ВЕСах, одержаних метою механоактивації, не завжди має місце [15, 16]. Для вирішення питання про формування твердих розчинів у ВЕСах в процесі їх одержання було запропоновано використати методу електроіскрового диспергування для стопу рівноатомового складу системи FeNiCoCrCu, у якому після механоактивації достовірно утворюється декілька твердорозчинних ГЦК- і ОЦК-фаз, а також має місце виділення після іскро-плазмового спікання σ -фази [17], на противагу тому, що під час напорошення покриття нанорозмірної товщини утворюється лише ГЦК-фаза [18].

Методу електроіскрового диспергування широко застосовується для одержання високодисперсних порошків [19]. Суть методи полягає у збудженні та підтримці електроіскрового розряду між двома електродами або частинками електропровідного матеріалу, під дією якого має місце локальне топлення чи випарування матеріалу. Формування частинок порошку здійснюється за рахунок конденсації парів металу чи затвердіння його розтоплених крапельок. Стикаючись з робочою рідиною, вони охолоджуються з великою швидкістю (біля 10^9 К/с). Як правило, високодисперсні порошки, одержані цією метою, складаються із двох фракцій — нанорозмірної 10–50 нм (за рахунок конденсації з парової фази) та високодисперсної — від 0,2 до 5 мкм (за рахунок охолодження з рідкої фази).

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували високоентропійний стоп системи FeNiCoCrCu, хімічний склад якого визначено метою рентгенофлюоресцентної аналізи і представлено в табл. 1.

Структуру стопу та порошків після електроіскрового диспергування в різних середовищах досліджували рентгеноструктурною

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад стопу системи FeNiCoCrCu.

TABLE 1. Chemical composition of alloy of system FeNiCoCrCu.

№	Хімічний елемент	Концентрація (ат.%)	Концентрація (% мас.)
1	Cu	18,45	20,32
2	Ni	20,19	20,60
3	Co	20,67	21,02
4	Fe	20,86	20,19
5	Cr	19,83	17,87

методом з використанням дифрактометра «ДРОН-3М» та $\text{CoK}\alpha$ -випромінювання. Для опису профілів дифракційного відображення використовували функцію псевдо-Фойгта:

$$V(\theta) = A_V \left[c \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(\theta - \theta_0)^2 + w^2} + (1 - c) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w}} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(\theta - \theta_0)^2} \right], \quad (1)$$

яка є суперпозицією функції Лоренца (перший доданок) і Гауса (другий доданок). В (1) c — відносний внесок функції Лоренца, A_V — площа дифракційного піку, θ_0 — положення максимуму функції псевдо-Фойгта та w — значення повної ширини відображення на половині висоти FWHM (full width at half maximum). При проведенні розрахунків приймали згідно [20], що $c \cong 0...1$ та $w \in \text{FWHM}_{\text{Лоренца}} \cong \text{FWHM}_{\text{Гауса}}$. Таке наближення дало змогу визначити інтенсивність дифракційної лінії згідно [21]

$$h = 2 \frac{A_V}{\pi w}, \quad (2)$$

де h — інтенсивність дифракційної лінії, A_V — її площа та w — значення повної ширини відображення на половині висоти $\text{FWHM}_{\text{Лоренца}}$. Всі дифрактограми були зняті при однаковій експозиції з кроком $0,05^\circ/\text{с}$.

Мессбауерові спектри одержано на спектрометрі MS1101E в режимі з постійним пришвидшенням. В якості джерела γ -квантів було використано $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Зразками слугувала фольга товщиною 40 мкм для вихідного стану стопу FeNiCoCrCu та порошки після електроіскрового диспергування в різних середовищах. Спектри були збережені в багатоканальному аналізаторі з 512 каналами. Всі спектри були описані за допомогою методи Window [22] з додатковою можливістю відновлення функції розподілу ізомерних зсувів. Калібрування ізомерного зсуву здійснювали відносно металічного α -заліза.

Мікроструктуру порошків та вихідний стан стопу FeNiCoCrCu досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEM JEOL JSM-6490LV.

Температурна залежність магнетної сприйнятливості була виміряна за допомогою індукційної методи на змінному струмі в діапазоні температур від 77–570 К зі швидкістю 3–5 К/хв. Величина магнетного поля і частота складала 400 А/м і 1 кГц, відповідно. Намагнетованість насичення вимірювали в «Державному науково-практичному центрі НАН Білорусі з матеріалознавства» (Інститут фізики твердого тіла та напівпровідників) за допомогою балансної методи Фарадея в магнетному полі 684 кА/м в температурному діапазоні 77–1010 К. Під час вимірювань намагнетованості насичення зразки перебували у вакуумі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгенівських досліджень структури стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані наведено на рис. 1, *а*. Наявність лише двох фаз у вихідному стопі, виявлених рентгенівською аналізою, — прояв високоентропійного ефекту, згідно з яким пригнічується утворення бінарних або/та потрійних інтерметалевих сполук і, таким чином, підсилюється утворення простих фаз твердого розчину [23, 24].

Положення максимуму θ_0 кожного піку визначали апроксимацією дифракційних відображень функцією (1) сумісно з (2). За знайденими значеннями θ_0 за рівнянням Вульфа–Брегґа були розраховані міжплощинні відстані d_{hkl} і для кожного рефлексу було розраховано період кубічної кристалічної ґратниці $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ для кожної фази (рис. 2, табл. 2). Систематична похибка визначення періоду a , яка пов'язана як з неідеальними умовами експериме-

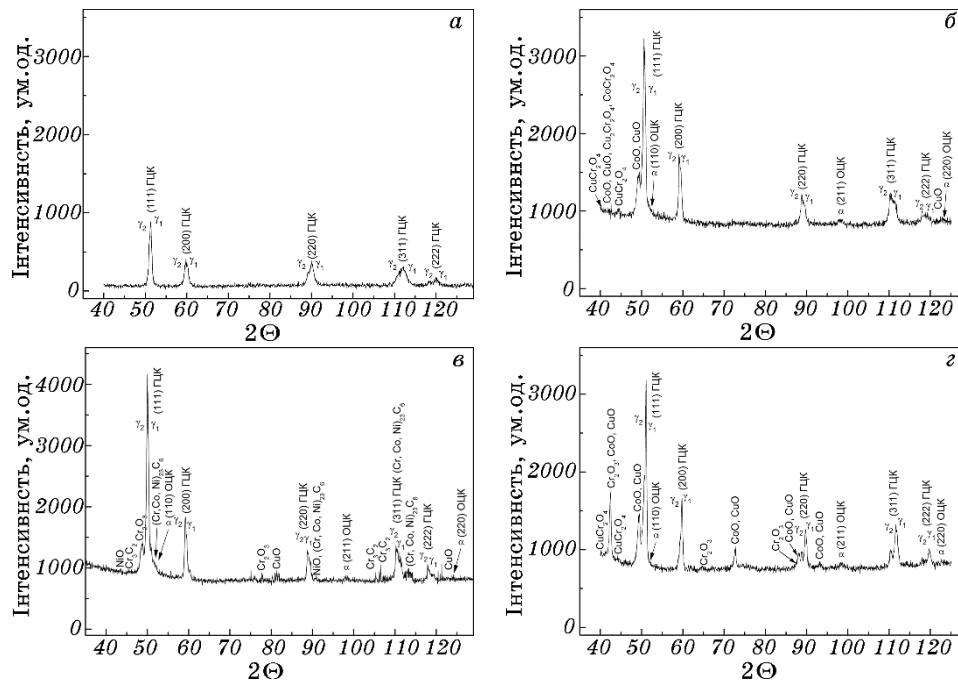


Рис. 1. Дифрактограми стопу FeNiCoCrCu: у вихідному стані (*а*) і порошків цього стопу, які одержані в етанолі (*б*), пропанолі (*в*) та воді (*г*).

Fig. 1. X-ray pattern of alloy FeNiCoCrCu: as cast (*a*) and powders produced from this alloy in ethanol (*b*), propanol (*c*) and water (*d*).

нту, так і з властивостями кристалу була згладжена за допомогою екстраполяційної функції Нельсона–Райлі $\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$.

Дифракційні піки у вихідному стані для стопу FeNiCoCrCu показують утворення простих ГЦК-фаз: γ_1 з параметром ґратниці $a = 0,3579$ нм та другої ГЦК-фази γ_2 з $a = 0,3606$ нм (рис. 2, а, табл. 2). За основу ідентифікації фаз взята робота [23]. Значення параметрів ґратниць ГЦК-фаз γ_1 ($a = 0,358$ нм) та γ_2 ($a = 0,360$ нм) прототипного стопу з роботи [23] добре узгоджуються з параметрами фаз ідентифікованих нами у досліджуваному стопі.

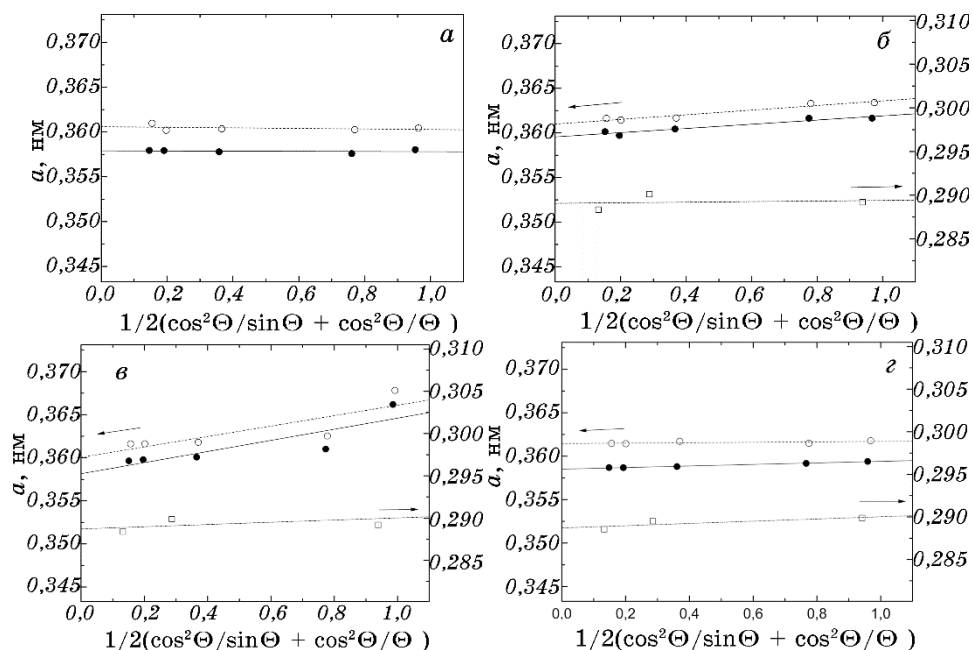


Рис. 2. Визначення параметру ґратниці екстраполяцією на кут 90° з використанням функції Нельсона–Райлі $\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$ для основних фаз

(● — γ_1 , ○ — γ_2 , □ — α) стопу FeNiCoCrCu: у вихідному стані (а) і порошків цього стопу, які одержані в етанолі (б), пропанолі (в) та воді (г).

Fig. 2. Lattice parameter founded by extrapolation to an angle 90° applied Nelson–Riley function $\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$ for base phases (●— γ_1 , ○— γ_2 , □— α) FeNiCoCrCu alloy: as cast (a) and powders of this alloy produced in ethanol (б), propanol (в), and water (г).

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри ґратниць фаз вихідного стопу FeNiCoCrCu, та порошків, одержаних з цього стопу у різних середовищах.**TABLE 2.** Lattice parameter of phases of starting alloy FeNiCoCrCu and powders produced from this alloy in different medium.

Стан	a , нм		
	γ_1	γ_2	α
Вихідний	$0,35790 \pm 0,00015$	$0,36058 \pm 0,00027$	—
Одержано в етанолі	$0,35956 \pm 0,00023$	$0,36099 \pm 0,00023$	$0,28907 \pm 0,00117$
Одержано в пропанолі	$0,35815 \pm 0,00131$	$0,36006 \pm 0,00139$	$0,28895 \pm 0,00097$
Одержано у воді	$0,35851 \pm 0,00003$	$0,36145 \pm 0,00012$	$0,28870 \pm 0,00050$

На дифрактограмі порошку високоентропійного стопу (рис. 1, б), який одержано у середовищі етанолу, крім дифракційних ліній від двох основних ГЦК-фаз — γ_1 та γ_2 чітко ідентифікуються лінії оксидів CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, CoCr_2O_4 , CoO , CuO та ОЦК-фази (рис. 2, б, табл. 2) з параметром ґратниці $a = 0,2891$, що є наближеною до хрому [25]. Параметер ґратниці ГЦК-фази γ_1 більший на 1,7 пм, а для фази γ_2 більший на 0,4 пм в порівнянні з високоентропійним стопом у вихідному стані (табл. 2). Доля частки ГЦК-фази γ_1 по відношенню до фази γ_2 трохи зменшилась до співвідношення 2:1 у порівнянні з вихідним станом, де вона складає 3:1 (табл. 3).

Рентгенівська аналіза порошку високоентропійного стопу, який одержано у середовищі пропанолу (рис. 1, в), показала, що параме-

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахована інтенсивність вибраних ліній фаз стопу FeNiCoCrCu.**TABLE 3.** Calculated intensity some reflections of phases of alloy FeNiCoCrCu.

Стан	h_i , ум. од.								
	γ_1			γ_2			α		
	hkl			hkl			hkl		
	(220)	(311)	(222)	(220)	(311)	(222)	(110)	(211)	(220)
Вихідний	276	193	58	87	68	22	—	—	—
Одержано в етанолі	138	244	136	193	252	40	62	33	35
Одержано в пропанолі	191	287	64	278	321	147	94	52	68
Одержано у воді	421	410	202	109	116	35	56	35	39

Похибка визначення h — $\pm 20\%$.

тер ґратниці ГЦК-фази γ_1 більший на 0,3 нм, а для фази γ_2 менший на 0,5 нм у порівнянні зі стопом FeNiCoCrCu у вихідному стані (табл. 2). На дифрактограмі, що на рис. 1, в, присутні додаткові лінії від оксидів — NiO, Cr₂O₃, CuO, карбідів — Cr₃C₂, (Cr, Co, Ni)₂₃C₆ та ОЦК-фази. Спостерігається превалювання частки ГЦК-фази γ_2 по відношенню до фази γ_1 у співвідношенні 1,5:1 (табл. 3).

Після електроіскрового диспергування високоентропійного стопу у воді параметер ґратниці ГЦК-фази γ_1 більший на 0,00006 нм, а фази γ_2 також більший на 0,00009 нм в порівнянні з вихідним станом (табл. 2). На дифрактограмі, що на рис. 1, з, ідентифіковані додаткові лінії оксидів — CoO, CuO, Cr₂O₃, CuCr₂O₄ та ОЦК-фази. Частка ГЦК-фази γ_1 до фази γ_2 зросла у співвідношенні 4:1 у порівнянні з вихідним станом стопу (табл. 3).

Таким чином, за даними рентгенодифракційної аналізи вплив середовища одержання порошку на параметер ґратниці ГЦК-фаз γ_1

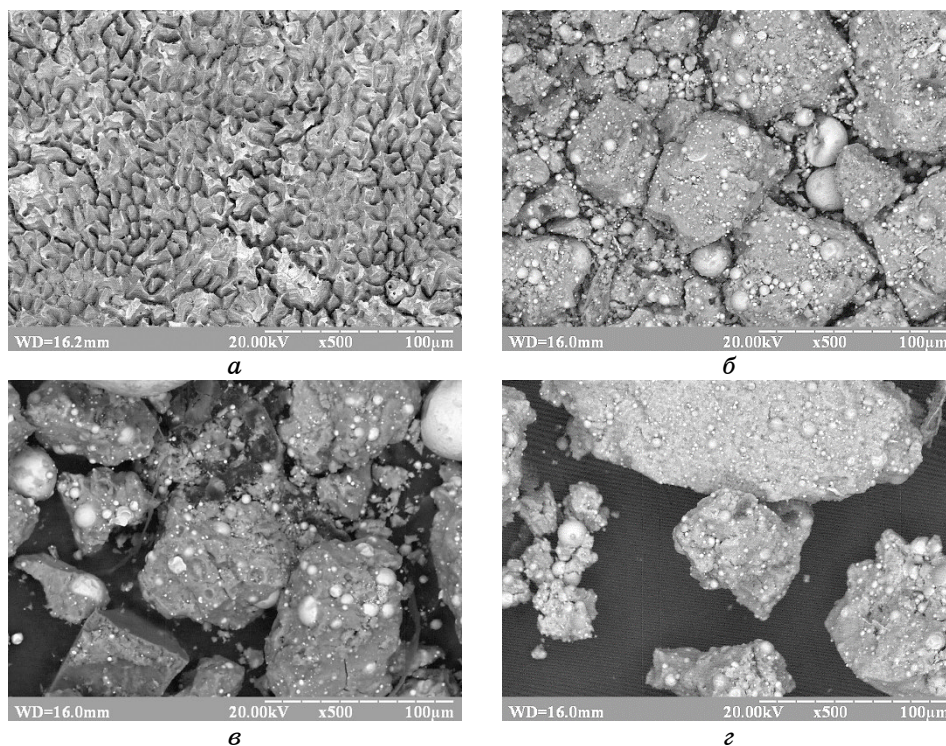


Рис. 3. Мікрофотографії сканувальної електронної мікроскопії стопу FeNiCoCrCu: у вихідному стані (а) і порошків цього стопу, які одержані в етанолі (б), пропанолі (в) та воді (г).

Fig. 3. SEM photomicrographs of alloy FeNiCoCrCu: of starting state (a) and of powders produced from this alloy in ethanol (b), propanol (c) and water (d).

та γ_2 мінімальний у порівнянні з вихідним станом. Тобто, порошок незалежно від середовища, в якому він одержаний, наслідує вихідний високоентропійний стоп FeNiCoCrCu. Крім цього, при електроіскровому диспергуванні високоентропійного стопу у всіх середовищах має місце утворення додаткової ОЦК-фази за параметром ґратниці наближеної до хрому, а у середовищі етанолу та води утворилися різні оксиди, в той же час в пропанолі має місце утворення і оксидів, і карбідів.

Стоп FeNiCoCrCu за даними сканувальної електронної мікроскопії у вихідному литому стані, рис. 3, а, має дендритну структуру, яка стійка до кислотного середовища.

За даними роботи [26] для подібного складу ВЕСу дана структура має області з підвищеною концентрацією Co, Cr та Fe, і міждендритні «легкорозчинні» області, які за даними тієї ж роботи [26] мають підвищену концентрацію Cu. Розмір дендритів у поперечному перерізі складає 10 мкм. Частинки порошку, які одержано електроіскровим диспергуванням стопу FeNiCoCrCu в етанолі, що на рис. 3, б, мають розміри до 5 мкм з вкрапленням невеликої кількості крупних частинок розмірами 18–25 мкм.

Для частинок порошку, які одержано електроіскровим диспергуванням стопу FeNiCoCrCu в пропанолі, що на рис. 3, в, характерний розмір до 5 мкм з вкрапленням невеликої кількості крупних частинок розміром 15–40 мкм. Електроіскрове диспергування високоентропійного стопу у воді (рис. 3, г) привело до утворення порошку з частинками розміром до 5 мкм з вкрапленням невеликої кількості крупних частинок розмірами 15–20 мкм. Всі частинки після електроіскрового диспергування вкраплені в «органічну» стоплену матрицю.

Мессбауерів спектр стопу FeNiCoCrCu у вихідному стані наведено на рис. 4, а і являє собою суперпозицію двох розширених компонент, одна з яких досить інтенсивна і належить до монолінії. Оброблення спектрів за допомогою методи Window [22] з додатковою можливістю відновлення функції розподілу ізомерних зсувів дала можливість одночасно відновити функції розподілу надтонких магнетних полів $P(H)$ та ізомерних зсувів $P(\delta)$. Для спектру стопу у вихідному стані спостерігається дві низькопольові компоненти на кривій $P(H)$ (рис. 4, б): одна інтенсивна парамагнетна з надтонким магнетним полем до 4,6 Тл та друга слабо розщеплена на два піки з надтонкими полями 6,6 та 10,3 Тл, відповідно. Аналіза відновленої функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу у вихідному стані (рис. 4, в) виявила два максимуми зі значеннями положення зсувів $-0,12$ і $-0,02$ мм/с. Таким чином, враховуючи значення ізомерних зсувів для γ -Fe в прототипному стопі [27], аналіза надтонких параметрів Мессбауєрових спектрів підтверджує рентгенівські дані про те, що в стопі FeNiCoCrCu у вихідному стані присутні дві ГЦК γ_1 - та

γ_2 -фази.

Після електроіскрового диспергування стопу FeNiCoCrCu в етанолі (рис. 4, *з*) спостерігається більш чітка асиметрія Мессбауєрової монолінії. На кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$ (рис. 4, *д*) спостерігається інтенсивна парамагнетна низькопольова компонента з надтонким магнетним полем до 6,0 Тл та друга компонента, розділена на два піки з надтонкими полями 8,3 та 13,5 Тл, відповідно. Має місце проявлення на кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$ слабо інтенсивних середньопольових компонент. На відновленій функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу після електроіскрового диспергування в ета-

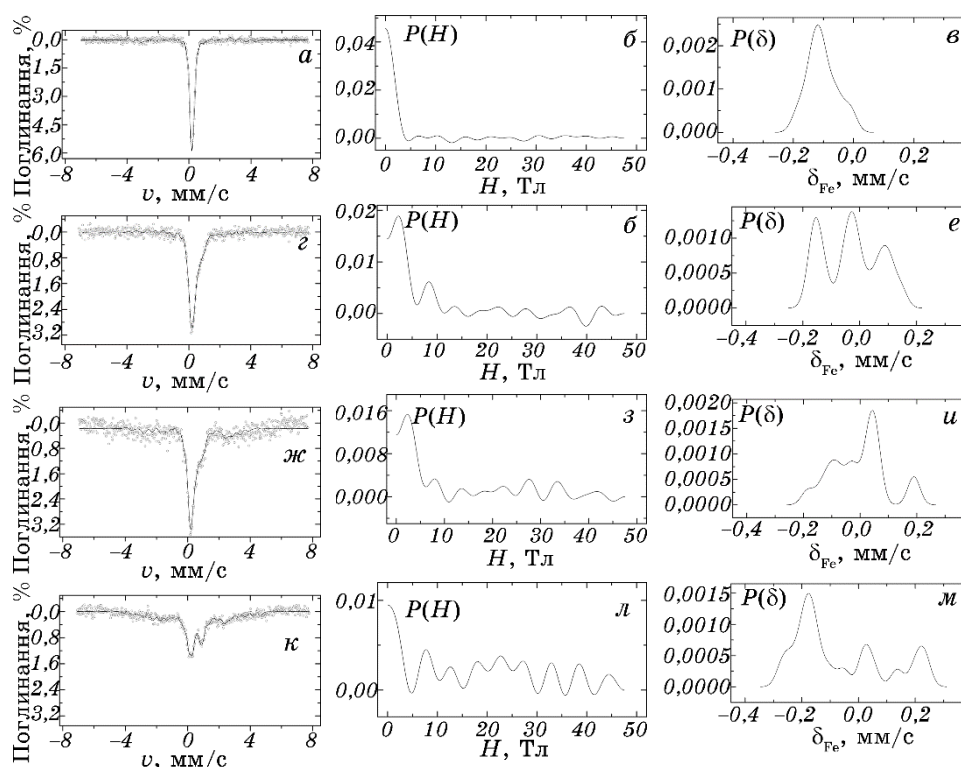


Рис. 4. Мессбауєрові спектри стопу FeNiCoCrCu: у вихідному литому стані (*а*) і порошків, які одержані в етанолі (*з*), пропанолі (*ж*) та воді (*к*); розподіл відновлених функцій надтонких магнетних полів $P(H)$ (*б*, *д*, *з*, *л*) та ізомерних зсувів $P(\delta)$ (*в*, *е*, *и*, *м*) приведено відповідно.

Fig. 4. Mössbauer spectra of alloy FeNiCoCrCu: of the original cast state (*a*) and of powders produced from this alloy in ethanol (*z*), propanol (*ж*) and water (*к*); probability density for the hyperfine field distribution $P(H)$ (*б*, *д*, *з*, *л*) and isomer shift $P(\delta)$ (*в*, *е*, *и*, *м*) given accordingly.

нолі (рис. 4, *е*) спостерігається три максимуми зі значеннями положення зсувів $-0,15$; $-0,03$ та $0,09$ мм/с. Як бачимо, два перших піки відносяться до ГЦК-фаз γ_1 та γ_2 .

Електроіскрове диспергування високоентропійного стопу FeNiCoCrCu в середовищі пропанолу приводить до більшої асиметрії резонансної кривої на Мессбауеровому спектрі (рис. 4, *ж*). На кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$, що на рис. 4, *з*, спостерігається інтенсивна парамагнетна низькопольова компонента з надтонким магнетним полем до 6,2 Тл та друга компонента з надтонким полем 8,0 Тл; компонента з надтонким полем 13,6 Тл зливається з інтенсивними середньопольовими компонентами. На відновленій функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу після електроіскрового диспергування в пропанолі (рис. 4, *и*) спостерігається два максимуми зі значеннями положення $-0,09$ та $-0,03$ мм/с, що відносяться до ГЦК-фаз γ_1 та γ_2 , і ще два максимуми зі значеннями 0,04 та 0,19 мм/с.

Диспергування стопу FeNiCoCrCu у воді привело до розщеплення резонансної кривої на дві монолінії та, в доданок, до появи малоінтенсивних секстетів з низькими значеннями надтонкого магнетного поля на Мессбауеровому спектрі (рис. 4, *к*). На кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$ (рис. 4, *л*) спостерігається інтенсивна парамагнетна низькопольова компонента з надтонким магнетним полем до 4,8 Тл та друга компонента з поєднаних двох піків з надтонким полем 7,7 та 12,6 Тл, відповідно. Суттєво проявляють себе на кривій відновленої функції надтонкого магнет-

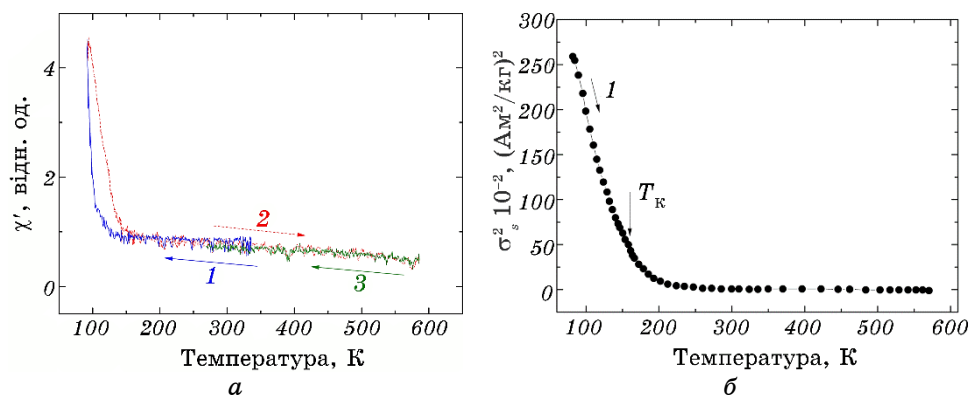


Рис. 5. Залежності магнетної сприйнятливості (*а*) та квадратична залежність намагнетованості насичення (*б*) від температури для стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані.

Fig. 5. Dependencies of magnetic susceptibility (*a*) and quadratic dependence of saturation magnetization (*b*) from the temperature for the alloy FeNiCoCrCu in the original cast state.

ного поля $P(H)$ (рис. 4, л) середньопольові та високопольові компоненти. На відновленій функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу після електроіскрового диспергування у воді (рис. 4, м) спостерігається два максимуми зі значеннями положення зсуву $-0,18$ та $-0,06$ мм/с, що відносяться до ГЦК-фаз γ_1 та γ_2 , і ще два максимуми зі значеннями зсуву $0,03$ та $0,22$ мм/с.

Таким чином, за даними Мессбауерової спектроскопії при диспергуванні високоентропійного стопу FeNiCoCrCu в середовищі етанолу, пропанолу та води має місце тотожність прояву ГЦК γ_1 - та γ_2 -фаз як за даними аналізу функції надтонкого магнетного поля $P(H)$, так і функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$.

На рисунку 5, а наведена крива залежності від температури дійсної частини магнетної сприйнятливості для стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані. Магнетна сприйнятливість в інтервалі температур від 140 до 450 К має незначний підйом за зниженої темпе-

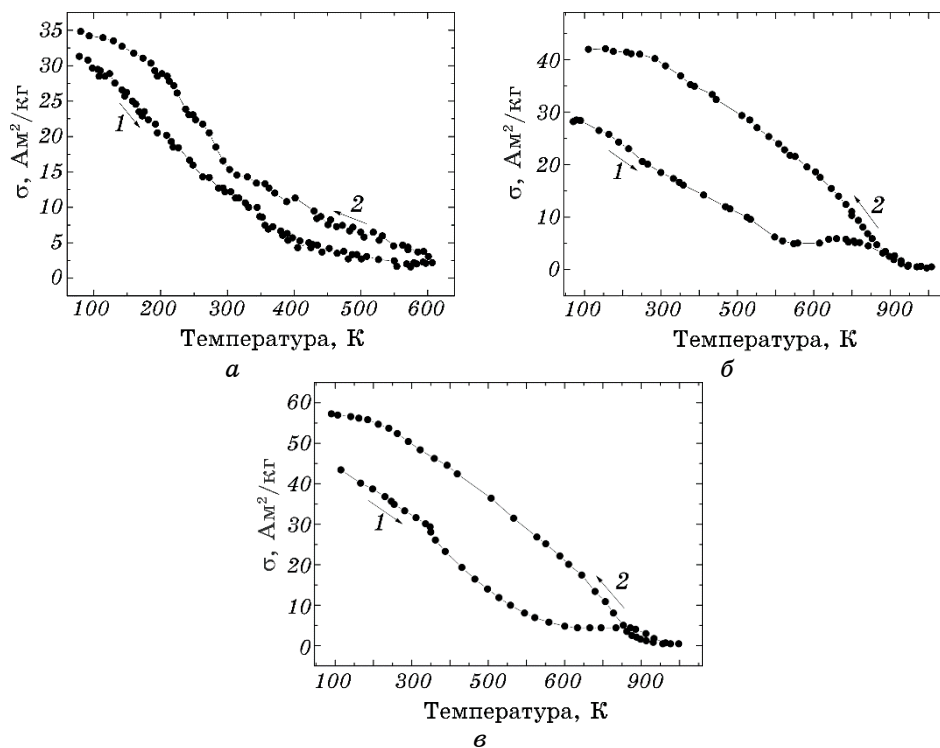


Рис. 6. Залежності намагнетованості насичення від температури порошків стопу FeNiCoCrCu, які одержані в етанолі (а), пропанолі (б) та воді (в).

Fig. 6. Dependences of saturation magnetization on the temperature of alloy powders FeNiCoCrCu produced in ethanol (а), propanol (б) and water (в).

ратури. При подальшому зниженні температури від 140 до 77 К (рис. 5, *a*) на кривій спостерігається незначний спад з подальшим різким зростанням, що може вказувати на магнетний фазовий перехід. Така поведінка магнетної сприйнятливості повторюється і при нагріванні стопу. Разом з тим має місце гістерезис на залежності $\chi'(T)$. Також варто зазначити, що визначення температури Кюрі для даного стопу неможливе через те, що крива не виходить на насичення до нижньої робочої температури установки 77 К (температури кипіння рідкого азоту).

Для підтвердження характеру фазового переходу за низьких температур з урахуванням того, що значне зовнішнє прикладене магнетне поле підвищує температуру Кюрі на 10–65 К [28], були проведені вимірювання температурної залежності намагнетованості насичення для стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані. За даними квадратичної залежності намагнетованості насичення для стопу FeNiCoCrCu у вихідному стані від температури, яка наведена на рис. 5, *b*, температура Кюрі склала 160 К.

Таким чином, одержані дані свідчать про те, що за кімнатної температури досліджуваний стоп FeNiCoCrCu у вихідному литому стані перебуває в парамагнетному стані, а при зменшенні температури нижче 200 К, відбувається магнетний перехід.

Результати вимірювання температурної залежності намагнетованості насичення порошків стопу FeNiCoCrCu наведені на рис. 6. Ці рисунки свідчать про те, що криві питомої намагнетованості насичення σ_s при нагріванні і охолодженні виявляють розходження (гістерезис).

При цьому криві, виміряні при охолодженні, ідуть вище кривих, виміряних при нагріванні порошків. Причину цього розходження можна пояснити, беручи до уваги результати рентгеноструктурних досліджень порошків у вихідному стані (рис. 1) та після проведення магнетних вимірювань. Як видно із рис. 6, *b* процесі магнетних вимірювань зразки нагрівали до температури ~ 600 К (стоп та порошок, одержаний в етанолі) чи до ~ 1000 К (порошки, одержані у воді та пропанолі). Зміни фазового складу порошків, які були результатом цього нагрівання, за даними дифракційної аналізи свідчать про те, що після магнетних вимірювань в порошках значно зменшилась кількість оксидів (порошки, одержані у воді та етанолі) та карбідів (порошок, одержаний у пропанолі).

Це явище пов'язане зі термічною нестабільністю та розкладом оксидів і карбідів в високодисперсному стані при нагріванні, яке спостерігалось в порошках заліза та нікелю раніше [29, 30]. Значення питомої намагнетованості заліза, кобальту та нікелю вищі за відповідні значення цих величин для їх оксидів і карбідів, що й приводить до збільшення загальної питомої намагнетованості порошку при нагріванні і наступному охолодженні.

4. ВИСНОВКИ

1. Методом електроіскрового диспергування вперше одержано високодисперсні (до 5 мкм) порошки високоентропійного стопу системи FeNiCoCrCu в різних рідких середовищах (етанол, пропанол та вода).
2. За даними рентгендифракційної аналізи одержані порошки містять в собі переважно ГЦК-фази γ_1 та γ_2 , а також ОЦК-фазу, і прості та складні оксиди після диспергування в етанолі і воді, та спеціальні карбіди після диспергування в пропанолі.
3. Мессбауерова спектроскопія показала, що при диспергуванні високоентропійного стопу системи FeNiCoCrCu в середовищі етанолу, пропанолу та води має місце тотожність прояву ГЦК γ_1 - та γ_2 -фаз. З характеристики розподілу відновлених функцій надтонких магнетних полів $P(H)$ та ізомерних зсувів $P(\delta)$ для Мессбауєрових спектрів показано, що одержані порошки наслідують фазовий склад литого ВЕСу FeNiCoCrCu.
4. За даними вимірювань температурних залежностей магнетної сприйнятливості та намагнетованості насичення досліджуваний стоп системи FeNiCoCrCu у вихідному литому стані має температуру Кюрі біля 160 К, а за кімнатної температури він перебуває в парамагнетному стані.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, and T. T. Shun, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 1465 (2004).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 2533 (2004).
4. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
5. C. J. Tong, M. R. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 1263 (2005).
6. M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, and C. P. Tu, *Mater. Trans.*, **47**: 1395 (2006).
7. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**: 182 (2011).
8. S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Alloys Compd.*, **460**: 253 (2008).
9. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh, J. W. Yeh, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **481**: 768 (2009).
10. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, C. A. Hsieh, S. W. Kao, J. W. Yeh, T. S. Chin, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **477**: 696 (2009).
11. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, J. W. Yeh, S. K. Chen, and S. Y. Chang,

- Mater. Chem. Phys.*, **118**: 354 (2009).
12. S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Mater. Sci.*, **45**: 5158 (2010).
 13. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, S. W. Lee, and K. Niihara, *J. Alloys Compd.*, **495**: 33 (2010).
 14. C. D. Gomez-Esparza, R. A. Ochoa-Gamboa, I. Estrada-Guel, J. G. Cabanas-Morena, J. I. Barajas-Villarruel, A. Arizmendi-Morquecho, J. M. Herrera-Ramirez, and R. Martinez-Sanchez, *J. Alloys Compd.*, **509**: S279 (2011).
 15. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Mater. Sci. Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
 16. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.*, **10**: 534 (2008).
 17. S. Praveen, B. S. Murty, and Ravi S. Kottada, *Mater. Sci. Eng. A*, **534**: 83 (2012).
 18. T. Nagase, Ph. D. Rack, J. H. Noh, and T. Egami, *Intermetall.*, **59**: 32 (2015).
 19. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **4**: 235 (2003).
 20. W. F. I. David, *J. Appl. Crystall.*, **19**: 63 (1986).
 21. D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **44**: 199 (1989).
 22. V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys* (Cambridge: Cambridge International Science Publishing: 2006).
 23. Ch. W. Tsai, Y. L. Chen, M. H. Tsai, J. W. Yeh, T. Ts. Shun, and Sw. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **486**: 427 (2009).
 24. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
 25. № 060694 в базі даних порошкової дифракції у форматах PDF-2.
<http://www.icdd.com>
 26. N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P. K. Liaw, and N. Tsuji, *Metall. Mater. Trans.*, **46A**: 1481 (2015).
 27. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
 28. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, T. V. Efimova, and A. V. Gorbato, *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy, NATO Science Series, Math. Phys. Chem.* (Eds. M. Mashlan, M. Miglierini, and P. Schaaf) **94**: 105 (2003).
 29. В. П. Залуцкий, Е. А. Клиндухов, Н. С. Кобзенко, В. И. Патока, А. Е. Перекос, К. В. Чуистов, *Металлофизика*, **13**, № 12: 35 (1991).
 30. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, Т. В. Ефимова, Т. В. Ружицкая, В. П. Залуцкий, В. А. Мельникова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 7: 3 (1999).

REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, and T. T. Shun, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 1465 (2004).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau,

- and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 2533 (2004).
4. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
5. C. J. Tong, M. R. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 1263 (2005).
6. M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, and C. P. Tu, *Mater. Trans.*, **47**: 1395 (2006).
7. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**: 182 (2011).
8. S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Alloys Compd.*, **460**: 253 (2008).
9. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh, J. W. Yeh, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **481**: 768 (2009).
10. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, C. A. Hsieh, S. W. Kao, J. W. Yeh, T. S. Chin, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **477**: 696 (2009).
11. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, J. W. Yeh, S. K. Chen, and S. Y. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **118**: 354 (2009).
12. S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Mater. Sci.*, **45**: 5158 (2010).
13. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, S. W. Lee, and K. Niihara, *J. Alloys Compd.*, **495**: 33 (2010).
14. C. D. Gomez-Esparza, R. A. Ochoa-Gamboa, I. Estrada-Guel, J. G. Cabanas-Morena, J. I. Barajas-Villarruel, A. Arizmendi-Morquecho, J. M. Herrera-Ramirez, and R. Martinez-Sanchez, *J. Alloys Compd.*, **509**: S279 (2011).
15. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Mater. Sci. Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
16. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.*, **10**: 534 (2008).
17. S. Praveen, B. S. Murty, and Ravi S. Kottada, *Mater. Sci. Eng. A*, **534**: 83 (2012).
18. T. Nagase, Ph. D. Rack, J. H. Noh, and T. Egami, *Intermetall.*, **59**: 32 (2015).
19. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. E. Perekos, A. D. Rud, and V. N. Uvarov, *Uspekhi Fiziki Metallov*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
20. W. F. I. David, *J. Appl. Crystall.*, **19**: 63 (1986).
21. D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **44**: 199 (1989).
22. V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys* (Cambridge: Cambridge International Science Publishing: 2006).
23. Ch. W. Tsai, Y. L. Chen, M. H. Tsai, J. W. Yeh, T. Ts. Shun, and Sw. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **486**: 427 (2009).
24. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
25. No. 060694 V Bazi Danykh Poroshkovoyi Dyfraktsiyi u Formati PDF-2 (in Ukrainian).
26. N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P. K. Liaw, and N. Tsuji, *Metall. Mater. Trans.*, **46A**: 1481 (2015).
27. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
28. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, T. V. Efimova, and A. V. Gorbatov, *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy, NATO Science Series*,

Math. Phys. Chem. (Eds. M. Mashlan, M. Miglierini, and P. Schaaf) **94**: 105 (2003).

29. V. P. Zalutskiy, E. A. Klindukhov, N. S. Kobzenko, V. I. Patoka, A. E. Perekos, and K. V. Chuistov, *Metallofizika*, **13**, No. 12: 35 (1991) (in Russian).
30. K. V. Chuistov, A. E. Perekos, T. V. Efimova, T. V. Ruzhitskaya, V. P. Zalutskiy, and V. A. Melnikova, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **21**, No. 7: 3 (1999) (in Russian).

PACS numbers: 43.35.+d, 61.05.cp, 61.43.Gt, 64.70.kd, 75.50.Cc, 81.07.Wx

**Вплив вмісту міді на фазовий склад та магнетні властивості
високодисперсних порошків високоентропійних стопів
 $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$ ($x = 0, 1, 2$), одержаних методом
ультразвукового оброблення в кульовому млині**

А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, Н. В. Данько,
Т. Г. Кабанцев

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

Ультразвуковим обробленням в кульовому млині (УЗКМ) крупнозернистих порошкових сумішей алюмінію, заліза, кобальту, міді, нікелю та хрому одержано високодисперсні порошки (ВДП) багатокомпонентних стопів системи AlCoCrCuFeNi та досліджено вплив міді на їх фазовий склад та магнетні властивості. Методами рентгеноструктурної аналізи та магнетометрії показано, що всі ВДП, одержані УЗКМ, знаходяться в високоентропійному стані та містять в собі два твердих розчини — ОЦК і ГЦК. При цьому кількість ОЦК-фази і величина питомої намагнетованості насичення в ВДП зменшуються зі збільшенням вмісту міді в вихідних КЗПС. Показано також, що феромагнетизм одержаних ВДП обумовлений головним чином присутністю в порошках ОЦК-фази. Коерцитивна сила і залишкова індукція оброблених ультразвуком порошків значно вища, ніж у вихідних порошках, що обумовлено високою дисперсністю і мікронапруженнями в оброблених порошках. Розходження між розрахованими і експериментальними значеннями коерцитивної сили оброблених порошків обумовлені їх суперпарамагнетизмом.

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

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

Citation: A. O. Perekos, B. M. Morduk, V. Z. Voynash, N. V. Danko, and T. G. Kabantsev, Influence of the Copper Content on Phase Composition and Magnetic Properties of Ultra-Fine Powders of $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$ ($x = 0, 1, 2$) High-Entropy Alloys Produced by Ultrasonic Ball Milling, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1213–1227 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1213](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1213)

Ключові слова: високоентропійні стопи, високодисперсні порошки, ультразвукове оброблення, рентгеноструктурна аналіза, магнетні вимірювання, суперпарамагнетизм

Using ultrasonic ball milling (USBM) of coarse grain powder mixtures (CGPM) of aluminium, iron, cobalt, copper, nickel and chromium, ultra-fine powders (UFP) of AlCoCrCuFeNi system are produced. The influence of the copper content on the phase composition and magnetic properties of these powders are investigated. As shown, by x-ray analysis and magnetic methods, all UFP produced by USBM are in a high-entropy state and contain two solid solutions, *i.e.*, the f.c.c. and b.c.c. phases. Quantity of the b.c.c. phase and magnitude of specific saturation magnetization of UFP decrease with increasing of the copper content in the original CGPM. It is also shown that ferromagnetism of the obtained UFP is caused by the presence of the b.c.c. phase. Coercive force and residual magnetization of the USBM processed powders are much higher than those of the original powders due to ultra-fine powder size and the microstresses formed in the treated powders. Divergence between experimental and calculated values of coercive force of the treated powders is due to superparamagnetism.

Key words: high-dispersion alloys, ultra-fine powders, ultrasonic treatment, x-ray structural analysis, magnetic measurements, superparamagnetism.

(Отримано 1 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

Прогрес сучасної техніки у значній мірі визначається пошуком і створенням нових матеріалів із більш високими службовими характеристиками. Традиційні багатокомпонентні стопи (БКС) з відносно низьким вмістом легувальних елементів, в основному, вичерпали свої можливості. Дослідження, проведені протягом останнього десятиліття, розкрили нові позитивні можливості у галузі розробки нових конструкційних і функціональних матеріалів, серед яких особливе місце належить так званим високоентропійним стопам (ВЕС) [1–3]. Вказані стопи певних композицій мають у першу чергу високий рівень механічних властивостей, зокрема високі твердість і зносостійкість порівняно з традиційними конструкційними та функціональними матеріалами. Проте більша частина з них є нетехнологічними, а фізична природа формування як механічних, так і фізичних властивостей цих стопів досліджена не достатньо. Тому розвиток цього напрямку з точки зору як фундаментальної, так і прикладної науки є вкрай необхідним.

Значного розширення можливостей практичного використання ВЕС можна досягти з застосуванням порошкових технологій. Дуже важлива перевага порошкових технологій полягає в тому, що із порошків методами порошкової металургії можна виготовляти різно-

манітні деталі та вироби різної форми і призначення, тоді як для литих стопів це є великою проблемою через їх низьку пластичність і значну крихкість. У той же час, більшість досліджень на ВЕС проведені на литих стопах, а для порошків ця робота лише починається.

Останнім часом для створення матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками все більшого поширення набувають методи, що ґрунтуються на інтенсивному механічному навантаженні на речовину. До числа цих метод у першу чергу варто віднести інтенсивну пластичну деформацію під високим тиском і механічне оброблення в кульових млинах різного типу [4, 5]. Зовсім нещодавно з'явилися роботи, у яких високого ступеню механічного оброблення досягали за допомогою комбінованих метод впливу на оброблюваний матеріал. Так, автори [6–10] в робочу камеру кульового млина додатково вводили ультразвукові коливання, а сам процес розмелювання проводили із накладанням змінного магнетного поля. В цих роботах було показано, що спільна дія механічного навантаження і ультразвукового оброблення в кульовому млині, а також додаткове накладання змінного магнетного поля приводить до значного прискорення дифузійних процесів і твердофазних реакцій в оброблюваному матеріалі, що у свою чергу дає змогу суттєво скоротити тривалість механічного оброблення у порівнянні з іншими методами.

У даній роботі поставлено мету сформулювати високоентропійний стан у багатокомпонентних стопах на основі системи AlCoCrCuFeNi методом ультразвукового оброблення (УЗО) в кульовому млині крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС) із різним вмістом міді, а також дослідити вплив міді на структуру, фазовий склад і магнетні властивості сформованих ВЕС. Мідь вибрана тому, що, по-перше, вплив алюмінію та хрому вже було вивчено в попередніх наших роботах [10], а по-друге, мідь є третім неферромагнетним елементом в стопах системи AlCoCrCuFeNi , який може суттєво впливати як на фазовий склад багатокомпонентних стопів, так і на їх магнетні властивості.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень у даній роботі були крупнозернисті порошкові суміші алюмінію, кобальту, хрому, міді, заліза та ніклю у вихідному стані та після УЗО. Хімічний склад в атомних процентах відповідає формулі $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$, де $x = 0; 1$ і 2 . Крупнозернисті порошкові суміші виготовляли із механічно подрібнених крупнозернистих порошків окремих металів розмішуванням у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т та наступним висушуванням за кімнатної температури. Ультразвукове оброблення порошкових сумішей проводили у так званому ультразвуковому кульовому млині, у робочу камеру якого вводили ульт-

тразвукові коливання (1 кВт, 20 кГц), а сам процес механічного оброблення проводили в етиловому спирті протягом 5 годин із накладанням змінного магнетного поля (640 А/м, 50 Гц) [9, 10]. Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у кобальтовому випромінюванні. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) і мікронапруження визначали за розширенням рентгенових ліній на дифрактограмах за методом Вільямсона–Холла) [11–13]. Якісну фазову аналізу здійснювали за відношенням інтенсивності найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґратниць розраховували за формулою Вульфа–Брегґа з похибкою $\pm 0,00005$ нм. Магнетні вимірювання (питома намагнетованість насичення, коерцитивна сила, залишкова індукція) проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м за кімнатної температури з похибкою ± 1 А·м²/кг.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгенових структурних і фазових досліджень, а також вимірювання магнетних властивостей КЗПС в вихідному стані та після ультразвукового оброблення в кульовому млині впродовж 5 годин показані в табл. 1 та на рис. 1–5.

Із наведених на рис. 1 і рис. 2 дифрактограм видно, що на відміну від дифрактограм вихідних КЗПС, які містять у собі лінії всіх металів-компонентів багатокомпонентних стопів, дифрактограми КЗПС після УЗО складаються лише із кількох розширених ліній. Проведена детальна аналіза дифрактограм показала, що ці лінії належать до двох фаз — ГЦК і ОЦК — параметри ґратниць яких відрізняються від параметрів ґратниць чистих металів (табл. 1). Наведені експериментальні результати свідчать про те, що УЗО в кульовому млині лише протягом 5 годин формує у КЗПС високоентропійний стан, який характеризується наявністю двох (ГЦК + ОЦК) твердих розчинів і незначної кількості оксидів металів. Про формування саме твердих розчинів у першу чергу свідчать відповідні зміни параметрів ґратниць ГЦК- і ОЦК-фаз порівняно з параметрами ґратниць чистих металів, а також зміни величини питомої намагнетованості насичення (ПНН) КЗПС після УЗО. Як видно із табл. 1, параметри ґратниць і ОЦК- і ГЦК-фаз відрізняються від параметрів ґратниць чистих заліза та міді (параметри ґратниць чистих заліза і міді рівні 0,2866 і 0,3615 нм, відповідно), а величини питомої намагнетованості насичення КЗПС після УЗО менші порівняно з відповідними величинами вихідних КЗПС (табл. 1, рис. 5, а). Необхідно зазначити, що стосовно знаку зміни параметрів кристалічних ґратниць КЗПС після УЗО ситуація дещо складніша. Справа у тому, що атоми одних металів можуть збільшувати параметри ґратниць ме-

талів-розчинників, а атоми інших — зменшувати [14]. (Наприклад, Al, Cr і Fe збільшують параметер ґратниці Cu, а Co і Ni — зменшують; Cu, Ni, Cr і Al збільшують параметер ґратниці Fe, а Co — зменшує). Це означає, що наші результати можуть лише фіксувати зміну параметрів (а значить, свідчити про формування твердих розчинів), але без певних конкретних висновків щодо причини цих змін. Варто також вказати на ще одну особливість дифрактограм оброблених ультразвуком КЗПС, а саме: ширини рентгенових ліній на дифрактограмах від цих КЗПС значно більші за відповідні ширини рентгенових ліній металів вихідних КЗПС. Це, звичайно, свідчить про те, що при УЗО вихідних КЗПС у них відбувається суттєве подрібнення структурних елементів і зменшення розмірів ОКР, а також виникненням значних мікродеформацій ґратниці і пов'язаних з ними мікронапруженнями (табл. 1).

Про формування твердих розчинів у КЗПС із різним вмістом міді після УЗО свідчать також зміни величини ПНН, адже подібні зміни напряму пов'язані із розчиненням атомів неферромагнетних металів — Al, Cr та Cu в ферромагнетних — Co, Fe та Ni (рис. 5, а). Дійсно ві-

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад, дисперсність та параметер ґратниці КЗПС на основі системи AlCoCrCuFeNi з різним вмістом міді в вихідному стані та після УЗО.

TABLE 1. Phase content, dispersion and lattice parameter of CGPM based on AlCoCrCuFeNi system with different copper content in original state and after USBM.

КЗПС	Фази	Фазовий склад, %	Дисперсність, нм	Параметер ґратниці, нм	Мікродеформація ґратниці ($\Delta d/d$)
Cu ₀ NiFeCoAlCr					
Вих. стан	Cu ₀ NiFeCoAlCr		100–400	–	
УЗО, 5 год	ОЦК	90	–	0,2865	0,009
	ГЦК	6	20	0,3601	
	Оксиди	4	–	–	
Cu ₁ NiFeCoAlCr					
Вих. стан	Cu ₁ NiFeCoAlCr		100–400	–	
УЗО, 5 год	ОЦК	60	26	0,2889	0,002
	ГЦК	36	21	0,3617	
	Оксиди	4	–	–	
Cu ₂ NiFeCoAlCr					
Вих. стан	Cu ₂ NiFeCoAlCr		100–400	–	
УЗО, 5 год	ОЦК	48	21	0,2864	0,001
	ГЦК	50	22	0,3598	
	Оксиди	3	–	–	

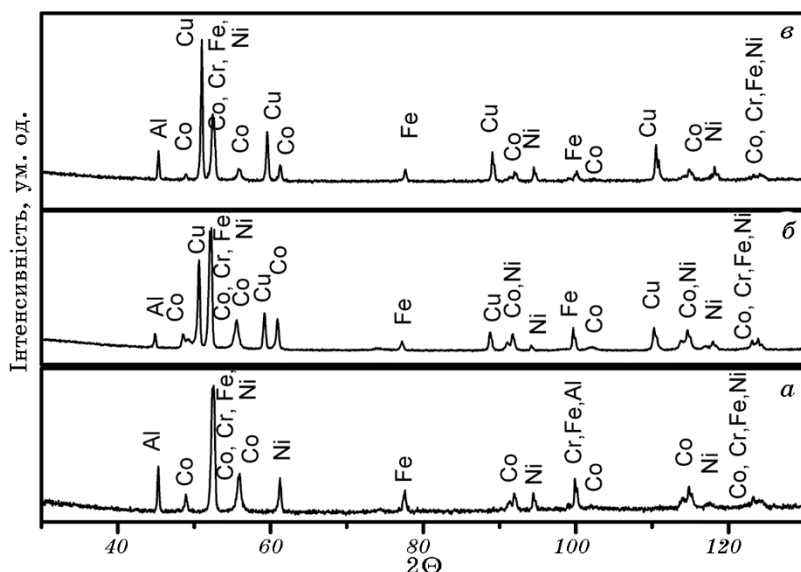


Рис. 1. Дифрактограми КЗПС AlCoCrFeNi (а), Cu₁NiFeCoAlCr (б) і Cu₂NiFeCoAlCr (в) в вихідному стані.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of CGPM of AlCoCrFeNi (a), Cu₁NiFeCoAlCr (b) and Cu₂NiFeCoAlCr (v) in original state.

домо, що розчинення неферомагнетних металів у феромагнетних, приводить до часткової втрати їх магнетних властивостей, у тому числі до зменшення ПНН [15]. Таким чином, на відміну від зменшення ПНН у вихідних КЗПС із ростом кількості міді, яке просто пов'язане із відповідним зменшенням вкладу від феромагнетних металів у ПНН, падіння ПНН у КЗПС після УЗО напряду пов'язане із розчиненням неферомагнетних металів у феромагнетних, тобто із формуванням у них твердих розчинів.

Варто також звернути увагу на те, що на дифрактограмах КЗПС із 1 і 2% міді (рис. 2, б і рис. 2, в, відповідно) спостерігаються дві системи ліній, що, скоріше за все, відповідають двом ГЦК-фазам із близькими параметрами ґратниць. Подібний результат спостерігали автори роботи [2, 3] на масивних стопах системи Al_xCoCrCuFeNi з різним вмістом алюмінію. Як і у згаданому випадку з літератури, можна припустити, що основною причиною формування двох ГЦК-фаз у нашому випадку є різна концентрація металів-компонентів у об'ємі зерен і на їх границях.

Ще один висновок можна зробити, виходячи із даних, наведених у табл. 1 і на рис. 1. Збільшення концентрації міді в КЗПС приводить до росту в них кількості ГЦК-фази і відповідного зменшення кількості ОЦК-фази. Така залежність кількості ГЦК-фази від

концентрації міді у вихідних КЗПС повністю узгоджується з літературними даними [3].

Наявність ГЦК-фази в КЗПС після УЗО та залежність її кількості, як і у литих стопах, від вмісту міді у вихідних сумішах ймовірно можна пояснити тим, що в процесі УЗО порошки хоча і можуть нагріватися до досить високих температур [16–18], але все ж ці температури значно нижчі тих, що розвиваються в процесі ЕІД [19], і залишаються в області діаграм твердого стану. Ця обставина відкриває міді можливість зіграти свою стабілізувальну роль по відношенню до ГЦК-твердого розчину в процесі УЗО.

Поява оксидів у КЗПС після УЗО, як і для ВДП, одержаних ЕІД, очевидно пов'язана із окисненням металів завдяки їх взаємодії з атомами Оксигену, які виникають у результаті дисоціації і розкладу дистильованої води під впливом високих температур і кавітаційних процесів, характерних для УЗО матеріалів в ультразвуковому млині [16–19].

Кількість оксидів при цьому залишається майже незмінною, хоча, виходячи із результатів рентгенової фазової аналізи, наведених у табл. 1, все ж можна говорити про тенденцію її незначного зменшення із ростом концентрації міді у КЗПС. Напевно це можна пов'язати із високою корозійною стійкістю міді.

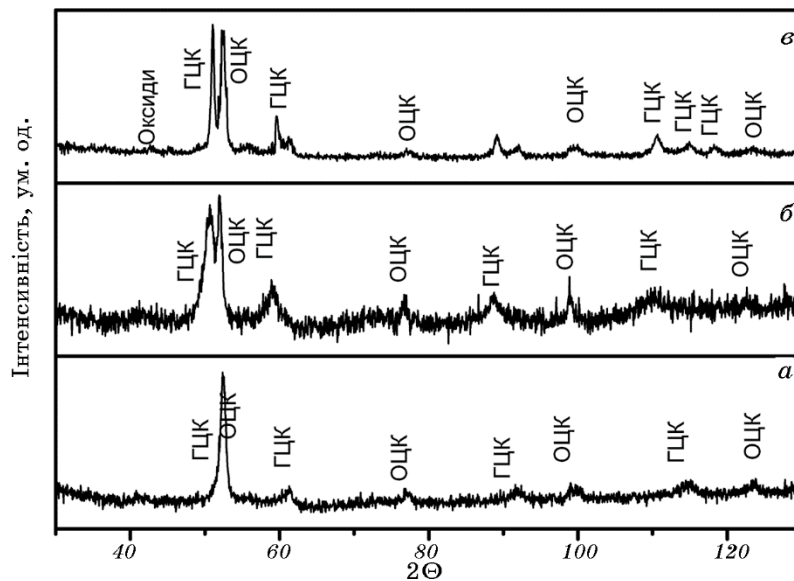


Рис. 2. Дифрактограми КЗПС AlCoCrFeNi (а), Cu₁NiFeCoAlCr (б) і Cu₂NiFeCoAlCr (в) після УЗО.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of CGPM of AlCoCrFeNi (a), Cu₁NiFeCoAlCr (b) and Cu₂NiFeCoAlCr (c) after UST.

Стосовно польових залежностей ПНН КЗПС як до, так і після УЗО можна сказати, що вони мають вигляд, типовий для масивних феромагнетиків (рис. 5, а): майже лінійне зростання в малих (менших за 200 кА/м) магнетних полях і поступовий вихід на насичення в великих (більших за 700 кА/м). Результати магнетних вимірювань, наведені на рис. 5, також свідчать про зростання як коерцитивної сили H_c (рис. 5, б), так і залишкової індукції B_r (рис. 5, в) КЗПС після УЗО. Як правило, таке зростання магнетних характеристик у феромагнетних матеріалах пов'язують із їх подрібненням за умов УЗО, в результаті якого змінюються розміри феромагнетних областей і рівень механічних напружень у матеріалі.

У загальному випадку, коли процес намагнетування матеріалу пов'язаний із дією різних чинників (анізотропія форми, кристалографічна магнетна анізотропія, механічні напруження), величину коерцитивної сили H_c за рахунок обертання магнетних моментів феромагнетних частинок можна оцінити за формулою [20, 21]:

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

де I_s — намагнетованість насичення, K — константа кристалографічної магнетної анізотропії, λ — константа магнетострикції, τ — мікронапруження, а a , b і c — безрозмірні коефіцієнти, величина яких залежить від форми феромагнетних частинок та розподілу ча-

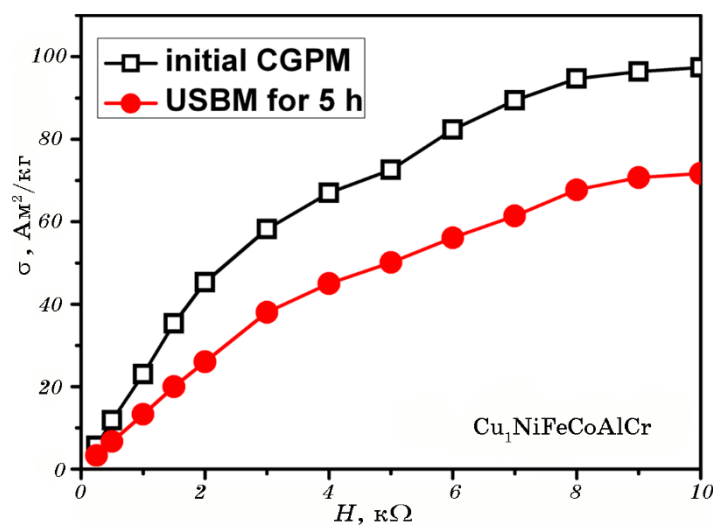


Рис. 3. Питома намагнетованість насичення КЗПС AlCoCrFeNi і Cu₂NiFeCoAlCr в вихідному стані.

Fig. 3. Specific saturation magnetization CGPM AlCoCrFeNi and Cu₂NiFeCoAlCr in original state.

стинок і мікронапружень в матеріалі. Безрозмірні коефіцієнти, використані в формулі (1), для ансамблів хаотично орієнтованих ізольованих феромагнетних ВДЧ сферичної форми, рівномірно розподілених у немагнетній матриці, мають наступні значення: $a = 0$, $b = 0,64$, $c \sim 3$ [20, 21]. При відсутності анізотропії форми для сферичних наночастинок ($a = 0$) в формулі (1) залишаються два вклади в коерцитивну силу — за рахунок кристалографічної магнетної анізотропії і механічних напружень.

Вклад у коерцитивну силу за рахунок обертання магнетних моментів у полі власної кристалографічної магнетної анізотропії для ВДЧ заліза, кобальту і ніклю можна оцінити за другим членом у формулі (1):

$$H_c \sim 0,64(K/I_s). \quad (2)$$

Відповідна оцінка із використанням відомих значень константи кристалографічної магнетної анізотропії і намагнетованості насичення цих металів [20–24] приводять до значень 15,4; 190 і 6,0 кА/м для заліза, кобальту і ніклю, відповідно. Якщо для КЗПС після УЗКМ проводити розрахунок коерцитивної сили (КС) не для чистих Co, Fe і Ni, а для усереднених для цих металів значень як констант магнетної анізотропії, так і ПНН, то величина КС буде близь-

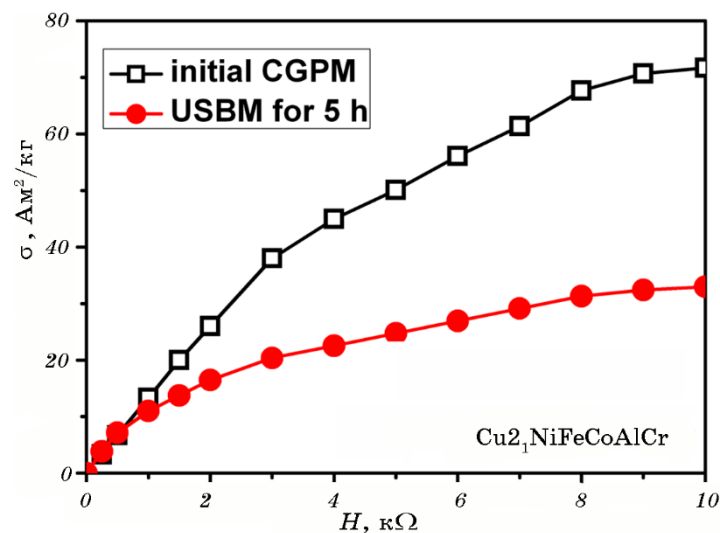


Рис. 4. Питома намагнетованість насичення КЗПС $\text{Cu}_2\text{NiFeCoAlCr}$ в вихідному стані та після УЗО.

Fig. 4. Specific saturation magnetization CGPM $\text{Cu}_2\text{NiFeCoAlCr}$ in original state and after USBM.

кою до 175 кА/м.

Для того, щоб оцінити вклад, який вносять у коерцитивну силу мікродеформації (мікронапруження), скористаємося методом Ві-

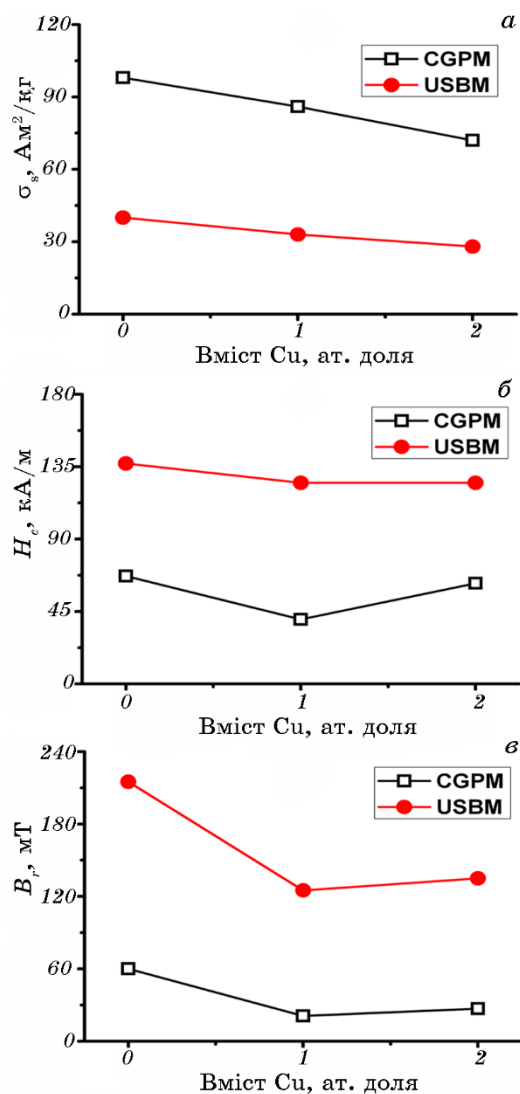


Рис. 5. Питома намагнетованість насичення (а), коерцитивна сила (б) і залишкова індукція (в) КЗПС на основі системи AlCoCrCuFeNi з різним вмістом міді у вихідному стані та після УЗО в ультразвуковому млині.

Fig. 5. Specific saturation magnetization σ_s (a), coercive force H_c (б) and residual induction B_r (в) of CGPM based on AlCoCrCuFeNi system with different copper content in the original state and after USBM.

льямсона–Холла [11–13, 23]. Відомо, що напівширина β рентгенових рефлексів на дифрактограмі, окрім інструментального розширення пов'язана із розмірами ОКР D і мікродеформаціями кристалічної ґратниці $(\Delta d/d)$ наступною формулою:

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 4(\Delta d/d) \sin \theta, \quad (3)$$

де λ — довжина хвилі, а θ — кут дифракції рентгенових променів. Ця формула та побудова графіків залежності $\beta \cos \theta$ від $\sin \theta$ дає змогу визначити розміри ОКР і мікродеформації кристалічної ґратниці, а також їх вклади у напівширину β рентгенових рефлексів. Результати таких розрахунків поміщені в табл. 1. Ці дані показують, що має місце певна кореляція між кількістю міді у вихідних КЗПС і величиною мікродеформацій. Можливо це пов'язано із меншими значеннями модулів пружності міді у порівнянні з модулями пружності інших компонентів КЗПС. Загальне пом'якшення модулів пружності при збільшенні кількості міді в вихідних КЗПС може бути причиною зменшення мікродеформацій за тих же механічних навантажень.

Зв'язок між мікронапруженнями τ і мікродеформаціями $\Delta d/d$ задається формулою [11, 23]:

$$\tau = E(\Delta d/d), \quad (4)$$

де E — модуль Юнга. Це дає можливість оцінити мікронапруження, а також їх вклад у коерцитивну силу, користуючись третім членом із формули (1). Результати розрахунків показують, що вклади в коерцитивну силу за рахунок мікронапружень для ВЕС із різним вмістом міді знаходяться в інтервалі 35–70 кА/м.

Із проведених вище оцінок слідує, що розраховані сумарні значення коерцитивної сили, що враховують внески за рахунок кристалографічної магнетної анізотропії та мікронапружень, як правило, більші експериментальних значень (рис. 5, б). Це може бути пов'язано з кількома причинами: перемагнетуванням деякої частки високодисперсних частинок (ВДЧ) за механізмом зміщення магнетних стінок між доменами що, як правило, приводить до зменшення коерцитивної сили. Це обумовлено тим, що розміри значної частини ВДЧ можуть бути більшими за величину критичного діаметру переходу ВДЧ до однодоменного стану: для заліза, кобальту і ніклю він дорівнює 17,1, 14,2 і 60,7 нм відповідно [24]; проникненням атомів немагнетних металів в кристалеві ґратниці заліза, кобальту і ніклю, що приводить до зменшення величини константи кристалографічної магнетної анізотропії і, як наслідок, до зменшення величини напруженості магнетного поля, необхідного для перемагнічування ВДЧ; переходом деякої частини феромагнетних

частинок до суперпарамагнетного стану, для якого характерна відсутність гістерезису. Критичний діаметр D_b однодоменних феромагнетних частинок сферичної форми, нижче якого вони переходять до суперпарамагнетного стану, можна підрахувати за формулою [24, 25]:

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

де k — Больцманнова константа, T — абсолютна температура.

Значення діаметру переходу до суперпарамагнетного стану феромагнетних частинок заліза, кобальту і ніклю, розраховані за цією формулою, становлять 17, 8 і 27 нм, відповідно. Ці значення досить близькі до результатів обчислення дисперсності фазових складових, наведених в табл. 1, що свідчить про високу ймовірність вказаного вище переходу.

На користь такого переходу свідчить також характер польових залежностей питомої намагнетованості КЗПС до і після УЗО, наведених на рис. 3 та рис. 4. Очевидним є не лише суттєве падіння питомої намагнетованості після УЗО у порівнянні з відповідними величинами для вихідних КЗПС, а також значне зменшення нахилу кривих, що може бути пов'язане як із зміною фазового складу КЗПС, так і з суперпарамагнетизмом феромагнетних наночастинок.

Нарешті варто нагадати ще про одну причину можливого зменшення коерцитивної сили КЗПС після УЗО. Справа у тому, що формули (1) і (2) для коерцитивної сили виведені для системи ізольованих феромагнетних однодоменних частинок. В порошках, особливо у спресованих, можлива взаємодія між магнетними моментами ВДЧ, яка, як правило, теж приводить до зменшення коерцитивної сили [25–27].

4. ВИСНОВКИ

1. Ультразвуковим обробленням у кульовому млині крупнозернистих порошкових сумішей алюмінію, заліза, кобальту, міді, ніклю та хрому вперше одержано високодисперсні порошки багатоконпонентних стопів системи AlCoCrCuFeNi у високоентропійному стані із різним вмістом міді.

2. Досліджено вплив міді на фазовий склад і магнетні властивості оброблених порошків. Показано, що усі ВДП, одержані УЗКМ, знаходяться у високоентропійному стані та містять в собі два твердих розчини — ОЦК і ГЦК. При цьому кількість ОЦК-фази і величина питомої намагнетованості насичення в ВДП зменшуються зі збільшенням вмісту міді в вихідних КЗПС.

3. Показано також, що феромагнетизм одержаних ВДП обумовлений головним чином присутністю в порошках ОЦК-фази. При цьому

коерцитивна сила і залишкова індукція оброблених ультразвуком порошків значно вища, ніж у вихідних порошках, що обумовлено високою дисперсністю і мікронапруженнями в оброблених порошках.

4. Встановлено, що розходження між розрахованими і експериментальними значеннями коерцитивної сили оброблених порошків зумовлені їхнім суперпарамагнетизмом.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
3. В. М. Надутов, С. Ю. Макаренко, В. П. Волосевич, В. П. Залуцкий, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 10: 1327 (2014).
4. А. И. Манохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин, *Аморфные сплавы* (Москва: Металлургия: 1984).
5. А. В. Добромислов, Р. В. Чурбаев, В. А. Елькин, *ФММ*, **87**, вып. 1659 (1999).
6. J. Foct, A. Kozlov, A. Perekos, and R. S. de Figueiredo, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, спец. вып.: 211 (2001).
7. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, спец. вып.: 220 (2001).
8. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**: 43 (2004).
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
10. А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, В. В. Бондар, С. О. Свистунов, Д. Л. Ващук, С. Ю. Макаренко, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, 3: 311 (2022).
11. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: МГУ: 1972).
12. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metallurgica*, **1**, No. 1: 22 (1953).
13. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).
14. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наук. думка: 1986).
15. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Иностр. лит.: 1956).
16. Г. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. В. Козлов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. А. Пискун, Т. В. Ружицкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
17. А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Єфімова, В. П. Залуцький, Т. Г. Кабанцев, Н. О. Піскун, В. В. Бондар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 12: 1641 (2020).
18. А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, В. В. Бондар, М. О. Голяткина, В. М. Колесник, Т. Г. Кабанцев, Н. О. Піскун, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 4: 489 (2021).
19. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи*

- физики металлов, **4**, № 4: 235 (2003).
20. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
 21. Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер, *Лекции по магнетизму* (Москва: Физматлит: 2005).
 22. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма* (Москва: Мир: 1987).
 23. М. И. Захарова, *Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов* (Москва: МГУ: 1972).
 24. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 423 (2018).
 25. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наук. думка: 1985).
 26. Ч. Киттель, *Физика ферромагнитных областей* (Москва: Иностр. лит.: 1951).
 27. Т. Пейн, *Магнитные свойства металлов и сплавов* (Москва: Иностр. лит.: 1961).

REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
3. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, V. P. Volosevich, and V. P. Zalutskiy, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 10: 1327 (2014) (in Russian).
4. A. I. Manokhin, B. S. Mitin, V. A. Vasilsev, and A. R. Revyakin, *Amorfnye Splavy* [Amorphous Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1984) (in Russian).
5. A. V. Dobromislov, R. V. Churbayev, and V. A. Elkin, *FMM*, **87**: 1659 (1999) (in Russian).
6. J. Foct, A. Kozlov, A. Perekos, and R. S. de Figueiredo, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, Special Issue: 211 (2001).
7. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, Special Issue: 220 (2001).
8. B. N. Mordiyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**: 43 (2004).
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordiyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
10. A. O. Perekos, B. N. Mordiyuk, V. Z. Voynash, V. V. Bondar, Ye. O. Svystunov, D. L. Vashchuk, S. Yu. Makarenko, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 311 (2022) (in Ukrainian).
11. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
12. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metallurgica*, **1**, No. 1: 22 (1953).
13. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
14. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
15. R. Bozort, *Ferromagnetism* (Moscow: Inostr. Lit.: 1956) (in Russian).

16. G. I. Prokopenko, K. V. Chuistov, A. V. Kozlov, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, N. A. Piskun, and T. V. Ruzhytskaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 2: 171 (2003) (in Russian).
17. A. Ye. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, T. G. Kabantsev, N. O. Piskun, and V. V. Bondar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 12: 1641 (2020) (in Ukrainian).
18. A. Ye. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, V. V. Bondar, M. O. Holiatkina, V. M. Kolesnik, T. G. Kabantsev, and N. O. Piskun, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 4: 489 (2021) (in Ukrainian).
19. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. E. Perekos, O. D. Rud', and V. M. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
20. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
21. E. S. Borovik, V. V. Yerremenko, and A. S. Milner, *Lektsii po Magnetizmu* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
22. S. Tikadzumi, *Fizika Ferromagnetisma* [Physics of Ferromagnetism] (Moscow: Mir: 1987) (in Russian).
23. M. I. Zakharova, *Atomno-Krisallicheskaya Structura i Svoystva Metallov i Splavov* [Atomic Crystalline Structure and Properties of Metals and Alloys] (Moscow: MGU: 1972) (in Russian).
24. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian).
25. S. A. Nepyiko, *Fizicheskie Svoystva Malykh Metallicheskih Chastits* [Physical Properties of Small Metallic Particles] (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
26. Ch. Kittel, *Fizika Feromagnitnykh Oblastey* [Physics of Ferromagnetic Regions] (Moscow: Science: 1971) (in Russian).
27. T. Peyn, *Magnitnye Svoystva Metallov i Splavov* [Magnetic Properties of Metals and Alloys] (Moscow: Izd-vo Inostr. Lit.: 1961) (in Russian).

PACS numbers: 06.60.Vz, 81.15.-z, 81.20.Vj, 81.65.-b, 84.30.Ng, 89.20.Bb

New Developments for Wet Underwater Mechanized and Automatic Arc Welding

V. A. Lebedev

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

Electric welding in the aqueous medium was wet, developed in the E. O. Paton Electric Welding Institute, produced by automatic or semi-automatic equipment of the new type gets an increasing distribution when performing welding, surfacing, repair of ships, port equipment, and oil and gas pipelines. There is experience in conducting work at depths of more than 200 m. For this process, special electrode powder type electrode wires are worked out, which provide high-quality welding in all spatial positions. Semi-automatic and automatic welding machines are constantly improving. Currently, one of the main ways to improve the efficiency of equipment and the welding process is the use of pulsed supply of electrode wire with controlled motion parameters. The pulse feed is wickd by welded compound parameters, weld quality, the possibility of obtaining a qualitative result in the positions of different from the bottom and much more. An important result of the use of a pulsed feed is to obtain increased strength of the welded joint. The results of welding and surfacing in the aqueous medium are wettable depending on the parameters of the pulses (frequency, amplitude, form).

Key words: wet underwater welding, pulsed supply of electrode wire fed.

Мокре електрозварювання у водному середовищі, що розроблене в інституті електрозварювання ім. О. О. Патона, із застосуванням серійного автоматичного або напіваавтоматичного обладнання нового типу, набуває все більшого поширення при виконанні зварювання, нагрівання, ремонту суден, портового обладнання, нафто- та газопроводів. Є досвід ведення робіт на глибинах понад 200 м. Для цього процесу розроблені спеціальні

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

Citation: V. A. Lebedev, New Developments for Wet Underwater Mechanized and Automatic Arc Welding, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1229–1238 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1229](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1229)

електродні дроти порошкового типу, що забезпечують якісне зварювання у всіх просторових положеннях. Зварювальні напівавтомати та автомати постійно вдосконалюються. В даний час одним з основних способів підвищення ефективності обладнання та процесу зварювання є використання імпульсної подачі електродного дроту з регульованими параметрами руху. Імпульсна подача відрізняється параметрами зварюваного з'єднання, якістю шва, можливістю одержання якісного результату у різних положеннях ведення зварювання, відмінних від нижнього та ін. Важливим результатом застосування імпульсної подачі є одержання підвищеної міцності зварного з'єднання. Результати зварювання та нагрівання у водному середовищі залежать від ступеню змочування, що залежить від параметрів імпульсів (частоти, амплітуди, форми).

Ключові слова: мокре підводне зварювання, імпульсне подавання електродного дроту.

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

1. INTRODUCTION

Arc welding in an aquatic environment by mechanized or automatic equipment is one of the types of welding, which is becoming increasingly distributed in the different spheres of human activity, with problems inherent in it and various solutions in technical and technological areas, as well as the choice of electrode materials [1].

We indicate that hand-made arc wet welding with the use of special electrodes, as well as a method where the venue of work is localized by special devices (caissons) with water to pump water from the place of welding. In the latter case, manual and mechanized welding using conventional electrode materials are used. Wet manual arc welding is low and does not provide the desired quality of work. Welding under water in the caisson is very expensive and limited to use.

In E. O. Paton Electric Welding Institute, it was developed a method of mechanized wet-type welding with the use of submersible electrode wire supply devices. To implement this method of welding, a number of technical means have been developed—semi-automatic colours. The development of special powder electrode wires and technological techniques of their use is performed.

Developed at the E. O. Paton Electric Welding Institute Powder Wire (diameter of 1.2–2.0 mm) allows you to ensure stable burning of the arc and the preparation (on low carbon and low-alloy structural steels) of welded compounds, equal main metal. The wire is practically no analogues and to date is the main electrode material for semi-automatic and automatic, which are used for wet underwater welding.

Among the proposed designs of submersible devices can be allocated:
– with the placement of the feed node in the insulating-lubricating

fluid, and the entire feed system—in the aqueous medium;

- with the placement of the entire semi-automatic, including the source of the welding current, in the submersible unit.

Based on the above proposals in the E. O. Paton Electric Welding Institute developed a number of semi-automotive mats. The highest distribution was semi-automatic A-1660, A-1450, PSh-141 and PSh-156.

Currently, semi-automatic arc welding of arc welding appeared in the Russian Federation, which practically repeat the developments of the E. O. Paton Electric Welding Institute of the 70s last century. Behind rubbles, as far as we know, the mechanized and automatic welding under water-wet gesture is practically not applied. The exception is PRC, where based on contractual relations with E. O. Paton Electric Welding Institute develops techniques and technology of mechanized welding under water-wet method. Mechanized welding in an aqueous medium using powder electrode wires found quite widespread use [2, 3]. In the process of developing this welding method, interesting and very useful areas of its use were proposed with the provision of appropriate technical means to implement mechanized welding with a wet method. Among them, for example, the following:

- welding of the underwater part of ships and shipping ships (body formation) [4];

- a specialized mechanized device for welding under water pipes;

- automated welding for sealing compound pipes, including at high depth on oil and gas objects and when creating complexes with thermal pumps [5];

- welding and cutting during emergency rescue work in the aquatic environment;

- automated welding at large depths using coordinate-programmable systems based on computerized controls and regulation;

- use of mechanized and automatic equipment for recycling cutting under water, including when closing the used oil and gas wells.

Some of the systems are used on industrial facilities. For example, the machine for welding plugs inside the pipes developed in the E. O. Paton Electric Welding Institute successfully operates at 230 m depths. Part of the developments need to be improved.

2. BASE PROBLEMS AND SOLVES OF ITS

The problem with the use of mechanized and automated technologies of arc methods of underwater welding with a wet method and equipment for them really exists and at present. However, only individual specific tasks were previously solved, the results of which to some extent satisfied manufacturers. However, as known, universal solutions in technical and technological systems do not exist, so it is important to find such solutions to this problem that would generally fully meet the re-

quirements.

One of the significant problems for submersible assemblies of the SIS-topic of the supply of electrode wire of mechanized equipment and systems of welding displacement of automatic equipment for wet underwater welding is the reliability of the bots of DC drive electric motors with a collector-brush node. In the development of E. O. Paton Electric Welding Institute, this problem has been solved using under-counter electric motors—stepping industrial production and special valve electric motors, the use of which with computerized control and regulation gives additional advantages [6]:

- small dimensions, mass and inertia, including due to the lack of need to use mechanical gearboxes (feed roller directly on the motor shaft);
- the possibility of programming the movement of the electrode wire with a sufficiently high frequency.

That testing is the setting of the task or the coordinate movement of the welding tool on the plane or in space.

Special attention should be paid to constructs in which the assemblies of the submersible block are placed. In the latest semi-automotive constructions for underwater welding, the electric motor is concluded in a stainless-steel compensator with a pressure compensator, and the system of feed rollers, made of special steels, is protected from conventional corrosion and electroerosion with special means. The overall body is formed from plastic, which is usually used in the construction of yachts and other small vessels. One of the latest semi-automatic developments in a strong plastic case with an outer drive based on a high-generable step electric motor is shown in Fig. 1. Such semi-automatic can be operated in fresh and salt water at depths of up to 40 m, *i.e.*, the



Fig. 1. The semi-automatic latter generation (with an open lid) for underwater welding with wet method.

depths where diver-welders can work. In addition, besides welding, using special electrode wires, it is possible to conduct effective cutting of the metal.

In the technique and technology of arc welding, the main direction of improvement in the present time is the use of impulse algorithms for the functioning of the main active equipment systems. In particular, inverter sources with impulse formation of output parameters, including synergistic ones, are widely used.

Recently, the development of modulation methods with modulation of modes and selected (partially based on theoretical surveys with the solution of the formation of the formation and crystallization of the weld metal, partially based on experimental studies) frequency and wellness of the modulated parameters, are obtained. Such a technology, for example, turns out to be applied with underwater arc welding with a wet method when performing vertical compounds, the execution of which represents a certain complexity, both on the formation of the seam and the quality of the metal. Figure 2 shows an example of performing the surfacing of structural steels in an aqueous medium on a vertical plane with a powder electrode wire with parameters: current—170–180 A; voltage—26–27 V.

The feed rate is modulated with time: the pulse—0.6 s and pause—0.4 s. The process is carried out by the feeding mechanism with any types of drive electric motors, both collective and unbattotor, including stepper and valve with modulation frequencies 0.2–2.0 Hz.

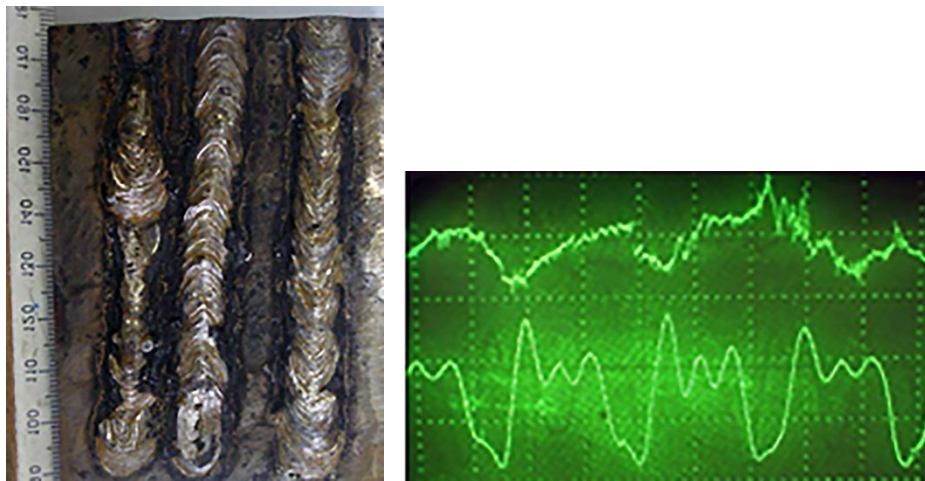


Fig. 2. The vertical plane under water rollers and voltage oscillograms U and current I when surfacing with modulation of wire feed speed: 1—formulation without modulation; 2, 3 are rollers with modulation with different directions of processing.

The application of the process with the modulation of the feed rate of the electrode wire allows solving the welding task on the vertical plane to obtain the formed rollers. Such a process, according to metallographic studies, has practically no significant effect on the structure of the weld metal obtained in the aquatic environment. This, in our opinion, is a consequence of an increased rate of crystallization of the deposited metal in an aqueous medium in comparison with welding in atmospheric conditions.

Investigation of the process of underwater welding with a wet method using the sources of the inverter welding current having the ability to generate current pulses with controlled parameters, noticeable effects, as far as we know, did not give, in particular, by changing the metal seam or roller metal structure. We believe that this circumstance can be explained by special high-speed conditions for crystallization of the metal of the seam.

Recently, relying on the study of electrode wire supply systems, as well as the latest developments in the field of electrical engineering and computerized management, considered as complete mechatronic systems, is being developed for pulsed in duct, according to a specific electrode program in semi-automatic agents and arc welding machines. In addition, the automatic welding is developed and used by an outer-leaf drive based on serially produced stepper and specially designed valve electric motors with a computerized control system, which allows you to implement practically to any electrode of the electrode wire. At the same time, the recent electric drive is provided by frequency, well and amplitude pulsed power wire with maximum frequencies 50–60 Hz. The specified electric drive was studied as part of automatic and mechanized equipment during welding—surfacing in an aqueous medium was wet.

It is of particular interest to obtain vertical and horizontal welds on a vertical plane with sufficient characteristics for the formation and quality of the weld metal. The use of a pulse supply of electrode wire with efficiently selected parameters allows you to solve this task. With a pulsed supply of electrode wire with rationally selected parameters, a controlled transfer of the electrode metal is implemented according to the principle: each pulse corresponds to the transfer of a molten metal drop of a certain size. Acceleration, which in pulsed movement is attached drop, contributes to accurate transportation of the drop in the molten bath, which is very effective when conducting a process on the vertical plane. The features of the transfer of the electrode metal during underwater welding with a wet method with the use of pulsed feed require a separate consideration.

Figure 3 shows samples of rollers deposited in an aqueous medium using a pulsed wire supply with different characteristics of the pulse movement, but with almost the same current values, voltage and pro-



Fig. 3. Rolls that are welded in an aqueous medium using a pulse feed.

cess speed. The current and voltage of the arc process is 160–170 A and 26–28 V, respectively. The speed of surfacing is 10–12 m/h.

It can be noted that the formation of rollers is significantly more evenly filled, has a more regular character. An important is the possibility of fairly intensive influence on the parameters of the rollers: width, amplification, the depth of the regulation. Characteristic micro-fluffs of some rollers presented in Fig. 3 are given in Fig. 4.

It should be noted that the tendencies of changes in the geometric sizes of the deposited rollers correspond to those obtained when surfacing under normal conditions, although less pronounced, which is generally explained by a significantly higher cooling rate of the liquid bath.

Special attention is paid to the qualitative analysis of the metal welded in an aqueous medium, which was carried out based on the

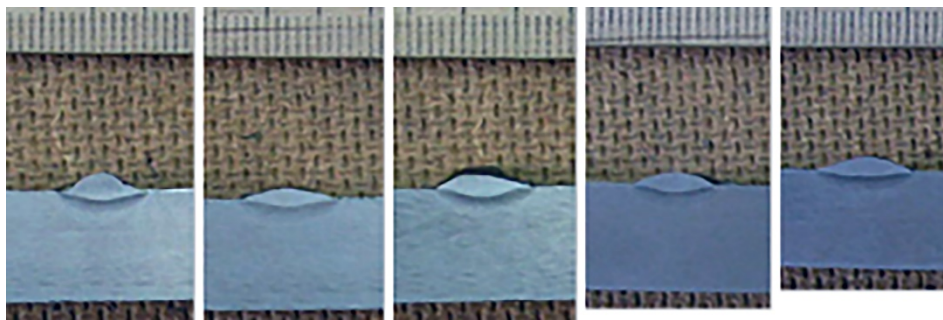


Fig. 4. Microsection of rollers, weld-using control pulses of supply electrode wire.

study of microcycles of cross sections of rollers, strength (mechanical) characteristics, roller metal composition and the near-view zone. In practically all the parameters, the electrode wires that are welded with pulsed supply exceeds the rollers obtained using the conventional feed with the trends of improvement characteristic with the processes obtained on open spaces during welding-surfacing with a pulsed powder electrode wire. However, there are differences. For example, the volume fraction of non-metallic inclusions in the metal roller metal decreases only after increasing the frequency of feed pulses, which can be seen on the graph. Figure 5 obtained in experimental studies.

This again, it seems to us, is associated with the peculiarities of the characteristics of the crystallization of the weld metal and the nearby zone in the aquatic environment. Some improvement in the mechanical properties of the seams obtained under comparative welding studies using the conventional and pulsed supply of electrode wire with controlled parameters, the graphs shown in Fig. 6.

These results indirectly confirm the fact that in the metal of seams or appliances in the aqueous medium of rollers using the pulsed supply of electrode wire, a change in the crystal structure associated with some disorientation of crystallites occurs. This process is less intense than it happens under normal conditions, which, as already noted, is associated with the special conditions for cooling the liquid bath in water.

It should be noted that most of the positive effects of the pulsed supply of the electrode wire are noticeably manifested at a certain increase in the frequency of the pulse movement.

It is well known that high-quality welding with minimizing deformations of various types is possible if minimal thermal investments in the implementation of the process are provided. The welding with a

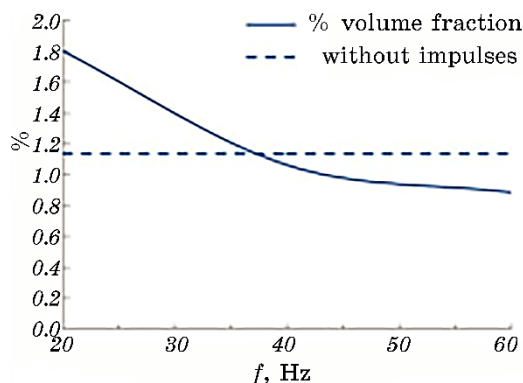


Fig. 5. Graphs for the presence of non-metallic inclusions in the metal of the faces when surfacing with different ways of supplying the wire.

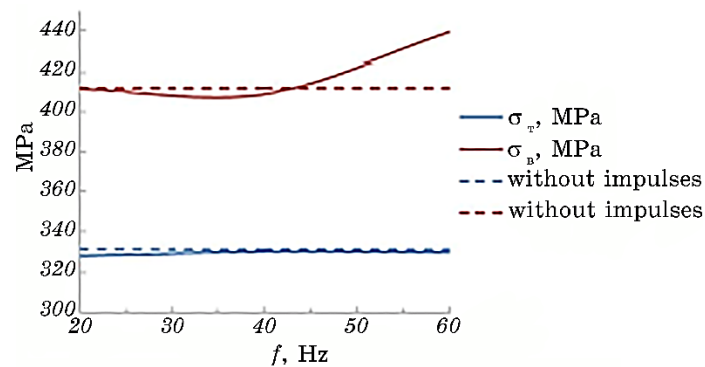


Fig. 6. Regulations between the pre-cases of fluidity and time resistance.

pulsed supply of electrode wire is characterized by low energy consumption, which in combination with intensive cooling provides small deformations of the weldable structure, in particular from thin-leaf materials.

Welding methods with pulsed power wires are constantly being improved and developed. Some of them, according to our beliefs, based on the experience of studying the development of such systems, can be successfully applied to implement highly efficient welding in aquatic environment of structures with different spatial positions.

To the number of promising welding methods with a pulsed supply of electrode wire applicable in an aqueous medium, include:

- sharing a pulse feed and modulation of modes (current and welding voltage of both synchronization and without synchronization of influences);
- use of a new welding method with dosage supply of electrode wire;
- synchronized by a certain algorithm. Pulse effects of pulsed filing.

New welding methods with the application of new development.

Technical means make it possible to largely improve both the results of the arc process, and ensure the new quality of the equipment—to reduce its mastery characteristics and increase its reliability, which is very important for the equipment of underwater welding.

Each of the indicated new methods of underwater welding with the use of an adjustable pulsed supply of electrode wire can solve a certain complex of tasks when conducting a water welding process with a wet method, while in most ways almost any type of welding current source can be applied, including the easiest constructions and WHO capabilities.

It should be noted that electric drives with computerized valve and stepper electric drives are used to equip welding and adjustment systems in automated equipment for underwater welding with a wet method.

3. CONCLUSIONS

1. To date, several different semi-automatic with powder self-protecting electrode wire are wet, but the highest distribution of both general purposes, and to solve specific tasks, equipment with an isolated feed knot, whose cavity is filled with insulatingly lubricating liquid.
2. The semi-automatic and machine guns for underwater welding are constantly improved, and the main direction of their improvement is the use of electrode wire supply systems with controlled pulse motion parameters, the rational choice of which provides possible highly efficient welding in the lower and vertical positions with the possibility of regulating the geometric sizes of seams and rollers, obtaining a compound with improved mechanical characteristics.
3. The complexity of the use of pulsed technologies when welding in an aqueous medium was wet, both due to pulsed algorithms for the functioning of the sources of the welding current and due to the pulsed supply of the electrode wire lies in the high cooling rate of the weld bath, which significantly exceeds the speed under normal conditions.

REFERENCES

1. B. Ye. Paton, V. A. Lebedev, and G. V. Zhuk, *Underwater Technology*, **6**: 28 (2017).
2. A. M. Levchenko, S. G. Parshin, and I. S. Antipov, *The World of Welding*, **1**: 18 (2018).
3. V. Ya. Kononenko and A. G. Rybchenkov, *Automatic Welding*, **9**, **10**: 29 (1994).
4. V. Ya. Kononenko, *Automatic Welding*, **9**: 37 (2005).
5. V. Lebedev, *Shipping*, **2**: 62 (2016).
6. V. A. Lebedev and M. V. Gulyy, *Mechatronics. Automation. Management*, **6**: 47 (2014).

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

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

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

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

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

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

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

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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