

Vol. 45, No. 6
June 2023

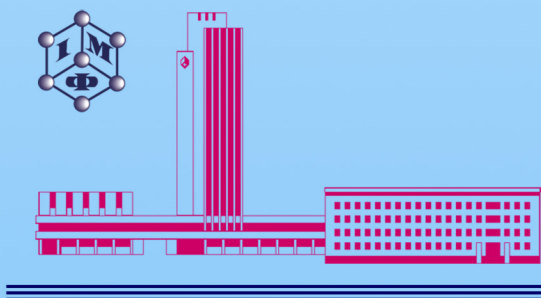
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 45, № 6 (2023)



**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: ВД «Академперіодика» 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>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНСВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. 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. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>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>
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 45, No. 6; June 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	‘Orbital Glass’ Effects. 2. Hardness. Quantum Theory. Galois Groups <i>O. I. MITSEK and V. M. PUSHKAR</i>	717
	Electrophysical Characteristics of <i>c</i> BN–NbN Composite Ceramics Doped with Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , and SiC <i>Yu. Yu. RUMYANTSEVA, L. O. ROMANKO, I. P. FESENKO, D. O. SAVCHENKO, V. Z. TURKEVYCH, and S. KARCZ</i>	723
Amorphous and Liquid States	First-Principle Modelling of Amorphization Process of Ni–Zr System Alloys <i>I. V. PLYUSHCHAY, A. O. MAISTRENKO, T. L. TSAREGRADSKA, O. I. PLYUSHCHAY, and O. O. KALENYK</i>	733
Crystal-Lattice Defects	Hydrogen-Sorption Properties of the Alloy Ti _{15.5} Zr ₃₀ Mn ₃₈ V _{5.5} Cr _{5.5} Co _{5.5} Based on the Laves Phase (Type C14) <i>V. A. DEKHTYARENKO</i>	743
Interaction of Radiation and Particles with Condensed Matter	Aluminium Ion Implantation in Stainless Steel <i>V. HONCHAROV, V. ZAZHIGALOV, and M. HONCHAROVA</i>	757
Metallic Surfaces and Films	The Surfaces Properties of Steel Parts with Wear-Resistant Coatings of the 1M and 90%BK6 + 10% 1M Composition Applied by the Method of Electrospark Alloying with the Use of Special Technological	

	Environments. Pt. 2. Wear Resistance, Topographic and Mechanical Properties <i>V. B. TARELNYK, O. P. GAPONOVA, N. V. TARELNYK, Ie. V. KONOPLIANCHENKO, S. G. BONDAREV, O. V. RADIONOV, M. M. MAYFAT, A. V. OKHRIMENKO, M. Yu. DUMANCHUK, and K. G. SIROVITSKIY</i>	773
Physical and Technical Bases of Experiment and Diagnostics	A Review on Additive Manufacturing Process <i>T. G. AVINASH, K. A. ALTHAF, R. VARMA YADU, K. NOWSHAD SHABEEB, and G. R. RAGHAV</i>	795

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

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

Editors: *L. I. Makarenko, M. V. Manilo, I. V. Zagorulko*

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', of the 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.45.06>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 6; червень, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Ефекти «орбітального скла». 2. Твердість. Квантова теорія. Групи Галуа <i>О. І. МІЦЕК, В. М. ПУШКАР</i>	717
	Електрофізичні характеристики композитної кераміки cBN–NbN, легованої Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ та SiC <i>Ю. Ю. РУМ'ЯНЦЕВА, Л. О. РОМАНКО, І. П. ФЕСЕНКО, Д. О. САВЧЕНКО, В. З. ТУРКЕВИЧ</i>	723
Аморфний і рідкий стани	Першопринципне моделювання процесу аморфізації стопів системи Ni–Zr <i>І. В. ПЛЮЩАЙ, А. О. МАЙСТРЕНКО, Т. Л. ЦАРЕГРАДСЬКА, О. І. ПЛЮЩАЙ, О. О. КАЛЕНИК</i>	733
Дефекти кристалічної ґратниці	Воднесорбційні властивості стопу Ti _{15,5} Zr ₃₀ Mn ₃₈ V _{5,5} Cr _{5,5} Co _{5,5} на основі Лавесової фази (тип C14) <i>В. А. ДЕХТЯРЕНКО</i>	743
Взаємодії випромінювання та частинок із конденсованою речовиною	Йонна імплантація Алюмінію в неіржавійну крицю <i>В. ГОНЧАРОВ, В. ЗАЖИГАЛОВ, М. ГОНЧАРОВА</i>	757
Металічні поверхні та плівки	Властивості поверхонь деталей із криці зі зносостійкими покриттями складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М, нанесеними методом електроіскрового леґування з використанням спеціальних технологічних середовищ. Ч. 2. Зносостійкість, топографічні та механічні властивості <i>В. Б. ТАРЕЛЬНИК, О. П. ГАПОНОВА,</i>	

Фізико-технічні основи експерименту та діагностики	<i>Н. В. ТАРЕЛЬНИК, Є. В. КОНОПЛЯНЧЕНКО, С. Г. БОНДАРЕВ, О. В. РАДІОНОВ, М. М. МАЙФАТ, А. В. ОХРІМЕНКО, М. Ю. ДУМАНЧУК, К. Г. СИРОВАЦЬКИЙ</i>	773
	Огляд процесу адитивного виробництва <i>Т. Г. АВІНАШ, К. А. АЛЬТАФ, Р. ВАРМА ЯДУ, К. НОВШАД ШАБІБ, Г. Р. РАГХАВ</i>	795

Наукові редактори випуску: *О. С. Гаценко, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

Технічні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*

Художні редактори *І. В. Загорулько, Л. І. Макаренко, М. В. Маніло*

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 27.05.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 8,37. Обл.-вид. арк. 7,70.

Тираж 59 пр. Зам. № 7085 від 07.11.2023 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.45.06>

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 Vlastyvosti 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 і сполук з металічними властивостями; рецензії на монографії; інформацію про конференції, семінари; відомості з історії металофізики; рекламу нових технологій, матеріалів, приладів. Журнал дотримується загальноприйнятих принципів, зазначених на його сайті в документах з публікаційної етики та 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. 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. 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 латинській транслітерації (система BGN/PCGN; рекомендовані транслітератори: <http://www.slovyk.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: 61.50.Lt, 71.15.Nc, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.50.Lk, 75.50.Ww

Ефекти «орбітального скла». 2. Твердість. Квантова теорія. Групи Галуа

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

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

Твердість (MH) розраховується у представленні багатоелектронних операторних співорів як фазовий перехід з утворенням «орбітального скла». Тиск індентора P_J долає (внутрішні) сили зв'язку E_{el} (зонні, ковалентні або ін.). Енергія «орбітального скла» E_{OG} виявляється найбільшою в дорожочінних каміннях і металах ($P_{MH} \approx E_{OG} \gg E_{el}$). Магнетне поле B^z під час переходу разом з деформацією u_{33} вибудовує сегрегацію із $L_r||0z$ — групу Галуа G_{33} . У великих полях $B^z > B_{cr}$ доменні стінки L_r^z вироджуються в несиметричні фази (вуглець аморфний) — дефекти кристалу діаманту.

Ключові слова: «орбітальне скло», квантування твердості, діамант, домени, групи Галуа.

Hardness (MH) is calculated by means of the method of many-electron operator spinors as phase transition with formation of 'orbital glass'. Indenter pressure P_J overcomes (internal) binding forces E_{el} (band, covalent ones, etc.). 'Orbital glass' energy E_{OG} is the largest in precious stones and metals ($P_{MH} \approx E_{OG} \gg E_{el}$). Magnetic field B^z under transition, side by side with deformation u_{33} , draws up segregation $L_r||0z$ —Galois group G_{33} . In large fields $B^z > B_{cr}$, domain walls L_r^z degenerate into asymmetrical phases (amorphous carbon). These are defects of diamond crystal.

Key words: 'orbital glass', hardness quantization, diamond, domains, Galois groups.

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

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

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 'Orbital Glass' Effects. 2. Hardness. Quantum Theory. Galois Groups, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 6: 717–722 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.06.0717](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0717)

(Отримано 12 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 30 березня 2023 р.)

1. ВСТУП

Найважливіша якісна характеристика матеріалу — твердість — є мікровластивістю; вона створюється самоорганізацією йонів та їхніх електронних взаємодій. Деталі ковалентних взаємодій H^{cov} створюють цю самоорганізацію. На яскравому прикладі дорогоцінних металів (Au, Ag, Pt) і каменів (діямант, смарагд) очевидно є сегрегація орбітальних моментів йонів L_r [1]. Відомі фазові переходи (графіт–діямант і т.п.) створюють йонну ґратницю сегрегацією L_r сусідніх йонів. Це — прояв ковалентних зв'язків $H^{\text{cov}}(L_r)$. Система зв'язків йонів $\Gamma(L_r-L_{r+p})$ як пар $(L_r \downarrow \uparrow L_{r+p})$ сегрегує U^{238} як орбітальне скло — як групу Ґалуа G^{zz} . Змінюється також тип ґратниці [1, 2]. Зразок U^{238} перетворюється в орбітальне скло. В стопах U–Co і т.п. це виявляється за зміною феромагнетних властивостей (феромагнетна анізотропія та ін.) [3]. Вводимо домени орбітального скла: узагальнюємо групи Ґалуа G^{zz} , G^{zx} і т.п. Для переводу багатодоменого діаманта в однодомений (дорогоцінний камінь) необхідне термомеханічне оброблення в магнетному полі B^z .

2. ТИСК P , КВАНТУВАННЯ ТВЕРДОСТИ

Тиск P створює заглиблення U . За зовнішнього $P = \text{const}$ заглиблення $U(P)$ характеризує твердість. Розміри U_r залежать від елементарних збуджень. Механічний відгук металу на тиск індентора P описується хвильовими рівняннями для газу фононів із зміщенням $x(t)$:

$$(m/2)(dx/dt)^2 = \sigma + P/c, \quad (2.1)$$

де c — швидкість звуку. Права частина його, крім внутрішніх сил (зв'язку) σ , містить також тиск індентора P . Сили зв'язку містять йонні зв'язки (ферміони) і ковалентні $\Gamma(r-r')$. Використовуємо представлення багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) [1] для ковалентних зв'язків, зокрема, з орбітальними частинами $3d$ -функцій. Величину твердості (для одиниць Мооса $MN < 10$) знаходимо з (2.1):

$$\sigma + P_{MN}/c = 0, \quad \sigma = \Sigma E_j < 0, \quad (2.2)$$

тобто індентор ($P_{MN} > 0$), створюючи заглиблення, долає внутрішні сили зв'язку.

Роль температури T шукаємо, включаючи фонони [4] та їх енер-

гію (ліва частина (2.1)). Залежність $P_{MH}(T)$ одержуємо, виражаючи $x(t)$ через швидкість звуку V_c :

$$V_c^2 = \sigma + P / c \quad (2.3)$$

для маси йона m_i . Кінетична енергія фононів

$$E_{\text{kin}} = (V_c k)^2 / 2m_i, \langle E \rangle = c_v T \quad (2.4)$$

виражається через тепломісткість $c_v(T)$. Усереднюючи (2.1), одержуємо для твердості:

$$P_{MH}(T) = P_{MH}(0) - P_T T, \quad P_T \sim c_v. \quad (2.5)$$

Твердість P_{MH} зменшується із зростанням T , що впливає на температуру топлення $T_L(P_{MH})$.

3. ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ (ТА КАМІННЯ), ОРБІТАЛЬНЕ СКЛО

Величина твердості P_{MH} — одна з характеристик дорогоцінних матеріалів: металів (Au, Pt та ін.), каменів (діамантів та ін.) і т.п. Фазовий перехід графіт $\rightarrow$ діамант під тиском — ознака зміни структури (ґратниці), тобто перебудова йонів. Не спостерігається атомове упорядкування, як і спінове.

Залишається, наприклад, сегрегація орбітальних моментів йонів (L_r), тобто перехід в «орбітальне скло». Йони C^{11} (хвильова функція $\psi(r, L_r)$) спарюються [1] (сполучені з енергією $\Gamma(r - r')$). Сусіди r і $(r + a)$ сегрегують ($L_r \uparrow \downarrow L_{r+a}$).

Сегрегація орбітальних моментів L_r домени групи Ґалуа G_{33} (N_{33} елементів), за прикладом U^{238} [1], створюється парою $[L_r^3(\uparrow), L_{r+a}^3(\downarrow)]$. Пара моментів ($L_r \uparrow \downarrow L_{r+a}$) зв'язана ковалентною енергією

$$\Gamma_c = \Gamma(r - r') \cong (\Gamma / (r - r')) \exp k(r - r'), \quad N_3 = 2LN V(G_3). \quad (3.1)$$

Додаткова енергія зв'язку в фазі орбітального скла (діаманту та ін.):

$$\Delta\sigma(G_{33}) = \Gamma_c N_{33}. \quad (3.2)$$

Підставляючи (3.1), одержуємо доданок у праву частину (2.1):

$$\Delta\sigma(G_{33}) = \Gamma_0 V(G_{33}), \quad (3.2')$$

де $V(G_{33})$ — об'ємна доля групи G_{33} в зразку. Тоді

$$\Delta E = \Delta \sigma E_c(T), \quad E(T) = \Gamma_E(T) \cong \Gamma(0) - N(G_{33})c_V(T). \quad (3.3)$$

Поблизу переходу ($T \rightarrow T_G$) маємо:

$$E'|T - T_{OG}| = \Delta \sigma_T(T). \quad (3.3')$$

З (2.2) визначимо твердість через напруження індентора P_{MH} . Вводимо пружний модуль C_{33} .

Твердість

$$MH = P_{MH}/C_{33} = \sigma/cC_{33}. \quad (3.4)$$

Вуглець C^{11} (графіт) має внутрішню енергію (електронну) σ_0 , і його твердість

$$MH = \sigma_0/cC_{33}. \quad (3.5)$$

Після переходу графіт–діамант $\sigma_0 \rightarrow \sigma_0 + \Delta \sigma$, і твердість діаманту

$$MH = (\sigma_0 + \Delta \sigma)/cC_{33} \cong \Delta \sigma/cC_{33}, \quad (3.5')$$

тобто твердість $MH \cong 10$, що пояснює експеримент [5].

Висновок: утворення діаманту вимагає дифузії йонів C^{11} за нагрівання з наступним охолодженням до $T < T_{OG}$.

Для утворення орбітального скла виділяємо вісь Oz (C_3) $L_r^\alpha \rightarrow L_r^z \delta_{\alpha z}$ під дією напруження P_{zz} (або деформації u_{zz}). Магнетопружність

$$E_{me} = \lambda u_{33} L_3^2 \quad (3.6)$$

діє проти антиферомагнетної анізотропії

$$E_{AFMR} = -K \sum L_a^4, \quad K > 0. \quad (3.6')$$

Варіація сум (3.6) і (3.6') дає елемент групи G_{33} : $u_{33} = P_{33}/C_{33}$. Звідси

$$\langle (L_r^z)^2 \rangle = \lambda u_{33} / 2K = (\lambda / 2K) u_{33}. \quad (3.7)$$

Внутрішня енергія орбітального скла

$$\Delta \sigma_{33} \approx \Gamma_{33} N_{33} \langle L_3^2 \rangle = \lambda \sigma_{33} / 2KC_{33}. \quad (3.8)$$

Для однієї домени ($N_3 \cong N$)

$$\Delta \sigma_{33}(1) \cong \Gamma_{33} N \lambda \sigma_{33} / 2KC_{33}. \quad (3.9)$$

Енергія орбітального скла, згідно з (2.5), визначає твердість діаманту:

$$MH = \Delta\sigma_{33}/C_{33}. \quad (3.10)$$

Звідси можна зробити висновок, що утворення надтвердого діаманту йде у три етапи: 1) аморфізація (хаотизація) йонів C^{11} , 2) орієнтація орбітальних моментів магнетним полем B_z ($L_r \rightarrow L_r^z$) ($\uparrow$ або $\downarrow$), 3) вистроювання елементів групи Галуа G_{33} ($L_r = L_r^z 1_r$ для $1_r = \uparrow$ або $\downarrow$). Ковалентні сили тепер дають сегрегацію N_3 елементів пар ($L\uparrow, L\downarrow$), $N_3 \rightarrow N$.

4. ДОМЕНИ В ДІЯМАНТІ

Групи Галуа G_{jj} ($L_r^{\uparrow}, L_r^{\downarrow}$) ($j = x, y, z$) виділяють домени (i, j). Для кубічної ґратниці (діаманту) рівномірні G_{jj} . Вони утворюються поблизу жерла вулкану після $T \rightarrow T_{ог}$. Фазовий перехід (графіт–діамант) для $T < T_{ог}$, $B^z > B_0^z$ в критичному полі B^z , яке сегрегує фазовий перехід, створює домени групи G_{jj} (елементи $N_{jj} \sim N/3$). Межі між доменами рухомі. Включення поля B_j ($j = x, y, z = 1, 2, 3$) лави вулкану сприяє сегрегації G_{jj} . В однорідному полі ($B_3 = B^z$) сегрегує одна домена G_{33} .

Оброблення (техніка) багатодоменого діаманту (полем B^z і тиском u_{33}) утворює однодомений діамант. Перехідна доменна структура [6, 7] під час цього змінюється.

5. ВИСНОВКИ

1. На мові БЕОС твердість явно виражається через ковалентну взаємодію. Перехід у стан орбітального скла збільшує твердість.
2. Перехідні метали мають тому підвищену твердість. Вона збільшується з переходом в «орбітальне скло». Додається енергія сегрегації орбітальних моментів.
3. Твердість дорогоцінних металів (Ag, Pt та ін.) пов'язана з утворенням «орбітального скла».
4. Діамант (в стані однієї домени G_{33}) виникає під час переходу графіт–діамант за рахунок сегрегації орбітальних моментів. Для такого переходу важливі деформації u_{33} та магнетне поле B_z . Вони реалізуються під час виверження вулкану або землетрусу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 9: 1127 (2019).

2. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 2: 141 (2022).
3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 9: 1315 (2020).
4. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела* (Москва: Мир: 1979) (пер. з англ.).
5. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
6. А. И. Мицек, Н. П. Колмакова, П. Ф. Гайданский, *Физика твёрдого тела*, **11**, № 5: 1258 (1969).
7. А. И. Мицек, П. Ф. Гайданский, *ЖЭТФ*, **62**, № 6: 2252 (1972).

REFERENCES

1. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1127 (2019) (in Russian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 141 (2022) (in Ukrainian).
3. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1315 (2020) (in Russian).
4. N. W Ashcroft and N. D. Mermin, *Fizika Tverdogo Tela* [Solid State Physics] (Moskva: Mir: 1979) (Russian translation).
5. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
6. A. I. Mitsek, N. P. Kolmakova, and P. F. Gaydanskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **11**, No. 5: 1258 (1969) (in Russian).
7. A. I. Mitsek and P. F. Gaydanskiy, *ZhETF*, **62**, No. 6: 2252 (1972) (in Russian).

PACS numbers: 72.60.+g, 72.80.Ey, 72.80.Tm, 81.05.Je, 81.05.Mh, 81.40.Rs, 81.70.-q

Electrophysical Characteristics of *c*BN–NbN Composite Ceramics Doped with Al₂O₃, Si₃N₄ and SiC

Yu. Yu. Rumyantseva^{*,**}, L. O. Romanko^{*}, I. P. Fesenko^{*},
D. O. Savchenko^{*}, V. Z. Turkevych^{*}, and S. Karcz^{**}

^{*}*V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,
2 Avtozavodska Str.,
UA-04074 Kyiv, Ukraine*

^{**}*Siec Badawcza Lukasiewicz–Krakowski Instytut Technologiczny
ul. Zakopianska, 73
30-011, Kraków, Poland*

Different additives' influence on electric conductivity of 'dielectric/conductor'-type composites (namely, polycrystalline *c*BN-based composites contained *c*BN as a dielectric phase and NbN as a conductor phase) is investigated. Investigated samples are obtained by the application of HPHT (high pressure–high temperature) sintering ($P = 7.7$ GPa, $T = 2000^\circ\text{C}$). Electrical-resistance dependences on the temperature and applied voltage are measured for all samples. Obtained results' analysis shows that all sintered samples have a semiconductor nature of conductivity. It is interesting that addition dielectrics (Al₂O₃, Si₃N₄) as well as semiconductor (SiC) leads to the electric-conductivity improve (drop in electrical resistance) for *c*BN–NbN composites in some degree (despite the lower electrical conductivity of these substances). Alumina whiskers' addition to *c*BN–NbN composites leads to a more significant drop in electrical resistance compared to powder particles' addition (from 1.85 to 0.72 Ohm·cm for samples with whiskers (Al₂O₃w) and from 1.35 to 0.17 Ohm·cm for samples with Al₂O₃ powder). Hence, as con-

Corresponding author: Yuliya Yuriyivna Rumyantseva
E-mail: yrumanceva@gmail.com

*V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,
2 Avtozavodska Str.,
UA-04074 Kyiv, Ukraine*

Citation: Yu. Yu. Rumyantseva, L. O. Romanko, I. P. Fesenko, D. O. Savchenko, V. Z. Turkevych, and S. Karcz, Electrophysical Characteristics of *c*BN–NbN Composite Ceramics Doped with Al₂O₃, Si₃N₄ and SiC, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 6: 723–732 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.06.0723](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0723)

cluded, the sample electrical conductivity is affected by both the additive particles' morphology and the grain boundaries' state of the sintered polycrystalline ceramics.

Key words: dielectric, cBN, conductor, NbN, composite, additives, Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, electrical resistance.

В роботі досліджено вплив різних добавок на електропровідність композитів типу «діелектрик/провідник» (полікристалічні зразки на основі cBN містили cBN в якості діелектричної фази та NbN — в якості провідної фази). Досліджувані зразки було одержано за допомогою спікання за високих тисків і температур ($P = 7,7$ ГПа, $T = 2000^\circ\text{C}$). Залежність електричного опору від температури та прикладеної напруги було виміряно для всіх зразків. Аналіза одержаних результатів показала, що всі спечені зразки мають напівпровідниковий характер провідності. Цікавим є те, що додавання як діелектриків (Al_2O_3 , Si_3N_4), так і напівпровідників (SiC) деякою мірою поліпшує електропровідність композиту cBN–NbN (незважаючи на меншу електропровідність цих речовин). Додавання вусів оксиду Алюмінію до композитів cBN–NbN приводить до більш значного пониження електричного опору порівняно з додаванням частинок порошку оксиду Алюмінію (від 1,85 до 0,72 Ом·см — для зразків з вусами (Al_2O_3 w) та від 1,35 до 0,17 Ом·см — для зразків з порошком Al_2O_3). Зроблено висновки, що на електропровідність зразків впливає як морфологія частинок добавок, так і стан меж зерен спеченої кераміки.

Ключові слова: діелектрик, cBN, провідник, NbN, композит, добавки, Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, електричний опір.

(Received February 19, 2023; in final version, April 13, 2023)

1. INTRODUCTION

Modern electronics is steadily moving towards terahertz region of electromagnetic waves. This is putting ahead the electro-physical properties necessary to achieve a high circuits' electrons density with effective thermal management of its elements. One of the key problems is a decreasing of charge carrier's dissipation [1]. To lower the electron scattering on phonons we can use a high-thermal conductivity dielectric system in a thermal contact with a conductor/semiconductor [2]. Studies have been carried out of current propagation through the islet gold films on a surface of the high-thermal conductivity ceramic dielectrics like aluminium nitride (AlN, 120 W/(m·K)) [3] and cubic boron nitride (cBN, 160 W/(m·K)) [4], and through inclusions of metal-like refractory compounds: titanium nitride (TiN) in polycrystalline AlN [5] and niobium nitride (NbN) in polycrystalline cBN [6].

Materials with high thermal conductivity (diamond, GaN) and conductor/high-thermal conductive dielectric systems in thermal contact are most required for modern electronic applications. Experimental

data's accumulation in the field of materials for electronics applications is critically important for electron processes' understanding in such systems.

This article devoted to the electrical properties' investigation of 'dielectric/conductor' composites, that contains dielectric (*c*BN) and conductor (NbN) phases. The aim of this work is to obtain the absolute values of electrical resistance and to investigate the charge's transfer character (metal, tunnel, semi-conductive).

*c*BN is high-temperature dielectric material. The electrical resistivity of polycrystalline *c*BN-based materials obtained by sintering at high pressures and temperatures (even without activating additives' using) significantly depends on initial powders' purity and can vary over a wide range from 109 to 1013 $\Omega\cdot\text{cm}$. The electrical conductivity of *c*BN-based composite materials can be controlled by additives' introducing (usually electrically conductive additives use). Different refractory compounds that are stable at high temperatures should be added to initial composition. The most widely used additions are refractory compounds (nitrides, borides, and carbides of group IV transition metals (titanium, zirconium, and hafnium)). We decided to use NbN as a binder due to perfect properties' set of this material (that listed below). For instance, the superconducting nature of NbN has been exploited in low temperature superconducting electronics such as tunnel junctions [7] and nanostructured single photon detectors [8]. Good mechanical properties such as hardness and toughness make it a suitable material for wear protective coatings [9]. The chemical inertness of NbN makes it a good material for corrosion protective coating. In [8], NbN has also been studied as a possible cathode material in vacuum microelectronic devices. Furthermore, the chemical inertness, high melting point, and low resistivity are desired properties for a diffusion barrier in microelectronic devices [10].

Hence, in this work *c*BN-based (dielectric material) samples with NbN (semiconductor) using 5 vol.% Al (conductor) as a sintering aid and a getter of oxygen impurity. Dopants with different thermoelectrically properties and morphology were added to initial composition. For instance, dielectric dopants (Al_2O_3 and Si_3N_4) with different morphology (whiskers and powders) were added to the initial composition (*c*BN–NbN–Al). Samples with semiconductors' dopant (SiCw) were also sintered and investigated in the frame of this work. The investigations of microstructure and phase composition were done by the same way as in paper [11]. It should be taken into account that in the studied composites there is no phase interaction between *c*BN and NbN [11].

2. EXPERIMENTAL

The stand designed for electrical conductivity measuring of superhard

CMs was used to determine the samples' resistance. This stand allows to measure electrical conductivity in a wide temperatures and voltages ranges. The electrical circuit of the stand allows to work both in the current stabilization mode and in the voltage stabilization mode. The electrical circuit mounted on the basis of Agilent 4339B and B79-42 electrometers. The measuring cell's assembly is carried out using high-quality dielectric materials that meet the electrical measurements' requirements in high-resistance electrical circuits. The measuring electrodes have the form of flat parallel surfaces, between which the sample is clamped (at the same time, the volumetric characteristics of the sample are measured). Electrical contacts were applied to the opposite chemically cleaned surfaces of polycrystalline plates through a mask (it was done for contact resistance's reducing). Contacts have a shape of a circle with a diameter of 7 mm. The use of an electrometer provides a range of measured resistances $R \sim 10^{-6} - 10^{13} \Omega$. All measurements (the dependences of electrical resistance from applied voltage and their temperature) were carried out in a vacuum chamber at a pressure of $p = 10^{-3}$ Pa. This allows excluding external influences. Measurements carried out in the temperature stabilization mode in the wide temperature range (300–700 K).

The method of measuring the current and temperature dependence based on the registration of the voltage drop on the sample depending on the current (which passes through the sample in the temperature stabilization mode).

The magnitude of the voltage drop across the sample was measured using an NV724 nanovoltmeter.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Discussion of the additions' influence on the *c*BN–NbN composites' electrical resistance

The influence of additions' chemical nature on electrical resistance was studied for *c*BN–NbN, *c*BN–NbN–SiCw, and *c*BN–NbN–Si₃N₄w systems by the help of methodics described before. The order of the specific electrical resistance absolute value (Fig. 1) points on semi-conducting nature of conductivity for all samples. For all investigated samples there was a decrease in the electrical resistance value with temperature. This fact also evidences a semiconductor nature of electrical conductivity. It is well-known fact that in semiconductor systems when the temperature increases, the number of charge carriers' increases. Accordingly, at a constant voltage, the current increases that means that the value of the specific electrical resistance decreases (Table 1).

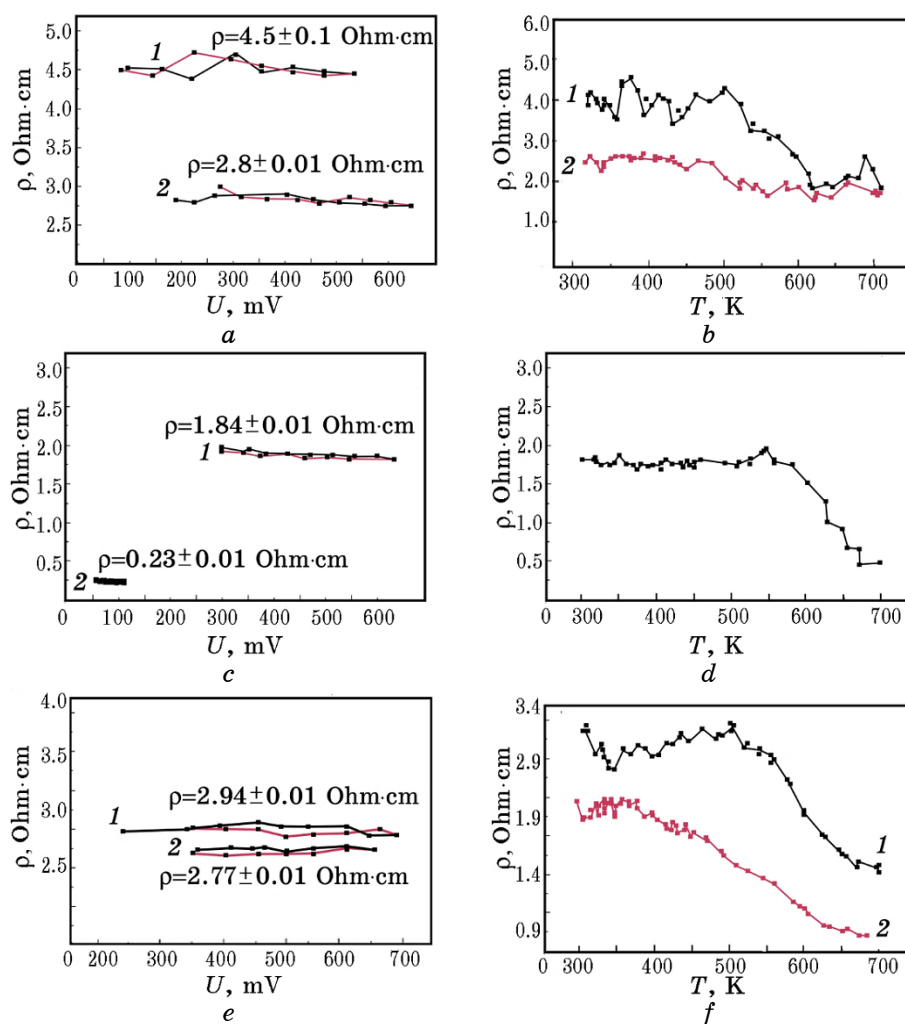


Fig. 1. The dependence of electrical resistance on applied voltage (*a*, *c*) and heating temperature (*a*, *c*, *e*) for samples: *c*BN–35 vol.% NbN (*a*, *b*); *c*BN–25 vol.% NbN–10 vol.% SiCw (*c*, *d*); *c*BN–25 vol.% NbN–10 vol.% Si₃N₄w (*e*, *f*) before (*1*) and after (*2*) heating up to 400°C.

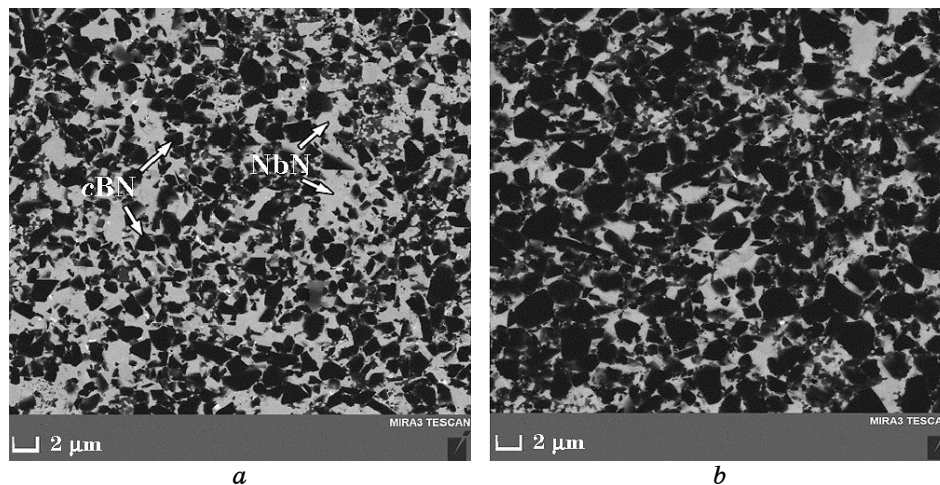
The complex nature of specific electrical resistance dependence from the temperature (Fig. 2) should be explained by the additives' influence (because their introduction leads to the impurity levels' creation in forbidden zone). After all, it is known that intrinsic conductivity and impurity conductivity can determine the electrical resistance of a doped semiconductor in different temperature ranges. For instance, temperature dependence of specific electrical resistance for aluminium

TABLE 1. Electrical resistance of *c*BN-based samples with different whiskers before and after heating.

Sample	<i>c</i> BN –35 vol.% NbN	<i>c</i> BN –25 vol.% NbN –10 vol.% SiCw	<i>c</i> BN –25 vol.% NbN –10 vol.% Si ₃ N ₄ w
Electric resistance before heating, Ohm·cm	4.5 ± 0.1	1.84 ± 0.01	2.94 ± 0.01
Electric resistance after heating up to 400°C, Ohm·cm	2.8 ± 0.01	0.23 ± 0.01	2.77 ± 0.01

nitride has two clearly defined regions with different inclination's angles to the abscissa axis. This fact explained by the change in the conductivity's type (from intrinsic to impurity type of conductivity) [12, 13].

One of the additives in the studied composites, namely wurtzite (hexagonal) modification of silicon nitride Si₃N₄w (it is also designated as β-Si₃N₄). β-Si₃N₄ is a good insulator (wide-band semiconductor with 5.18 eV bandgap). This addition couldn't change the overall electrical system resistance, because differing little in this physical quantity from the *c*BN matrix phase. On the other hand, the SiC addition (narrow-band semiconductor) has low electrical resistance. This addition can significantly affect the overall electrical resistance of the studied *c*BN-based samples.

**Fig. 2.** The microstructure of non-reinforced (*a*) and whisker-reinforced (*b*) samples.

Niobium nitride is the main electrically conductive inclusion in the studied system. The addition of NbN, together with others, brings the composite with the *c*BN matrix phase into an integral electrically conductive state. In addition, in the obtained *c*BN-based composites, when refractory compounds are introduced into the structure of the microfibers, there is a sharp increase in the area of the interphase boundaries, which can serve as charge transfer channels, *i.e.*, additionally increase the flow of electric current through the sample.

Obtained composites' microphotographs show that the electrically conductive phases form a continuous grid, hence, also serve as a charge transfer channel (Fig. 2). It causes a decrease in the total electrical resistance to the units (Table 1).

It can be concluded that in the studied *c*BN–NbN, *c*BN–NbN–SiC_w, and *c*BN–NbN–Si₃N₄_w systems the electrically conductive additives' content was equal to (or greater) than 30 vol. %. It means that the percolation threshold has been exceeded in these samples. *i.e.*, they became conductive for electric current.

Since it is known that the percolation threshold for three-dimensional systems is approximately 17 vol. %, then the data we obtained for *c*BN-based composites don't contradict the general laws of electric current flow in three-dimensional systems dielectric matrix—conductive inclusions.

For instance, *c*BN-based composites with electrically conductive inclusions of titanium nitride (TiN) also had similar electrical resistance's behaviour [14]: the introduction of 30 vol. % TiN into the *c*BN matrix led to specific electrical resistance decreasing of material by 10 magnitude's orders (the electrical resistance of these composites was 12 Ω·cm).

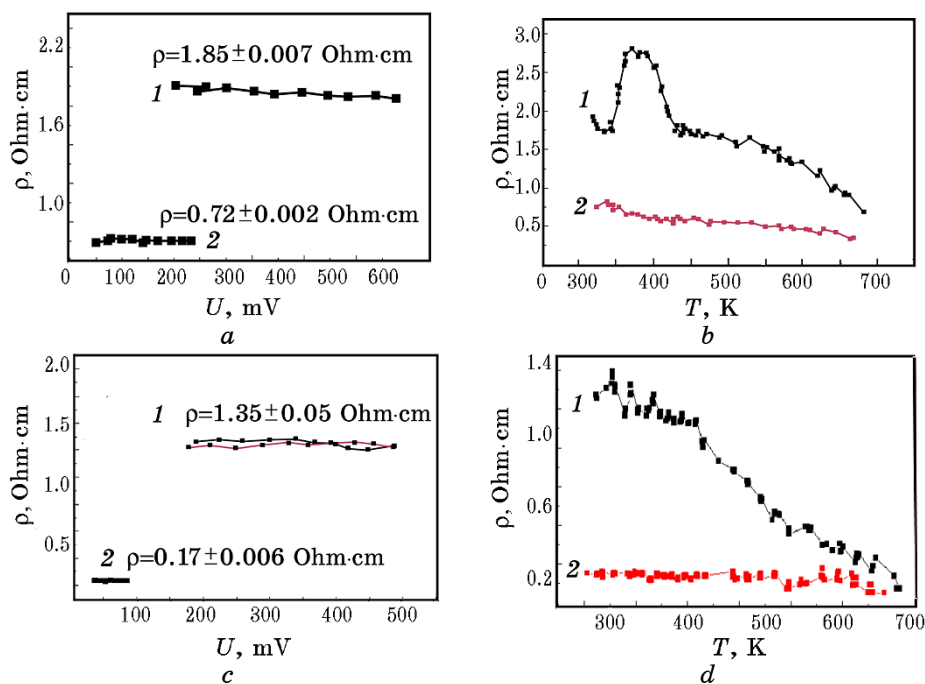
3.1. Discussion of the additions' morphology influence on the *c*BN–NbN composites' electrical resistance

Samples with the Al₂O₃ additions also have a characteristic semiconducting nature of conductivity (this is evidenced by the order of magnitude of the electrical resistance) (Table 2).

The experimental results' analysis showed that the samples' specific resistance both before and after heating the samples is almost independent of temperature (Fig. 3, *a* and *c*). This fact indicates the homogeneity of the material structure of the studied samples, and may be caused by a tunnel mechanism of a current. With the addition Al₂O₃_w, a more significant drop in electrical resistance is observed (Fig. 3, *b* and *d*) than with the addition of aluminium oxide. It is explained by a more significant increase in the area of interphase boundaries when adding whiskers than when adding powder, and therefore, improving the flow of electric current through the sample.

TABLE 2. Electrical resistance of *c*BN-based samples with Al₂O₃ additions with different morphology before and after heating.

Sample	<i>c</i> BN –35 vol.% NbN	<i>c</i> BN –25 vol.% NbN –10 vol.% Al ₂ O ₃	<i>c</i> BN –25 vol.% NbN –10 vol.% Al ₂ O ₃
Electric resistance before heating, Ohm·cm	4.5 ± 0.1	1.85 ± 0.007	1.35 ± 0.05
Electric resistance after heating up to 400°C, Ohm·cm	2.8 ± 0.01	0.72 ± 0.002	0.17 ± 0.006

**Fig. 3.** Electrical resistance's dependence on applied voltage (*a*, *c*) and heating temperature (*b*, *d*) for the samples: *c*BN–25 vol.% NbN–10 vol.% Al₂O₃w (*a*, *b*); *c*BN–25 vol.% NbN–10 vol.% Al₂O₃ (*c*, *d*) before (*1*) and after (*2*) heating up to 400°C.

4. CONCLUSIONS

It is established that all investigated samples of dielectric/conductor composites *c*BN–Al₂O₃–Si₃N₄/NbN–SiC both by the order of the absolute value of the specific electrical resistance and by the nature of the temperature dependence (decrease in the value of the electrical re-

sistance with temperature) are semiconductors. The impurity morphology's influence on the electrical conductivity of sintered samples has been shown: the addition alumina's whiskers lead to a greater drop in electrical resistance than the addition of alumina powders. It's occurs due to a greater increase of the interface area between the grains (when the whiskers added), and thus an improved flow of electric current through the sample. Authors expects that obtained results should be also helpful for deepen understanding of electrical conductivity's nature of multiphase cBN-based composites. Moreover, the ability of the developed ceramic composites to conduct an electric current is important from the point of their application in different industries. For instance, for obtaining parts of a complex shape by the method of electric spark cutting. It's also point on the perceptiveness of their application in the nuclear industry (due to their good mechanical properties, oxidation resistivity [11] and electrical properties' level at the same time (described in this work).

ACKNOWLEDGEMENTS

This contribution was created under the support of project 11/01-2022 “Development and research of new composites based on cubic boron nitride for equipping cutting tools used in shock conditions” funded by the National Academy of Sciences of Ukraine (N.A.S.U.) (state registration number 0122U002232). This work was also co-financed by the Sustainable Production Initiative (SPI) research project: collaboration between Lund University and Chalmers University of Technology. Special thanks are to Troy Dougherty from NUENZ (www.nuenz.com) for the help in supplying Si₃N₄ whiskers.

REFERENCES

1. J. Feng, X. Li, J. Hu, and J. Cai, *J. Electromagn. Eng. Sci.* **2020**, **20**, No. 1: 1 (2020).
2. E. D. Belotsky and P. M. Tomchuk, *Surface Science*, **239**: 143 (1990).
3. I. P. Fesenko, L. V. Viduta, V. I. Chasnyk, N. B. Nechytailo, D. V. Butenko, V. M. Tkach, V. Z. Turkevich, O. A. Marchenko, I. I. Zelenska, O. M. Kaidash, T. B. Serbenyuk, T. M. Belyaeva, E. F. Kuzmenko, and P. M. Tomchuk, *J. Superhard Mater.*, **40**, No. 6: 89 (2018).
4. I. P. Fesenko, L. V. Viduta, D. V. Chasnyk, V. B. Nechytailo, I. A. Petrusha, O. M. Kaidash, Yu. Yu. Rumyantseva, V. V. Smokvyna, V. I. Chasnyk, V. V. Garashchenko, Yu. M. Tuz, V. P. Rukin, and N. O. Muliavko, *J. Superhard Mater.*, **43**: 303 (2021).
5. I. P. Fesenko, L. O. Romanko, V. I. Chasnyk, L. M. Vovk, Yu. M. Tuz, A. V. Dovhal, T. B. Serbeniuk, O. M. Kaidash, O. O. Bochechka, and V. P. Rukin, *J. Superhard Mater.*, **44**, 70 (2022).

6. Yu. Yu. Rumiantseva, L. O. Romanko, D. V. Chasnyk, V. Z. Turkevich, V. M. Bushlya, I. P. Fesenko, O. M. Kaidash, V. I. Chasnyk, and V. P. Rukin, *J. Superhard Mater.*, **42**, No. 2: 126 (2020).
7. P. L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. 2nd Ed. (Cambridge: University Press: 1991), vol. 6, pp. 113–141
8. J. Lloyd-Hughes and T. I. Jeon, *J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, **33**, No. 9: 871 (2012).
9. B. Delaet, J.-C. Villegier, W. Escoffier, J.-L. Thomassin, Ph. Feautrier, I. Wang, P. Renaud-Gou, and J.-P. Poizat, *J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **520**, No. 1–3, 541 (2004).
10. G. Goltsman, A. Korneev, V. Izbenko, K. Smirnov, P. Kouminov, B. Voronov, N. Kaurova, A. Verevkin, J. Zhang, A. Pearlman, W. Slys, and R. Sobolewski, *J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **520**, No. 1–3, 527 (2004).
11. Y. Rumiantseva, I. Melnichuk, V. Garashchenko, O. Zaporozhets, V. Turkevich, and V. Bushlya, *Ceram. Int.*, **46**, No. 14: 22230 (2020).
12. R. M. Fonseca, R. B. Soares, R. G. Carvalho, E. K. Tentardini, V. F. C. Lins, and M. M. R. Castro, *J. Surface and Coatings Technology*, **378**, 124987 (2019).
13. K. I. Sim, Y. C. Jo, T. Ha, J. H. Kim, J. H. Kim, and H. Yamamori, *J. Korean Physical Society*, **71**, 571 (2017).
14. A. A. Sugumaran, Y. Purandare, K. Shukla, I. Khan, A. Ehasarian, and P. Hovsepian, *J. Coatings*, **11**, No. 7, 867 (2021).

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.43.Dg, 64.70.pe, 71.15.Mb, 71.20.Be, 71.23.Cq, 81.05.Zx

Першопринципне моделювання процесу аморфізації стопів системи Ni–Zr

І. В. Плющай, А. О. Майстренко, Т. Л. Цареградська,
О. І. Плющай*, О. О. Каленик

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*
**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Для аналізу процесу аморфізації в системі Ni–Zr застосовано методу *ab initio* молекулярної динаміки із розглядом як еволюції атомарної структури, так і змін електронних спектрів. Положення атомів у надкомірці Ni₂₁Zr₁₁ було змодельовано шляхом числового відпалу за допомогою теорії функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Обговорюються зміни гістограми міжатомових віддалей надкомірки Ni₂₁Zr₁₁ за фазових переходів «кристал–рідина–аморфна фаза». Показано, що значна варіація локального оточення атомів (до 30% від середнього значення в межах першої координаційної сфери) приводить до помітної варіації локальних електронних спектрів для «аморфної» фази. Доведено незастосовність електронного критерію Нагеля–Таука у випадку аморфних стопів на основі Ni–Zr, що демонструють найвищу термічну стабільність.

Ключові слова: перехідні метали, фазові переходи, аморфні стопи, електронна структура, *ab initio* молекулярна динаміка.

Corresponding author: Inna Vyacheslavivna Plyushchay
E-mail: inna.plyushchay@gmail.com

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*
**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. V. Plyushchay, A. O. Maistrenko, T. L. Tsaregradska, A. I. Plyushchay, and O. O. Kalenyk, First-Principle Modelling of Amorphization Process of Ni–Zr System Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 6: 733–741 (2023) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.45.06.0733](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0733)

Ab initio molecular dynamic approach is applied to analyse the amorphization process in Ni–Zr system with the control both the atomic-structure evolution and the electronic-spectra changes. The atomic positions in the $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ supercell are modelled by simulating annealing by the density functional theory in the generalized gradient approximation. Changes in the histogram of interatomic distances of the $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ supercell under ‘crystal–liquid–amorph’ phase transitions are discussed. As shown, significant variation in the local environment of the atoms (up to 30% of the mean value within the first co-ordination sphere) leads to a marked variation in the local electronic spectra for the ‘amorphous’ phase. The inapplicability of the Nagel–Tauc electronic criterion for the case of Ni–Zr-based amorphous alloys demonstrating the highest thermal stability is proved.

Key words: transition metals, phase transitions, amorphous alloys, electronic structure, *ab initio* molecule dynamic.

(Отримано 30 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 8 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Стопи системи Ni–Zr широко використовуються як функціональні матеріали, особливо в біомедицині, водневій промисловості, при виготовленні ядерних реакторів та паливних елементів [1–5]. Можливим шляхом модифікації технологічно важливих властивостей таких матеріалів є зміна їх атомної структури, зокрема аморфізація. Відомо, що однорідність аморфних матеріалів покращує їх функціональні властивості, наприклад, корозійну стійкість, механічні та магнетні властивості [6, 7].

Стопи системи Ni–Zr добре аморфізуються в широкому діапазоні концентрації Zr (20 ат.% < Zr < 80 ат.%) [8, 9]. Перші дослідження [10] кристалізації аморфних стопів системи Ni–Zr виявили наявність двох максимумів температури кристалізації при концентраціях Zr навколо 36% і 55% поблизу евтектичного складу [11], але аморфні стопи біля евтектики в багатій Zr області схильні до дестабілізації через передчасне осадження фази ω -Zr [10]. Подальші дослідження підтвердили, що найбільш термостабільними є аморфні стопи із концентрацією Zr $\cong$ 35–36%. Для аморфних стопів, одержаних механічним спіканням відповідних інтерметалевих структур, максимальна температура кристалізації також спостерігається при 36% [12]. Серед багатьох робіт присвячених вивченню термостабільності аморфних стопів системи Ni–Zr особливо треба відмітити одну з останніх [13], в якій методу машинного навчання застосовано для передбачення термостабільності аморфних стопів на основі Ni. Але слід відмітити, що в цій роботі розглядався лише проміжок можливого вмісту Zr від 0 до 35%, в межах якого поведінка па-

раметрів термостабільності більш менш монотонна.

Дослідники відмічають, що поведінка аморфних стопів системи Ni–Zr відрізняється від звичної для такого типу матеріалів, наприклад від стопів системи Cu–Zr [14], не зважаючи на те, що Cu є сусідом Ni в періодичній таблиці елементів. Також була висунута гіпотеза [15] про те, що на відміну від інших аморфних стопів, наприклад, системи Fe–Zr [16], до аморфних стопів системи Ni–Zr електронний критерій термостабільності Нагеля–Таука є незастосовним. Для з'ясування цього питання ми провели моделювання процесу аморфізації аморфного стопу системи Ni–Zr методом *ab initio* молекулярної динаміки. Методом першопринципної молекулярної динаміки уможливиле дослідити не тільки еволюцію атомної структури матеріалу, а також одержувати дані про стан електронної підсистеми, зокрема одержувати електронні спектри. Недоліком при цьому є значна обмеженість розмірів систем, що можуть розглядатися. На сьогодні є роботи [14, 17, 18], в яких методом класичної молекулярної динаміки проведено моделювання атомної структури аморфних чи нанокристалічних стопів системи Ni–Zr при розмірах комірки порядку нанометрів, але при цьому не проводилось моделювання стану електронної підсистеми, а отже неможливо відповісти на питання про застосовність критерію термостабільності Нагеля–Таука.

2. МЕТОДА

Методом *ab initio* молекулярної динаміки ми дослідили еволюцію атомної структури та електронних спектрів в системі Ni–Zr при аморфізації. Для моделювання була обрана надкомірка Ni₂₁Zr₁₁ зі складом близьким до евтектичного ($\cong 35\%$ Zr). Як вже зазначалось, саме в цій області концентрацій спостерігається найбільша температура кристалізації стопів системи Ni–Zr. Розрахунок проводився методом функціоналу густини в узагальненому ґрадієнтному наближенні [19] за допомогою пакета програм ABINIT [20].

3. ЕВОЛЮЦІЯ АТОМАРНОЇ СТРУКТУРИ

Для числового моделювання процесу одержання аморфної фази з розтопу використовували надкомірку, що містить 32 атома з ГЦК-структурою. Остання була обрана так як притаманна Ni та є прикладом структури щільного пакування жорстких сфер, що непогано описує будову рідких металів. Далі 11 атомів Ni були замінені на атоми Zr так, щоб останні були розташовані на максимально можливій відстані один від одного. Останнє необхідно для того, щоб уникнути кластеризації. Для релаксації внутрішніх напружень в

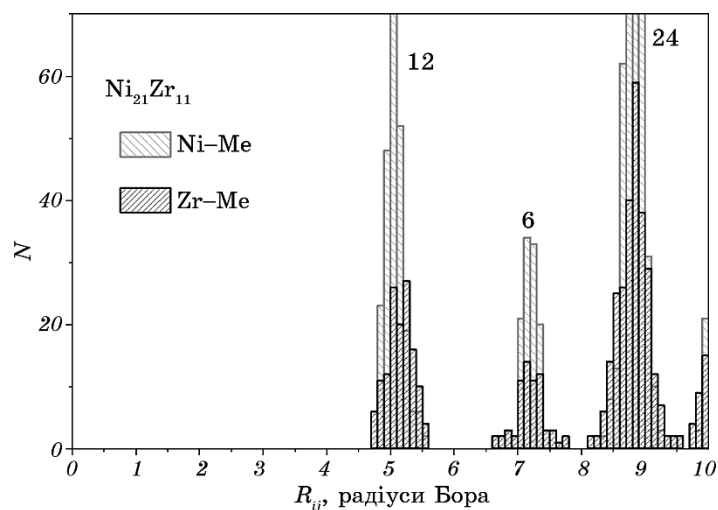


Рис. 1. Гістограма міжатомових віддалей навколо атомів Ni та Zr в надкомірці $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ після початкового відпалу положень атомів (над піками позначені координаційні числа вихідної кристалічної структури).

Fig. 1. Histogram of interatomic distances around Ni and Zr atoms in the supercell of $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ after the initial annealing of the atomic positions (coordination numbers of the initial crystal structure are indicated above the peaks).

надкомірці проводився числовий відпал положень атомів за алгоритмом, який описаний в [21]. При числовому відпалі відбувалася релаксація положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. При цьому була дозволена зміна об'єму надкомірки зі збереженням її форми (кубічна). Оскільки радіус атомів Zr в металевому стані приблизно на 30% більший за радіус Ni, то вже навіть на цьому етапі на побудованій нами гістограмі міжатомових відстаней навколо атомів Ni та Zr спостерігалось достатньо помітне (в межах 15–17%) варіювання міжатомових відстаней у першій та другій координаційній сферах та помітна зміна електронних спектрів (рис. 1).

Далі для відтворення реальної процедури одержання аморфних матеріалів ми провели числове нагрівання вихідної надкомірки методом *ab initio* молекулярної динаміки в канонічному (NVT) ансамблі при температурі 1600 К, близькій до евтектичної. Побудована гістограма міжатомових відстаней одержаної (умовно «рідкої») структури (рис. 2) продемонструвала подальше «розширення» першого координаційного піка до приблизно 30% від середнього значення. Піки на гістограмі, що відповідають другій координаційній сфері практично зливаються з третім, як для атомів Ni так і

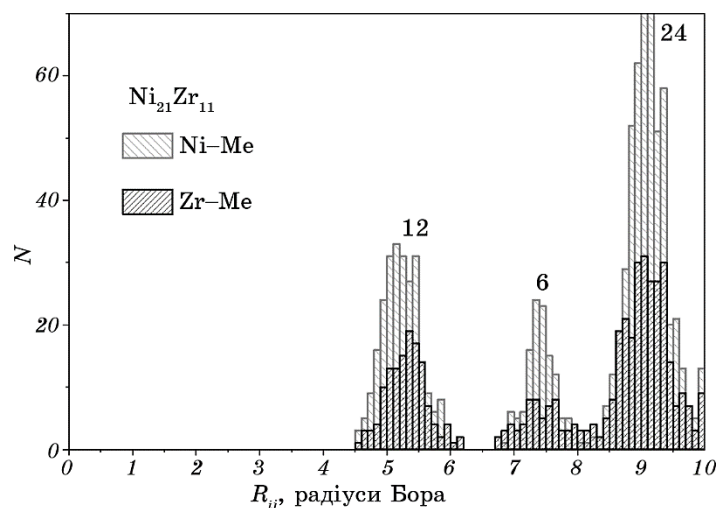


Рис. 2. Гістограма міжатомових віддалей навколо атомів Ni та Zr в надкомірці $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ після відпалу положень атомів при температурі 1600 К (умовно «рідка» фаза).

Fig. 2. Histogram of interatomic distances around Ni and Zr atoms in the $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ supercell after annealing the positions of the atoms at a temperature of 1600 K (conditional 'liquid' phase).

для атомів Zr.

Для моделювання саме процесу аморфізації методом *ab initio* молекулярної динаміки ми обрали ізотермічно/ізоентальпійний ансамбль, оскільки структурні фазові перетворення часто супроводжуються зміною власного об'єму. Числовий відпал при температурі 300 К супроводжувався зменшенням повної енергії нашої надкомірки, якісних змін гістограми міжатомових відстаней при цьому не спостерігалось (рис. 3). Останнє цілком зрозуміло, оскільки для аморфної фази характерне заморожування атомної структури рідкого металу.

Одержаний нами результат моделювання еволюції атомної структури надкомірки $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ ($\cong 35\%$ Zr) при аморфізації добре корелює з результатами експериментальних досліджень магнетних властивостей аморфних стопів системи Ni–Zr [22]. В роботі [22] було показано, що в аморфному стані стопи системи Ni–Zr в широкому діапазоні концентрацій проявляють парамагнетну поведінку, а в кристалічному — феромагнетну. Відсутність магнетного впорядкування в аморфній фазі стопу Ni–Zr ($\cong 35\%$ Zr) може бути, таким чином, пояснена значним варіюванням міжатомових відстаней навіть у першій координаційній сфері ($\cong 30\%$). Також проведений в роботі [22] аналіз магнетної сприйнятливості та температур переходу до

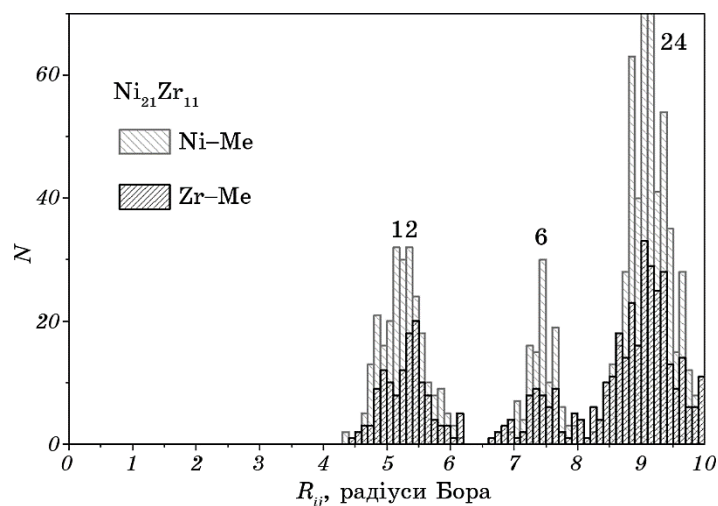


Рис. 3. Гістограма міжатомових віддалей навколо атомів Ni та Zr в надко-
мірці $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ після відпалу положень атомів розупорядкованої структури
при температурі 300 К (умовно «аморфна» фаза).

Fig. 3. Histogram of interatomic distances around Ni and Zr atoms in the
 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ supercell after annealing the atoms positions of the disordered struc-
ture at a temperature of 300 K (conditionally ‘amorphous’ phase).

надпровідності дозволив авторам зробити висновок про ГЦК-
подібне локальне оточення атомів Zr в $\text{Zr}-(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})$ аморфних
стопах, що також добре корелює з нашим підходом.

4. ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ

Як вже зазначалось, використання методу першопринципної моле-
кулярної динаміки з одного боку значно обмежує розміри модельо-
ваної системи, але з іншого боку уможлиблює одержувати інфор-
мацію про стан електронної підсистеми розглянутих структур. Са-
ме тому нами і була обрана метода першопринципної молекулярної
динаміки для аналізу застосовності електронного критерію Нагел-
ля–Таука [23] у випадку аморфних стопів на основі Ni–Zr.

Основною особливістю електронного спектра одержаної описа-
ним вище чином «аморфної» структури є усереднена $3d$ -смуга без
помітних особливостей в околі рівня Фермі. Аналіза локальних
спектрів навколо окремих атомів (рис. 4) виявила значну відмін-
ність $3d$ -смуг в залежності від локального оточення атомів Ni (різ-
ною кількістю атомів Zr в першій координаційній сфері), що узго-
джується з одержаними даними по значній модифікації міжатомо-
вих відстаней в системі ($\cong 30\%$ в першій координаційній сфері).

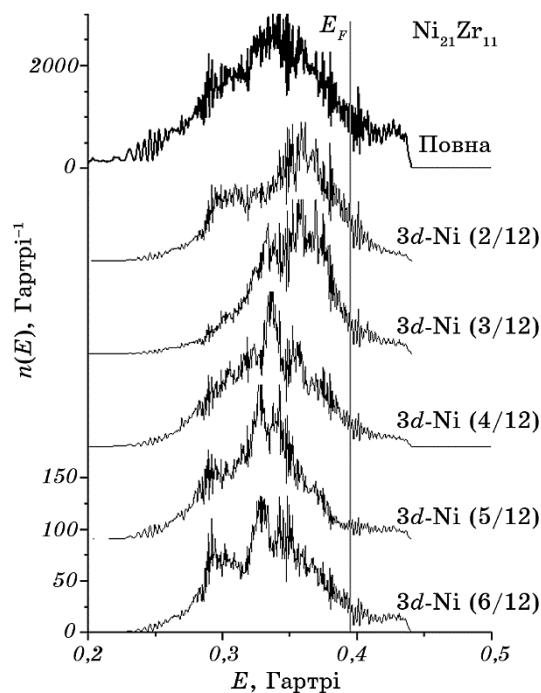


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів «аморфної» надкомірки $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ та $3d$ -локальні електронні спектри навколо атомів Ni з різною кількістю атомів Zr в першій координаційній сфері. Вертикальною лінією позначено положення рівня Фермі.

Fig. 4. Energy dependence of the density of electronic states of the ‘amorphous’ supercell $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_{11}$ and $3d$ local electronic spectra around Ni atoms with different numbers of Zr atoms in the first co-ordination sphere. The vertical line indicates the position of the Fermi level.

Адже добре відомо, що в основному форма піків локальних електронних станів визначається симетрією найближчого оточення атома.

Отже, згідно наших розрахунків, локальний мінімум в околі рівня Фермі не спостерігається, що свідчить про незастосовність критерію Нагеля–Таука у випадку дослідженого стопу на основі Ni–Zr зі складом близьким до евтектичного ($\cong 35\%$ Zr), що добре узгоджується з попередніми висновками в роботі [15].

5. ВИСНОВКИ

Метода першопринципної молекулярної динаміки була обрана для числового відтворення реального процесу аморфізації металевих

стопів системи Ni–Zr, так як вона уможливорює одночасно із моделюванням еволюції атомної структури дослідження зміни електронних спектрів. Проведена аналіза еволюції атомної структури при «кристалічно-рідинно-аморфному» перетворенні виявила значне варіювання міжатомових відстаней навіть в межах умовної першої координаційної сфери (до 30% від середнього значення). Не дивно, що таке значне варіювання локального оточення атомів призводить до помітного варіювання локальних електронних спектрів. Таким чином загальна картина густини електронних станів для аморфних стопів системи Ni–Zr поблизу евтектики являє собою усереднену *3d*-смугу без помітних особливостей в околі рівня Фермі. Отже проведена нами аналіза електронних спектрів дає можливість зробити висновок про незастосовність електронного критерію Нагеля–Таука у випадку аморфних стопів на основі Ni–Zr, що демонструють найбільшу термостабільність. Слід відмітити, що одержаний результат узгоджується з попередніми висновками в роботі [15], зробленими на основі наближення майже вільних електронів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Manukyan, N. Amirkhanyan, S. Aydinyan, V. Danghyan, R. Grigoryan, N. Sarkisyan, G. Gasparyan, R. Aroutiounian, and S. Kharatyan, *Chem. Eng. J.*, **162**: 406 (2010).
2. L. Mihailov, T. Spassov, and M. Bojinov, *J. Hydrogen Energy*, **37**: 10499 (2012).
3. S. Agarwal, A. Jain, P. Jain, D. Vyas, V. Ganesan, and I. P. Jain, *J. Hydrogen Energy*, **35**: 9893 (2010).
4. P. Jain, C. Gosselin, and J. Huot, *J. Hydrogen Energy*, **40**: 16921 (2015).
5. P. Jain, C. Gosselin, N. Skryabina, D. Fruchart, and J. Huot, *J. Alloys Compd.*, **636**: 375 (2015).
6. M. Metikoš-Huković and A. Jukić, *Electrochim. Acta*, **45**: 4159 (2000).
7. A. Inoue and N. Nishiyama, *MRS Bulletin*, **32**: 651 (2007).
8. M. Ghidelli, S. Gravier, J. Blandin, T. Pardoën, J. Raskin, and F. Mompou, *J. Alloys Compd.*, **615**: 348 (2014).
9. H. Turnow, H. Wendrock, S. Menzel, T. Gemming, and J. Eckert, *Thin Solid Films*, **561**: 48 (2014).
10. Z. Altounian, Tu Guo-hua, and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **54**: 3111 (1983).
11. T. Kosorukova, V. Ivanchenko, G. Firstov, and H. Noël, *Solid State Phenom.*, **194**: 14 (2012).
12. P. Y. Lee and C. C. Koch, *J. Mater. Sci.*, **23**: 2837 (1988).
13. J. Jeon, G. Kim, N. Seo, H. Choi, H.-J. Kim, M.-H. Lee, H.-K. Lim, S. B. Son, and S.-J. Lee, *J. Mater. Res. Technol.*, **16**: 129 (2022).
14. B. A. Klumov, R. E. Ryltsev, and N. M. Chetelkatchev, *J. Chem. Phys.*, **149**, No. 13: 134501 (2018).
15. Y. D. Dong, G. Gregan, and M. G. Scott, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**: 403 (1981).
16. I. V. Plyushchay, T. L. Tsaregrads'ka, O. O. Kalenyk, and O. I. Plyushchay,

- Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1233 (2016).
17. Q. Yang, S. Pang, and T. Zhang, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Mater.*, **14**, No. S1: 73 (2007).
18. S. Mishra and S. Pal, *Molecular Simulation*, **45**: 1465 (2019).
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
20. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.*, **180**: 2582 (2009).
21. H. B. Schlegel, *J. Computational Chem.*, **3**: 214 (1982).
22. R. Ristić and E. Babić, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 3108 (2007).
23. S. R. Nagel, G. B. Fisher, J. Tauc, and B. G. Bardley, *Phys. Rev. B*, **13**: 3284 (1976).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 61.68.+n, 68.37.Hk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 82.80.Pv

Hydrogen-Sorption Properties of the Alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ Based on the Laves Phase (Type C14)

V. A. Dekhtyarenko

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

Microstructure and phase composition of the cast $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ alloy as well as the phase composition of hydrogenation and dehydrogenation products are investigated using the methods of x-ray phase analysis and scanning electron microscopy. As established, due to the partial replacement of manganese with cobalt, it is not possible to expand the area of existence of the Laves phase (type C14), since, in the phase composition of the studied alloy, a second intermetallic phase based on the Zr_2Co compound is formed. As determined, the change in the phase composition of the alloy does not affect significantly the kinetics of hydrogen absorption and desorption at the first sorption–desorption cycle. As established, the formed intermetallide based on the Zr_2Co compound interacts actively with hydrogen at room temperature and a hydrogen pressure of 0.23 MPa. As shown, the process of hydrogen release begins with the start of heating; at a temperature of 430°C, a reversible capacity of 95% is achieved.

Key words: Laves phase (type C14), intermetallic Zr_2Co , hydrogenation, dehydrogenation, hydrogen capacity.

Методами рентгенівської фазової аналізи та сканувальної електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру та фазовий склад литого стопу $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$, а також фазовий склад продуктів гідрування та

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

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

Citation: V. A. Dekhtyarenko, Hydrogen-Sorption Properties of the Alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ Based on the Laves phase (Type C14), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 6: 743–755 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.06.0743](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0743)

дегідрування. Встановлено, що завдяки частковій заміні Мангану на Кобальт не вдалося розширити область існування Лавесової фази типу C14, оскільки у фазовому складі досліджуваного стопу утворилася друга фаза — інтерметалід на основі сполуки Zr_2Co . Визначено, що зміна фазового складу стопу істотно не впливає на кінетику процесів поглинання та виділення Гідрогену у першому циклі сорбція–десорбція. Встановлено, що утворений інтерметалід на основі сполуки Zr_2Co активно взаємодіє з Гідрогеном за кімнатної температури та тиску Гідрогену у 0,23 МПа. Показано, що процес виділення Гідрогену розпочинається з початком нагріву; за температури у 430°C досягається реверсивна місткість на рівні 95%.

Ключові слова: Лавесова фаза типу C14, інтерметалід Zr_2Co , гідрування, дегідрування, воднева місткість.

(Received May 19, 2023; in final version, July 26, 2023)

1. INTRODUCTION

Among the existing variety of materials for hydrogen batteries developed today, a special place is occupied by intermetallics of type AB_2 [1–6]. This is due to the fact that, unlike type AB_5 ($LaNi_5$), they have a higher hydrogen capacity, and compared to type AB ($TiFe$), the activation process is facilitated [5]. The main representative of AB_2 type intermetallic is $TiMn_2$ compound (Laves phase (type C14)) [7, 8]. Intermetallic $TiMn_2$ occupies a special place among analogues in its class ($ZrCo_2$ and ZrV_2) [9]. Since it is easily activated at room temperature and a pressure of 3.2 MPa [10], it releases all the absorbed hydrogen when heated to a temperature of 400°C [11], has a significant hydrogen capacity of $\cong 1.0$ H/Me [12, 13], a large homogeneity region of 11 at.% [14] and low specific gravity [5].

Despite all the mentioned advantages of the $TiMn_2$ binary intermetallic, currently, when creating materials for hydrogen batteries, more complex alloying systems are used [15–18].

The authors of [19] suggested partial substitution of titanium for zirconium in $TiMn_2$ intermetallic compound (as component A).

It was shown in [20] that due to the partial replacement of titanium for zirconium, it was possible to expand the area of existence of the Laves phase to 54.4 at.% Mn, and this, in turn, made it possible to increase the hydrogen capacity to H/Me $\cong 1.2$ and decrease the hydrogenation pressure from 3.2 MPa to 0.6 MPa. The authors showed that this improvement in hydrogen-sorption properties occurs because zirconium has a higher affinity for hydrogen than titanium. The paper [20] proved the positive effect of doping and deviation from the stoichiometric composition of AB_2 on the hydrogen-sorption properties of alloys based on intermetallic AB_2 . However, the conducted research was done only for the partial replacement of titanium with zirconium,

which in the AB_2 type intermetallic is component A . That is why the authors [15, 17, 21] proposed to carry out a partial replacement of component B (that is, to replace manganese, which does not interact with hydrogen, by vanadium, which is able to interact).

This idea was developed in works [17, 22]. Using the example of the $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.1}\text{V}_{0.1}$ alloy, the effect of partial replacement of component B (manganese with vanadium) on the hydrogen sorption properties of intermetallic type AB_2 was investigated [22]. Referring to literature data [17, 21], the authors [22] note that the partial replacement of manganese with vanadium allows lowering the homogeneity region to 49 at.% Mn. The interaction of this alloy with hydrogen took place at room temperature at a high speed, while it was possible to reach the value of the amount of absorbed hydrogen at the level of $\text{H}/\text{Me} \cong 1.3$. The authors explain the improvement of the hydrogen-sorption properties of the investigated alloy by a significant expansion of the homogeneity region.

From literature data, it was found [23, 24] that chromium is also able to effectively influence the kinetics of hydrogen sorption-desorption processes, as well as the hydrogen capacity of alloys based on the TiMn_2 intermetallic. In works [25, 26], it was proved that additional doping of the alloy $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.1}\text{V}_{0.1}$ with chromium (the investigated composition $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.12}$) allows decrease the hydrogenation pressure from 0.6 to 0.23 MPa, and increase the hydrogen capacity to $\text{H}/\text{Me} \cong 1.38$.

The authors of Refs. [25, 26] claim that the increase in hydrogen capacity to the specified level is a consequence of reducing the amount of manganese to 44 at.%.

However, the ever-increasing requirements for the hydrogen battery [27–29] (time of operation on one charge) require further improvement of the developed material $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.12}$, that is, the search for elements for additional alloying. Based on certain literary data [30], it was established that cobalt is a promising element for additional alloying. The choice of cobalt as an alloying element is related to the fact that it is able to form a chemical compound with hydrogen, as well as to dissolve in Laves phases [31].

The aim of the present study establishes the effect of the expansion of the homogeneity region of the Laves phase (type C14) below 44 at.% Mn, due to partial replacement by cobalt, on its hydrogen-absorption properties. The alloy $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ (formula composition $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.12}$) was chosen for the investigated, the hydrogen sorption-properties of which were described in detail in [25, 26], in which partial substitution was carried out manganese, by 5.5 at.% cobalt (as in previous experiments [22, 25]). In the investigation, the effect of doping with cobalt was considered only at the first cycle of hydrogen sorption-desorption.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

An alloy weighing up to 1 kg was obtained by the method of induction melting in an argon atmosphere using open crucibles with Al_2O_3 . Titanium sponge (TG-110), iodide Zr (99.975), electrolytic Mn (99.9), electrolytic V (99.5), electrolytic Cr (99.5) and electrolytic Co (99.5) were used as starting components. To obtain the alloy, a previously developed technological scheme was used, which is described in detail in the paper [32]. It should be noted that during the preparation of the charge additional were added, 4% wt. of manganese compared to the nominal composition, since in [17], when studying the hydrogen sorption properties of the $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.2}\text{V}_{0.1}$ alloy, the authors proved that exactly this amount of manganese is lost due to evaporation during the preparation of the alloy.

The phase composition and lattice parameters of the alloy were determined by x-ray phase analysis at a DRON-3M diffractometer.

Metallographic examinations were performed at a scanning electron microscope VEGA3 TESCAN equipped with EDX detector XFlash610M (Bruker).

For the study of hydrogen absorption properties, a bulk cast alloy was used. The interaction of the alloy with hydrogen was studied by the Sieverts' method at an IVGM-2M unit [33] at room temperature and a pressure of 0.23 MPa. The hydrogen desorption process was also investigated on IVGM-2M equipment at an initial pressure of 0.0002 MPa. The amount of absorbed hydrogen was determined by weighing with an accuracy of $1.5 \cdot 10^{-5}$ g and calculation of changing the pressure in a closed volume.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Phase Composition and Microstructure

Since all components of the melt, especially titanium, zirconium, and chromium, could react relatively easily with the crucible material, it was important to establish, whether an interaction between the melt and the crucible material had occurred. Since it is well known that aluminium has a negative effect on the hydrogen-sorption properties of titanium and alloys based on it [34], the chemical composition of the molten alloy was determined using EDAX energy dispersive analysis (Table 1). It was established that aluminium in the ingot is present in a small amount, from which it can be concluded that there was no significant interaction between the crucible material and the melt.

As can be seen from the presented chemical composition data, the obtained alloy had a slightly increased manganese concentration, and all other elements within the measurement error of ± 0.3 at.% coincided.

TABLE 1. The composition of the obtained alloy.

Composition	Elements, at. %						
	Ti	Zr	Mn	V	Cr	Co	Al
Initial materials	15.5	30	38	5.5	5.5	5.5	–
Alloy	15.34	29.68	38.58	5.22	5.42	5.65	0.11

ed with the nominal composition. The increased final concentration of manganese is due to the fact that the total amount in the charge (partial replacement by chromium and cobalt) was significantly less compared to the alloy, for which the calculations were made [17]. That is why, despite the fact that an ingot weighing up to 1 kg was obtained in an open crucible, the manganese burnout turned out to be somewhat less than predicted one.

The phase composition of the $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ alloy at issue was determined using x-ray phase analysis (Table 2, Fig. 1, *a*). It was established that the investigated alloy was multiphase, a hexagonal Laves phase (*C14* type) of space group $P6_3/mmc$ (structural type MgZn_2) was found in the structure. In addition, the presence of a second phase was established, which was identified as an intermetallic based on a Zr_2Co compound with a face-centred cubic lattice of the space group $Fd3m$ (structural type Ti_2Ni).

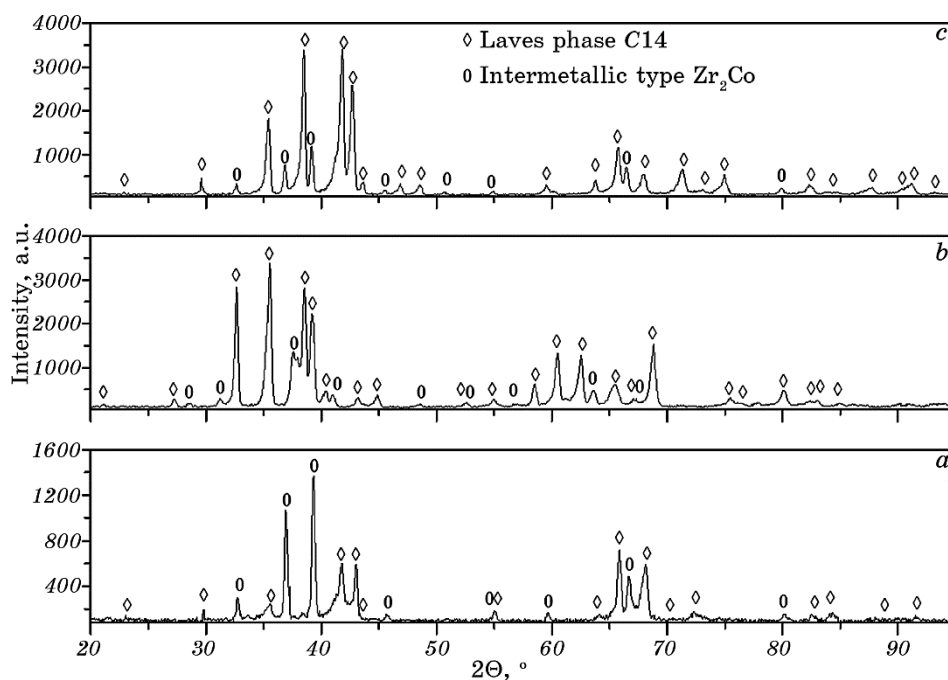
To determine correctly the changes occurring in the unit cell of the Laves phase when doping with cobalt, based on the data of x-ray phase analysis and presented in works [35, 36], the volume of the unit cell and the radius of the tetrahedral internode were calculated. Because it was proved in Ref. [36] that, regardless of the type of crystal lattice of the Laves phase, it is the tetrahedral internodes, which are the sites of hydrogen localization during dissolution. The authors of [35, 36] showed that the radius of the tetrahedral internode is calculated from the approximation of ‘hard spheres’ using the expressions $R_s(C14) = 0.074475a$, $R_s(C15) = 0.052662a$ (where a is crystal lattice parameter). The calculation was made exclusively for one type of internodes A_2B_2 . Since, the authors of [35, 36] proved that hydrogen, when dissolved in the crystal lattice of the Laves phase, occupies only them. It was determined that the volume of the unit cell is $182.42 \text{ \AA}^3$, while the radius of the tetrahedral internode is $0.3753 \text{ \AA}$, for the original alloy $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ [25, 26] $185.52 \text{ \AA}^3$ and $0.3778 \text{ \AA}$, respectively. Their comparison indicates a significant decrease, which may further negatively affect the amount of absorbed hydrogen, as it was shown earlier [5].

TABLE 2. The results of x-ray phase analysis.

Alloys	Parameters of crystalline lattice of phases ± 0.0009 nm					
	Initial		Hydrogenated		Dehydrogenated	
	λ —C14	New	λ —C14	New	λ —C14	New
$\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ [25, 26]	$a = 0.5073$ $c = 0.8334$	—	$a = 0.5489$ $c = 0.9017$	—	$a = 0.5074$ $c = 0.8335$	—
$\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$	$a = 0.5040$ $c = 0.8302$	$a = 1.1907$	$a = 0.5469$ $c = 0.8917$	$a = 1.2455$	$a = 0.5058$ $c = 0.8291$	$a = 1.1936$

With the use of scanning electron microscopy, it was confirmed the data obtained by the x-ray phase analysis method, regarding the fact that two phases are observed in the structure of the investigated alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ (Fig. 2, *b*), while in the original alloy [25, 26], only one (Fig. 2, *a*).

Since a second phase of intermetallic based on Zr_2Co is formed in the structure of the investigated $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ alloy, it is important to determine the chemical composition of the coexisting phases. This will make it possible to establish, how the cobalt introduced

**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$: cast state (*a*), hydrogenated (*b*), after dehydrogenated (*c*).

into the alloy is distributed. With the use of EDAX energy-dispersive analysis, it was established that the dark-coloured phase (Fig. 2, *b*) had a composition of 9.71Ti–26.76Zr–45.25Mn–6.26V–7.95Cr–4.08Co (at.%) (with composition formula $(\text{Ti}_{0.27}\text{Zr}_{0.73})\text{Mn}_{1.24}\text{V}_{0.17}\text{Cr}_{0.22}\text{Co}_{0.11}$) based on the amount of manganese; it can be stated that these are Laves phase crystals. The light-coloured crystals had a composition of 17.54Ti–41.09Zr–28.93Mn–3.66V–3.25Cr–5.53Co (at.%). From the obtained data, it can be seen that only part of the cobalt introduced into the original $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ alloy [25, 26] dissolved in the Laves phase. Most of the cobalt having combined with other components of the alloy form an intermetallic compound based on Zr_2Co .

Based on the obtained chemical composition of Laves phase crystals, for the studied alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$, it is possible to explain the decrease in the volume of the unit cell and the radius of the tetrahedral internode in comparison with the original alloy [25, 26]. Corresponding changes are primarily associated with a decrease in their chemical composition, the concentration of titanium (atomic radius 0.147 nm) and zirconium (0.160 nm), which have a significantly larger atomic radius compared to all other alloy components [37]. Secondly, according to literature data [38], partial replacement of manganese with cobalt also leads to corresponding changes.

It is also important that, according to JCPDS data (International Centre for Diffraction Data), the binary intermetallic of the stoichiometric composition Zr_2Co has the unit cell parameter $a = 1.2551$ nm,



Fig. 2. The microstructure of the cast alloy: $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ [25, 26] (*a*), $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ (*b*).

while the one calculated for the formed intermetallic (Table 2) is significantly smaller. This is due to the fact that a large part of zirconium (25.61 at.%) in the formed intermetallic is replaced by other components (primarily titanium). In comparison with zirconium, the other components of the investigated $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ alloy have a smaller atomic radius ranging from 8 to 22% [37]. This fact clearly demonstrates the significant influence the size of the atom of the element used for doping has on the parameters of the unit cell of the formed compound.

In addition, the ratio of the number of coexisting phases was determined in the work using the ImageJ program (distributed without license restrictions as public domain). This will make it possible to establish, how the presence of the second phase affects the main hydrogen sorption characteristics of the original alloy $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ [25, 26]. Since coexisting phases can significantly differ in terms of hydrogenation–dehydrogenation and hydrogen capacity, it was established that the volume fraction of the Laves phase (type C14) for the investigated alloy is 82.6% (dark crystals), and the intermetallic based on Zr_2Co is 17.4%, respectively.

In Ref. [31], the influence of cobalt doping on the phase composition of the alloy $\text{Zr}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.3$ and 0.4) with the Laves phase (type C14) structure was investigated. The authors experimentally proved that within the indicated limits of alloying, the alloy retained its original structure, but at the same time, the crystal lattice parameters of the Laves phase gradually decreased. Based on the data presented in [39], the authors claim that the corresponding decrease in parameters occurred as expected. However, as it was established in this investigation, alloying of the $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ alloy with cobalt in the amount of 5.5 at.% leads to the formation of the second phase of the intermetallic based on Zr_2Co . The specified differences in the effect of cobalt on the phase composition of the alloy were considered in the literature [31] and this investigation is related to significantly different stoichiometry. The authors of Ref. [31] considered alloys, which had a stoichiometric composition of AB_2 , while, in this investigation, an alloy with a non-stoichiometric composition of $AB_{1.2}$ was considered. Based on the determined chemical composition of Laves phase crystals for the investigated $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ alloy and literature data [32, 40], it can be stated that the area of homogeneity Laves phase (type C14) cannot be expanded below 44 at.% Mn, with this manufacturing method alloy, fails.

3.2. Kinetics of Hydrogen Sorption–Desorption

According to literature data [25, 26], the process of active absorption of hydrogen by the original $\text{Ti}_{15.4}\text{Zr}_{30.2}\text{Mn}_{44}\text{V}_{5.4}\text{Cr}_5$ alloy began ten

minutes (incubation period) after contact with the hydrogen environment (hydrogen pressure of 0.23 MPa, room temperature) and continued five minutes (Fig. 3, *a*), while the hydrogen capacity was reached at the level of 2.05% wt. ($\text{H}/\text{Me} \approx 1.34$). Further exposure for 60 minutes, with the same hydrogenation parameters, led to a slight increase in the amount of absorbed hydrogen by 2.08% wt. ($\text{H}/\text{Me} \approx 1.36$). Increasing the exposure time to 24 hours did not lead to an increase in the amount of absorbed hydrogen.

The process of hydrogen saturation of the investigated alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ was carried out at the same hydrogenation parameters as for the original alloy, for the possibility of correct comparison of hydrogen-sorption properties. It was established that the process of active absorption of hydrogen by the investigated alloy began from the first second of contact with the hydrogen environment (there is no incubation period) (Fig. 3, *a*). The investigated alloy in the first 6 minutes, from contact with a hydrogen environment, absorbs the main part of the sorbed hydrogen 1.61% wt. ($\text{H}/\text{Me} \approx 1.05$) (unlike the original alloy). Increasing the exposure time to 35 minutes, with the same hydrogenation parameters, it possible to increase the amount of absorbed hydrogen to 1.86% wt. ($\text{H}/\text{Me} \approx 1.22$). Further exposure for 48 hours did not lead to recovery of the hydrogen absorption process.

A certain decrease in the total amount of hydrogen absorbed by the studied $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ alloy compared to the original alloy may be due to the simultaneous action of several factors. First, with a significant change in the chemical composition of Laves phase crystals. In their chemical composition, the amount of manganese (which

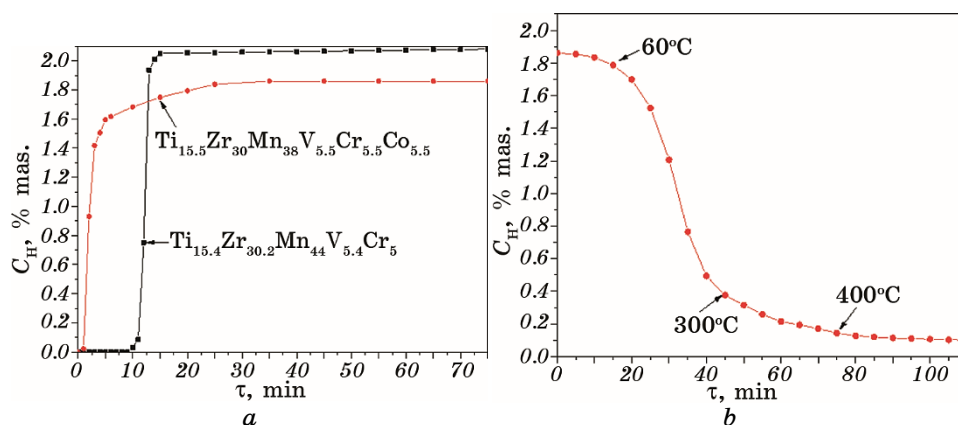


Fig. 3. Change in hydrogen capacity over time during for investigated alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ in the process: hydrogenation (*a*), dehydrogenation (*b*).

does not interact with hydrogen) has increased, due to the decrease in the amount of titanium and zirconium (which have a high hydrogen capacity). The obtained result, regarding the fact that the decrease in the amount of titanium and zirconium in the composition of the Laves phase leads to a decrease in the total amount of absorbed hydrogen, correlates well with the data presented in works [5, 10]. In addition, there was also a decrease in the volume of its unit cell and the radius of the tetrahedral internode, which was mentioned above. Secondly, due to the formation of the second phase of intermetallic based on Zr_2Co .

Figure 3, *a* show that the process of hydrogen absorption by the investigated $Ti_{15.5}Zr_{30}Mn_{38}V_{5.5}Cr_{5.5}Co_{5.5}$ alloy is slightly different from the original one. In the original alloy $Ti_{15.4}Zr_{30.2}Mn_{44}V_{5.4}Cr_5$ [25, 26], almost all hydrogen is absorbed in five minutes; however, this indicates that the entire volume of the material absorbs hydrogen simultaneously; whereas, in the investigated alloy, the absorption process occurs in two stages (Fig. 3, *a*), which differ in absorption speed.

At the first stage, the time interval from the start of absorption to the achievement of a hydrogen capacity of 1.61% wt., hydrogen saturation of the Laves phase occurs, most likely, and the absorption rate is 0.268% wt./min (this assumption is made based on the volume fraction of each of the phases and the amount of absorbed hydrogen). Due to the high rate of the hydrogen absorption process and the room temperature of hydrogenation, the monolithic sample is destroyed into a powder state [41], and as a result, surfaces free from oxide films are formed.

At the second stage, thanks to the already formed surface free from the oxide film, saturation of the second phase, an intermetallic based on Zr_2Co , occurs. At the same time, the reaction rate decreases by several orders of magnitude.

The x-ray phase analysis method confirmed (Fig. 1, *b*, Table 2) the assumptions made regarding the fact that both phases can be saturated with hydrogen at the specified hydrogenation parameters. The resulting hydrogenation product consists of a hydride based on the Laves phase, as well as a hydride based on a new phase. This shows, however, that, during hydrogenation, there is no formation of new or dissolution of already existing phases. The obtained data coincide with the literature [42] in that during hydrogenation there are no changes in the structure of the metal matrix of the Laves phase (type C14), but it is only accompanied by an isotropic increase in the volume of the unit cell by 20%.

The process of desorption of hydrogen from the hydrogenation products obtained when the investigated $Ti_{15.5}Zr_{30}Mn_{38}V_{5.5}Cr_{5.5}Co_{5.5}$ alloy was saturated with hydrogen was carried out at an initial pressure of 0.0002 MPa. At a heating rate of 3°C/min, active hydrogen release begins with the start of heating (Fig. 3, *b*), and the process takes place

in four stages. The first stage, from the start of heating to a temperature of 60°C, the release process occurs relatively slowly at a rate of 0.0045% wt./min, while only 3% of absorbed hydrogen is released. Starting from a temperature of 60°C, the rate of hydrogen release increases to a value of $\approx 0.047\%$ wt./min, and up to a temperature of 300°C, it is possible to release 80% of the total amount of absorbed hydrogen. Above 300°C, the release rate decreases to 0.0077% wt./min, and up to a temperature of 400°C, it is possible to increase the amount of released hydrogen to 92%. When heated to a temperature of $\approx 430^\circ\text{C}$, it was possible to desorb about 95% of the total amount of absorbed hydrogen.

Using the x-ray phase analysis method, it was established that after the desorption process, two phases remained present in the structure of the investigated alloys (Table 2, Fig. 1, *c*). The obtained data made it possible to state that, during desorption of hydrogen from the formed hydrides, there are no changes in the phase composition of the investigated alloy. When comparing the crystal lattice parameters of the phases for the investigated alloy in the cast state, after hydrogenation and partial desorption of hydrogen (Table 2), it was established that residual hydrogen is found in both phases, but with a preference towards the Laves phase.

A comparison of the data obtained in this study and those in the literature [31, 40] regarding the effect of cobalt doping on the hydrogen-sorption properties of alloys based on the Laves phase (type C14) made it possible to note an important regularity. The introduction of cobalt into alloys based on the Laves phase (type C14) of non-stoichiometric composition should be in such an amount that does not lead to a change in the phase composition of the original alloy and as a result of a change in hydrogen-absorption properties.

4. CONCLUSIONS

1. It was shown on the example of the alloy $\text{Ti}_{15.5}\text{Zr}_{30}\text{Mn}_{38}\text{V}_{5.5}\text{Cr}_{5.5}\text{Co}_{5.5}$ at issue that it was not possible to expand the homogeneity of the Laves phase below 44 at.% Mn, with the considered method of obtaining the alloy.
2. Doping with cobalt did not significantly affect the processes of hydrogen sorption–desorption by the original alloy, but led to a certain decrease in the hydrogen capacity. The specified changes occurred due to a change in the phase composition and a decrease in the number of atoms active in relation to hydrogen (titanium, zirconium) in the unit cell of the Laves phase (type C14).

These results are obtained within the personal grant of the Verkhovna Rada of Ukraine for young scientists–doctors of sciences.

REFERENCES

1. K. T. Moller, T. R. Jensen, E. Akiba, and H. W. Li, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **27**, Iss. 1: 34 (2017).
2. J. B. von Colbe, J.-R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, N. Gallandat, D. M. Grant, M. N. Guzik, I. Jacob, E. H. Jensen, T. Jensen, J. Jepsen, T. Klassen, M. V. Lototskyy, K. Manickam, A. Montone, J. Puszkiel, S. Sartori, D. A. Sheppard, and M. Dornheim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, Iss. 15: 7780 (2019).
3. M. Hirscher, V. A. Yartys, M. Baricco, J. B. von Colbe, D. Blanchard, R. C. Bowman Jr., D. P. Broom, C. E. Buckley, F. Chang, P. Chen, Y. W. Cho, J.-C. Crivello, F. Cuevas, W. I. F. David, P. E. de Jongh, R. V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, Y. Filinchuk, G. E. Froudakis, and C. Zlotea, *J. Alloys Comp.*, **827**: 153548 (2020).
4. B. P. Tarasov, P. V. Fursikov, A. A. Volodin, M. S. Bocharnikov, Y. Ya. Shimkus, A. M. Kashin, V. A. Yartys, S. Chidziva, S. Pasupathi, and M. V. Lototskyy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 25: 13647 (2021).
5. V. A. Dekhtyarenko, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, V. M. Shyvanyuk, T. V. Pryadko and O. O. Stasiuk, *Prog. Phys. Met.*, **22**, Iss. 3: 307 (2021).
6. P. Zhou, Z. Cao, X. Xiao, L. Zhan, J. He, Y. Zhao, L. Wang, M. Yan, Z. Li, and L. Chen, *Mater. Today Energy*, **33**: 101258 (2023).
7. L. Pickering, M. V. Lototskyy, M. W. Davids, C. Sita, and V. Linkov, *Mater. Today: Proc.*, **5**: 10470 (2018).
8. I. D. Wijayanti, R. Denys, A. A. Volodin, M. V. Lototskyy, M. N. Guzik, J. Nei, K. Young, H. J. Roven, and V. Yartys, *J. Alloys Comp.*, **828**: 154354 (2020).
9. B. P. Tarasov, M. V. Lototskyy, and V. A. Yartys, *J. Rus. Chem.*, **L**: 34 (2006) (in Russian).
10. S. Samboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *J. Alloys Comp.*, **352**: 210 (2003).
11. S. Samboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *Acta Mater.*, **49**: 927 (2001).
12. H. Oesterreicher and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.*, **13**: 83 (1978).
13. X. Yu, B. Xia, Z. Wu, and N. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **373**: 303 (2004).
14. A. Walnsch, M. J. Kriegel, O. Fabrichnaya, and A. Leineweber, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **41**: 457 (2020).
15. S. V. Mitrokhin, T. N. Smirnova, V. A. Somenkov, V. P. Glazkov, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Comp.*, **356–357**: 80 (2003).
16. T. Huang, Z. Wu, G. Sun, and N. Xu, *Intermetallics*, **15**: 593 (2007).
17. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, Iss. 1: 1344 (2011).
18. N. Bouaziz, M. Bouzid, and A. B. Lamine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, Iss. 3: 1615 (2018).
19. J. G. Park, H. Y. Jang, S. C. Han, P. S. Lee, and J. Y. Lee, *Mat. Sci. Eng. A*, **329–331**: 351 (2002).
20. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **52**: 340 (2013).
21. S. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Comp.*, **330–332**: 146 (2002).
22. V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 683 (2015) (in Russian).
23. X. B. Yu, J. Z. Chen, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*,

- 29, Iss. 13: 1377 (2004).
24. K. Young, D. F. Wong, and L. Wang, *J. Alloys Comp.*, **622**: 885 (2015).
 25. T. V. Pryadko and V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 5: 649 (2018) (in Russian).
 26. V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 10: 1283 (2019).
 27. A. Narvaez, *US DOE Annual Merit Review Meeting (June 18, 2014)*.
 28. M. V. Lototskiy, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, and V. Yartys, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **27**, Iss. 1: 3 (2017).
 29. M. V. Lototskiy, I. Tolj, Y. Klochko, M. W. Davids, D. Swanepoel, and V. Linkov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, Iss. 14: 7958 (2020).
 30. H. Smithson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **66**: 144107 (2002).
 31. M. Hara, K. Yudou, E. Kinoshita, K. Okazaki, K. Ichinose, K. Watanabe, and M. Matsuyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, Iss. 19: 12333 (2011).
 32. V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1053 (2021).
 33. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Materials Diagnostics*, **56**: 41 (1990) (in Russian).
 34. T. V. Pryadko, V. A. Dekhtyarenko, V. I. Bondarchuk, M. A. Vasilyev, and S. M. Voloshko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 10: 1419 (2020).
 35. J. Bodega, J. F. Fernández, F. Leardini, J. R. Ares, and C. Sánchez, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, Iss. 11: 1334 (2011).
 36. J. R. Johnson, *J. Less Common Met.*, **73**: 345 (1980).
 37. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Oxford: Butterworth Heinemann: 1997).
 38. D. Shaltiel, I. Jacob, and D. Davidov, *J. Less Common Met.*, **53**: 117 (1977).
 39. S. Hong and C. L. Fu, *Phys. Rev. B*, **66**: 094109 (2002).
 40. T. A. Zotov, V. N. Verbetskii, T. Ya. Safonova, A. V. Garshev, and O. A. Petriiz, *Rus. J. Electrochem.*, **43**, No. 3: 355 (2007).
 41. V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, and G. S. Mogilynyy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 11: 8040 (2021).
 42. S. V. Mitrokhin, *J. Alloys Comp.*, **404–406**: 384 (2005).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.up, 65.60.+a, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 68.55.Ln, 82.80.Pv

Aluminium Ion Implantation in Stainless Steel

V. Honcharov*, V. Zazhigalov*, and M. Honcharova**

**Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

***Kharkiv I. P. Kotlyarevsky National University of Arts,
11/13, Maidan Konstytutsii,
UA-61003 Kharkiv, Ukraine*

As established, the implantation of aluminium in a stream of nitrogen ions on the stainless-steel surface leads to a partial recrystallization ('ferritization', inoculation with defect formation) of the carrier matrix. The SEM shows the formation of aluminium coating with thickness up to 100 nm on the carrying surface as a result of implantation. The results of XPS surface study demonstrate that this surface layer contains of the x-ray amorphous aluminium nitride, oxide and oxynitride compounds. The oxidation of composite (implant) leads to the destruction of nitrogen-containing compounds, and alumina become the base surface-layer compound. Both the specific surface area and the mechanical strength of the surface layer increase significantly after implantation and oxidation of implant as well as growth of the implantation dose too. The changes of the surface structure and morphology as well as formation of chemical compounds on the carrying agent influence on the thermal-physical characteristics (namely, increase of surface temperature and air near-surface temperature is observed) in comparison with the untreated sample.

Key words: morphology, ionic implantation, phase composition, mechanical strength.

Corresponding author: Vitaliy Viktorovych Honcharov
E-mail: milostiprosim@i.ua

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine,
13 General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. Honcharov, V. Zazhigalov, and M. Honcharova, Aluminium Ion Implantation in Stainless Steel, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 6: 757–771 (2023), DOI: [10.15407/mfint.45.06.0757](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0757)

Встановлено, що імплантація Алюмінію в потоці йонів Нітрогену на поверхню неіржавійної криці приводить до часткової рекристалізації («феритизації», інокуляції з утворенням дефектів) несної матриці. СЕМ показала утворення алюмінійового покриття товщиною до 100 нм на поверхні носія в результаті імплантації. Результати РФЕС-дослідження поверхні показали, що цей поверхневий шар містить рентгеноаморфні нітридні, оксидні й оксинітридні сполуки Алюмінію. Окиснення композиту (імплантату) приводить до руйнування нітрогеновмісних сполук, і оксид Алюмінію стає базовим поверхневим шаром. Питома поверхня та механічна міцність поверхневого шару значно зростають після імплантації й окиснення імплантату та підвищення дози імплантації. Зміни структури та морфології поверхні й утворення хемічних сполук на носії впливають на теплофізичні характеристики (підвищуються температура поверхні та приповерхнева температура повітря) порівняно з необробленим зразком.

Ключові слова: морфологія, йонна імплантація, фазовий склад, механічна міцність.

(Received November 9, 2022; in final version, February 28, 2023)

1. INTRODUCTION

Aluminium is widely used as a modifier of the different materials with a purpose to improve a whole range of their characteristics. In particular, presence of aluminium-based compounds in the metals and alloys leads to changes in their mechanical strength, heat resistance, electrical and thermal conductivity [1–4]. Formation of coatings containing these compounds permits to obtain thermal insulation, barrier, and catalytic layers [5–8]. Thus, the application prospects of the use of obtained alloys as the materials for the big spectrum of chemical, thermal, gas and petrochemical equipment opens.

The important investigation problem is the technology of aluminium insertion into the materials and preparation of compounds based on it. The existing methods of aluminium introduction have a number of advantages and disadvantages, which determine the choice of synthesis ways depending on the purpose of the prepared target materials [5, 6, 9]. The ion implantation is method deprived of the most of disadvantages [10–14] and this technology is the perspective for obtaining of aluminium compounds in the surface layer of metals (supports) due to their bombardment by ion beam.

The stainless steel is most perspective material for the ion implantation and it is widely used in different industries as a base for the preparation of heating elements, working parts of the equipment, carriers for catalysts, *etc.* [15–18].

In view of the above, in this work, foil of the steel 12Cr18Ni10Ti [19] was used as an initial sample (support), and the aluminium ions

were implanted in it. The physical, chemical, and thermophysical properties of the obtained composites were studied.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The technique of composites synthesis (low-temperature ion implantation method) was detail described in the papers [20–22]. The samples were prepared on the base of foil from stainless steel 12Cr18Ni10Ti with the thick equal to 0.1 mm. The amount of implanted aluminium and nitrogen (working atmosphere) in the ions' flow were controlled by the parameters of implantation process (by the ion current strength and the ions energy) and in result was $2.5 \cdot 10^{17}$ and $5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² of aluminium ions implanted, which corresponds to penetration of target ions into the depth on tens nanometres order. The part of the samples after implantation was oxidized at temperature of about 600 °C in air.

The obtained samples were examined using small-angle x-ray scattering at an angle $\beta = 270\text{--}360^\circ$ on the device 2D X-ray Rigaku (Dmax rapid), which used for the study of thin films (XRD of thin films). Investigations of the samples by scanning electron microscopy (SEM) were realized on the device Hitachi S-400 at 5 kV with energy dispersive spectrometer Philips Cm 200 (Fritz Haber Institute, Berlin, Germany). Study of the samples surface using visible microscopy was carried out on microscope MIM-7, additionally equipped with digital camera Kodak EasyShare C1013 under degree of magnitude 1:1500. The specific surface area of the samples was determined on ASAP 2020 (Micromeritics Instr. Corp.) by krypton adsorption. The morphology of the samples surface was studied by atomic force microscopy (AFM) on Nanoscope Multi Mode V.

The assessment of mechanical strength of the modified surface layer was carried out by sclerometric method according to GOST 21318-75.

The samples surface was study by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in ultrahigh vacuum ($1 \cdot 10^{-7}$ Pa) with a spectrometer equipped by semi-sphere analyser (SES R 4000, Gammatdata Scienta) and calibrated according to ISO 15472:2001 (magnesium anode with energy of K_α -line 1253.6 eV). Spectrums were calibrated on a line relative to the line of C1s-electron with binding energy 285 eV. An effective depth of analysis calculated for a carbon matrix was of 3–5 nm.

In the laboratory setup with the ceramic base of standard hot plate, thermophysical properties of synthesized nanocomposites were explored according to [23].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the synthesized samples surface study by the method of

x-ray phase analysis of thin films [21, 22] show the presence in the surface layer of implants the structures which can be identified as phase of austenite, the peaks from planes (111), (220) and (200), which are correspond by the material of the carrier (austenitic steel). It is necessary to note, that the same fact was noted in the works [24, 25], but for the samples prepared under other modes of metal ions deposition and other metals.

The absence of the reflexes from implanted metal or its compounds can be connected with their amorphous state or the very low concentration in the surface layer (less appropriate hypothesis). In the same time, the changes of the relative intensity of peaks at the angles 2θ close to 44° , 51° and 74° can testify the effect of the stainless steel surface etching in this implantation process. The intensity of reflex from the plane (220) increases and the peak towards (200) appears can indicate about 'exposure' of bulk matrix, for which they are, in fact, characteristic.

The detailed analysis of the obtained x-ray spectra presented in Fig. 1 shows the more profound changes and difference of the surface structures of original carrier (stainless steel) and synthesized by aluminium implantation samples. The displacement of all three reflexes (111), (200) and (220) towards big angles shows that during aluminium implantation quantitative ratio of the phases austenite and ferrite changes in the direction of the ferrite concentration increasing. The same is shown for a reflex at 2θ close to 44° in corrosion-resistant steel that is nitrogen-alloyed [26] and for a reflex at 2θ close to 51° in electrospray-treated steel [27]. The difference in 2θ angle values for ferrite and austenite is less than 1 degree in these cases. As known according to the standards, the content of ferrite in initial stainless steel is less than 10%, which may complicate the identification of this phase on surface. This fact is agreeing well with the literature data [28]: ac-

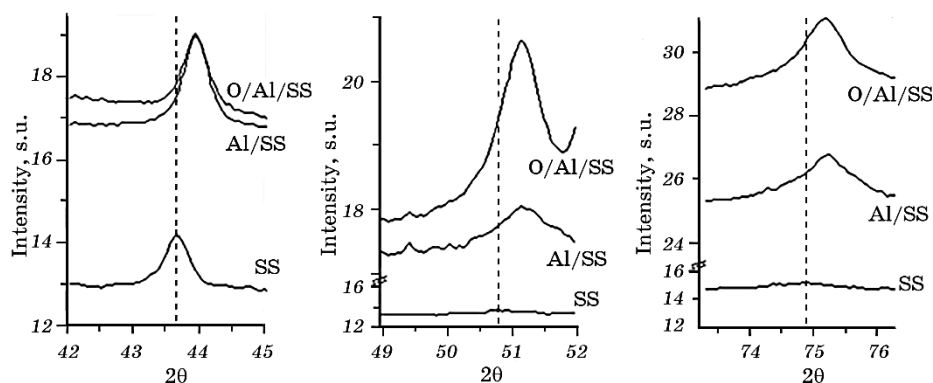


Fig. 1. The detailed diffractograms of the samples.

cording to which, aluminium is a ferritisor for alloyed steel like 12Cr18Ni10Ti, similar to Titanium, Niobium, *etc.* It is known also [29] that nitrogen is an inoculant, which can initiate the formation of nitride compounds (in particular with aluminium or titanium) and grinding of the substrate structure. As results, a decrease of the crystal lattice parameters and the shift of reflexes in the direction of large angles in diffractograms can be observed. In same time, the narrowing of these peaks for the implanted samples (Fig. 1), demonstrates an increase in 'crystallinity' or the degree of surface ordering in comparison with the untreated (initial) carrier.

The obtained results permit to propose that the implantation of aluminium and nitrogen into a stainless steel carrier leads to recrystallization of the surface layer, and this process intensifies during sample oxidation. This effect can be connected with the redistribution of the substrate internal energy caused by the introduction of high-energy particles with energy of about 30 keV and the formation of chemical compounds in the surface layer.

The methods of optical microscopy (Fig. 2) and SEM with the shooting mode of elastically reflected electrons (Fig. 3) were used to study the state of the composites surface. The microphotographs of the samples presented below show to smoothing of surface irregularities on height as a result of implantation of aluminium and nitrogen ions. It is



Fig. 2. Surface microphotographs: *a*—SS, *b*—Al/SS, implantation dose $2.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm², *c*—Al/SS, implantation dose $5 \cdot 10^{17}$ ion/cm². Magnification $\times 1,500$.

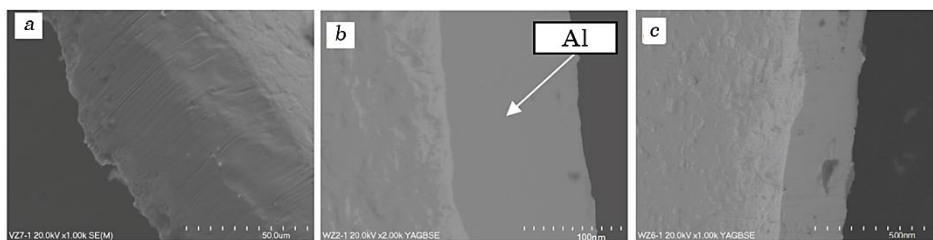


Fig. 3. Microphotographs (SEM) of the cross-section of the samples: (*a*) SS, (*b*) Al/SS, (*c*) O/Al/SS.

necessary to note that the relief smoothing is observed at different implantation doses (Fig. 2, *b*, and *c*). The data presented in Fig. 3, *b* (cross section) demonstrates that, along with the implantation, there is proceeding formation of a coating with a thickness of about 100 nm too.

The presence of aluminium in this coating is confirmed by the spectrogram (Fig. 4, *b*), which was obtained in face of the implants and demonstrates in addition to the peaks from the carrier elements (Fe, Cr, Ni, Ti, C) weak intensity signal from the AlK-line which indicates the low content of this component on carrier surface.

During the oxidation of composite with implant layer, the coating thickness increases to approximately 200 nm (Fig. 3, *c*). This indicates that the surface microgeometry is influenced not only by the number of implanted ions (implantation dose), but also the subsequent treatment (oxidation), and this fact should be taken into account when the implants will be using as heating elements, catalysts, *etc.*

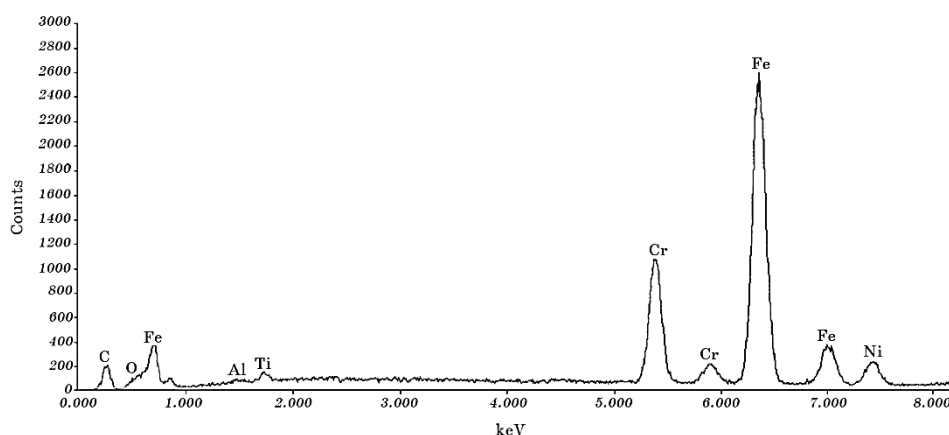


Fig. 4. Results of the surface composition analysis of the sample Al/SS on the energy dispersive spectrometer.

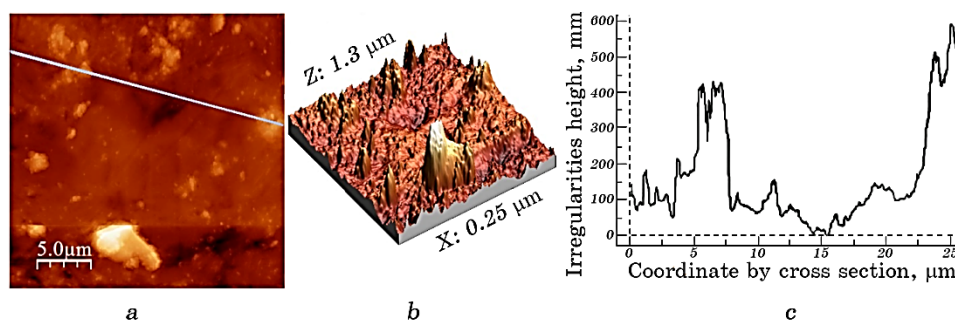


Fig. 5. AFM microphotograph (*a*) and 3D view (*b*) of the carrier surface (SS). Profile (*c*) along the line of the cross section shown in Fig. 6, *a*.

For a more detailed study of the sample surface, the AFM method was used (Fig. 5). The obtained results confirmed the data of optical microscopy and SEM on the smoothing of the sample topography after implantation and revealed important regularities of the prepared composites morphology.

As can be seen in Figs. 2, *a*, 3, *a* and 5, *b*, the surface of the untreated carrier is significantly heterogeneous. The local character of heterogeneity is clearly demonstrated by the cross section profile (Fig. 5, *c*) along the line determined in Fig. 5, *a*, in which the individual peaks with a height of almost 600 nm and large cavern are noticeable.

The implantation of aluminium and nitrogen leads to the smoothing of the surface microrelief that is proved by the data in Fig. 6 and Table 1 and is in good accordance with the data reported above. It is evident that the surface of the support after implantation becomes more uniform. It is proved by the similar dimension in the value height of the peaks (Fig. 6, *c*) and much smaller difference between the maximum and average height of the surface (Table 1) in comparison to the initial medium.

The oxidation of the composite with implanted Al and N leads to an appearance of the new narrow and shallow peaks (Fig. 7, *c*) in comparison to the Al/NS composite. In the same time, the surface inhomogeneity of the sample increases. So, in this case, the formation of secondary

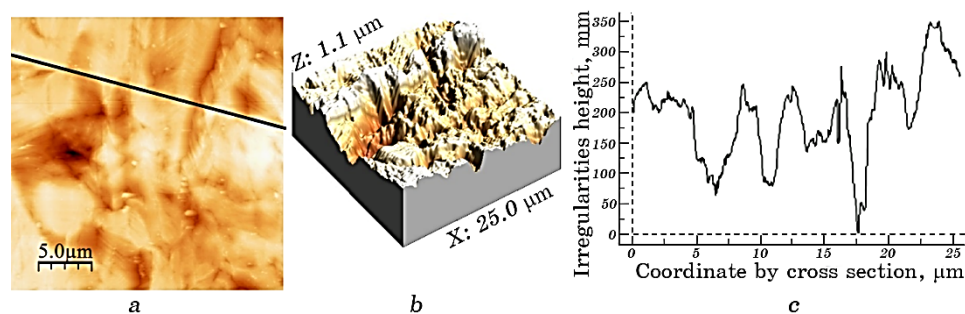


Fig. 6. AFM microphotograph (*a*) and 3D view (*b*) of the implant surface with aluminium (Al/SS). The profile along the line of the cross section shown in Fig. 7, *a-c*.

TABLE 1. Characteristics of sample surface microgeometry.

Sample	SS	Al/SS	O/Al/SS
Maximum height of irregularities, nm	590.9	342.4	504.0
Average height of irregularities, nm	158.8	188.9	267.3
Average surface roughness, nm	139.8	68.1	118.3
Specific surface area, cm ² /g	13.9	18.5	38.7

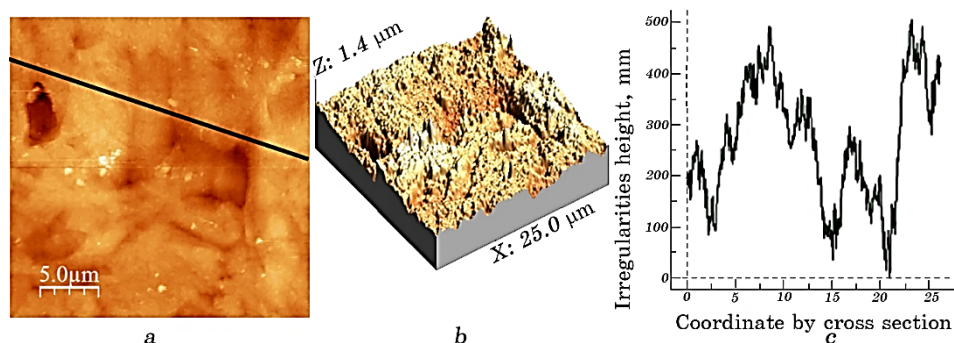


Fig. 7. AFM microphotograph (*a*) and 3D view (*b*) of the oxidized implant with aluminium (O/Al/SS). The profile along the line of the cross section shown in Fig. 8, *a-c*.

surface heterogeneity, which may be related to the appearance of pores because of the surface layer oxidation, can be proposed. As result, the implant oxidized by air has the more developed surface. A higher value of the specific surface area of the treated samples opens up the prospect of their application in catalysis as catalyst carriers.

In order to find out the state of the elements forming the surface layer of the treated samples the XPS method was applied. The overview of the XPS spectrum of the Al/SS composite is shown in Fig. 8, *a*. In addition to Al and N introduced by ion implantation, the presence of Fe, Ni, Ti included in the carrier (steel 12X18H10T) and O and C, which may be exist in the source material and can be sorbed from the environment (air, water, vacuum oil vapour, lubricants, *etc.*), was established. The detail study of the XPS spectra of individual elements presented below.

The decomposition of the O1s-electron spectrum (Fig. 8, *b*) shows the presence of five peaks for the implanted composite. Any problems with identification of four of them exists: they belong to oxygen of the crystal lattice (B), oxygen of carbonate (C) and hydroxyl groups (D), and the peak with the highest value of electrons binding energy (E) is the adsorbed oxygen on the composite surface (Fig. 8, *b*).

The first peaks of oxygen (A) characterized by the lowest value of BE of O1s-electrons ($E_b = 527.6$ eV), which can be connected with the additional transfer of electron density from the elements of the composites to oxygen. The analysis of the spectrum of N1s-electrons (Fig. 8, *c*) can provides additional information connected with this fact. In this spectrum the peak with binding energy value above 400 eV, which, according to the literature [30], belongs to the NO groups with significant electron density transfer from nitrogen to oxygen is observed. As the result of this effect, the peak with a low binding energy in the spectrum of O1s-electrons appears. The two other peaks in the spectrum of

N1s-electrons are associated with the formation of implanted metal nitrides and the presence of elemental nitrogen in the surface layer of the samples.

After oxidation of the sample, the changes occur both in the O1s-electron spectrum and in the N1s-electron spectrum (Fig. 8, *d*, and *e*). The spectrum of the last element practically disappears and only one component can be distinguished in it (Fig. 8, *e*), which refers to the elemental nitrogen, obviously incorporated into the carrier matrix, which oxidation occurs with low rate. In the O1s-electron spectrum (Fig. 8, *d*), three components, which refer to the lattice oxygen of the implanted metal oxide, carbonate groups C=O and chemisorbed water, remain (the reflex from later has the maximum intensity among them).

The analysis of O1s-electron and N1s-electron spectra permits to suggest that after implantation of aluminium and nitrogen on stainless steel foil in the surface layer of composites the formation of aluminium nitride, oxide and oxynitride compounds proceeds. After oxidation, the composite with implants lose a large amount of nitrogen, with alumina formation and this elemental rearrangement leads to texturing changes shown by SEM and AFM data, which are accompanied by an increase of SSA of the sample.

The results of the study of the spectrum of Al2s-electrons (Fig. 8, *f*) have good accordance with presented above based on analysis of O1s- and N1s-electron spectra. Three peaks can be distinguished in this spectrum of Al2s-electrons. The first one with $E_b = 116.3$ eV, according to the literature data [30, 31], refers to metallic aluminium (relative intensity of 8%). The second peak ($E_b = 119.1$ eV) characterizes the formation of aluminium nitride and its relative intensity is 20%. For the third peak, a high value of binding energy of the Al2s-electron ($E_b = 122.4$ eV) was found, which characterizes a significant transfer of electron density from metal to another element(s). Such values are usually observed for aluminium compounds with ligands that have a significant negative charge (Cl, F). In our case (due to the absence of fluorine or chlorine in the sample), this may be due to the formation of NO groups (see above), which provokes an additional electron density transfer from aluminium. In general, the data on the XP-spectra of O1s-, N1s- and Al2s-electrons are each other accordance and indicate the presence of oxide, nitride and oxynitride aluminium compounds in the surface of synthesized composites.

The oxidation of the implant by air oxygen leads to a significant change in the spectrum of Al2s-electrons (Fig. 8, *g*). There is only one peak in the spectrum with $E_b = 118.9$ eV, which characterizes the presence of Al in its oxide compounds. This fact agrees well enough with the changes in the spectrum of O1s-electrons (Fig. 8, *d*), which shows the presence of oxygen in metal oxides, as well as with the spectrum of N1s-electrons (Fig. 8, *e*), in which only elemental nitrogen is present.

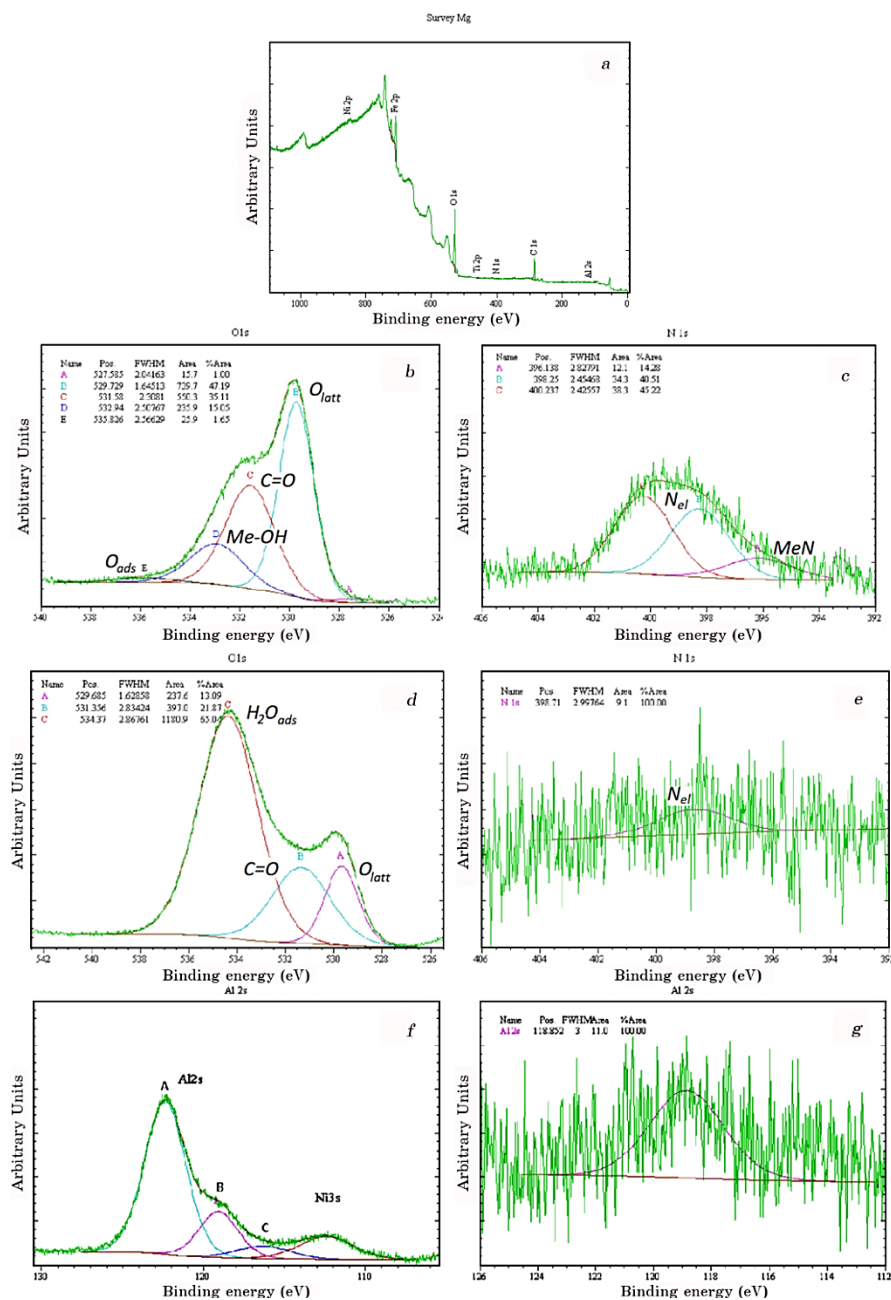


Fig. 8. Overview of the XPS spectrum of the Al/SS composite (a), O1s-electron spectrum of the Al/SS (b), N1s-electron spectrum of the Al/SS (c), O1s-electron spectrum of the O/Al/SS (d), N1s-electron spectrum of the O/Al/SS (e), Al2s-electron spectrum of the Al/SS (f), Al2s-electron spectrum of the O/Al/SS (g).

The resistance of the synthesized composites to mechanical stresses was tested in sclerometry studies implemented according to the method described in [32].

The smooth scratch edges on the composite samples (Fig. 9, *b, c*), without visible tears, which are observed for composites with different doses of implantation testify the high plasticity of the surface layer in comparison to the original carrier (Fig. 9, *a*). The observed deformation character and the reduction of the groove thickness demonstrate an increase in the strength and hardness of the implant surface compared to the original carrier. The data obtained by sclerometry study demonstrate the high adhesive strength of the supported implant layer, the formation of which on the carrier was shown above and it is in good accordance with the mechanical strength calculations realized according to the method [32] (Table 2). The observed hardening effect in composite surface can be due to defect formation in the carrier matrix under the embedding in the support material of nitrogen and aluminium ions, which agrees with the data of the XRD of thin films and XPS study. In addition, the cascade of perturbation caused by impurity particles can lead not only to the concentration of the Schottky and Frenkel defects, but also to the redistribution of stresses, up to the output of energy waves on the surface, which is reflected in the form of its topography and is confirmed by optical microscopy, SEM and AFM results.

To determine the possibility of application of the synthesized composites as the elements of heaters, gas burners, catalysts, *etc.*, their thermophysical characteristics were studied. The comparison of ther-

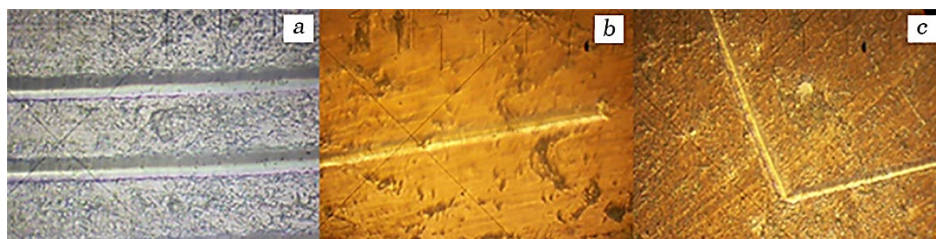


Fig. 9. Microphotographs of the carrier surface (SS) (*a*), and Al/SS samples with implantation doses of $2.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² (*b*) and $5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² (*c*) after scratching. Magnification $\times 200$.

TABLE 2. Characteristics of mechanical strength of the samples surface.

Sample	SS	Al/SS	O/Al/SS
Implantation dose, ion/cm ²	—	$2.5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$
Mechanical strength, GPa	1.7	3.4	5.7

mal properties of the implants and the initial medium was carried out according to the technique [23] in a laboratory flow-through facility at an air flow rate of 600 l/hour and by passing through materials (support and composites) an electric current of different power.

The obtained results show (Fig. 10, *a*) that the implants (composites) have a higher value of heat transfer coefficient from the sample to the air than initial carrier does. This can be connected with the difference in samples surface area, their surface shape and temperature.

Since the differences in area and microgeometry of the samples surface were shown above by BET, AFM, SEM methods, we realized the temperature studies. The obtained presented in Figs. 10, *a* and *b*. This data show that, firstly, the air temperature near to the implants surface is approximately 25–35°C (in dependence from electric power) higher than the air temperature near the untreated support surface.

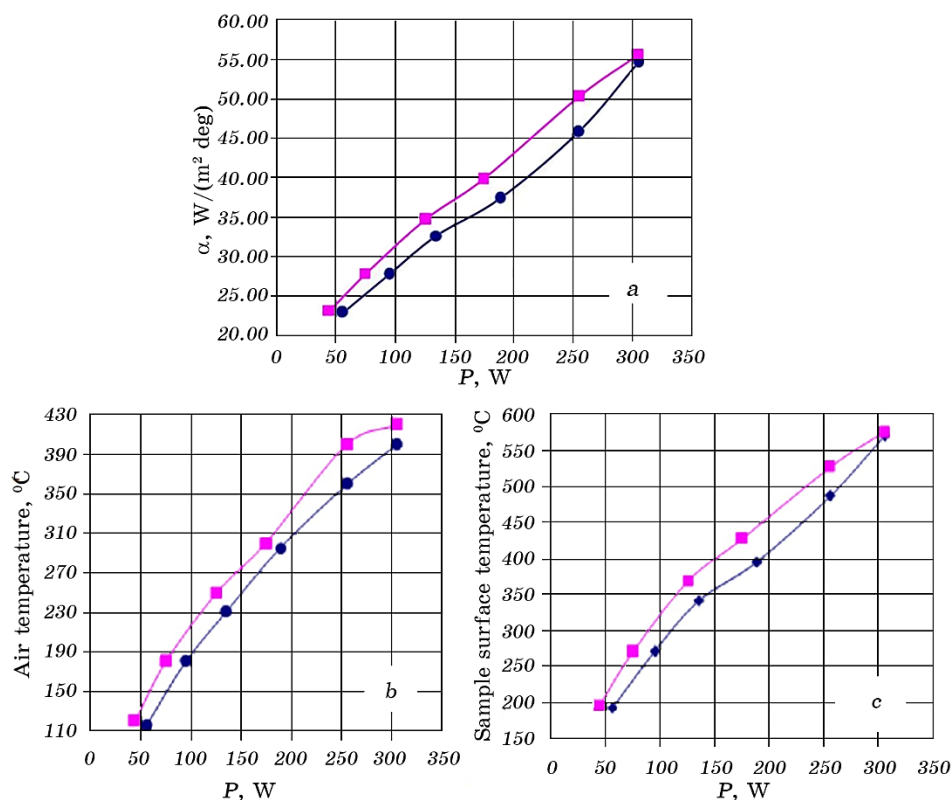


Fig. 10. The dependence of the heat transfer coefficient (*a*), the air temperature above the burner (*b*) and the surface temperature (*c*) on the power consumed for heating for the samples: ●—original carrier (SS); ■—Al/SS composite, with an implantation dose of $5 \cdot 10^{17}$ ions/cm².

Secondly, the surface temperature of implant is average on 30–40°C higher than the temperature of the initial support surface.

The reason of the difference in the temperature indices above for initial sample and composite can be the presence (according to the XPS results) of aluminium, oxygen and nitrogen-based aluminium compounds (oxides, nitrides and oxynitrides) in the implant surface layer, which impairs the electrical and thermal conductivity in the layer and as a result can lead to the local overheating of surface. In addition, the existence of coating layer in support surface (detected by SEM, cross section; Fig. 3) can, in its turn, act as a thermal barrier preventing the dissipation of heat deep into the material and promote its concentration on the surface.

4. CONCLUSION

The obtained results shown that the implantation of aluminium in a stream of nitrogen ions on stainless steel surface leads to a complex effect on the initial material properties.

It is shown that the introduction of Al and N ions into the carrier matrix accompanied by its partial recrystallization ('ferritization', inoculation with defect formation). The partial introduction of implanted aluminium and nitrogen ions into stainless steel leads to the changes of the support near-surface layer structure.

The formation of aluminium coating with thickness up to 100 nm on carrier surface as result of implantation was observed. It was established that this surface layer contains the x-ray amorphous aluminium nitride, oxide and oxynitride compounds. The oxidation of composite (implant) leads to the destruction of nitrogen containing compounds and alumina become the base surface layer compound.

It was established that the specific surface area and the mechanical strength of the surface layer increase significantly after implantation and oxidation of implant and the growth of the implantation dose too.

It is established that the structural and morphological changes as well as formation of chemical compounds on the carrier increase the thermal-physical characteristics of the implants in comparison with the properties of the untreated sample.

Therefore, the practical usefulness of the synthesized composites can be connected with their application as support for catalysts synthesis, elements of heating devices and other construction materials of chemical, oil, and gas industry.

REFERENCES

1. H. Kang, C. I. Garcia, K. Chin, and A. J. Deardo, *ISIJ Int.*, **47**, No. 3: 486

- (2007).
2. *Novyye Materialy* [New Materials] (Ed. Yu. S. Karabasov) (Moskva: MISiS: 2002) (in Russian).
 3. Y. Adraider, S. N. B. Hodgson, M. C. Sharp, Z. Y. Zhang, F. Nabhani, A. Al-Waidh, and Y. X. Pang, *JECS*, **32**, No. 16: 4229 (2012).
 4. S. El Hajjaji, M. El Alaoui, P. Simon, A. Guenbour, A. Ben Bachir, E. Puech-Costes, M.-T. Maurette, and L. Aries, *STAM*, **6**, No. 5: 519 (2005).
 5. T. Novakovic, N. Radic, B. Grbic, V. Dondur, M. Mitric, D. Randjelovic, D. Stoychev, and P. Stefanov, *Applied Surface Science*, **255**, No. 5: 3049 (2008).
 6. P. Stefanov, D. Stoychev, A. Aleksandrova, D. Nicolova, G. Atanasova, and Ts. Marinova, *Applied Surface Science*, **235**, Nos. 1–2: 80 (2004).
 7. M. P. Vorob'eva, A. A. Greish, A. V. Ivanov, and L. M. Kustov, *Appl. Catalysis A: General*, **199**, No. 2: 257 (2000).
 8. K. Spencer, D. M. Fabijanic, and M.-X. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, **206**, Nos. 14–15: 3275 (2012).
 9. N. I. Radishevskaya and V. I. Vereshchagin, *Butlerovskie Soobshcheniya*, **25**, No. 8: 75 (2011) (in Russian).
 10. B. A. Kalin, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **4**, No. 5: 5 (2001) (in Russian).
 11. A. A. Cherny, S. V. Maschenko, V. V. Honcharov, and V. A. Zazhigalov, *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics* (Cham: Springer: 2015), vol. **167**, p. 203.
 12. L. B. Begrambekov, *Modifikatsiya Poverkhnosti Tverdykh Tel pri Ionnom i Plazmennom Vozdeystvii* [Surface Modification of Solids at the Ionic and Plasma Actions] (Moskva: MIFI: 2001) (in Russian).
 13. M. G. Bannikov, J. A. Chattha, V. N. Zlobin, I. P. Vasilev, J. A. Cherkasov, and P. N. Gawrilenko, *Proc. of the 7th International Symposium on Advanced Materials (Sep. 17–21, 2001)* (Islamabad, Pakistan: International Atomic Energy Agency (IAEA): 2001), p. 341.
 14. V. Honcharov and V. Zazhigalov, *Int. J. Biosen Bioelectron*, **4**, No. 3: 98 (2018).
 15. I. N. Golikov, A. P. Gulyayev, A. S. Kaplan, and O. I. Putimtseva, *Stali Vysokolegirovannyye i Splavy Korroziionnostoykie, Zharostoykie i Zharoprochnyye. Marki* [High-Alloy Steels and Alloys, Which Are Corrosion-Resistant, Heat-Resistant and Heat-Resistant. Grades] (GOST 5632-72) (Moskva: Gosudarstvennyy Komitet Standartov Soveta Ministrov SSSR: 1975) (in Russian).
 16. M. Nomura, B. Meester, J. Schoonman, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Separation and Purification Technology*, **32**, Nos. 1–2: 387 (2003).
 17. D. Truyen, M. Courty, P. Alphonse, and F. Ansart, *Thin Solid Films*, **495**, Nos. 1–2: 257 (2006).
 18. T. Giornelli, A. Lofberg, L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, and E. Bordes-Richard, *Catalysis Today*, **128**, Nos. 3–4: 201 (2007).
 19. *Lenta Kholodnokatanaya iz Korroziionnostoykoy i Zharostoykoy Stali. Tekhnicheskie Usloviya* [Cold-Rolled Strips of Corrosion-Resistant and Heat-Resistant Steel. Specifications] (GOST 4986-79) (Moskva: Gosudarstvennyy Komitet Standartov Soveta Ministrov SSSR: 1980) (in Russian).
 20. A. V. Katruha, V. V. Goncharov, and V. O. Zazhigalov, *Int. J. Energy for a Clean Environment*, **17**, Nos. 2–4: 133 (2016).
 21. V. Honcharov, V. Zazhigalov, Z. Sawlowicz, R. Socha, and J. Gurgol, *Nano-*

- physics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics* (Cham: Springer: 2017), vol. 195, p. 355 (2017).
22. S. Kryvoruchko, A. Kryvoruchko, V. V. Honcharov, and V. O. Zazhigalov, *Ukrainian Journal of Physics*, **67**, No. 4: 292 (2022).
 23. V. V. Goncharov, A. O. Klimash, V. O. Zazhigalov, and V. M. Orlik, *Fizika i Khimiya Tverdoho Tila*, **12**, No. 36: 762 (2011) (in Ukrainian).
 24. J. Dudognon, M. Vayer, A. Pineau, and R. Erre, *Surface & Coating Technology*, **202**, No. 20: 5048 (2008).
 25. Y. D. Park, I. S. Maroef, A. Landau, and D. L. Olson, *Welding J.*, **81**, No. 2: 27 (2002).
 26. S. O. Muradyan, *Struktura i Svoystva Liteynoy Korroziionnostoykoy Stali, Legirovannoy Azotom* [Structure and Properties of Nitrogen-Alloyed Corrosion-Resistant Steel] (Thesis of Disser. for PhD) (Moskva: Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences: 2015) (in Russian).
 27. A. I. Mihaylyuk and G. F. Volodina, *Ehlektronnaya Obrabotka Materialov*, **6**: 53 (2010) (in Russian).
 28. O. B. Perevalova, *Mikrostruktura Legirovannykh Staley* [Microstructure of Alloyed Steels] (Tomsk: TGASU: 2011) (in Russian).
 29. Ya. E. Gol'dshtein and V. G. Mizin, *Inokulirovanie Zhelezouglerodistykh Rasplavov* [Inoculation of Iron–Carbon Melts] (Moskva: Metallurgiya: 1993) (in Russian).
 30. *XPS Data Base. THERMO Electron France Les Mimosas, 16 Av du Quebec SI-LIC 765, 91963 COURTABOEUF CEDEX*: <http://www.lasurface.com>
 31. V. I. Nefedov, *Rentgenoehlektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedineniy* [X-Ray Electron Spectroscopy of Chemical Compounds] (Moskva: Khimiya: 1984) (in Russian).
 32. *Izmerenie Mikrotverdosti Tsarapaniem Almaznymi Nakonechnikami* [Measurement of Microhardness by Scratching with Diamond Instruments] (GOST 21318-75) (Moskva: Gosudarstvennyy Komitet Standartov Soveta Ministrov SSSR: 1975) (in Russian).

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.35.Gy, 68.55.J-, 68.55.Ln, 81.15.Rs, 81.40.Pq

Властивості поверхонь деталей із криці зі зносостійкими покриттями складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М, нанесеними методом електроіскрового легування з використанням спеціальних технологічних середовищ. Ч. 2. Зносостійкість, топографічні і механічні властивості

В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова*, Н. В. Тарельник,
Є. В. Коноплянченко, С. Г. Бондарев, О. В. Радіонов, М. М. Майфат,
А. В. Охріменко*, М. Ю. Думанчук, К. Г. Сировацький

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

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

В статті в результаті порівняльних випробувань встановлено, що ліпшу стійкість проти гідроабразивного зносу мають зразки криці 45 з покриттям, нанесеним методом електроіскрового легування (ЕІЛ) електродами з твердого стопу ВК6 з використанням спеціального технологічного середовища (СТС) складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін, знос яких після 24 годин випробування складає 221 мг, що на 122% менше, ніж у зразків без покриття, на 15% і 31% — ніж у зразків з покриттями, нанесе-

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

*Sumy National Agrarian University,
160 Herasima Kondratieva Str., UA-40021 Sumy, Ukraine*

**Sumy State University,
2 Rymskogo-Korsakova Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

Citation: V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, N. V. Tarelnyk, Ye. V. Konoplianchenko, S. G. Bondarev, O. V. Radionov, M. M. Mayfat, A. V. Okhrimenko, M. Yu. Dumanchuk, K. G. Sirovitskiy, The Surfaces Properties of Steel Parts with Wear-Resistant Coatings of the 1M and 90%BK6 + 10% 1M Composition, Applied by the Method of Electrospark Alloying with the Use of Special Technological Environments. Pt. 2. Wear Resistance, Topographic and Mechanical Properties, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 6: 773–794 (2023) (in Ukrainian). DOI:[10.15407/mfint.45.06.0773](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0773)

ними електродами з ніхромового дроту Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін і СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін відповідно, та на 22% і 47% менше, ніж з покриттями, нанесеними електродами, виготовленими методом порошкової металургії (ПМ) складу 90%BK6 + 10%1М і 1М відповідно. Для криці Р6М5 ліпшу стійкість проти гідроабразивного зносу мають зразки з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродами з твердого стопу BK6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін, знос яких після 24 годин випробування складає 188 мг, що на 43% менше, ніж у зразків без покриття, на 6% і 15% — ніж у зразків з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродами з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін і СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін відповідно, та на 24 і 27% менше, ніж з покриттями, нанесеними електродами, виготовленими методом ПМ, складу 90%BK6 + 10%1М і 1М відповідно. За ЕІЛ електродами-інструментами, виготовленими як методом ПМ, так і за новою технологією з дроту Х20Н80 і твердого стопу BK6 і СТС, деталей із криці 45 і криці Р6М5 відбувається пониження межі міцності та межі плинності відповідно, а відносно подовження та відносне звуження зростають. За подальшого проведення БУФО межа міцності та межа плинності збільшуються, а відносно подовження та відносне звуження зменшуються. До практичної реалізації пропонуються зносостійкі покриття, сформовані за новою технологією, з використанням електрод-інструментів з дроту Х20Н80 і твердого стопу BK6 та СТС у два етапи з наступним БУФО, зростання межі міцності та межі плинності яких збільшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, на 4,9% і 4,6% та 3,5% і 2,7%, а відносно подовження та відносне звуження зменшуються, відповідно, на 1,7% і 1,3% та 2,0% і 1,7%; в той же час шерсткість поверхні складає $Ra = 1,1$ мкм, а суцільність — 100%.

Ключові слова: електроіскрове легування, електрода-інструмент, покриття, «білий шар», мікротвердість, шерсткість, суцільність.

In the article, as a result of comparative tests, it is established that steel samples with a coating applying the electrospark alloying method (ESA) with a BK6 hard-alloy electrode with the use of a special technological environment (STE) with a composition of 0.5%Si + 0.5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% vaseline, the wear of which after 24 hours of testing is of 221 mg that is 122% less than that for samples without coating and 15% and 31% for samples with coatings applying the nichrome-electrodes' wire Х20Н80 using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B + 59%BK6 + 40% vaseline and STE composition of 5%Si + 5%B + 90% vaseline, respectively, and by 22% and 47% less than with coatings applying the electrodes made by the method of powder metallurgy (PM), the composition of which is of 90%BK6 + 10%1M and 1M, respectively. For Р6М5 steel, better resistance against hydroabrasive wear is possessed by samples with a coating applying the ESA method with an electrode made of hard alloy BK6 using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% vaseline, the wear of which after 24 hours of testing is of 188 mg that is 43% less than in samples without coating and by 6% and 15% in samples with a coating applying the ESA method with an electrode made of nichrome wire of the composition Х20Н80 using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B +

+ 59%BK6 + 40% vaseline and STE composition of 5%Si + 5%B + 90% vaseline, and by 24% and 27% less than with coatings applying the electrodes produced by the PM method with a composition of 90%BK6 + 10%1M and 1M, respectively. In ESA with electrodes-tools made both by the PM method and by the new technology of wire X20H80 and hard alloy BK6 and STE, parts made of steel 45 and steel P6M5 have a decrease in the strength limit and yield limit, respectively, and both the relative elongation and the relative narrowing increase. With further abrasive-free ultrasonic finishing (AFUF), both the strength limit and the yield strength increase, and both the relative elongation and the relative narrowing decrease. For practical implementation, wear-resistant coatings formed according to the new technology, using tool electrodes made of X20H80 wire and hard alloy BK6 and STE in two stages with the following AFUF are proposed, the growth of the strength limit and the yield limit of which increase for steel 45 and steel P6M5 by 4.9% and 4.6% and 3.5% and 2.7%, respectively, and relative elongation and relative contraction decrease by 1.7% and 1.3% and 2.0% and 1.7%, respectively. At the same time, the surface roughness is $Ra = 1.1 \mu\text{m}$, and the integrity is of 100%.

Key words: electrospark alloying, electrode tool, coating, 'white layer', microhardness, roughness, integrity.

(Отримано 7 квітня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

В першій частині [1] циклу статей описано новий спосіб формування захисних покриттів деталей із криці, що працюють в умовах абразивного зношування, як в загальному машинобудуванні, складу 90%BK6 + 10%1M, так і на виробництвах, де може бути радіаційне опромінювання — 1M (70%Ni, 20%Cr, 5%Si, 5%B), шляхом нанесення їх методом електроіскрового легування (ЕІЛ) компактними електродами-інструментами з ніхромового дроту X20H80 і твердого стопу ВК6 та використання спеціальних технологічних середовищ (СТС), в склад яких входять відсутні легувальні елементи.

В результаті проведених досліджень встановлено, що поверхневі шари криці 45 і P6M5 після нанесення зносостійких покриттів мають структуру, яка складається з трьох ділянок: зверху «білий шар», нижче перехідна зона й основний метал. Із збільшенням енергії розряду (Wp) з 0,52 до 2,6 Дж зростають товщини «білого шару» та перехідної зони, їхня мікротвердість і шерсткість поверхні, але суцільність нанесеного покриття зменшується. Найвища мікротвердість 9750–12800 і 14250–14600 МПа належить покриттям, сформованим, відповідно, на криці 45 і P6M5 за ЕІЛ компактними електродами-інструментами з твердого стопу ВК6 і спеціального технологічного середовища (СТС) складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

Актуальними задачами, які також потрібно вирішити, залиша-

ються: оцінка зносостійкості покриттів складу 90%ВК6 + 10%1М і 1М (70%Ni, 20%Cr, 5%Si, 5%B), розроблених новим способом, а також їхній вплив на механічні властивості деталей.

2. АНАЛІЗА ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

В результаті аналізу патентних і літературних джерел, проведених в частині 1 [1] даного циклу статей, необхідно відмітити, що велика увага на машинобудівних підприємствах приділяється високій якості продукції, що випускається як на виробництвах загального призначення, так і тих, робота яких пов'язана з радіаційним опромінюванням [2–4]. Враховуючи те, що зношування та руйнування деталей виробів починається переважно з поверхневих шарів, першорядне значення має надання їм захисних властивостей, що досягається різними технологіями, які використовують як на стадії виготовлення, так і під час їх реновації. Для захисту поверхонь деталей переважно використовують покриття, які наносять як окремими технологіями, наприклад, напорошенням твердими зносостійкими матеріалами [5–7], лазерним обробленням [8–11], нанесенням нанокompозитів [12], так і в комбінації з іншими, поєднання яких є ефективніше окремо взятих [13–15].

Серед розглянутих методів відновлення деталей великої уваги заслуговує електроіскрове легування (ЕІЛ), яке є екологічно безпечним й останнім часом все частіше застосовується в ремонтному виробництві [16–18]. Метод ЕІЛ має ряд специфічних особливостей: матеріал аноди (матеріал яким легують) може утворювати на поверхні катоди (поверхня яку легують) шар покриття, надзвичайно міцно зчеплений з поверхнею. У цьому випадку не тільки відсутня межа поділу між нанесеним матеріалом і металом основи, але й відбувається навіть дифузія елементів аноди в катоду [19–21]; легування можна здійснювати у зазначених місцях (радіусом від часток міліметра та більше), не захищаючи решту поверхні деталі; технологія ЕІЛ металевих поверхонь дуже проста, а необхідна апаратура не займає багато місця та достатньо легко транспортується.

Поряд з низкою переваг, основними з яких є міцне зчеплення перенесеного матеріалу з основою, підвищення твердості, корозійної стійкості, зносо- та жаростійкості поверхонь, що труться, метод ЕІЛ має і низку недоліків (збільшення шерсткості поверхні, виникнення в поверхневому шарі розтягувальних напружень, зменшення утомної міцності та ін.), які істотно знижують його використання [22, 23].

Попередніми дослідженнями нами встановлено, що величину шерсткості поверхневого шару після оброблення методом ЕІЛ можна понизити подальшим легуванням електродою-інструментом з такого ж матеріалу, але використовуючи меншої енергії розряд

[10], а змінити розтягувальні напруження на стискальні та збільшити утомну міцність можна шляхом використання після ЕІЛ технології поверхневої пластичної деформації (ППД) [22, 23].

Слід відмітити, що криці 45 і Р6М5 достатньо широко використовують у машинобудуванні для виготовлення, відповідно, деталей машин і металорізальних інструментів. Так, згідно з [24], найбільш поширеними матеріалами валів для насосів загального призначення, що перекачують холодну воду, є криці марок 40, 45, 40Х. Також, у [25] описано результати експериментальних досліджень процесу свердління зразків із криці 40Х, загартованої до твердості *HRC* 38–40 свердлами марки HSS (аналог швидкорізальної легованої криці Р6М5) швейцарської фірми IRWIN. Свердління здійснювалося незміцненими свердлами та зміцненими методом ЕІЛ твердими стопами ТК і ВК, порошковим дротом ПД 80Х20Р3Т, а також порошковим дротом ПД 80Х20Р3Т з додаванням до них компоненту «К». Встановлено, що стійкість свердел, зміцнених порошковим дротом ПД80Х20Р3Т+«К», порівняно із серійним незміцненим збільшилася майже у 7 разів. Металорізальні інструменти в процесі роботи підлягають охолодженню мастильно-охолодною рідиною [26].

Враховуючи те, що деталі із криці 45 і металорізальні інструменти із криці Р6М5 в процесі роботи піддаються абразивному зношуванню в рідинному середовищі, представляє науковий і практичний інтерес дослідити їхню стійкість без покриттів і з покриттями складу 1М і 90%ВК6 + 10%1М, нанесеними методом ЕІЛ на поверхні деталей із криці в умовах гідроабразивного зношування.

Отже, метою цієї частини циклу статей є визначення впливу захисних покриттів складу 1М (70%Ni, 20%Cr, 5%Si, 5%B) і 90%ВК6 + 10%1М, нанесених методом ЕІЛ на поверхні деталей із криці компактними електродами-інструментами з ніхромового дроту Х20Н80 і з твердого стопу ВК6 з використанням СТС, на їхню стійкість за гідроабразивного зношування та механічні властивості.

3. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

З метою оцінки зносостійкості проти дії на поверхню, що зношується, абразиву виготовляли зразки із криць 45 і Р6М5 розміром 15×15×10 мм без покриттів і з покриттями, нанесеними згідно з табл. 1.

Нами в попередніх дослідженнях для проведення випробувань зразків на гідроабразивну зносостійкість було розроблено конструкцію і виготовлено дослідну установку (рис. 1, а) [27]. Як абразивний матеріал використовували водну суміш піску з розміром частинок у 0,1–0,5 мм (рис. 1, б) і концентрацією у 100 г/л.

Зразки для визначення інтегрального зносу всієї поверхні перед випробуванням зважували на аналітичних вагах ВЛА-200 з точністю до 0,0001 г. Інтегральний (ваговий) знос визначали як різницю ваги

ТАБЛИЦЯ 1. Серії зразків для випробувань на стійкість проти гідроабразивного зношування.**TABLE 1.** Series of test specimens for resistance to water-abrasive wear.

Матеріал зразка	Електрода-інструмент	Матеріал електроди-інструменту	Склад спеціального технологічного середовища
Криця 45	—	—	—
Криця Р6М5	—	—	—
Криця 45	Виготовлений методом ПМ	90%ВК6 + 10%1М	—
		1М	—
Криця Р6М5		90%ВК6 + 10%1М	—
		1М	—
	Ніхромо-вий дріт Ø 3 мм	Х20Н80	5%Si + 5%B + 90% вазелін 0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін
Криця 45	Стандартні пластини розміром 2×3×30 мм	твердий стоп ВК6	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін
	Ніхромо-вий дріт Ø 3 мм	Х20Н80	5%Si + 5%B + 90% вазелін 0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін
Криця Р6М5	Стандартні пластини розміром 2×3×30 мм	твердий стоп ВК6	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін

зразка до і після проведення випробувань. Показники контролювали через кожні 6 годин. Дослідження проводили протягом 24 годин.

Зразки фіксували на диску за допомогою тримачів (рис. 1, а, г). Кріплення тримача до диска уможлиблювало змінювати кут контакту зразка з абразивом. В процесі випробувань зразки, закріплені під кутом у 45°, оберталися зі швидкістю у 120 об/хв.

Зразки без покриттів і з покриттями, згідно з табл. 1, випробували двома партіями: окремо із криці 45 і криці Р6М5, по 6 зразків у кожній партії:

1-й зразок — без покриття;

2-й зразок — покриття 90%ВК6 + 10%1М (електроду виготовлено методом ПМ);

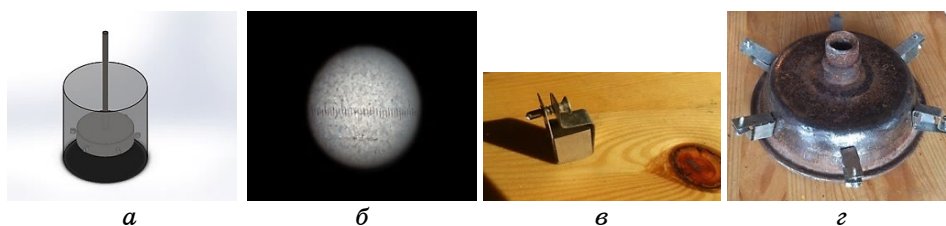


Рис. 1. Дослідна установка для визначення гідроабразивної зносостійкості: схема (а), розмір частинок піску (б), фіксація зразків на диску (в), розміщення тримачів на диску (г) [27].

Fig. 1. Experimental setup for determining hydroabrasive wear resistance: scheme (a), size of sand particles (b), fixation of samples on the disk (v), placement of holders on the disk (z) [27].

3-й зразок — покриття 1М (електроду виготовлено методом ПМ);

4-й зразок — покриття електродою-інструментом з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + + 90% вазелін;

5-й зразок — покриття електродою-інструментом з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін;

6-й зразок — покриття електродою-інструментом з твердого стопу BK6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

Згідно з ДСТУ 7809, для дослідження впливу різних технологій зміцнення на фізико-механічні властивості деталю було виготовлено зразки із криці 45 і криці Р6М5 (рис. 2).

Зміцнення виконувалося на установці ЕІЛ «Елітрон-52А» в два



Рис. 2. Зразки для випробування на розрив.

Fig. 2. Tensile test specimen.

ТАБЛИЦЯ 2. Застосовані методи оброблення зразків для випробування на розрив.**TABLE 2.** Applied methods of sample processing during tensile testing.

Матеріал		
зразка	покриття	
	Електрода-інструмент	СТС
		без покриття
криця 45	виготовлений методом ПМ	90%ВК6 + 10%1М
		1М
	X20H80	5%Si + 5%B + 90% вазелін
		0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін
	твердий стоп ВК6	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін
	виготовлений методом ПМ	без покриття
		90%ВК6 + 10%1М
криця Р6М5		1М
	X20H80	5%Si + 5%B + 90% вазелін
		0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін
	твердий стоп ВК6	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін

етапи:

1-й етап із $Wp = 2,6$ Дж і продуктивністю, відповідно, $T = 2,0$ см²/хв;
2-й етап із $Wp = 0,13$ Дж і продуктивністю, відповідно $T = 0,5$ см²/хв.

Режими оброблення методом ЕІЛ і матеріал покриття зазначено в табл. 2.

Після оброблення методом ЕІЛ деякі зразки із криці 45 зміцнювали методом безабразивного ультразвукового фінішного оброблення (БУФО).

Шерсткість вимірювали на приладі профілограф-профілометр мод. 201 заводу «Калібр» шляхом зняття й оброблення профілограм.

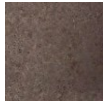
4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1. Оцінка гідроабразивної зносостійкості

З метою оцінки гідроабразивної зносостійкості покриттів, сформованих за різною технологією, проводилися випробування на знос.

ТАБЛИЦЯ 3. Результати інтенсивності зношення зразків криці 45.

TABLE 3. Results of wear intensity of steel 45 samples.

№	Покриття	Час зношування, год.				Зразок до зносу	Зразок після зносу
		6	12	18	24		
		Втрата ваги, Δm , мг					
1.	без покриття	103	215	344	491		
2.	електродою 100% 1М, виготовленою методом ПМ	71	146	230	325		
3.	електродою 90%ВК6 + 10%1М, виготовленою методом ПМ	61	124	193	270		
4.	електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін	65	133	207	289		
5.	електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін	58	118	183	254		
6.	електродою з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін	51	104	160	221		

В таблиці 3 представлено результати дослідження зразків криці 45 без покриття і з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ: електродами, виготовленими методом ПМ, відповідно, 1М і 90%ВК6 + 10%, та за новою технологією, відповідно, компактною електродою-інструментом з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін і складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін, а також компактною електродою-інструментом з твердого стопу ВК6 і з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

На рисунку 3 представлено графіки зміни втрати маси за гідроабразивного зношування зразків криці 45 без покриття (1) і з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ електродами, виготовленими мето-

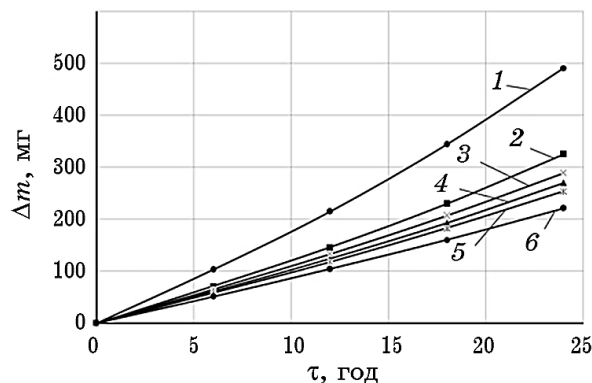


Рис. 3. Залежність гідроабразивного зносу (по втраті маси) від часу випробування зразків криці 45: без покриття (1), ЕІЛ електродою 1М, виготовленою методом ПМ (2), ЕІЛ електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін (3), ЕІЛ електродою 90%BK6 + 10%1М, виготовленою методом ПМ (4), ЕІЛ електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін (5), ЕІЛ електродою з твердого стопу BK6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін (6).

Fig. 3. Dependence of hydroabrasive wear (by mass loss) on the test time of steel 45 samples: without coating (1), ESA with a 1M electrode made by the PM method (2), ESA with an electrode made of nichrome wire of the composition X20H80 using STE of the composition of 5%Si + 5%B + 90% vaseline (3), ESA electrode 90%BK6 + 10%1M manufactured by the PM method (4), ESA electrode made of nichrome wire of composition X20H80 using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B + 59%BK6 + 40% vaseline (5), ESA electrode made of BK6 hard alloy using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% vaseline (6).

дом ПМ, відповідно, 1М (2) і 90%BK6 + 10%1М (4), і за новою технологією, відповідно, компактною електродою-інструментом з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін (3) і складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін (5), а також компактною електродою-інструментом з твердого стопу BK6 і з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін (6).

В результаті аналізу табл. 3 і рис. 3 з'ясовано, що ліпшу стійкість проти гідроабразивного зносу мають зразки криці 45 з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродою з твердого стопу BK6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

Після 24 годин випробувань знос цих зразків складає 221 мг. Знос зразків з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін і СТС складу 5%Si + 5%B +

+ 90% вазелін, складає, відповідно, на $\cong 15\%$ і 31% більше, тобто 254 мг і 289 мг, а з покриттями, нанесеними електродами, виготовленими методом ПМ, складу 90%ВК6 + 10%1М і 1М більше, відповідно, на $\cong 22\%$ і 47% , тобто 270 мг і 325 мг.

Найбільший знос — у зразків без покриття, який складає 491 мг, що на 122% більше, ніж у зразка з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ за новою технологією електродами з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

Аналіза ефективності процесу зношування показала, що зі збільшенням часу зношування за рівні проміжки часу поступово збільшується. Так, для зразків без покриття та зразків з найменшим зносом з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ за новою технологією електродами з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін, знос у міру збільшення часу за кожні 6 годин постійно збільшується та складає, відповідно, 103, 112, 129, 147 мг і 51, 53, 56, 61 мг.

Візуальна аналіза зразків показала, що після 24 годин випробувань під дією абразивних частинок зовнішній вигляд поверхонь зразків змінився. Поверхні всіх зразків з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ, стали більш блискучими, а профіль шерсткості став меншим за розміром і більш покатим («розмитим»). Колір зразка без покриття навпаки потемнів, що відбулось, очевидно, через появу слідів абразивного зносу та забруднення западин і інших недосконаlostей, які виникли в результаті зношування (див. табл. 3).

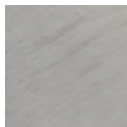
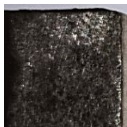
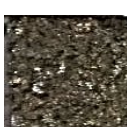
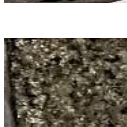
В таблиці 4 представлено результати дослідження зразків криці Р6М5 без покриття і з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ: електродами, виготовленими методом ПМ, відповідно, 1М і 90%ВК6 + 10%, і за новою технологією, відповідно, компактною електродою-інструментом з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін і складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін, а також компактною електродою-інструментом з твердого стопу ВК6 і з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

На рисунку 4 представлено графіки гідроабразивного зношування зразків криці Р6М5 без покриття (1) і з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ.

В результаті аналізу табл. 4 і рис. 4 встановлено, що ліпшу стійкість проти гідроабразивного зносу мають зразки криці Р6М5 з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ електродами з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

Після 24 годин випробувань знос цих зразків складає 188 мг. Знос зразків з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ електродами з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%ВК6 + 40% вазелін і СТС складу 5%Si + 5%B +

ТАБЛИЦЯ 4. Результати інтенсивності зношення зразків криці Р6М5.**TABLE 4.** Results of wear intensity of P6M5 steel samples.

№	Покриття	Час зношування, год.				Зразок до зносу	Зразок після зносу
		6	12	18	24		
		Втрата ваги, мг					
1.	без покриття	61	124	192	268		
2.	електродою 1М, виготовленою методом ПМ	57	115	175	238		
3.	електродою 90%ВК6+10%1М, виготовленою методом ПМ	53	108	167	234		
4.	електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si+5%B+90% вазелін	49	100	155	216		
5.	електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si+0,5%B+59%ВК6+40% вазелін	45	92	143	200		
6.	електродою з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5%Si+0,5%B+2%Cr+7%Ni +90% вазелін	41	84	132	188		

+ 90% вазелін, складає, відповідно, на $\cong 6\%$ і 15% більше, тобто 200 мг і 216 мг, а з покриттями, нанесеними електродами, виготовленими методом ПМ, складу 90%ВК6 + 10%1М і 1М більше, відповідно, на $\cong 24\%$ і 27% , тобто 234 мг і 238 мг.

Найбільший знос — у зразків без покриття, який складає 268 мг, що на 43% більше, ніж у зразка з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ за новою технологією електродою з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін.

Аналіза ефективності процесу зношування показала, що зі збі-

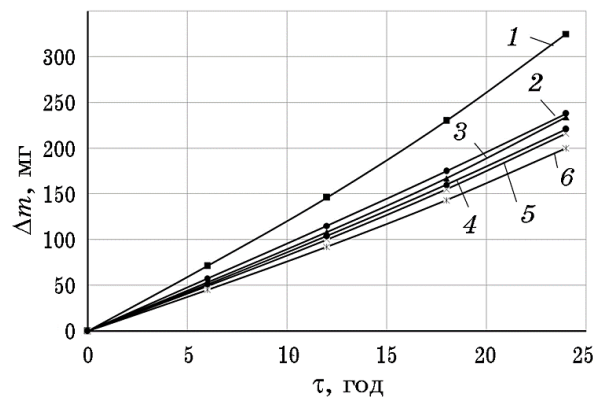


Рис. 4. Залежність гідроабразивного зносу (по втраті ваги) від часу випробування зразків криці Р6М5: без покриття (1), електродою 1М, виготовленою методом ПМ (2), електродою 90%BK6 + 10%1М, виготовленою методом ПМ (3), електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 5%Si + 5%B + 90% вазелін (4), електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40% вазелін (5), електродою з твердого сплаву BK6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін (6).

Fig. 4. Dependence of hydroabrasive wear (by weight loss) on the test time of P6M5 steel samples: without coating (1), with a 1M electrode made by the PM method (2), with a 90%BK6 + 10%1M electrode made by the PM method (3), with an electrode of nichrome wire of the composition X20H80 using STE composition of 5%Si + 5%B + 90% vaseline (4), electrode of nichrome wire composition X20H80 using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B + 59%BK6 + 40% vaseline (5), electrode made of hard alloy BK6 using STE composition of 0.5%Si + 0.5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% vaseline (6).

льшенням часу знос за рівні проміжки часу поступово збільшується. Так, для зразків без покриття та зразків з найменшим зносом із покриттям, нанесеним методом ЕІЛ за новою технологією електродою з твердого сплаву BK6 з використанням СТС складу 0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін, знос у міру збільшення часу за кожні 6 годин постійно збільшується і складає, відповідно, 61, 63, 68,76 мг і 41, 43, 48, 56 мг.

Візуальна аналіза зразків показала, що після 24 годин випробувань під дією абразивних частинок зовнішній вигляд поверхонь зразків змінився. Поверхні всіх зразків з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ, стали більш світлішими, а профіль шерсткості став меншим за розміром і більш покатим («розмитим»). Колір зразка без покриття, навпаки, потемнів, що відбулось, очевидно, через появу слідів абразивного зносу і забруднення западин і інших недосконалоостей, які виникли в результаті зношування (див. табл. 4).

4.2. Результати дослідження впливу способів нанесення зносостійких покриттів на топографічні та механічні властивості деталей із криці

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

В таблиці 5 представлено зведені дані результатів дослідження впливу різних технологій нанесення покриттів методом ЕІЛ і ЕІЛ + БУФО на топографію та механічні властивості деталей із криць 45 і Р6М5.

ТАБЛИЦЯ 5. Результати дослідження впливу різних технологій, що зміцнюють, на топографію та механічні властивості деталей із криці.

TABLE 5. Results of the study of the impact of various strengthening technologies on the topography and mechanical properties of steel parts.

Метод нанесення покриття	Енергія розряду, Дж	Продуктивність, см ² /хв	Межа плинності, МПа	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %	Відносне звуження, %	Шерсткість, Ra	Суцільність, %
±								
Криця 45								
без покриття в нормалізованому стані	—	—	355	600	16	40	0,5	—
електродою, виготовленою методом ПМ, складу 90%ВК6+10%1М	2,6	2,0	315	552	18,0	41,0	6,5	70
			–12,7	–8,7	+12,5	+2,5		
	2,6+0,13	2,0+0,5	343	575	17,5	40,5	1,9	80
			–3,5	–4,9	+9,4	+1,3		
електродою, виготовленою методом ПМ, складу 90%ВК6+10%1М+БУФО	2,6+0,13	2,0+0,5	362	615	15,9	39,7	1,3	90
			+1,97	+2,5	–0,6	–0,8		
	2,6	2,0	320	563	18,0	41,0	6,3	60
електродою, виготовленою методом ПМ, складу 1М			–10,9	–6,6	+12,5	+2,5		
	2,6+0,13	2,0+0,5	333	582	17,5	40,5	1,9	70
			–6,6	–3,1	+9,4	+1,3		
електродою, виготовленою методом ПМ, складу 1М+БУФО	2,6+0,13	2,0+0,5	368	622	15,7	39,6	1,2	80
			+3,7	+3,7	–1,9	–1,0		

Продовження ТАБЛИЦІ 5.

Continuation of TABLE 5.

електродою, виготовленою з дроту Х20Н80	2,6	2,0	325	569	18,0	41,0	6,1	70
з СТС складу			-9,2	-5,4	+12,5	+2,5		
5%Si+5%B+90% вазелін	2,6+0,13	2,0+0,5	343	584	17,5	40,4	1,6	90
			-3,5	-2,7	+9,4	+1,0		
електродою, виготовленою з дроту Х20Н80	2,6+0,13	2,0+0,5	371	625	15,8	39,3	1,1	100
з СТС складу			+4,5	+4,2	-1,3	-1,8		
5%Si+5%B+90% вазелін+БУФО								
електродом, виготовленою з дроту Х20Н80	2,6	2,0	327	571	17,9	40,9	6,5	70
з СТС складу			-8,6	-5,0	+11,9	+2,3		
0,5%Si+0,5%B+59%BK6+	2,6+0,13	2,0+0,5	345	585	17,5	40,4	1,8	2,6+0,13
+40% вазелін			-2,9	-2,6	+9,4	+1,0		
електродою, виготовленою з дроту Х20Н80	2,6+0,13	2,0+0,5	371	627	15,7	39,6	1,2	100
з СТС складу								
0,5%Si+0,5%B+59%BK6+			+4,5	+4,5	-1,9	-1,0		
+40% вазелін+БУФО								
електродою, виготовленою з твердого	2,6	2,0	332	575	17,8	40,8	5,9	70
стоу BK6 з СТС складу			-6,9	-4,3	+11,3	+0,2		
0,5%Si+0,5%B+2%Cr+7%Ni+	2,6+0,13	2,0+0,5	349	588	17,5	40,4	1,5	95
+90% вазелін			-1,7	-2,0	+9,4	+1,0		
електродою, виготовленою з твердого	2,6+0,13	2,0+0,5	375	630	15,7	39,6	1,0	100
стоу BK6 з СТС складу								
0,5%Si+0,5%B+2%Cr+7%Ni+			+5,6	+5,0	-1,9	-1,0		
+90% вазелін+БУФО								
Криця Р6М5								
без покриття в нормалізованому стані	-	-	510	850	12,0	14,0	0,5	-
	2,6	2,0	460	790	13,0	15,0	5,3	80
електродою, виготовленою методом ПМ,			-10,9	-7,6	+8,3	+7,1		
складу 90%BK6+10%1M	2,6+0,13	2,0+0,5	480	819	12,7	14,7	2,0	90
			-6,3	-3,8	+5,8	+5		
електродою, виготовленою методом ПМ,	2,6+0,13	2,0+0,5	520	865	11,9	13,9	1,3	95
складу			+2,0	+1,8	-0,8	-0,7		
90%BK6+10%1M+БУФО								

Продовження ТАБЛИЦІ 5.

Continuation of TABLE 5.

	2,6	2,0	455	797	13,0	15,0	5,3	80
електродою,			-12,1	-6,6	+8,3	+7,1		
виготовленою методом ПМ,	2,6+0,13	2,0+0,5	476	815	12,7	14,7	1,9	90
складу 1М			-7,1	-4,3	+5,8	+5,0		
електродою,	2,6+0,13	2,0+0,5	520	865	11,9	13,9	1,2	95
виготовленою методом ПМ,			+2,0	+1,8	-0,8	-0,7		
складу 1М+БУФО								
електродою,	2,6	2,0	465	810	13,0	15,0	5,3	80
виготовленою з дроту Х20Н80			-9,7	-4,9	+8,3	+7,1		
з СТС складу	2,6+0,13	2,0+0,5	480	830	12,6	14,6	1,9	90
5%Si+5%B+90% вазелін			-6,3	-2,4	+5,0	+4,3		
електродою,	2,6+0,13	2,0+0,5	525	870	11,8	13,8	1,1	100
виготовленою з дроту Х20Н80			+3,3	+2,4	-1,7	-1,4		
з СТС складу								
5%Si+5%B+90% вазелін+БУФО								
електродою,	2,6	2,0	470	815	13,0	15,0	5,7	80
виготовленою з дроту Х20Н80			-8,5	-4,3	+8,3	+7,1		
з СТС складу	2,6+0,13	2,0+0,5	490	835	12,6	14,6	1,9	90
0,5%Si+0,5%B+59%BK6+			-4,1	-1,8	+5,0	+4,3		
+40% вазелін								
електродою,	2,6+0,13	2,0+0,5	527	873	11,8	13,8	1,1	100
виготовленою з дроту Х20Н80			+3,3	+2,7	-1,7	-1,4		
з СТС складу								
0,5%Si+0,5%B+59%BK6+								
+40% вазелін+БУФО								
електродою,	2,6	2,0	472	817	12,9	14,9	5,9	80
виготовленою з твердого сто-			-8,1	-4,0	+7,5	+6,4		
пу BK6 з СТС складу	2,6+0,13	2,0+0,5	495	840	12,8	14,8	1,9	90
0,5%Si+0,5%B+2%Cr+7%Ni+			-3,0	-1,2	+6,7	+5,7		
+90% вазелін								
електродою,	2,6+0,13	2,0+0,5	530	875	11,7	13,7	1,1	100
виготовленою з твердого сто-			+3,9	+2,9	-2,6	-2,2		
пу BK6 з СТС складу								
0,5%Si+0,5%B+2%Cr+7%Ni+								
+90% вазелін+БУФО								

В результаті аналізу таблиці встановлено, що за ЕІЛ електродами-інструментами, виготовленими методом ПМ, зразків із криць 45 і Р6М5 відбувається пониження межі міцности та межі плинности,

відповідно, на 11,8% і 7,7% та 11,5% і 7,1%, а відносно подовження і відносно звуження зростають, відповідно, $\cong$ на 12,5% і 2,5% та 8,0% і 6,9%.

Слід відмітити, що електроіскрові покриття, підвищуючи одні експлуатаційні характеристики (ψ , δ), нерідко погіршують інші (σ_B , σ_T). Це можна пояснити наступним чином. Нанесення методом ЕІЛ покриттів супроводжується збільшенням шерсткості поверхневого шару (з $Ra = 0,5$ мкм до $Ra = 5,3$ – $6,5$ мкм) і появою значної кількості концентраторів напружень; суцільність покриття складає 70–80%. Також у поверхневому шарі виникають залишкові розтягувальні напруження. За нанесення зносостійких ЕП, сформованих у два етапи, вплив негативних процесів значно менший. Так, шерсткість зменшується до $Ra = 1,9$ – $2,0$ мкм, а суцільність покриття збільшується до 90% і, як результат, межа міцності та межа плинності зменшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, $\cong$ на 5,1% і 4,0% та 2,7% і 2,4%, а відносно подовження і відносно звуження зростають, відповідно, $\cong$ на 9,4% і 1,3% та 5,8% і 5,0%.

За подальшого БУФО шерсткість поверхні становиться ще меншою ($Ra = 1,9$ – $2,0$ мкм), суцільність покриття збільшується до 95%, а залишкові напруження стають стискальними. В результаті межа міцності та межа плинності збільшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, $\cong$ на 2,8% і 3,1% та 2,0% і 1,8%, а відносно подовження та відносно звуження зменшуються, відповідно, $\cong$ на 1,3% і 0,9% та 0,8% і 0,7%.

Характер зміни механічних властивостей не змінюється за нанесення зносостійких покриттів на крицю 45 і крицю Р6М5 за новою технологією з використанням електрод-інструментів з дроту Х20Н80 і твердого stopу ВК6 та спеціальних технологічних середовищ.

Але слід відмітити, що за нанесення зносостійких ЕП, сформованих за новою технологією, як за один етап, так і в два етапи, пониження межі міцності та межі плинності значно менші та складають, відповідно, 8,2% і 4,9% та 2,7% і 2,4% і 8,8% і 4,4% та 4,5% і 1,8%, а відносно подовження та відносно звуження зростають також менше, відповідно, на 11,9% і 1,7% та 9,4% і 1,0% та 8,0% і 6,9% та 5,6% і 4,8%. За подальшого БУФО зростання межі міцності та межі плинності також збільшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, на 4,9% і 4,6% та 3,5% і 2,7%, а відносно подовження та відносно звуження зменшуються, відповідно, на 1,7% і 1,3% та 2,0% і 1,7%. Шерсткість зменшується до $Ra = 1,1$ мкм, а суцільність складає 100%.

ВИСНОВКИ

1. В результаті порівняльних випробувань встановлено, що ліпшу

стійкість проти гідроабразивного зносу мають зразки криці 45 з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродою з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу $0,5\%Si + 0,5\%V + 2\%Cr + 7\%Ni + 90\%$ вазелін, знос яких після 24 годин випробування складає 221 мг, що на 122% менше, ніж у зразків без покриття і на 15% і 31% ніж у зразків з покриттями, нанесеними електродами з ніхромового дроту Х20Н80 з використанням СТС складу $0,5\%Si + 0,5\%V + 59\%VK6 + 40\%$ вазелін і СТС складу $5\%Si + 5\%V + 90\%$ вазелін та на 22% і 47% менше, чим з покриттями, нанесеними електродами, виготовленими методом ПМ, складу $90\%VK6 + 10\%1M + 1M$.

2. Ліпшу стійкість проти гідроабразивного зносу мають зразки із криці Р6М5 з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродою з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу $0,5\%Si + 0,5\%V + 2\%Cr + 7\%Ni + 90\%$ вазелін, знос яких після 24 годин випробувань складає 188 мг, що на 43% менше, ніж у зразків без покриття та на 6% і 15% ніж у зразків з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ електродою з ніхромового дроту складу Х20Н80 з використанням СТС складу $0,5\%Si + 0,5\%V + 59\%VK6 + 40\%$ вазелін і СТС складу $5\%Si + 5\%V + 90\%$ вазелін, та на 24% і 27% менше, ніж з покриттями, нанесеними електродами, виготовленими методом ПМ, складу $90\%VK6 + 10\%1M + 1M$.

3. Аналіза ефективності процесу зношування показала, що зі збільшенням часу знос за рівні проміжки часу поступово збільшується. Так, для зразків з і без покриття та зразків з найменшим зносом з покриттям, нанесеним методом ЕІЛ за новою технологією електродою з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу $0,5\%Si + 0,5\%V + 2\%Cr + 7\%Ni + 90\%$ вазелін, знос по мірі збільшення часу за кожні 6 годин постійно збільшується і складає для криці 45, відповідно, 103, 112, 129, 147 мг і 51, 53, 56, 61 мг, а для криці Р6М5, відповідно, 61, 63, 68, 76 мг і 41, 43, 48, 56 мг.

4. За ЕІЛ електродами-інструментами, виготовленими методом ПМ, деталей із криці 45 і криці Р6М5 стається пониження межі міцності та межі плинності, відповідно, на 11,8% і 7,7% та 11,5% і 7,1%, а відносне подовження та відносне звуження зростають, відповідно, на 12,5% і 2,5% та 8,0% і 6,9%. Шерсткість поверхневого шару зростає з $Ra = 0,5$ мкм до $Ra = 5,3$ – $6,5$ мкм, а суцільність покриття складає 70–80%.

5. З нанесенням зносостійких ЕП, сформованих в два етапи, шерсткість поверхні збільшується з $Ra = 0,5$ мкм до $Ra = 1,9$ – $2,0$ мкм, а суцільність покриття збільшується до 90% і, як результат, межа міцності та межа плинності зменшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, на 5,1% і 4,0% та 2,7% і 2,4%, а відносне подовження та відносне звуження зростають, відповідно, $\cong$ на 9,4% і 1,3% та 5,8% і 5,0%.

6. За нанесення зносостійких ЕП, сформованих в два етапи, та про-

ведення БУФО шерсткість поверхні становиться ще меншою — $Ra = 1,9\text{--}2,0$ мкм, суцільність покриття збільшується до 95%. В результаті межа міцності та межа плинності збільшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, на 2,8% і 3,1% та 2,0% і 1,8%, а відносне подовження та відносне звуження зменшуються, відповідно, на 1,3% і 0,9% та 0,8% і 0,7%.

7. З нанесенням зносостійких ЕП, сформованих за новою технологією з використанням електрод-інструментів з дроту Х20Н80 і твердого stopу ВК6 та СТС, як за один етап, так і у два етапи, пониження межі міцності та межі плинності значно менше і складає, відповідно, 8,2% і 4,9% та 2,7% і 2,4% і 8,8% і 4,4% та 4,5% і 1,8%, а відносне подовження та відносне звуження зростають також менше, відповідно, на 11,9% і 1,7% та 9,4% і 1,0% й 8,0% і 6,9% та 5,6% і 4,8%. За подальшого БУФО зростання межі міцності та межі плинності збільшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, на 4,9% і 4,6% та 3,5% і 2,7%, а відносне подовження та відносне звуження зменшуються, відповідно, на 1,7% і 1,3% та 2,0% і 1,7%. Шерсткість поверхні зменшується до $Ra = 1,1$ мкм, а суцільність складає 100%.

8. До практичної реалізації пропонуються зносостійкі ЕП, сформовані за новою технологією з використанням електрод-інструментів з дроту Х20Н80 і твердого stopу ВК6 та СТС в два етапи з наступним БУФО, зростання межі міцності та межі плинності яких збільшуються для криці 45 і криці Р6М5, відповідно, на 4,9% і 4,6% та 3,5% і 2,7%, а відносне подовження та відносне звуження зменшуються, відповідно, на 1,7% і 1,3% та 2,0% і 1,7%. Шерсткість поверхні при цьому складає $Ra = 1,1$ мкм, а суцільність — 100%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, В. І. Мельник, Н. В. Тарельник, В. М. Зубко, В. М., Власовець, Є. В. Коноплянченко, С. Г. Бондарев, О. В. Радіонов, М. М. Майфат, В. О. Охріменко, А. В. Ткаченко, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 5: 663 (2023).
2. I. Kuric, M. Kandra, J. Klarák, V. Ivanov, and D. Więcek, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogiy, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 148.
3. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012039 (2017).
4. A. Zahorulko, *Sealing Technology*, **2015**, Iss. **8**: 7 (2015).
5. A. A. Parkin, S. S. Zhatkin, and A. B. Semin, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **18**, No. 4 (2): 362 (2016) (in Russian).
6. A. Panasyuk, O. Umanskyi, M. Storozhenko, and V. Akopyan, *Key Engineering Materials*, **527**: 9 (2013).
7. O. Umanskyi, M. Storozhenko, M. Antonov, O. Terentjev, O. Koval, and D. Goljandin, *Key Engineering Materials*, **604**: 16 (2019).

8. N. Radek and K. Bartkowiak, *Physics Procedia A*, **5**: 417 (2010).
9. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARPN J. Eng. Applied Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
10. 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. Pogrebnyak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
11. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, N. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, B. Sarzhanov, O. Sarzhanov, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 703 (2020).
12. A. D. Pogrebnyak, A. M. Mahmud, I. T. Karasha, G. V. Kirik, R. Y. Tkachenko, and A. P. Syropylenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 73 (2011).
13. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Конопляченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 2: 173 (2019).
14. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
15. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 157 (2012).
16. B. Antoszewski, O. Gaponova, V. Tarelnyk, O. Myslyvchenko, P. Kurp, T. Zhylenko, and Ie. Konoplianchenko, *Materials*, **14**: 739 (2021).
17. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskii, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
18. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **53**: 285 (2017).
19. V. B. Tarelnyk, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
20. V. B. Tarelnyk, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
21. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Конопляченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 1: 47 (2019).
22. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Конопляченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 313 (2019).
23. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Y. I. Semirnenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **57**, Iss. 2: 173 (2021).
24. В. О. Пчелінцев, Т. П. Говорун, В. М. Раб, Х. В. Берладір, *Вісник СумДУ*, **4**: 123 (2012).
25. V. M. Golubets, I. M. Honchar, and Y. S. Shpulyar, *Науковий вісник НЛТУ України*, **28** (2): 111 (2018).
26. ДСТУ 2249:2021 Оброблення різанням. Терміни, визначення понять та позначки.
27. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, and B. Sarzhanov, *Key Engineering Materials*, **864**: 265 (2020).

REFERENCES

1. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. I. Melnyk, N. V. Tarelnyk, V. M. Zubko, V. M. Vlasovets, Ie. V. Konoplianchenko, S. G. Bondarev, A. Radionov, M. M. Mayfat, V. O. Okhrimenko, and A. V. Tkachenko, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **45**, No. 5: 663 (2023) (in Ukrainian).
2. I. Kuric, M. Kandra, J. Klarák, V. Ivanov, and D. Więcek, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogiy, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 148.
3. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012039 (2017).
4. A. Zahorulko, *Sealing Technology*, 2015, Iss. 8: 7 (2015).
5. A. A. Parkin, S. S. Zhatkin, and A. B. Semin, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **18**, No. 4 (2): 362 (2016) (in Russian).
6. A. Panasyuk, O. Umanskyi, M. Storozhenko, and V. Akopyan, *Key Engineering Materials*, **527**: 9 (2013).
7. O. Umanskyi, M. Storozhenko, M. Antonov, O. Terentjev, O. Koval, and D. Goljandin, *Key Engineering Materials*, **604**: 16 (2019).
8. N. Radek and K. Bartkowiak, *Physics Procedia A*, **5**: 417 (2010).
9. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARPJ. Eng. Applied Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
10. 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. Pogrebnyak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
11. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, N. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, B. Sarzhanov, O. Sarzhanov, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 703 (2020).
12. A. D. Pogrebnyak, A. M. Mahmud, I. T. Karasha, G. V. Kirik, R. Y. Tkachenko, and A. P. Sypylenko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 73 (2011).
13. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. O. Vasylenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 2: 173 (2019) (in Russian).
14. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
15. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 157 (2012).
16. B. Antoszewski, O. Gaponova, V. Tarelnyk, O. Myslyvchenko, P. Kurp, T. Zhylenko, and Ie. Konoplianchenko, *Materials*, **14**: 739 (2021).
17. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
18. V. B. Tarelnik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **53**: 285 (2017).
19. V. B. Tarelnik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
20. V. B. Tarelnik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).

21. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. Vasylenko, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **41**, No. 1: 47 (2019).
22. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. Vasylenko, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **41**, No. 3: 313 (2019).
23. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Y. I. Semirnenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **57**, Iss. 2: 173 (2021).
24. V. O. Pchelintsev, T. P. Hovorun, V. M. Rab, and Kh. V. Berladir, *Visnyk Sum. DU*, **4**: 123 (2012) (in Ukrainian).
25. V. M. Golubets, I. M. Honchar, and Y. S. Shpulyar, *Scientific Bulletin of UNFU*, **28** (2): 111 (2018).
26. DSTU 2249:2021 *Obroblennya Rizannyam. Terminy, Vyznachennyya Ponyat' ta Poznaky* (in Ukrainian).
27. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, and B. Sarzhanov, *Key Engineering Materials*, **864**: 265 (2020).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.25.Mv, 81.05.Bx, 81.20.Ev, 81.40.Lm, 83.50.Uv, 83.80.Sg

A Review on Additive Manufacturing Process

T. G. Avinash, K. A. Althaf, R. Varma Yadu, K. Nowshad Shabeeb,
and G. R. Raghav

*SCMS School of Engineering and Technology,
Vidya Nagar, Palissery, Karukutty, Ernakulam,
683582 Kerala, India*

The new generation of manufacturing methods that extends over subtractive type is introduced by additive manufacturing. The benefit of additive manufacturing is that it directly uses 3D CAD models to create three-dimensional objects by adding more layers of material and joining them together. It is commonly utilized in the motor sector, aerospace industry, biomedical applications, prototyping, fashion such as creation of custom-made jewellery, accessories, and even clothing and many more. Additive manufacturing technology is extensively employed because of its numerous benefits, which include multimaterial goods, improved product ergonomics, on-demand manufacturing, short production runs, and so on. Various fabricating methods, which include rapid prototyping, stereolithography, electron-beam melting, fused-deposition modelling, 3D printing (3DP), selective laser sintering, *etc.* Understanding the complex relationships between fundamental process parameters, flaws, and the finished product of the AM process depends heavily on mechanical testing. Because of the growing use of additive manufacturing in a variety of industries, it is critical to evaluate the mechanical performance of the components created.

Key words: additive manufacturing, mechanical properties, DMLM, EBM.

Методи виробництва нового покоління, які поширюються на субтрактивний штамп, представлено адитивним виробництвом. Перевага адитивного виробництва полягає в тому, що в ньому безпосередньо використовуються 3D-CAD-моделі для створення тривимірних об'єктів шляхом додавання

Corresponding author: G. R. Raghav
E-mail: raghavmechklnc@gmail.com

Citation: T. G. Avinash, K. A. Althaf, R. Varma Yadu, K. Nowshad Shabeeb, and G. R. Raghav, A Review on Additive Manufacturing Process, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 6: 795–811 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.06.0795](https://doi.org/10.15407/mfint.45.06.0795).

шарів матеріалу та з'єднання їх разом. Такий підхід широко використовується в автомобільній та аерокосмічній промисловостях, біомедицині, для створення прототипів, в моді, наприклад, для створення індивідуальних прикрас, аксесуарів і навіть одягу. Адитивне виробництво широко використовується завдяки своїм численним перевагам, серед яких — можливість виробляти багатокomпонентні товари, поліпшена ергономіка продукту, виробництво на вимогу, короткі виробничі цикли тощо. Використовуються різноманітні методи виготовлення, зокрема такі, як швидке прототипування, стереолітографія, топлення електронним променем, моделювання натоплювання, 3D-друкування, селективне лазерне спікання тощо. Розуміння складних зв'язків між основними параметрами процесу, недоліками та кінцевим продуктом процесів адитивного виробництва значною мірою залежить від механічних випробувань. Через зростаюче використання адитивного виробництва в різних галузях промисловості критично важливо оцінювати механічні характеристики створених компонентів.

Ключові слова: адитивне виробництво, механічні властивості, пряме лазерне топлення металу, електронно-променеве топлення.

(Received 15 May, 2023; in final version, 26 July, 2023)

1. INTRODUCTION

The fundamental idea behind additive manufacturing is that it directly uses CAD-generated three-dimensional models to build three-dimensional objects by layering and fused materials. The notion that the invention of 3D printing has transformed the industrial world in such a manner as no other product has achieved this tremendous success over the past 35 years is supported by more than adequate statistics.

Although they were first known as rapid prototyping in the context of product development, these technologies have advanced significantly in recent years, going from manufacturing prototypes to production-ready parts. These technologies are also known as '3D printing', a term that MIT used for inkjet printing focused on additive manufacturing (AM), which they developed in the 1990s. As a result, these terminologies are inadequate to characterize more recent technological developments in the industry.

2. HISTORY

The fabrication of components with intricate, multiscale geometries, including interior structures, is possible with AM [1]. Moreover, multi-material AM provides programmable material heterogeneity *via* discrete layers including composition gradients [2]. The ISO/ASTM 52900:2015(E) standard specifies [3]. AM processes are defined as

‘creating three-dimensional components by sequential addition of material’ [4]. Seven families of AM technologies have been established, each of which is based on the way that additive processes are joined: vat photopolymerization, powder bed fusion, binder jetting, material jetting, sheet lamination, material extrusion, and directed energy deposition. [5] AM can be done in one step (referred to as ‘direct’) or through a number of steps (referred to as ‘in-direct’) [5, 6].

A laser is used in the stereolithography (SL) process to harden tiny layers of UV light-sensitive liquid polymers pioneered the use of AM for commercial purposes in 1987. World’s first available commercially AM machine and also the progenitor of the earlier well liked SLA 250 machine was the SLA-1, which acted like a beta testing system (SLA is an abbreviation for stereolithography apparatus). The Viper S-L-A product has long since taken the place of the SLA 250.

The first generation with acrylate resins was released in 1988. Due to collaboration with 3D and Ciba-Geigy, SL materials were made possible. In the same year, DuPont developed materials and the Somos SL tool. Loctite also entered in SL resin market in late 1980s, but it left the industry in 1993.

NTT Data CMET and Sony/D-MEC of Japan commercialised stereolithography variants around 1988 and 1989, respectively, before 3D Systems began selling SL in the US.

Solid object ultraviolet plotter (SOUP), a subsidiary of Nabtesco, was the name given to its system, while Solid Creation System was the name given to Sony/D-(now MEC’s D-MEC) product (SCS). SL systems for D-MEC were no longer produced by Sony after 2007.

Asahi Denka Kogyo introduced the first epoxy resin for such CMET SL machine in 1988. The following year, DSM Desotech and Japan Synthetic Rubber (now JSR Corp.) began offering resins for such machines.

German company Electro Optical Systems (EOS) sold the very first stereolithography system in 1990.

The Mark 1000 SL system, made by Quadrax that year, utilized visible light resin. The visible light resin product was introduced the following year by Imperial Chemical Industries for use with the Mark 1000. About a year later, when Quadrax collapsed as a result of a legal dispute with 3D System, ICI ceased selling its resin. Figure 1 below depicts the timeline of developments of additive manufacturing.

3. TYPES OF AM

3.1. Powder Bed Fusion

Powder bed melting process (also known as PBF) includes direct metal laser sintering (DMLS), selective laser sintering (SLS), selective thermal sintering (SHS), and electron beam melting (EBM). This technolo-

gy is used by a lot of people. Metal melting using lasers (DMLM) applies subsequent material layers over the top of freshly fused fine substance layers that are dispersed across a platform to use an electron as well as laser beam [7].

Until the component has the desired geometry, successive layers are added. Powder bed fusion produces components with excellent quality and precise resolution.

3.2. Direct Energy Deposition

Direct energy deposition melts a material as it is applied because it uses focused heat energy. For the purpose of melting the raw material, powder, wire, or filament of metal, an electron beam-gun as well as laser positioned on a 4-axis and 5-axis arm is required. Polymers, ceramics, and metals are just a few of the materials that can be employed with the procedure.

3.3. Material Extrusion

The most used AM technique is material extrusion. A heating nozzle linked to a movable arm extrudes or stretches the rolled polymer. Although beds as well as nozzles move both horizontally and vertically the molten material would be layered layer after layer [8]. By carefully controlling the temperature or by using chemical adhesives, proper bonding between layers can be achieved. This approach has low costs

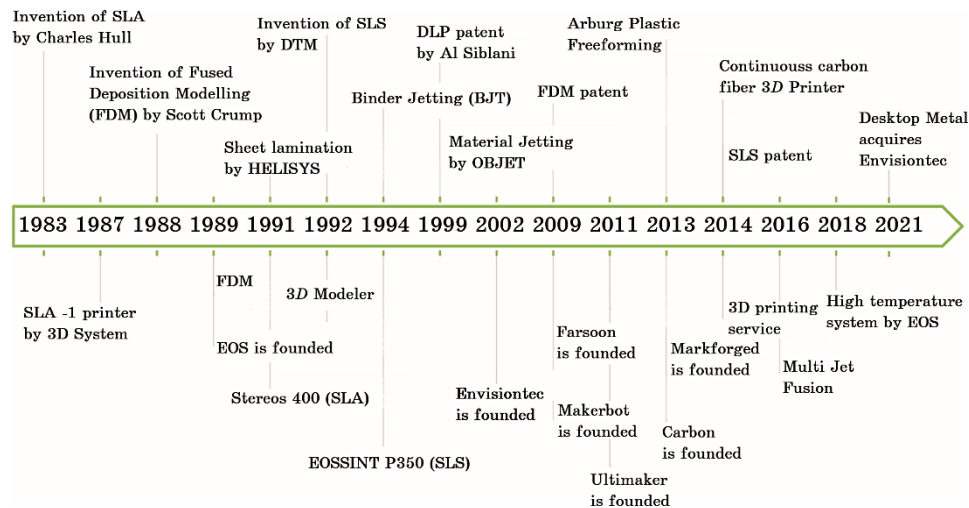


Fig. 1. Timeline of developments in AM.

and a quick turnaround time.

3.4. Stereo Lithography

By using photo polymerization and stereo lithography, also known as SLA, models, prototypes, and patterns are built up layer after layer. The body of the sculpture is created through the photo polymerization process, in which light joins the molecular chains to create a polymer [9].

3.5. Material Jetting

Material jetting, an AM process, injects liquid wax materials onto such a build platform using an inkjet print head. Layers can be placed on top of one other while the material hardens and cools. To make 3D objects, print heads generally oscillate the x , y , and z axes. When this object is cooled or exposed to UV radiation, the layers will cure. This method has benefits including printing on several materials and excellent surface finishing [10, 11].

3.6. Binder Jetting

A print head with in binder injection method includes additional possibilities surrounding layers on metal powder and layers of liquid behaviour, in contrast to the material injection process. Inkjet print heads cover a thin layer of powder with a liquid binder. By gluing bits of material together, you may build pieces layer by layer. Binder injection technology can be applied to make components out of a wide range of materials and colours [12, 13].

3.7. Sheet Lamination

Laminate object manufacturing (LOM) and ultrasonic additive manufacturing are the two processes available for laminating sheets (UAM). Although LOM utilizes alternating layers on paper and adhesive, UAM connects thin metal plates using ultrasonic technology. Using LOM, it is easy to make models of objects that are perfect for aesthetic or visual modelling. This approach has low costs and a quick turnaround time [14, 15].

4. PROCESSES

4.1. Rapid Prototyping

Rapid prototyping was developed in the 1980s to create models and

prototype components, reducing time and money, allowing for human involvement, and improving product development. Rapid-prototyping was invented to broaden the scope of the conditions evaluated throughout the prototyping process, and it is today utilized to create final products. CAD, CAM, and CNC allowed rapid production, enabling the printing of three-dimensional [16, 17]. Figure 2 below shows the schematic flow chart of rapid prototyping.

4.2. Electron Beam Melting

Electron beam melting (EBM) is a derivative or variant of SLS. Although this method is still quite young, it is expanding quickly. This utilizes a maximum of 60 kV to propel an electron laser beam, melting the powder in this procedure. Since the technique is designed to create metal parts, oxidation problems are avoided by operating in a high vacuum chamber. The method is very identical to SLS aside from this; a wide range of prealloyed metals can also be processed by EBM [18]. Since everything is done in a high vacuum environment, manufacturing in space is one of the method potential future applications. Figure 3 below shows the schematic representation of Electron Beam Melting EBM process.

4.3. Stereo Lithography

Stereo lithography (SL) is a liquid-based method of curing or hardening a photosensitive polymer in the presence of an ultraviolet laser. It begins with a CAD model and is transferred to an STL file [19]. A platform is built to support the overhanging structures and anchor the work. When the layer is complete, the extra water is drained and re-used. MicroSL is a higher resolution technology that allows for layer thicknesses of less than 10 m. The process of converting a liquid mon-

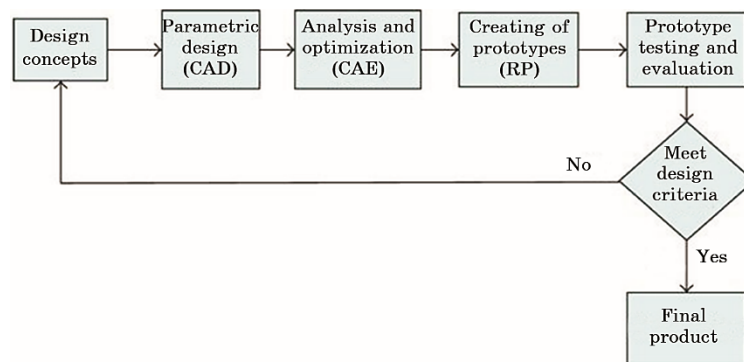


Fig. 2. Flowchart of rapid prototyping.

omer or polymer into a solidified polymer by using UV light is known as photopolymerization. Figure 4 below depicts the schematic representation of SL process.

4.4. Selective Laser Sintering

A powder is fused or sintered using a laser of carbon dioxide in this three-dimensional printing method. The temperature within the chamber has nearly reached the material's melting point. For each layer that the design called for, the laser fuses the powder in a precise location. When a layer is done, a piston that controls the bed lowers it by the same amount as the layer thickness, causing the particles to float around loosely. Materials that could be employed in this procedure include a wide range, including: metals, metal alloys, metal and polymer mixtures, and metal and ceramic alloys are among the materials that can be used. Acrylic styrene and polyamide (nylon) are two examples of polymers that could be utilized; they almost exactly match the mechanical characteristics of the injected portions. Composites or reinforced polymers can be created by combining polyamide and fiberglass. Metals like copper could be used to reinforce them as well. A binder is important for metals. This might be a polymer binder that will be removed later, or it could be a mix of metals with varying melting tem-

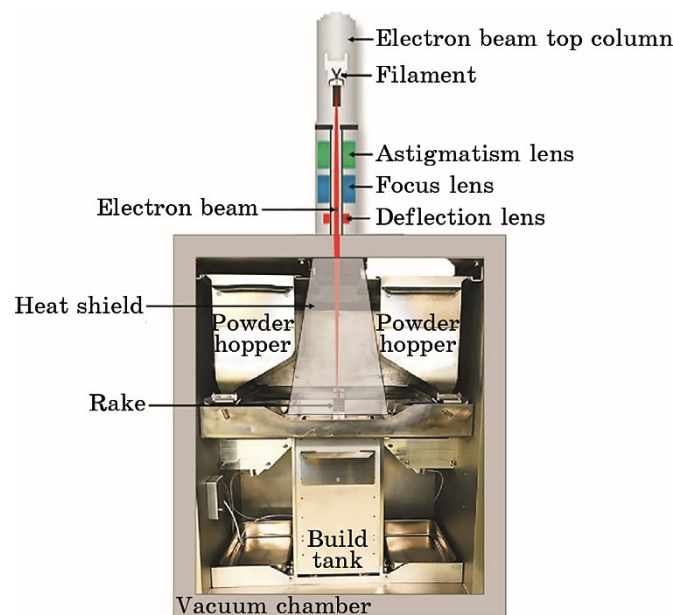


Fig. 3. Schematic representation of electron beam melting.

peratures. Alumina components with high strength can be constructed using the organic binder polyvinyl alcohol. The variety of materials that can be used is one of this technology's key benefits. Powder left over can be recycled. The limitations of accuracy due to material particle size, force the need to conduct the process in an inert gas atmosphere to prevent oxidation, and the requirement that the procedure is carried out at a constant temperature close to the melting point are the drawbacks. This technology is also known as direct metal laser sintering. Figure 5 below depicts the schematic representation of SLS process [20–22].

4.5. 3DP

The 3DP process is an MIT-licensed method for printing data from a CAD drawing by spraying a water-based liquid binder over a starch-based powder. When the binder is blasted, the powder particles are cemented together in a powder bed. 3DP refers to this technology because it is similar to the inkjet printing process used for two-dimensional printing on paper. This method can work with a wide range of polymers [23–25].

4.6. Fused Deposition Modelling

Fused deposition modelling (FDM) is an additive manufacturing technology in which a thin plastic filament is fed into a machine where a print head melts and extrudes it in thicknesses of 0.25 mm or less. This technique makes use of acrylonitrile butadiene styrene (ABS), PC-ABS

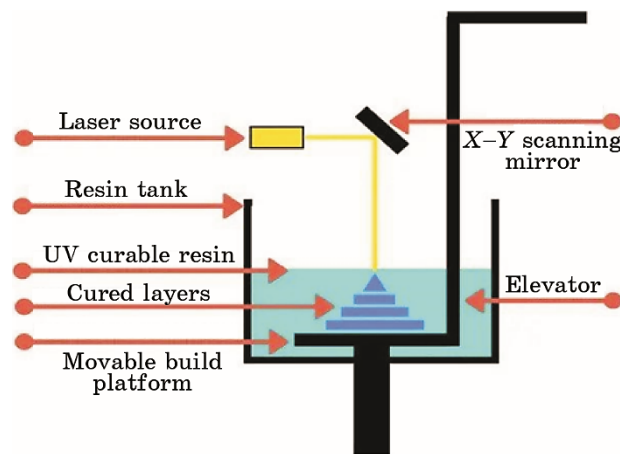


Fig. 4. Schematic representation of stereo lithography.

blends, polycarbonate (PC), polyphenylsulfone (PPSF) and PC-ISO, a medical grade PC. The key benefits of this technique are that there is no need for chemical post-processing, no resins must be cured, and the equipment and supplies are less expensive, resulting in a more cost-effective procedure [26].

The downside is that the z -axis resolution is low when compared to other additive manufacturing technologies (0.25 mm), necessitating a finishing process if a smooth surface is desired, and it is a time-consuming process that can take days to construct large complex items. Some models provide two time-saving modes: a completely dense and scant mode, which saves time but significantly reduces mechanical characteristics [27–30]. The schematic representation of FDM process is depicted in Fig. 6 below.

4.7. Laminated Object Manufacturing

A part is constructed layer by layer using LOM process, which incorporates both additive and subtractive processes. Sheets are the materials used in this technique. The layers are joined together by applying pressure, heat, and a thermal adhesive covering. Carbon dioxide laser is used to influence the material to the shape of each layer depending on the 3D model information in the CAD and STL files [31]. This method's advantages include its low cost, lack of the need for post-processing

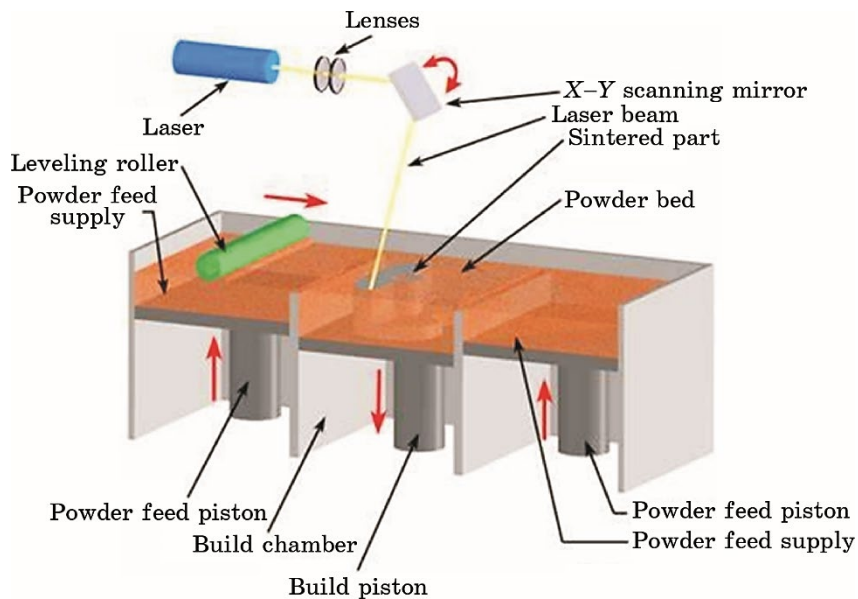


Fig. 5. Schematic representation of selective laser sintering.

and otherwise initialisation of supporting structures, sudden loss of distortion rather than phase switch throughout the process, but rather ability to produce large parts. Low surface definition, directional dependence of the material for machinability, and waste of the fabrication material are the drawbacks. Figure 7 below depicts the Schematic representation of LOM process.

4.8. Prometal

A three-dimensional printing method called prometal is used to create injection tools and dies. Stainless steel is utilized in this powder-based method. The printing process begins whenever the liquid binder is jetted onto steel powder. The particles are stacked in a powder bed, which is moved by feed and build pistons, which provide material with each layer and lower the bed when a layer is done. After completion, the leftover powder needs to be cleaned up. There is no need for post processing while creating a mould. Sintering, infiltration, and finishing operations are necessary when creating a functional part [17]. During the sintering process, a portion would be heated to 350°F for 24 hours, in a 60% porosity specimen, hardening the binder and fusing it with the steel. The sculpture is infused with bronze powder during the infiltration process after being heated to over 2000°F in an alloy of 60% stainless steel and 40% bronze. In the production of rocket nozzles, tungsten carbide powder sintered with zirconium copper alloy was

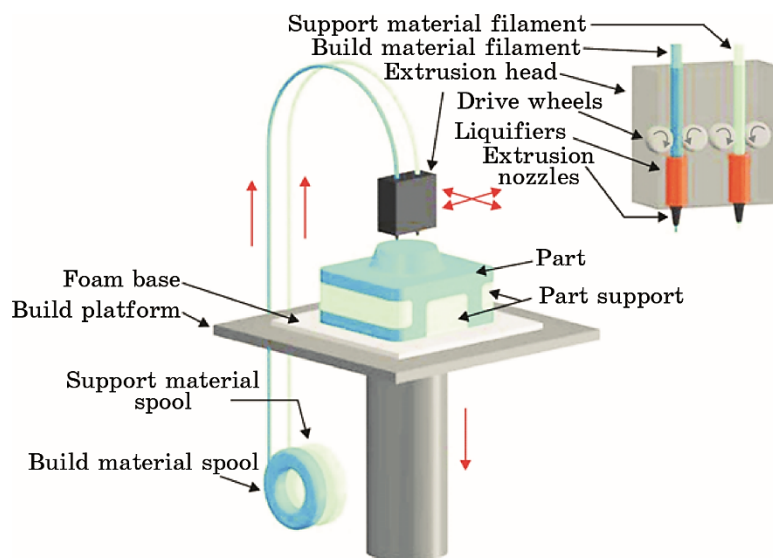


Fig. 6. Schematic representation of fused deposition modelling.

used; this method has also been used with other materials, and the results have been superior to CNC-machined parts made of the same material.

4.9. Polyjet

Using inkjet technology, this additive manufacturing method creates physical models. The inkjet head travels in the x and y axes once each layer is complete, depositing a photopolymer that is later cured by UV lamps. Due to the 16 μ m layer thickness that may be produced with this process, the created components have superior definition [32]. However, when compared to processes such as stereolithography and selective laser sintering, the items produced by this method are less durable. A gel-type polymer supports the overhang features, which are then water blasted once the process is complete. This method creates pieces in a variety of colours. The Schematic representation of polyjet printing process is depicted in Fig. 8.

4.10. Laser Engineered Net Shaping

Using this method of additive manufacturing, metal powder that is injected into a specified location is melted to make a part. It is heated by a powerful laser beam until it melts. The substance solidifies as it cools. The procedure is carried out in an argon-filled sealed chamber. This procedure allows for the use of a wide variety of metals and metal alloys, such as stainless steel, tool steel, titanium-6 aluminum-4 vanadium, nickel alloys and copper alloys [33]. You can also utilize alumi-

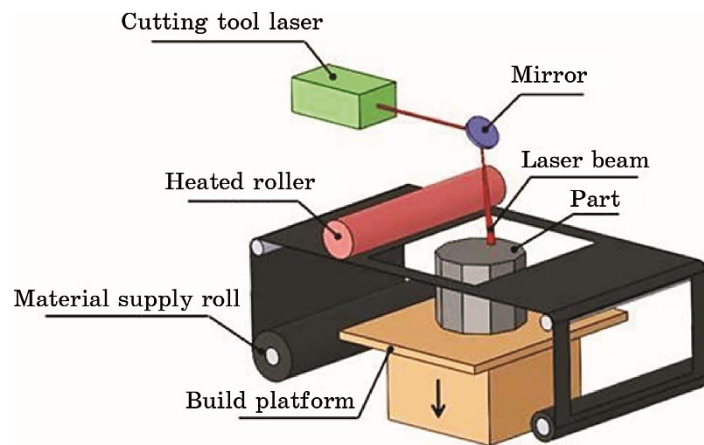


Fig. 7. Schematic representation of laminated object manufacturing.

na. Additionally, this method is utilized to fix sections that would be difficult or expensive to fix using another method.

The residual strains caused by uneven cooling and heating operations, which are significant in high-precision processes such as repairing turbine blades, could pose a problem in this process.

5. BENEFITS

The additive manufacturing provides massive benefits in different industrial sectors.

Multi-material goods: they enable the simultaneous use of many materials in the same solid during product manufacturing. The technique appears to overcome one of the present restrictions on the weight/mechanical strength when assessed by adding new features or reducing production costs [34].

Lite-weight goods: they make it possible to create items with tailored features and functionality, such as lighter products for cost, strength, or weight reasons. A model can be filled with various levels of porosity using some additive manufacturing techniques without changing the material.

Product ergonomics: by customizing each person's precise anthropometric features (prostheses), the design of the components can interact with the user to a greater extent without necessarily influencing the production costs.

Comprehensive mechanisms: they make it possible to create mechanisms that are fully integrated into the finished product and don't re-

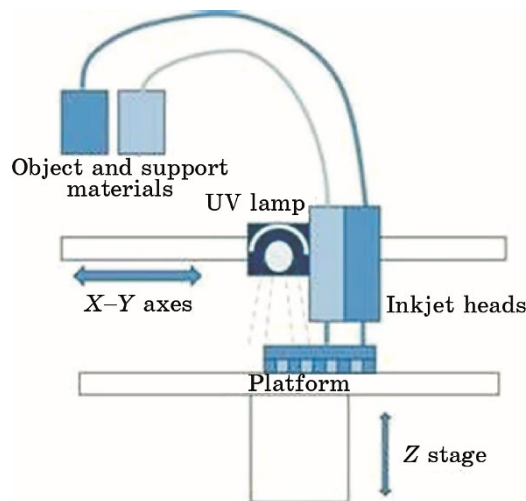


Fig. 8. Schematic representation of polyjet printing process.

quire further assembly or adjustments, such as a journal bearing, a roller bearing, a spring and its support, and a screwed-on worm gear.

Rapid prototyping: compared to traditional production methods, AM can quickly manufacture functioning prototypes, enabling designers and engineers to test and improve their designs.

On-demand manufacturing: AM can manufacture parts as needed, doing away with the need for vast inventories and cutting down on the time and expense of supply chain management.

A quicker timeframe for the commercialization of new designs: if AM is used to produce the finished product rather than just prototypes, many of the current launch and validation procedures might be drastically shortened. Another advantage is that it provides tremendous flexibility when it comes to adjusting to continuing changes in market demand.

Short runs of production: the size of the run may be so small as to only affect production costs on a per-unit basis (if and when the depreciation of the equipment is not considered). The lack of a need for tooling is one of the features that makes this possible and is a significant improvement over traditional production techniques.

Errors in assembly are reduced, as are the costs involved. It is possible to purchase pre-assembled parts; the only extra element is the quality control examination.

Reduction in assembly errors and the expenses associated with them: it is possible to purchase pre-assembled parts, and the quality assurance inspection is the only additional step [34].

Hybrid production technique: combining multiple production processes is always an option. Combining AM techniques with traditional techniques would be intriguing in this situation to maximize the benefits of both and They can be especially helpful for enhancing surface quality by lowering the ‘stepping effect’ generated along by AM methods when combined with mechanical material removal. A backwards hybridization process is also achievable, involving the use of subtractive manufacturing techniques to begin with a block before adding those very complex traits that provide significant value *via* AM.

Maximum material utilization: little material waste is produced. Recycling is simple and may be done with any waste.

A more sustainable manufacturing process: a more environmentally friendly manufacturing process avoids the direct use of significant amounts of hazardous chemicals.

6. LIMITATIONS

When deciding which technology is best suited to the needs of the product to be created, it is important to keep in mind that additive manufacturing techniques do have some disadvantages [35].

An effect known as stepping effect is created during additive layer

production. The drawbacks of these phenomena include a very rough surface quality and difficulties in forming geometric forms. As a result, circular cross-sections must normally be formed into shafts and holes during manufacturing. The piece's roundness would not be acceptable if they were not. Alternatively, and setting roundness aside, arranging the component in a different direction may be advantageous based upon the application, it might be engrossing to design an upside-down sliding axis that prevents 'interlocking'.

Small production runs can benefit greatly from some technologies because the manufacturing process itself might be labour-intensive. As the manufacturing run reaches a certain scale, conventional technologies may still be used even though they have a number of limitations, particularly geometrical ones.

Some technologies' materials might not be appropriate for the product being created.

Material layering produces anisotropic materials. Many industrial components are acted by several forces, which stress the material, and are designed to use the least amount of material; it is possible that the components' performance in relation to the forces they must withstand while in service is adequate.

The bulk of additive manufacturing techniques still yield higher tolerances than conventional manufacturing techniques, namely those relying on material removal.

7. APPLICATIONS

Prototyping: rapid prototyping is one of the applications of additive manufacturing. It allows designers to quickly create and test product concepts, reducing the time and cost of the development process [19].

Aerospace: AM is being used to create lightweight and complex aerospace components which are difficult to produce by the methods of traditional manufacturing. It also enables the production of parts with intricate internal structures, such as fuel nozzles and turbine blades.

Medical: AM is used in the medical field to create customized implants and prosthetics for patients. It allows for precise and personalized designs that can match the specific needs of each individual.

Automotive: the automotive industry is using additive manufacturing to create lightweight parts and components that can improve fuel efficiency and reduce emissions. It also enables the production of customized parts for vehicles.

Fashion: AM is being used in the fashion industry to create unique and innovative designs. It allows designers to create custom-made jewellery, accessories, and even clothing with intricate patterns and shapes.

Architecture: AM is being used to create intricate and unique architectural models and designs. It allows architects to create complex

models quickly and easily, which can help in the planning and construction process.

Education: AM is being used in education to teach students about design and engineering concepts. It allows students to create prototypes and models of their designs, which can help them had better understand the design process.

Food: AM is being used in the food industry to create custom-shaped food products. It allows chefs and food designers to create unique and intricate designs using edible materials.

Jewellery: AM is being used in the jewellery industry to create complex and intricate designs, which are difficult to produce using traditional methods. It allows for the production of custom-made and personalized pieces.

Art: AM is being used by artists to create unique and intricate sculptures and art pieces. It allows artists to create complex shapes and structures, which might be impossible or difficult to produce using traditional methods.

8. CONCLUSIONS

To conclude, AM has transformed the way we think about production and design. New opportunities have been made possible by this technology in a number of sectors, including healthcare, aircraft, and fashion. AM provides unrivalled flexibility and customization possibilities because of its ability to construct complicated shapes and maximize material utilization.

However, AM, like any nascent technology, has limitations and obstacles. Some of the difficulties that still need to be addressed include a lack of uniformity and the need for more effective quality control methods. Furthermore, the high cost of equipment and materials, as well as the requirement for qualified operators, continue to be substantial impediments to general use.

Nonetheless, the advantages of AM greatly exceed the drawbacks. It is expected that as technology advances and costs fall, it will become a more common manufacturing technique. It could change how things are produced and created, making them more effective, sustainable, and fitted to the needs of people and industries. Overall, it is a technology that contains the potential to revolutionize the manufacturing sector, with effects felt in a variety of industries and applications.

REFERENCES

1. N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlördt, and P. Greil, *Adv. Eng. Mater.*, **16**, No. 6: 729 (2014).
2. M. L. Griffith and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, No. 10: 2601 (1996).

3. E. Peng, D. Zhang, and J. Ding, *Adv. Mater.*, **30**, No. 47: 1802404 (2018).
4. *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping* (Ed. P. J. Bartolo) (London: CRC Press: 2011).
5. M. D. Monzyn, Z. Ortega, A. Martínez, and F. Ortega, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **76**, No. 5: 1111 (2015).
6. R. P. Wilkerson, B. Gludovatz, J. Watts, A. P. Tomsia, G. E. Hilmas, and R. O. Ritchie, *Acta Mater.*, **148**: 147 (2018).
7. V. Bhavar, P. Kattire, V. Patil, S. Khot, K. Gujar, and R. Singh, *Additive Manufacturing Handbook* (Eds. A. B. Badiru, V. V. Valencia, and D. Liu) (Boca Raton: CRC Press: 2017), p. 251.
8. C. Suwanpreecha and A. Manonukul, *Metals*, **12**, Iss. 3: 429 (2022).
9. F. P. W. Melchels, J. Feijen, and D. W. Grijpma, *Biomaterials*, **31**, No. 24: 6121 (2010).
10. Y. L. Yap, C. Wang, S. L. Sing, V. Dikshit, W. Y. Yeong, and J. Wei, *Precis. Eng.*, **50**: 275 (2017).
11. O. Gülcan, K. Günaydın, and A. Tamer, *Polymers*, **13**, Iss. 16: 2829 (2021).
12. M. Ziaee and N. B. Crane, *Addit Manuf.*, **28**: 781 (2019).
13. W. Du, X. Ren, Z. Pei, and C. Ma, *J. Manuf. Sci. Eng.*, **142**, No. 4: 040801 (2020).
14. I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies. 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing* (New York: Springer: 2015), p. 219.
15. N. Helfesrieder, M. Neubauer, A. Lechler, and A. Verl, *Production Eng.*, **16**: 493 (2022).
16. D. W. Rosen, *Virtual Phys. Prototyp.*, **11**, No. 4: 305 (2016).
17. K. V. Wong and A. A. Hernandez, *International Scholarly Research Notices*, **2012**: 208760 (2012).
18. M. Galati and L. Iuliano, *Additive Manufacturing*, **19**: 1 (2018).
19. V. Agarwal, S. Jawade, S. Atre, and O. Kulkarni, *Mater. Sci. Eng. Appl.*, **1**, No. 2: 21 (2021).
20. J. P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, and B. Lauwers, *J. Mater. Proc. Technol.*, **149**, Iss. 1–3: 616 (2004).
21. S. Singh, V. S. Sharma, and A. Sachdeva, *Mater. Sci. Technol.*, **32**, No. 8: 760 (2016).
22. A. L. Maximenko and E. A. Olevsky, *Scripta Mater.*, **149**: 75 (2018).
23. A. Ahmed, A. Azam, M. M. A. Bhutta, F. A. Khan, R. Aslam, and Z. Tahir, *Clean Environ. Syst.*, **3**: 100042. (2021).
24. M. Attaran, *Business Horizons*, **60**, No. 5: 677 (2017).
25. J. H. Martin, B. D. Yahata, J. M. Hundley, J. A. Mayer, T. A. Schaedler, and T. M. Pollock, *Nature*, **549**: 365 (2017).
26. I. J. Solomon, P. Sevvell, and J. Gunasekaran, *Mater. Today Proc.*, **37**: 509 (2021).
27. R. F. Schaller, J. M. Taylor, J. Rodelas, and E. J. Schindelholz, *Corrosion*, **73**, No. 7: 796 (2017).
28. G. Sander, J. Tan, P. Balan, O. Gharbi, D. R. Feenstra, L. Singer, S. Thomas, R. G. Kelly, J. R. Scully, and N. Birbilis, *Corrosion*, **74**, No. 12: 1318 (2018).
29. E. Liverani, S. Toschi, L. Ceschini, and A. Fortunato, *J. Mater. Process. Technol.*, **249**: 255 (2017).
30. D. R. Eyers and A. T. Potter, *Computers in Industry*, **92–93**: 208 (2017).

31. J. Kechagias, *Rapid Prototyp. J.*, **13**, No. 5: 316 (2007).
32. P. Patpatiya, K. Chaudhary, A. Shastri, and S. Sharma, *Proc. Inst. Mech. Eng. C. J. Mech. Eng. Sci.*, **236**, No. 14: 7899 (2022).
33. R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni, F. Mazzanti, R. Akbari, and C. Antonini, *Progress in Additive Manufacturing*, **8**, No. 2: 331 (2023).
34. M. Mehrpouya, A. Vosooghnia, A. Dehghanghadikolaie, and B. Fotovvati, *Sustainable Manufacturing. Handbooks in Advanced Manufacturing* (Eds. K. Gupta and K. Salonitis) (Elsevier: 2021), p. 29.
35. M. Jiménez, L. Romero, I. A. Domínguez, M. D. M. Espinosa, M. Domínguez, *Complexity*, **2019**: 9656938 (2019).

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

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

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

1) у відділеннях поштового зв'язку через централізоване агентство ДПРПВ «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-novejshe-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 (ЕДРПОУ): 05417331

Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

http://presa.ua/metallofizika-i-novejshe-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^а 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.