Vol. 46, No. 1
January 2024

ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNOLOGII

Том 46, № 1 (2024)

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 КОЛЕҐІЯ

В. А. Татаренко — *головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
С. В. Ахонін — *акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*
М. О. Білоголовський — *проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)*
Т. М. Брик — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)*
М. О. Васильєв — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
В. Г. Гаврилюк — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
О. С. Гаценко — *відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
Г. Є. Гречнєв — *проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Вєркіна НАН України, Харків)*
Т. В. Запорожець — *проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)*
О. М. Івасишин — *акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
Ю. М. Коваль — *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
О. А. Кордюк — *акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)*
С. О. Котречко — *заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
Ю. В. Кудрявцев — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
Є. Г. Лень — *заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
В. В. Лізунов — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
В. Ф. Лось — *проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)*
П. Є. Марковський — *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
Б. М. Мордюк — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
В. М. Нестеренков — *чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*
О. Д. Погребняк — *проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)*
Ю. М. Подрезов — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)*
Т. М. Радченко — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
О. Д. Рудь — *проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
В. М. Уваров — *чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
А. І. Устінов — *проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)*
О. В. Філатов — *д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*
С. О. Фірстов — *акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)*
Т. С. Черепова — *д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)*

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko — *Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
S. V. Akhonin — *Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*
M. O. Belogolovskii — *Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*
T. M. Bryk — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv*
M. O. Vasiliev — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
V. G. Gavriljuk — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
O. S. Gatsenko — *Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
G. E. Grechnev — *Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv*
T. V. Zaporozhets — *Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy*
O. M. Ivasishin — *Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
Yu. M. Koval' — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
O. A. Kordyuk — *Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*
S. O. Kotrechko — *Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
Yu. V. Kudryavtsev — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
E. G. Len — *Deputy Editor-in-Chief, Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
V. V. Lizunov — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
V. F. Los — *Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv*
P. E. Markovsky — *Dr. Sc. (Tech.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
B. M. Mordyuk — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
V. M. Nesterenkov — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*
O. D. Pogrebnjak — *Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy*
Yu. M. Podrezov — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv*
T. M. Radchenko — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
O. D. Rud' — *Professor, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
V. M. Uvarov — *Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
A. I. Ustinov — *Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv*
O. V. Filatov — *Dr. Sc. (Phys.-Math.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*
S. O. Firstov — *Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv*
T. S. Cherepova — *Dr. Sc. (Tech.), G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv*

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

Professor Ing. Ivo Dlouhý
Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic
Professor Han Dong
School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China
Professor Janusz Dubowik
Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland
Professor Leszek B. Magalas
AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland
Professor Elena V. Pereloma
University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia
Dr. Patrice E. A. Turchi
Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.

© ВД «Академперіодика» НАН України (Київ), 2023

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

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 1; January 2024

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Possible Intelligent Materials Based on Compounds with Valence-Unstable Rare-Earth Elements *I. D. SHCHERBA, H. NOGA, and L. V. BEKENOV*	1
	'Orbital Glass' Effects. 4. Thermostriction. Mechanical Properties. Galois Domains (Walls). Sonars *O. I. MITSEK and V. M. PUSHKAR*	15
Metallic Surfaces and Films	Influence of Technological Parameters of Deposition on Physical and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings Based on Chromium and Niobium *I. V. SERDIUK, S. I. PETRUSHENKO, V. O. STOLBOVYI, and M. FIJALKOWSKI*	23
Physics of Strength and Plasticity	Influence of Austenitization Temperature, Taking into Account Grain Size, on the Level of Regulated Mechanical Properties of Structural Alloyed Steels *V. Yu. OL'SHANETS'KYY, I. M. KUNYTS'KA, Yu. I. KONONENKO, and A. A. SKREBTSOV*	47
Reactor and Aerospace Metals Science	Tungsten Single Crystals in the Form of Hollow Bodies of Rotation for Modern Power Engineering *Yu. O. NYKYTENKO, V. O. SHAPOVALOV, V. V. YAKUSHA, and O. M. HNIZDYLO*	61
Articles under Discussion	The Role of Coulomb Explosion in the Initiation of Deformation Cracks (Discussion Report) *M. O. VASYLYEV and B. M. MORDYUK*	71

© G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 2024
© Publisher Publishing House 'Akademperiodyka' of the N.A.S. of Ukraine, 2024

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: КВ № 23232-13072 ПР on 23.02.2018.

Approved for publication by the Academic Council of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
Published in English or Ukrainian languages according to resolution of Editorial Board of the journal

Printed by Publishing House 'Akademperiodyka', of the NAS 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.46.01

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

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 1; січень, 2024

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Можливі інтелектуальні матеріяли на основі сполук з валентно-нестійкими рідкісноземельними елементами *І. Д. ЩЕРБА, Г. НОГА, Л. В. БЕКЕНЬОВ*	1
	Ефекти «орбітального скла». 4. Термострикція. Механічні властивості. Домени (стінки) Ґалуа. Сонари *О. І. МІЦЕК, В. М. ПУШКАР*	15
Металічні поверхні та плівки	Вплив технологічних параметрів осадження на фізико-механічні властивості вакуумно-дугових багатошарових нітридних покриттів на основі хрому та ніобію *І. В. СЕРДЮК, С. І. ПЕТРУШЕНКО, В. О. СТОЛБОВИЙ, М. ФІЯЛКОВСЬКИЙ*	23
Фізика міцности та пластичности	Вплив температури аустенітизації з врахуванням розміру зерна на рівень реґламентованих механічних властивостей конструкційних леґованих криць *В. Ю. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ, І. М. КУНИЦЬКА, Ю. І. КОНОНЕНКО, А. А. СКРЕБЦОВ*	47
Реакторне й авіакосмічне металознавство	Монокристали вольфраму у вигляді порожнистих тіл обертання для сучасної енергетики *Ю. О. НИКИТЕНКО, В. О. ШАПОВАЛОВ, В. В. ЯКУША, О. М. ГНІЗДИЛО*	61
Дискусійні повідомлення	Роль кулонівського вибуху в зародженні деформаційних тріщин (дискусійне повідомлення) *М. О. ВАСИЛЬЄВ, Б. М. МОРДЮК*	71

© G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 2024
© Publisher Publishing House 'Akademperiodyka' of the N.A.S. of Ukraine, 2024

Наукові редактори випуску: *О. С. Гаценко, В. А. Татаренко*
Відповідальний секретар редакційної колеґії *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*
Ориґінал-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 колеґії журналу англійською, або українською мовами

Підписано до друку 25.01.2024 р. Формат 70 × 100/16.
Ум. друк. арк. 7,15. Обл.-вид. арк. 6,58.
Тираж 58 пр. Зам. № 7182 від 19.02.2024 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.46.01

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: '*Metallofizika 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, *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. E. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на 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

10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:
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, стопів і сполук з металічними властивостями; рецензії на монографії; інформацію про конференції, семінари; відомості з історії металофізики; рекламу нових технологій, матеріялів, 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 ґратниці, Фазові перетворення, Фізика міцности та пластичности, Металічні поверхні та плівки, Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріялів, Аморфний і рідкий стани, Взаємодії випромінення та частинок із конденсованою речовиною, Матеріяли в екстремальних умовах, Реакторне й авіакосмічне металознавство, Медичне металознавство, Нові металеві матеріяли та синтетичні метали, Металовмісні смарт-матеріяли, Фізико-технічні основи експерименту та діягностики, Дискусійні повідомлення.*

Статті публікуються однією з двох мов: англійською (віддається 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 матеріялу 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 (А4, 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 варіянт (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**; англомовна анотація може бути представленою в більш розгорнутому варіянті (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 розріжненням 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 почергово за першою згадкою джерела. Приклади оформлення посилань наведено нижче (просимо звернути увагу на порядок розташування ініціалів і прізвищ авторів, бібліографічних відомостей і на розділові знаки, а також на необхідність зазначення **всіх** співавторів цитованої роботи та її 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 на 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
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.slovnyk.ua/services/translit.php; http://ru.translit.net/?account=bgn).

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

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

Електронний варіянт 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 реґіональному 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 редколеґії право опублікувати цей рукопис мовою ориґіналу 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 редколеґії журналу «Металофізика та новітні технології» (згідно з угодами між ними) право опублікувати цей рукопис мовою ориґіналу 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)

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 1, pp. 1–13
https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0001
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 71.20.Lp, 71.27.+a, 71.28.+d, 72.60.+g, 75.20.Hr, 75.30.Mb, 78.70.Dm

Possible Intelligent Materials Based on Compounds with Valence-Unstable Rare-Earth Elements

I. D. Shcherba, H. Noga*, and L. V. Bekenov**

Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyryla & Mefodiya Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine
**Institute of Technology, University of Pedagogy,*
2 Podchorazych Str.,
PL-30084 Krakow, Poland
***G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,*
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

Intelligent materials occupy a special place among the huge number of known materials and those, which are being created all the time. Despite the impressive number of publications, no attempt has yet been made to classify compounds with a valence-unstable rare-earth element (R.E.) as smart materials. In this review paper, we show that the valence of the R.E. in some compounds can be changed by external and internal factors, such as temperature, pressure, changes in the occupation of *d*- and *f*-levels, and changes in the coordination polyhedra of atoms. Changing the valence of the R.E. may significantly alter the electrical and magnetic properties of compounds.

Key words: mixed valence, smart materials, x-ray absorption, ytterbium, cerium.

Інтелектуальні матеріяли займають особливе місце серед величезної кількости відомих матеріялів і тих, що постійно створюються. Незважаючи на значну кількість публікацій, досі не було зроблено жодної спроби класифікувати сполуки з валентно нестабільним рідкісноземельним елементом (Р.Е.) як розумні матеріяли. У цій оглядовій статті ми показуємо, що валентність Р.Е. у деяких сполуках може змінюватися зовнішніми та внут-

Corresponding author: Ivan Dmytrovych Shcherba
E-mail: ishcherba@gmail.com

Citation: I. D. Shcherba, H. Noga, and L. V. Bekenov, Possible Intelligent Materials Based on Compounds with Valence-Unstable Rare-Earth Elements, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 1: 1–13 (2024). DOI: 10.15407/mfint.46.01.0001

рішніми чинниками, такими як температура, тиск, зміни в заповненні *d*- й *f*-рівнів, зміни в координаційних поліедрах. Змінення валентности Р.Е. може істотно міняти електричні й магнетні властивості сполук.

Ключові слова: змішана валентність, розумні матеріяли, рентґенівське поглинання, Ітербій, Церій.

(Received 20 September, 2023; in final version, 15 November, 2023)

1. INTRODUCTION

The purpose of this paper, based on the review of a considerable number of research papers on the physics of compounds with intermediate valence, is to demonstrate that such compounds may be attributed to such a wide class of materials that are commonly referred to as intelligent materials [1, 2].

First, consider one of the most important conceptual features according to which it has been customary to classify certain substances as intelligent materials. It is the presence of interdependent but inherently different properties (mechanical, electrical, magnetic, *etc.*) that makes diverse materials 'smart'. This allows these materials to be used either as sensors, sensitive to a given external impact, or as actuators, transmitting the impact from the control device to the controlled object. In both cases, the impact response function is usually non-linear. Some of the smart materials can respond independently to external impact. One example is the bimetallic plates in the simplest temperature controllers. In this case, the 'intelligence' of the material manifests itself in having a 'memory', *i.e.*, the ability to restore the original shape, which the object had before plastic deformation, during which this shape was changed. In some cases, the intelligent materials open up new fields of science and technology and determine the fundamental performance of the most complex devices. In particular, the very small movements of the probe in a scanning tunnelling microscope cannot be achieved by mechanical systems. This is where smart materials with a piezoelectric effect come in.

The most difficult part of creating intelligent materials and systems based on them is providing feedback between the external impact and the object's response. Materials become 'intelligent' when the sensing and actuating elements built on their basis are combined into an intelligent structure to achieve the required advanced functionality.

Over the past decades, a separate field of research has emerged in solid state physics on a new class of intermetallic compounds with strong interelectron correlations, known as heavy fermions, Kondo lattices, and systems with valence instability. The study of the phenomena of this class of materials containing some rare earth (Ce, Eu, Yb) or actinide (U, Np) elements is mainly concerned with the interac-

tion of partially filled localized *f*-states with each other and with the band states of the crystal matrix. At low temperatures, the coupling between localized and band states can be multi-particle in nature, leading to the formation of a narrow resonance in the density of states near the Fermi level. This corresponds to the emergence of a separate group of charge carriers with large effective masses, which are manifested by anomalous behaviour of the main magnetic, thermophysical, and transport properties.

It is particularly important to note that very different ground states (superconductor, dielectric, band magnetics, heavy Fermi liquid, *etc.*) can be realized in compounds of this class, depending on the properties of the crystal matrix. This allows treating these systems as unique objects for the study of several functional questions about the nature of cooperative phenomena in solid state physics.

At present, the ground state of the above intermetallic systems is not well understood, and no theory has been developed to describe them quantitatively at the microscopic level. When describing physical properties, theoretical models often make conflicting assumptions about the role of individual interactions in a crystal.

The available experiments are mainly devoted to the study of a rather narrow range of known Kondo systems and do not allow us to trace in detail the effect of a number of characteristic parameters of the crystal matrix on the formation of the ground state. Particularly, insufficient attention has been given to the study of Kondo lattices containing magnetically active *d*-elements of the iron group. The presence of transition 3*d*-elements in such systems enables controlled changes in several important parameters of the energy spectrum of the crystal matrix and the ground state characteristics of the Kondo *f*-centres by means of certain atomic substitutions. Also relevant in this area is the search for new Kondo systems with well-defined magnetic f-sublattices of different dimensions.

Apart from the purely theoretical interest in the intermediate valence state as such, there are many areas where such compounds have wide practical applications, for example, in information storage systems, as well as heat energy converters or efficient catalysts.

2. DISCUSSION

Using a series of examples, we are going to show the dependence of the valence of a R.E., as the main parameter of valence instability, on several external factors. The revealed instability of the valence state of the R.E. on temperature, pressure, occupation of *d* (*f*) levels, changes in the coordination environment, and other factors cause changes in the physical and chemical properties of the R.E. compound. In our view, this means that intermetallic compounds with an unstable valence of the

R.E. ions may be included in a subgroup of smart materials.

2.1. The External Pressure-Induced Change in the Valence Value

It is well known that Ce can exist in several phases [3]. We are interested in γ-, α- and α′-phases, of which the first two have the f.c.c. structure; at room temperature, a 1st kind transition occurs between them at a pressure of 7.5 Kbar with significant hysteresis. In the γ-phase, cerium is practically trivalent. The phase transition is accompanied by a jump-like change in volume of ≅ 15%; at the same time, magnetic properties, resistance, thermal and electrical EMF, *etc.* change dramatically. The α-phase, however, does not correspond to the total valence of Ce; from the lattice parameter values and other data, it was found that immediately near the transition, the Ce valence in the α-phase is ≅ 3.67. The occupation of the *f*-level continues to decrease with increasing pressure, up to a value of 3.85, and then, at $P = 40$ Kbar, a phase transition to a new phase α′, which already has a valence of ≅ 4+, occurs.

Let us now move on to the analysis of compounds containing valence-unstable ytterbium. Figure 1 shows the variation of ytterbium

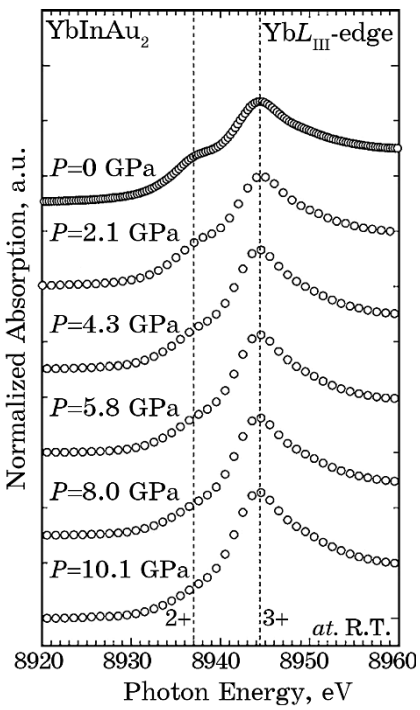


Fig. 1. Yb L_{III} XANES spectra of $YbInAu_2$ at various pressures and room temperature.

valence in the $YbInAu_2$ compound with pressure [4]. For this compound, the valence of ytterbium changes with increasing pressure from the state of intermediate valence ($P = 0$ GPa) to the integer valence, namely 3+.

2.2. The Temperature-Induced Change in the Valence Value

The effect of changing the Eu valence on the demagnetization process in the $EuAg_2Si_2$ compound was investigated in [5] (Fig. 2). Strong 4*f* and conduction-electron correlations enforce valence instability of europium in $EuCu_2Si_2$ and $EuPd_2Si_2$. Doping with silver and platinum, respectively, drives these systems at the verge of first order valence transition where the competition between magnetic ordering and valence instability becomes very clear [6]. With the increasing silver concentration in $EuCu_{2-x}Ag_xSi_2$, the time averaged europium 4*f*-elelectronic configuration is driven closer toward the divalent state.

The paper [7] shows that the valence of Eu changes not only with an

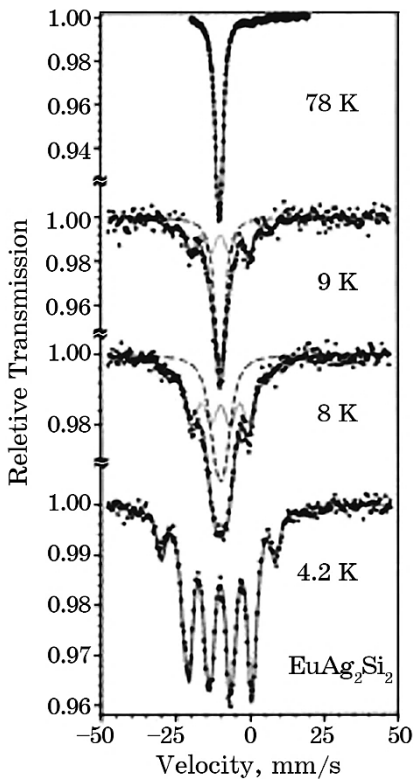


Fig. 2. ^{151}Eu Mössbauer spectra for $EuAg_2Si_2$ at several temperatures.

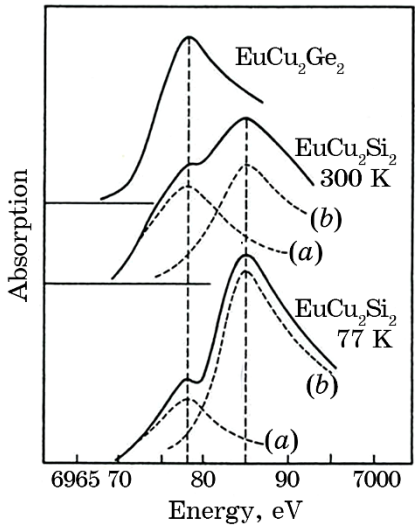


Fig. 3. X-ray absorption spectra for the intermediate valence compound $EuCu_2Si_2$ at 300 K and 77 K. The spectra allow for distinguishing both configurations due to the exceedingly short observation time of the method [7].

external factor (temperature) but also with changes in the *p*-element (Fig. 3). The latter is very surprising since both silicon and germanium do not differ in the occupancy of outer orbitals.

The paper [8] reports on the synthesis of single crystals of $EuCu_2Si_2$ from an indium flux. In contrast to the previous studies [7] of polycrystalline samples, in which the intermediate-valence behaviour of Eu is reported, it is found that in single crystals of $EuCu_2Si_{20}$the behaviour of Eu is divalent, including the presence of antiferromagnetic order at 10 K.

2.3. The Dependence of the R.E. Valence on the Structural Type of a Compound

The electrical resistance, thermal EMF and magnetic susceptibility of the compounds $YbNi_4In$ and $YbNiIn_4$ with valence-unstable Yb were measured at temperatures of 4.2–300 K in Ref. [9] (Fig. 4). The valence state of Yb was identified by measuring the x-ray L_{III} absorption spectra at $T = 300$ K (Fig. 5). It was shown that $YbNi_4In$ has a Kondo magnetic lattice and exhibits crystal-field effects. The preferred scheme is the splitting of the $4f$ level of Yb^{3+} with the doublet formation in the ground and first excited states. In the case of $YbNiIn_4$, a valence-unstable state of Yb is formed that does not make significant additional contributions to the transport coefficients.

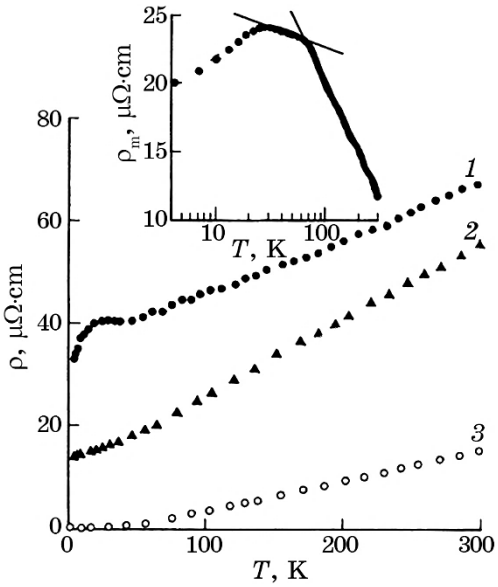


Fig. 4. Temperature dependences of the electrical resistance of RNi$_4$In [R = Yb (*1*), Nd (*2*)] and YbNiIn$_4$ (*3*). The inset shows the magnetic contribution to the overall electrical resistance of valence unstable Yb on a logarithmic temperature scale.

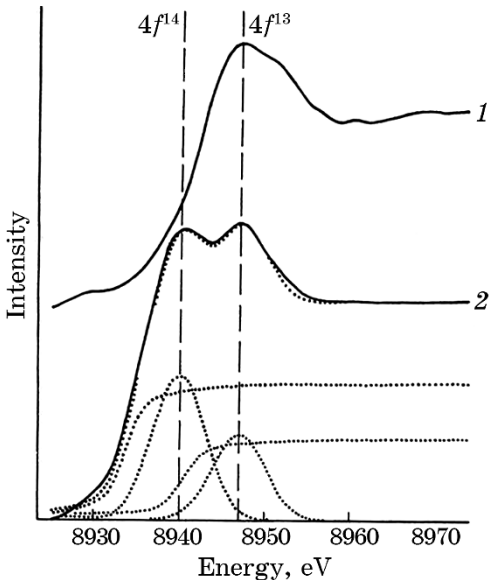


Fig. 5. The x-ray L_{III} edge of Yb in YbNi$_4$In (*1*) and YbNiIn$_4$ (*2*) and their resolutions into components (dotted curves).

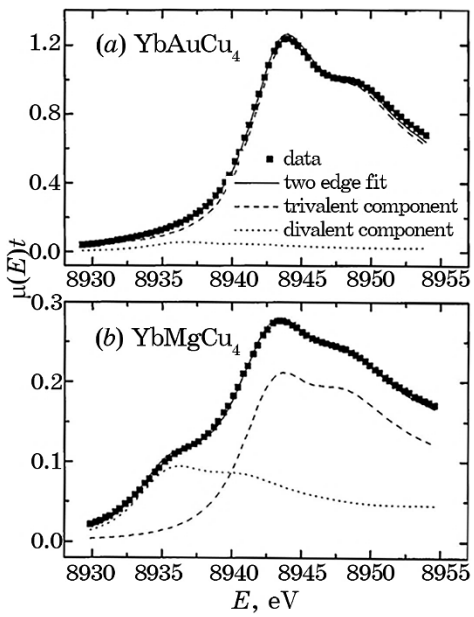


Fig. 6. The example of absorption data and their fits to the divalent and trivalent components of the Yb L_{III}-edge [10].

2.4. The Dependence of the R.E. Valence on the Second Component of Ternary Intermetallic Compounds

a) $YbTCu_4$ (T = Au and Mg)

Reference [10] and Figure 6 present the results of the dependence of ytterbium valence on the second component of ternary intermetallic compounds, which nevertheless retain their type of crystal structure.

b) $Yb_2T_3Sn_5$ (T = Pt and Pd)

In Reference [11], the valence states and thermoelectric properties of $Yb_2T_3Sn_5$ (T = Pt and Pd) with two inequivalent Yb sites were studied. For $Yb_2Pt_3Sn_5$, the $4f$-hole occupancy number n_f is estimated to be 0.4 at 300 K based on the magnetic susceptibility and L_{III}-edge absorption spectrum (Fig. 7).

2.5. The Effect of d- and f-Level Occupancy on the Valence State of Ce and Yb in Compounds with the $ThMn_{12}$ Structure

The L_{III} x-ray absorption spectra (77 and 300 K) and magnetic susceptibility measurements were performed for RM_4Al_8 compounds in [12]. The mixed valence state of Ce was observed in CeM_4Al_8 with M = Cr, Mn, and Fe. In the case of M = Cu the Ce^{3+} state is stabilized, but the Yb-based compound shows an intermediate valence ($\nu_{Yb} = 2.5$). In the

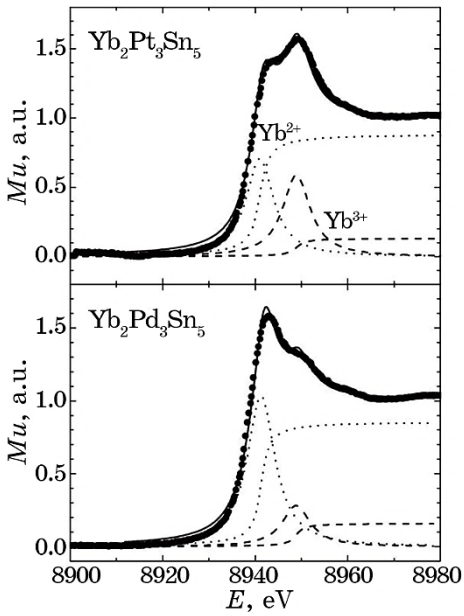


Fig. 7. The x-ray L_{III}-edge of Yb at 300 K for $Yb_2T_3Sn_5$ (T = Pt and Pd) [11].

other Yb-based compounds, the Yb ion is mainly in the trivalent state (Fig. 8). The temperature dependence of the magnetic susceptibility of RFe_4Al_8 compounds fits the Curie–Weiss law over a wide temperature range (Fig. 9).

Similar results were obtained in [13], where the temperature-

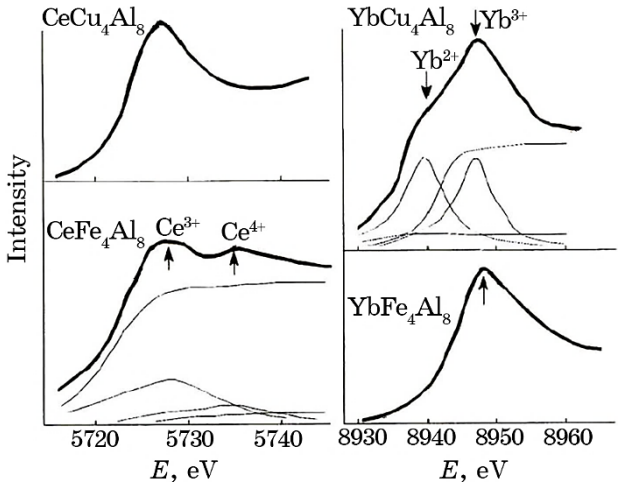


Fig. 8. The x-ray absorption L_{III} spectra of Ce and Yb in RM_4Al_8 compounds.

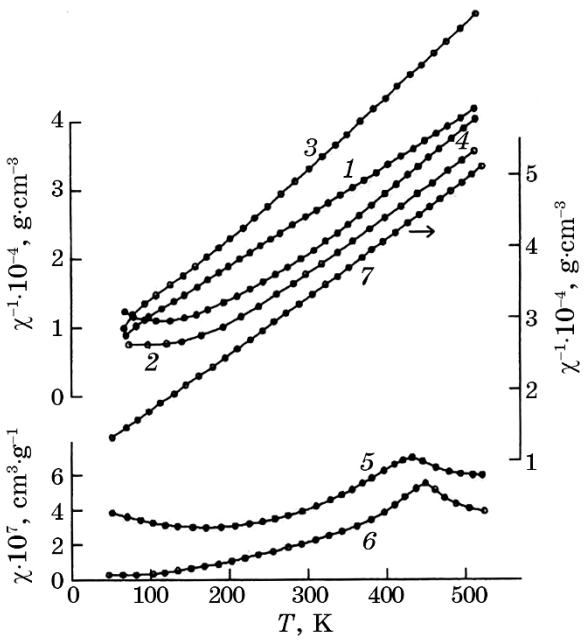


Fig. 9. Magnetic susceptibility curves for RM_4Al_8: La (*1*), Ce (*2*), Yb (*3*), Y (*4*) and RCu_4Al_8: Yb (*5*), Y (*6*), Ce (*7*).

dependent specific heat, magnetic susceptibility, and resistance measurements were carried out to study the electronic state of Yb ion in $Yb_2Ni_{12}(P, As)_7$. All the measurements identify a valence fluctuating state for Yb in both compounds [13].

The x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and magnetic susceptibility (χ) of $CeNi_2Al_3$ and of the reference compound YNi_2Al_3 were reported in [14]. Both the valence band and core level spectra were analysed.

2.6. The Dependence of the R. E. Valence on the Occupation of *d*-Levels

The x-ray absorption spectrum at the Yb L_{III}-edge and x-ray emission spectra of Ni and P at the K and L_{III}-edges were studied experimentally and theoretically in the mixed valent compound $YbNi_2P_2$ with the $ThCr_2Si_2$-type crystal structure [15, 19]. The electronic structure of $YbNi_2P_2$ was investigated using the fully relativistic Dirac linear muffin-tin orbital (LMTO) band-structure method. It was shown that the individual Yb^{2+} or Yb^{3+} related x-ray absorption spectra contain the weights of 0.73 and 0.27, respectively (Fig. 10).

Compounds of the same structural type ($ThCr_2Si_2$), namely RNi_2Ge_2

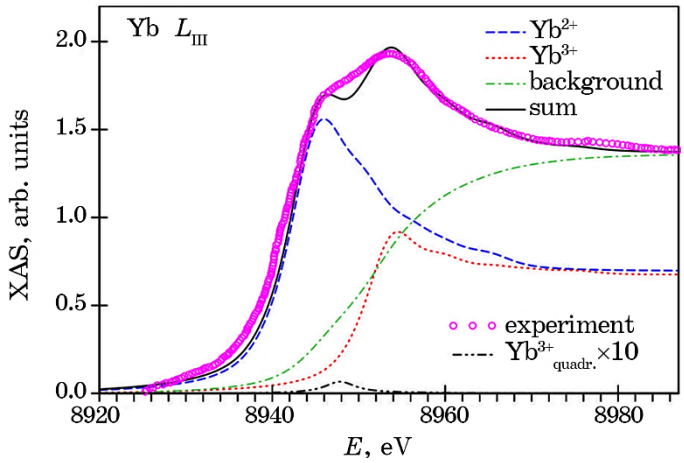


Fig. 10. The x-ray Yb L_{III} absorption spectrum (open circles) in $YbNi_2P_2$ measured at 300 K compared with the theoretically calculated ones for trivalent (the full blue line) and divalent (the dashed red curve) Yb ions. The dashed-dotted black curve presents the spectrum from the electric quadrupole $2p \to 4f$ transitions for the Yb^{3+} solution multiplied by 10.

(R = Dy, Ho and Er) and $YbNi_2Si_2$, were studied in Ref. [16].

Although strongly correlated f-electron systems are well known as reservoirs for quantum phenomena, a persistent challenge is to design specific states. What is often missing are simple ways to determine whether a given compound can be expected to exhibit certain behaviours and what tuning vector(s) would be useful to select the ground state. The authors of Ref. [17] address this question by aggregating information about Ce, Eu, Yb, and U compounds with the $ThCr_2Si_2$ structure. They construct electronic/magnetic state maps that are parameterized in terms of unit cell volumes and d-shell filling, which reveal useful trends including that (i) the magnetic and nonmagnetic examples are well separated, and (ii) the crossover regions harbour the examples with exotic states. These insights are used to propose structural/chemical regions of interest in these and related materials, with the goal of accelerating discovery of the next generation of f-electron quantum materials.

The results of a comprehensive study of the magnetic properties of the single crystal compound $YbCo_2Si_2$ are presented in Ref. [18]. The data obtained confirm the stable trivalent state of Yb and the nonmagnetic state of Co in the compound. A significant anisotropy of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ was observed, whose moment in the ground plane is twice that in the c direction. The combination of this result with the previously published neutron scattering data places strong constraints on the values of the crystal electric field parame-

TABLE 1. The valence of Ce and Yb in some compounds.

Compounds	Structure	Valence, $T = 78$ K	Valence, $T = 300$ K
$CeCr_4Al_8$	$ThMn_{12}$	3.18	3.15
$CeMnAl_8$	$ThMn_{12}$	3.13	3.19
$CeFe_4Al_8$	$ThMn_{12}$	3.20	3.26
$CeCu_4Al_8$	$ThMn_{12}$	3.05	3.08
$YbFe_4Al_8$	$ThMn_{12}$	3.00	3.00
$YbCu_4Al_8$	$ThMn_{12}$	2.46	2.48
$YbNi_4In$	$MgSnCu_4$	3.00	3.00
$YbNiIn_4$	$YNiIn_4$	2.30	2.37
$YbNiGa_4$	$YNiIn_4$	2.67	2.62
$YbCu_{0.5}Ga_{3.5}$	$BaAl_4$	2.18	2.11
$YbPd_{0.5}Ga_{3.5}$	$BaAl_4$	2.17	2.20
$YbAg_{0.375}Ga_{3.62}$	$BaAl_4$	2.27	2.26
$YbAu_{0.5}Ga_{3.5}$	$BaAl_4$	2.14	2.14

ters. The magnetic ordering in the $YbCo_2Si_2$ compound at $T_N \cong 1.65$ K was found to have the antiferromagnetic nature.

3. CONCLUSIONS

The presented results of the study of the valence state of the R.E. in some compounds (see also Table 1) give rise to certain conclusions about their possible classification as a subgroup of smart materials. It should be noted that the manifestation of unusual properties of Ce, Eu, and Yb in many compounds is associated with the presence of anomalies in their electronic configurations arising from the partial delocalization of $4f$-electrons and can initiate the transition to the states with intermediate valence.

We demonstrate that the valence of the R.E. in some compounds can be changed by external and internal factors, namely, (*a*) temperature (*e.g.*, cerium, $EuCu_2Si_2$, $EuAg_2Si_2$), (*b*) pressure ($YbInAu_2$), (*c*) the change of the occupation of *d*- and *f*-levels (compounds with the $ThCr_2Si_2$ or $ThMn_{12}$ structure), (*d*) the change of coordination polyhedra of atoms ($YbNi_4In$, $YbNiIn_4$).

REFERENCES

1. M. V. Gandhi and B. S. Thompson, *Smart Materials and Structures* (London:

Chapman and Hall: 1992).
2. Z. G. Wei, R. Sandstroröm, and S. Miyazaki, *J. Mater. Sci.*, **33**: 3743 (1998).
3. E. King, J. A. Lee, I. R. Harris, and T. F. Smith, *Phys. Rev. B*, **1**: 1380 (1970).
4. A. Fusea, G. Nakamoto, N. Ishimatsu, and M. Kurisu, *J. Appl. Phys.*, **100**: 043712 (2006).
5. E. A. Görlich, *Electronic and Magnetic Properties of Ternary Rare Earth Intermetallic Phases* (Krakow: Wyd. UJ: 1997).
6. E. A. Görlich, R. Kmiec, K. Latka, and E. M. Levin, *J. Magn. & Magn. Mat.*, **140–144**: 1235 (1995).
7. T. K. Hatwar, R. M. Nayak, B. D. Padalia, M. N. Ghatikar, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta, and R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.*, **34**: 617 (1980).
8. P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. F. Hundley, M. S. Sercheli, R. R. Urbano, C. Rettori, Z. Fisk, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B*, **63**: 092406 (2001).
9. M. D. Koterlyn, B. S. Morokhivskii, I. D. Shcherba, and Ya. M. Kalyczak, *Phys. Solid State*, **41**, No. 11: 1759-1762 (1999).
10. J. L. Sarrao, C. D. Immer, Z. Fisk, C. H. Booth, E. Figueroa, J. M. Lawrence, R. Modler, A. L. Cornelius, M. F. Hundley, G. H. Kwei, J. D. Thompson, and F. Bridges, *Phys. Rev. B*, **59**: 6855 (1999).
11. Y. Muro, K. Yamane, M.-S. Kim, T. Takabatake, C. Godart, and P. Rogl, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, No. 7: 1745 (2003).
12. I. D. Shcherba, M. D. Koterlyn, A. P. Kushnir, R. R. Kutjanskyj, V. G. Synjushko, Yu. D. Tsybukh, B. M. Yatsyk, and I. I. Margolych, *J. Magn. & Magn. Mat.*, **157–158**: 688 (1996).
13. B. K. Cho, F. J. DiSalvo, J. S. Kim, G. R. Stewart, and S. L. Bud'ko, *Physica B: Condens. Mat.*, **253**, Iss. 1–2: 40 (1998).
14. M. Coldea, M. Neumann, V. Pop, and M. Demeter, *J. Alloy. Compd.*, **323–324**: 431 (2001).
15. I. D. Shcherba, L. V. Bekenov, V. N. Antonov, H. Noga, D. Uskokovic, O. Zhak, and M. V. Kovalska, *J. Electron. Spectrosc.*, **212**: 5 (2016).
16. G. André, P. Bonville, F. Bourée, A. Bombik, M. Kolenda, A. Oleś, A. Pacyna, W. Sikora, and A. Szytula, *J. Alloy. Compd.*, **224**, Iss. 2: 253 (1995).
17. Y. Lai, J. Y. Chan, and R. E. Baumbach, *Sci. Adv.*, **8**, Iss. 32: 8264 (2022).
18. C. Klingner, C. Krellner, M. Brando, C. Geibel, and F. Steglich, *New J. Phys.*, **13**: 083024 (2011).
19. I. D. Shcherba, *High-Energy Spectroscopy of Compounds* (Lviv: IFNU of Lviv: 2018).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 1, pp. 15–21
https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0015
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 71.10.Fd, 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.50.Lk, 75.50.Ww, 75.60.Ch, 75.80.+q

Ефекти «орбітального скла». 4. Термострикція. Механічні властивості. Домени (стінки) Ґалуа. Сонари

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

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

Сеґреґація орбітальних моментів $\mathbf{L}_\mathbf{r}$ утворює «орбітальне скло» (OG). Ковалентні взаємодії Γ_k елементів групи Ґалуа (GG-j) $\mathbf{L}_\mathbf{r}^j$ ($j = x, y, z = 1, 2, 3$) виражаються через елементарні збудження $E_\mathbf{q}$ всередині j-домени (GG-j). Зв'язок $E_\mathbf{q}$ з фононами перенормовує частоту звуку $\omega_\mathbf{k}$ (додається функціонал $\Delta\omega_\mathbf{k}(E_\mathbf{q})$). Межа W між доменами ($j = y, z$) завтовшки $\delta_W = (\Gamma/K)^{1/2}$ і з енергією $E_W = (\Gamma K)^{1/2}$ визначається константою K анізотропії j-домени OG. Маса межі ($m_W \propto E_W$) і її стабілізація P_W задають спектер коливань $E_W(W_{ij})$. Його можна використовувати як неферомагнетні сонари.

Ключові слова: сеґреґація орбітальних моментів, «орбітальне скло» (OG), коливання OG-j-домен і меж (W_{ij}) між ними, неферомагнетні сонари.

Orbital-moments' segregation $\mathbf{L}_\mathbf{r}$ makes 'orbital glass' (OG). Covalent interactions Γ_k of Galois-group elements (GG-j) $\mathbf{L}_\mathbf{r}^j$ ($j = x, y, z = 1, 2, 3$) express by elementary excitations $E_\mathbf{q}$ in j-domain (GG-j). Connection $E_\mathbf{q}$ with phonons renormalizes sound frequency $\omega_\mathbf{k}$ (functional $\Delta\omega_\mathbf{k}(E_\mathbf{q})$ is added). Wall between domains ($j = y, z$) with thickness $\delta_W = (\Gamma/K)^{1/2}$ and energy $E_W = (\Gamma K)^{1/2}$ is determined by constant K of j-domain anisotropy. Wall mass ($m_W \propto E_W$) and its stabilization P_W give oscillation spectrum $E_W(W_{ij})$. It may be used as non-ferromagnetic sonars.

Key words: orbital-moments' segregation, orbital glass (OG), oscillations of OG-j-domains and walls (W_{ij}) between them, non-ferromagnetic sonars.

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. 4. Thermostriction. Mechanical Properties. Galois Domains (Walls). Sonars, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 1: 15–21 (2024) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.46.01.0015

(Отримано 17 листопада 2023 р.; остаточн. варіянт —5 грудня 2023 р.)

1. ВСТУП

Фази на атомній фазовій діяграмі (АФД) відрізняються термострикцією [1]. Ця характеристика (деформація $u_{ij}(T)$ як функція температури T) ідентифікує фази АФД і переходи між ними. Вона має проявлятися за сеґреґації орбітальних моментів $\mathbf{L}_\mathbf{r}$, утворюючи «орбітальне скло» (OG) [2].

Розраховуємо $u_{ij}(T)$ однозначно, використовуючи мову багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС) [3].

Орбітальне скло (OG) займає об'єм V_G металу (або стопу). Ковалентні зв'язки H^{cov} між вузлами $\mathbf{r}$ і $\mathbf{r}+\mathbf{p}$ виділяють в Ni, U^{238} групи Ґалуа, які складаються з окремих $\mathbf{L}_\mathbf{r}$ всередині V_G(Ni) або пар ($\mathbf{L}_\mathbf{r}\uparrow$, $\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}\downarrow$) ($U^{238}$), типу спінових антиферомагнетиків [1,3]. Групи Ґалуа (GG-j) із спонтанними деформаціями $u_{jj}(s)$, тобто термострикцією u_j для $j = 1, 2, 3 = x, y, z$, є в кубічних Ni, Co, U^{238}. Типи сеґреґацій (GG-j, де $j = x, y, z$), створюють АФД реального металу (ряд $3d$ = Co, Ni, ...) або РЗМ ($4f$ = Dy, ...). Домени, що з'являються (групи Ґалуа із $j = x, y, z$) розділені доменними (Ґалуа) межами $W_{ij}(x)$, наприклад, між (GG-3) і (GG-2 (y)). Слідуючи Акулову–Вонсовському, представляємо $W_{yz}(x0z)$ товщиною $\delta_{yz}(x)$ з енергією $E_W[W(x)]$ за аналогією з феромагнетною доменною структурою [1].

Термострикція (в нашій теорії) використовує ідею Акулова на мові БЕОС як для однодоменного OG, так і для багатодоменного V_G. У звуковому полі

$$u_{ij}(t) \approx \exp(i\omega t) \approx W_{ij}(t) \tag{1.1}$$

вона сприймається як коливання $V_\mathrm{G}(t)$. Ці хвилі сприймаються сонарами; тому створення сонарів на OG цілком реальне.

Термопружність Ґалуа (тобто OG) теоретично аналогічна магнетопружності [3]. Немагнетні OG-сонари можуть виявитися простішими (й ефективнішими), ніж магнетострикційні. Зміщення W_{ij} ($t > t_0$) змінює спостережувані власні частоти $V_\mathrm{G}(t)$.

2. СТАТИЧНА ТЕРМОСТРИКЦІЯ

Область OG (об'єм V_G стопу) створює ковалентні взаємодії елементів групи Ґалуа:

$$H^{\mathrm{cov}} = -\sum \Gamma(\mathbf{p})\mathbf{L}_\mathbf{r}\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}\ (\mathrm{Ni},\ldots) \tag{2.1}$$

з функціональним зв'язком

$$\Gamma(\mathbf{p}) = \Gamma_{\mathbf{p}} + (\nabla\Gamma_{\mathbf{p}})\mathbf{u} \tag{2.2}$$

між йонами Ni (одиночними елементами GG-3). Пари ($\mathbf{L}\uparrow$, $\mathbf{L}\downarrow$), елементи (GG-3), для U^{238} (немагнетного) змінюють ковалентний зв'язок

$$H^{\mathrm{cov}}[\mathbf{r},\mathbf{p}] = -\sum \Gamma(\mathbf{p})\mathbf{L}_{\mathbf{r}\uparrow}\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}\downarrow} \tag{2.3}$$

з функціоналом (2.2), який має складнішу симетрію (анізотропію), ніж одиничні [Ni ($\mathbf{L}_{\mathbf{r}}$)].

Для переходу до динаміки вводимо звук $u_{ij}(t)$ і фонони:

$$u(r,t) = \sum_k (b_k^+(t)e^{ikr} + b_k(t)e^{-ikr}), \quad [b_k, b_q^+] = \delta_{kq}\,. \tag{2.4}$$

Статика вводиться через термодинамічний потенціял (ТДП):

$$\Delta\Phi(u_{ij}) = [\lambda]\sum_{\mathbf{r},\mathbf{p}} \Gamma'(\mathbf{p})\mathbf{L}_{\mathbf{r}}^j\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}^j u_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,. \tag{2.5}$$

Вводимо термострикційну константу:

$$\lambda_{ij}(T) = \sum_{\mathbf{r},\mathbf{p}} \Gamma'(\mathbf{p}) < \mathbf{L}_{\mathbf{r}}^j\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}^j >\,. \tag{2.6}$$

Сумарний ТДП —

$$\Phi(\widehat{u}) = \Delta\Phi + C_{jj}u_{jj}^2 / 2\,. \tag{2.7}$$

Варіювання його дає термострикцію:

$$u_{jj}(T) = \lambda_{jj}(T) / C_{jj} \tag{2.8}$$

для (GG-3).

Мікророзрахунки (БЕОС) для моря фононів $b_{\mathbf{q}}$ з Гамільтоніяном

$$H^b = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \tag{2.9}$$

почнемо для Ni (або Co), вводячи для OG зв'язок з фононами:

$$H^{\mathrm{in}} = \sum_{\mathbf{r},\mathbf{p}} \lambda_u \mathbf{L}_{\mathbf{r}}^j (b_{\mathbf{r}} + b_{\mathbf{r}}^+)\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}, \quad \mathbf{L} = \{L_0^z + L_1^{xy}\}\,. \tag{2.10}$$

Усереднюємо (2.10) по частинах:

$$\begin{aligned} < H^{\mathrm{in}} > &= \lambda_0 < L_0^z L_0^z > + \sum_{\mathbf{p}} \lambda(\mathbf{p}) < \mathbf{L}_{\mathbf{r}}^j\mathbf{L}_{\mathbf{r}+\mathbf{p}}^j > = \\ &= \lambda_0 L_T^2 + \Delta\lambda(T) = \lambda_{33}(T), \quad < L_0^z > = L_T. \end{aligned} \tag{2.11}$$

Одержуємо анізотропію (GG-3) з константою

$$K \cong \lambda_{33} u_{33} . \tag{2.12}$$

3. ДИНАМІКА ТЕРМОСТРИКЦІЇ

Коливання ґратниці OG у звуковому полі $\omega_{\mathbf{k}}$ почнемо розглядати з випадку Ni. Елементи групи (GG-3):йон

$$H^{\mathrm{L}} = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}} L_{\mathbf{k}}^{+} L_{\mathbf{k}}^{-} + \Gamma_0 L_0^z L_0^z, \quad [L_{\mathbf{k}}^{+}, L_{\mathbf{q}}^{-}] = 2 L_0^z \delta_{\mathbf{kq}} \tag{3.1}$$

у звуковому полі (фононів)

$$H^{\mathrm{b}} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{+} b_{\mathbf{k}}, \quad [b_{\mathbf{k}}^{+}, b_{\mathbf{q}}] = \delta_{\mathbf{kq}} . \tag{3.2}$$

Їхня взаємодія

$$H^{\mathrm{in}} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} L_{\mathbf{k}}^{+} (b_{\mathbf{k}}^{+} L_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-} + b_{\mathbf{k}} L_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{-}), \quad \gamma_{\mathbf{q}} \approx \Gamma_{\mathbf{kq}} = [\nabla \Gamma(\mathbf{p}) \mathbf{u}_{\mathbf{p}}]_{\mathbf{kq}} \tag{3.3}$$

виражається на мові БЕОС через Ґрінові функції.

Вводимо для Ґрінових функцій

$$G_{\mathbf{kq}}^{b} = \langle\langle b_{\mathbf{k}} \big| b_{\mathbf{q}}^{+} \rangle\rangle \tag{3.4}$$

рівняння руху

$$(E - \omega_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^{b} - \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{kq}}^{1} = \delta_{\mathbf{kq}}, \quad G_{\mathbf{k}}^{1} = \langle\langle L_{\mathbf{k}}^{+} L_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-} \big| b_{\mathbf{q}}^{-} \rangle\rangle \tag{3.5}$$

і далі

$$(E - \Gamma_{\mathbf{k}} + \Gamma_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) G_{\mathbf{k}}^{1} - \sum_{\mathbf{p}'} \gamma_{\mathbf{p}'} G_{\mathbf{kqp}'}^{2} = 0 \tag{3.6}$$

через Ґрінову функцію другого порядку

$$G_{\mathbf{kqp}}^{2} = \langle\langle L_{\mathbf{p}}^{+} L_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{p}}^{z} L_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-} b_{\mathbf{k}} \big| b_{\mathbf{p}}^{+} \rangle\rangle . \tag{3.7}$$

Її апроксимуємо:

$$G^{2} \cong L N_{\mathbf{p}}^{m} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}-\mathbf{q}} G_{\mathbf{kq}}^{0} . \tag{3.8}$$

Підставляємо (3.8) в (3.6) і далі в (3.5).

Перенормуємо частоти звуку (OG): $\omega_{\mathbf{k}} \to \omega_{\mathbf{k}} + \Delta\omega_{\mathbf{k}}$,

$$\Delta\omega_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}} (\gamma_{\mathbf{q}}^{2} / \Gamma_{\mathbf{k}}) L_0 N_{\mathbf{q}}^{m} , \tag{3.9}$$

де

$$N_{\mathbf{q}}^{m} = \left\langle L_{\mathbf{q}}^{-} L_{\mathbf{q}}^{+} \right\rangle = \bar{N}_{\mathbf{q}} J(\Gamma_{\mathbf{q}}) \tag{3.10}$$

є функціонал числа станів власних хвиль ґратниці OG.

Вплив (3.9) на сонари є більш слабким, аніж магнетострикційний. Але вплив (3.10) на динамічні та кінетичні властивості Ni й інших металів (які мають OG) є істотним і має враховуватися.

4. ТЕРМОСТРИКЦІЯ U^{238}

Парні елементи ($\mathbf{L}\uparrow$, $\mathbf{L}\downarrow$) групи (GG-3) в стопах U типу U–Co [4] компенсують магнетний момент (спін $\mathbf{S_r} \to 0$) і зменшують магнетострикцію. Немагнетний U^{238} цим привабливий для техніки електрозвуку.

Елементи (GG-3)

$$H^{\mathrm{L}} = \Gamma_0 L^z_{\uparrow 0} L^z_{\downarrow 0} + \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}} (L^+_{\mathbf{k}\uparrow} L^+_{\mathbf{k}\downarrow} + L^-_{\mathbf{k}\uparrow} L^-_{\mathbf{k}\downarrow}) \tag{4.1}$$

взаємодіють зі звуком $(b_{\mathbf{k}}, b^+_{\mathbf{k}})$:

$$H^{\mathrm{in}} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}}(\mathbf{k})(L^+_{\mathbf{q}\uparrow} b_{\mathbf{k}} L^+_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} + L^-_{\mathbf{q}\downarrow} b^+_{\mathbf{k}} L^-_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}) \tag{4.2}$$

через Ґрінові функції. Рівняння для них —

$$G^0_{\mathbf{k}} = \langle\langle b_{\mathbf{k}} \big| b^+_{\mathbf{k}} \rangle\rangle, \quad (E - \omega_{\mathbf{k}}) G^0_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} G^1_{\mathbf{q}\mathbf{k}} = 1\,, \tag{4.3}$$

де функція першого порядку —

$$G^1_{\mathbf{q}\mathbf{k}} = \langle\langle L^-_{\mathbf{q}\uparrow} L^-_{(\mathbf{q}-\mathbf{k})\downarrow} \big| b^+_{\mathbf{k}} \rangle\rangle\,. \tag{4.4}$$

Маємо наступне рівняння:

$$(E - \Gamma_{\mathbf{q}} - \Gamma_{\mathbf{q}-\mathbf{k}})^{-1} G^{-1}_{\mathbf{q}\mathbf{k}} - \sum \gamma_{\mathbf{p}} G^2_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{p}} = 0\,. \tag{4.5}$$

Ґрінову функцію другого порядку, що входить в (4.5), апроксимуємо

$$G^2_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{p}} = \langle\langle [(L^+_{\mathbf{q}\uparrow} L^+_{(\mathbf{q}+\mathbf{k})\downarrow}), (L^-_{\mathbf{p}\uparrow} L^-_{(\mathbf{p}+\mathbf{k})})]_- \, b_{\mathbf{p}} \big| b^+_{\mathbf{k}} \rangle\rangle \tag{4.6}$$

після комутації.

5. МЕЖІ ДОМЕН ҐАЛУА В ПОЛІ ЗВУКУ

На власні частоти $E_{\mathbf{k}}(j)$ кожної (GG-j)-домени накладаються спектри руху стінки $W_{ij}(r,t)$. Виберемо $W_{yz}(x)$ у вигляді площини, що розділяє (y, z)-домени. Її рух — вздовж $(0z)$ $y = 0$ $(0 < x < \infty)$.

Враховуючи локальну деформацію $u_{zz}(3)$ домени (GG-3), вводимо константу анізотропії (одновісної) $K \propto u_{33}(3)$. За теорією доменних стінок [7] одержуємо товщину $\delta_W(K)$ і енергію E_W стінки $W_{yz}(x)$:

$$\delta_W \cong (\Gamma / K)^{1/2}, \;\; E_W \cong (\Gamma K)^{1/2} \cong m_W \,. \tag{5.1}$$

Для маси стінки m_W маємо рівняння її руху:

$$m_W \ddot{z} + \gamma \dot{z} + P_z = u_{zz}(t) \propto e^{i\omega t} \,, \tag{5.2}$$

де P — енергія стабілізації стінки на рівні.

Розв'язок (5.2)

$$z(t) = u_{zz}(t) \,/\, [(m_W \omega^2 - P) + \gamma\omega], \;\; P = \omega_0^2 \,/\, m_W \tag{5.3}$$

виділяє власну частоту стінки ω_0 і її гальмування γ. Коливання стінки $\omega \to \omega_0$ випромінюють звук з частотою ω_0 або резонансно поглинають його. Це основа роботи сонара на частоті $\omega \to \omega_0$ (матеріял Ni). Матеріял U^{238} потребує більш чіткого розрахунку $K(u_{zz})$ і буде розглянутий в іншому місці.

6. ВИСНОВКИ

1. Термострикція OG (λ_{ij}) виражається через параметер L_T сеґреґації орбітальних моментів $\mathbf{L}_\mathbf{r}$ (GG-3) і густину їхніх збуджень $E_\mathbf{q}$.
2. Домени сеґреґацій (GG-j) групи Ґалуа (j) мають власні коливання $E_{\mathbf{q}j}$. Їхній зв'язок з фононами перенормовує частоту звуку в області V_G, зайнятій доменою (GG-j), на $\Delta\omega_\mathbf{k}(E_{\mathbf{q}j})$.
3. Стінка W_{0j} між доменами (i, $j = y$, z) кубічного металу має власні коливання E_W.
4. Власні коливання j-домен Ґалуа ($E_{\mathbf{k}j}$) і стінки між ними (W_{sj}) E_W можуть використовуватися для сонарів OG-природи.
5. Константа одновісної анізотропії j-домени Ґалуа (GG-j), визначається тензором термострикції λ і локальною деформацією u_{jj} домени j в об'ємі OG (V_j).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. О. І. Міцек, В. М. Пушкар, *Металофіз. новітні технол.*, **45**, № 6, 717 (2023).
3. А. И. Мицек, *Фазовые переходы в кристаллах с магнитной структурой* (Киев: Наукова думка: 1989).
4. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, № 9: 1166 (1976).
5. Н. Чеботарев, *Основы теории Галуа* (Москва: Государственное технико-теоретическое издательство: 1934).
5. Дж. Займан, *Электроны и фононы* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1962).
6. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).

REFERENCES

1. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moskva: Nauka: 1971) (in Russian).
2. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 6, 717 (2023) (in Ukrainian).
3. A. I. Mitsek, *Fazovyye Perekhody v Kristallakh s Magnitnoy Strukturoy* [Phase Transitions in Crystals with a Magnetic Structure] (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
4. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *ZhETF*, **71**, No. 9: 1166 (1976) (in Russian).
5. N. Chebotarev, *Osnovy Teorii Galua* [Basics of Galois Theory] (Moskva: Gosudarstvennoye Tekhniko-Teoreticheskoye Izdatel'stvo: 1934) (in Russian).
5. J. M. Ziman, *Ehlektrony i Fonony* [Electrons and Phonons] (Moskva: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1962) (in Russian).
6. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Real'nyye Kristally s Magnitnym Poryadkom* [Real Crystals with Magnetic Order] (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 1, pp. 23–46
https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0023
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Kn, 68.37.Hk, 68.60.-p, 68.65.Ac, 81.15.-z, 81.65.Lp

Influence of Technological Parameters of Deposition on Physical and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings Based on Chromium and Niobium

I. V. Serdiuk, S. I. Petrushenko[*, **], V. O. Stolbovyi, and M. Fijalkowski[**]

National Science Center
'Kharkiv Institute of Physics and Technology', N.A.S. of Ukraine,
1 Akademichna Str.,
UA-61108 Kharkiv, Ukraine
[*]*V. N. Karazin Kharkiv National University,*
4 Svobody Sqr.,
UA-61022 Kharkiv, Ukraine
[**]*Technical University of Liberec,*
Studentská 1402/2,
46117 Liberec 1, Czech Republic

Establishing the regularities of the structure and phase formation of vacuum-arc multilayer nitride coatings at different technological parameters is important for the predicted obtaining of the required properties of multilayer systems. To analyse the influence on the physical and mechanical properties, the following technological parameters of deposition vacuum-arc multilayer nitride coatings are chosen: pressure of the reaction gas in the vacuum chamber (0.08–0.27 Pa), constant negative voltage on the substrate (70–200 V), layer thickness (17–150 nm) and number of layers (68, 270, 1080). Chromium and niobium nitrides, which are promising materials in many fields of application, are chosen as components of vacuum-arc coatings. The research show that vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN obtained under different technological conditions have high planarity of layers and practically no drop phase in the volume of the coating. The analysis of heterogeneity of the structural and phase state of the coatings is carried out by the root-mean-square deviation

Corresponding author: Iryna Vitaliyivna Serdiuk
E-mail: iraserduk@kipt.kharkov.ua

Citation: I. V. Serdiuk, S. I. Petrushenko, V. O. Stolbovyi, and M. Fijalkowski, Influence of Technological Parameters of Deposition on Physical and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings Based on Chromium and Niobium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 1: 23–46 (2026).
DOI: 10.15407/mfint.46.01.0023

of the vacuum-arc coating microhardness. The trends in changes in physical and mechanical properties are evaluated based on the average values of microhardness, contact modulus of elasticity, and others ratios.

Key words: vacuum-arc coatings, multilayer coatings, microhardness, surface morphology, physical and mechanical properties.

Встановлення закономірностей структуро- та фазоутворення вакуумно-дугових багатошарових нітридних покриттів за різних технологічних параметрів нанесення є важливим для прогнозованого одержання потрібних властивостей багатошарових систем. Для аналізи впливу на фізико-механічні властивості були обрані наступні технологічні параметри нанесення вакуумно-дугових багатошарових нітридних покриттів: тиск реакційного газу у вакуумній камері (0,08–0,27 Па), постійна неґативна напруга на підкладинці (70–200 В), товщина шарів (17–150 нм) і кількість шарів (68, 270, 1080). В якості складових вакуумно-дугових покриттів були обрані нітриди Хрому та Ніобію, які є перспективними матеріялами у багатьох галузях застосування. Проведені дослідження показали, що одержані за різних технологічних умов вакуумно-дугові багатошарові нітридні покриття CrN/NbN мають високу планарність шарів і практично відсутність крапельної фази в об'ємі покриття. Аналізу неоднорідности структурно-фазового стану покриттів проводили за середньоквадратичним відхилом мікротвердости одержаних вакуумно-дугових покриттів. Оцінювання тенденцій змін фізико-механічних властивостей виконувалося за середніми значеннями мікротвердости, контактного модуля пружности та інших співвідношень.

Ключові слова: вакуумно-дугові покриття, багатошарові покриття, мікротвердість, морфологія поверхні, фізико-механічні властивості.

(Received 17 October, 2023; in final version, 20 November, 2023)

1. INTRODUCTION

In recent years, the development of vacuum-arc coatings for various fields of application is based on the combination of coating components with different physical and mechanical, electrical, magnetic, optical properties and the complication of the vacuum-arc coating structure. Thus, over the past two decades, a wide range of multicomponent [1–5] and multilayer [6–10] coatings have been created and researched. These studies showed the perspective and limitless possibilities of creating vacuum-arc coatings for various purposes.

One of the important factors affecting the functional properties of multilayer vacuum-arc coating is the state of the interphase boundary between layers of materials with different phase composition and structural state. This becomes especially significant when the thickness of the layers is reduced to tens of nm [11, 12]. In addition, the thickness of individual layers and their total number also make a sig-

nificant contribution to the processes of controlled formation of vacuum-arc coatings with the necessary properties [13, 14].

In order to obtain predictably the required properties of multilayer systems, it is important to establish the regularities of structural and phase formation of vacuum-arc multilayer coatings under different deposition technological parameters, namely, the pressure of the reaction gas in the vacuum chamber, the constant negative voltage on the substrate, the thickness and number of layers. Despite the large number of studies in this direction and taking into account the infinite number of possible combinations of multilayer systems, this task is still relevant.

Nitrides of transition metal of IV group (Ti, Zr, Hf) [15–17], V group (V, Nb, Ta) [18–20] and VI group (Cr, Mo, W) [21–23] are mainly used as components of a multilayer system. For example, chromium nitride has good wear and corrosion resistance, high temperature stability, and a lower friction coefficient than titanium nitride [24]. Due to this, it is used as a protective coating on a cutting tools operating at high cutting speeds. In turn, niobium nitride has high hardness and electrical conductivity, good heat resistance and chemical inertness [25], and is used in microelectronic devices, superconductor detectors and other fields. When these two materials are combined, it becomes possible to obtain new properties of vacuum-arc multilayer coatings and expand the field of their application.

This paper presents the results of studies of the influence of deposition technological parameters on the physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer coatings based on chromium and niobium.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials and Deposition

Vacuum-arc nitride multilayer coatings based on chromium and niobium were deposited in a modified installation 'BULAT-6'. The evaporator materials were pure metals of vacuum melting: chromium (Cr99N1) and niobium (Nb1). Cathodes were made of rods with a diameter of 60 mm.

AISI 430 BA + PVC stainless steel samples with a mirror-polished surface were used as substrates for deposition of coatings. Surface roughness of these samples R_a was lower than 0.05 μm. The dimensions of the samples were 18×18×2 mm. They were used to determine the physical and mechanical, tribological properties of coatings.

Previously, the samples were washed with an alkaline solution in an ultrasonic bath for 10 minutes, and then with Nephras C2-80/120. During the deposition of the coatings, the samples were placed on both sides on a vertically located metal substrate-holder in the vacuum-arc chamber of the installation. Substrate-holder was in the form of a rectangle

with dimension 220×300 mm. It was placed on the same horizontal level as the evaporators and rotated around its vertical axis. The evaporators themselves were located opposite each other, as shown in Fig. 1.

Before deposition of the vacuum-arc coatings, the vacuum chamber with the samples was pumped to a pressure of $P = 1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa. After this, the ionic cleaning and activation of the sample surface were carried out by bombardment with metal ions with continuous rotation of the substrate-holder and a constant voltage on it –1.1 kV. The process of samples cleaning and heating lasted for 10 minutes. After these processes, an underlayer of pure metal (Cr, Nb) was deposited to improve the adhesive properties of the coatings.

To study the influence of technological deposition parameters on the physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer nitride coatings based on chromium and niobium, three series of coatings were obtained: with continuous rotation of the substrate holder with samples at a speed of 12 revolutions per minute (series I), at the interval of the substrate holder rotation of 80 seconds (series II), at the interval of the substrate holder rotation of 20 seconds (series III).

Control of the technological installation units (motor of substrate holder rotation and power sources of the evaporators) during the deposition of vacuum-arc coatings of the second and third series was car-

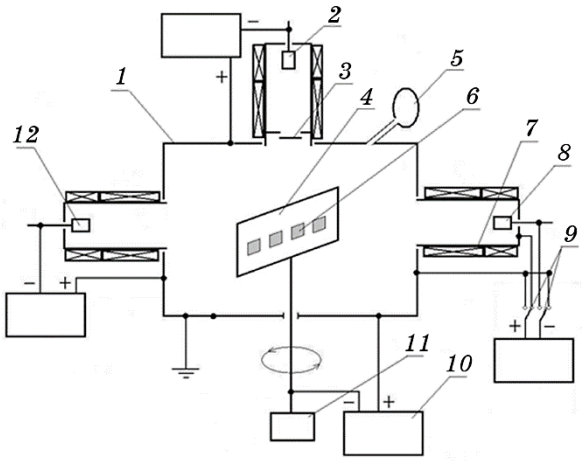


Fig. 1. Scheme of the installation for deposition of vacuum-arc multilayer nitride coatings: *1*—vacuum chamber, *2*—vacuum-arc evaporator (titanium), *3*—shield, *4*—substrate holder with samples, *5*—gas inlet, *6*—substrates (samples), *7*—vacuum-arc evaporator frame—the anode for the gas discharge, *8*—vacuum-arc evaporator (chromium), *9*—switching relay for connection of evaporator power supply, *10*—high negative voltage source U_S, *11*—system for controlling the deposition of nanolayer vacuum-arc coatings, *12*—vacuum-arc evaporator (niobium).

ried out using the system for controlling the deposition of nanolayer vacuum-arc coatings [26]. During the deposition of the second and third series of coatings, the evaporators were turned off during the rotation of the substrate-holder by 180°. This made it possible to obtain clear boundaries between the layers.

The technological process of deposition vacuum-arc multilayer nitride coatings to the samples took place within 1.5 hours. The pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber varied from 0.08 to 0.27 Pa. The constant negative voltage on the substrate was –70 V and –200 V. The arc current of evaporators was 80 A (for chromium) and 100 A (for niobium). The evaporators had plasma flow focusing by a magnetic field 5 mT. The distance from the evaporators to the axis of substrate-holder rotation was 500 mm.

2.2. Structural Characterization

Planar raster electron microscopic images were obtained using a Tescan Vega 3 SBU in secondary electron mode at an accelerating voltage of 30 kV. The samples were examined without applying any coatings. A standard technique was used to study the cross sections, which consisted of cutting the sample (STRUERS Secotom-50 saw), fixing it in a polymer matrix, and successive mechanical grinding and polishing (STRUERS Tegramin 25 device). Cross sections were examined in a field emission scanning electron microscope (Zeiss ULTRA Plus) at an accelerating voltage of 2 or 10 kV. An in-lens detector of secondary electrons and a wide-angle detector of backscattered electrons were used.

2.3. Mechanical Testing

The study of physical and mechanical characteristics of coatings on stainless steel samples was carried out by the microindentation method using CMS hardness measurement equipped by standard Vickers pyramid. Microhardness numbers were determined under indentation loads not higher than 1.0 N. Microtester capable for load-displacement measurements and equipped by trihedral Berkovich pyramid was used to determine Young's modulus, E, according to the test method procedure originally proposed by Oliver and Pharr.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural Characterisation of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings CrN/NbN

Technological parameters of deposition of vacuum-arc multilayer ni-

tride coatings: arc current of chromium evaporator I_{A1} and niobium I_{A2}, constant negative voltage on the substrate U_S, pressure of reaction gas (nitrogen) P_N are presented in Table 1.

Three series of vacuum-arc multilayer nitride coatings were obtained by using of different technological modes: coatings with different thicknesses of individual CrN and NbN layers and bilayer period (CrN–NbN), number of layers (68 and 270 layers) and kind of the interface between the layers (clear boundary or transition layer).

Figure 2 demonstrates SEM images for the surface morphology of vacuum-arc coatings of three series, obtained under the same technological conditions (constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V and pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.08–0.09$ Pa).

The use of different technological deposition modes of vacuum-arc coatings, namely turning off the power sources of the evaporators (chromium and niobium cathodes) after 20 s and 80 s for the time of turning the substrate holder (5 s) and permanently switched on evaporators, affect the processes occurring on the cathodes surface and in the near cathode zone (width up to $2 \cdot 10^{-4}$ cm [27]). The formation processes of cathode spots of the I and II types and the duration of their

TABLE 1. Technological parameters of deposition of vacuum-arc multilayer nitride coatings based on chromium and niobium.

Series of coatings	No. sample	Coating composition	I_{A1}, A	I_{A2}, A	U_S, V	P_N, Pa	Technological mode
I	I-1	CrN/NbN	80	120	–70	0.27	Constant rotation
	I-2	CrN/NbN	80	120	–200	0.27	Constant rotation
	I-3	CrN/NbN	80	100	–200	0.09	Constant rotation
II	II-1	CrN/NbN	80	100	–200	0.27	Rotation interval – 80 s, 68 layers
	II-2	CrN/NbN	80	100	–70	0.27	Rotation interval – 80 s, 68 layers
	II-3	CrN/NbN	80	100	–70	0.08	Rotation interval – 80 s, 68 layers
	II-4	CrN/NbN	80	100	–200	0.08	Rotation interval – 80 s, 68 layers
III	III-1	CrN/NbN	80	100	–200	0.27	Rotation interval – 20 s, 270 layers
	III-2	CrN/NbN	80	100	–70	0.27	Rotation interval – 20 s, 270 layers
	III-3	CrN/NbN	80	100	–70	0.08	Rotation interval – 20 s, 270 layers
	III-4	CrN/NbN	80	100	–200	0.08	Rotation interval – 20 s, 270 layers

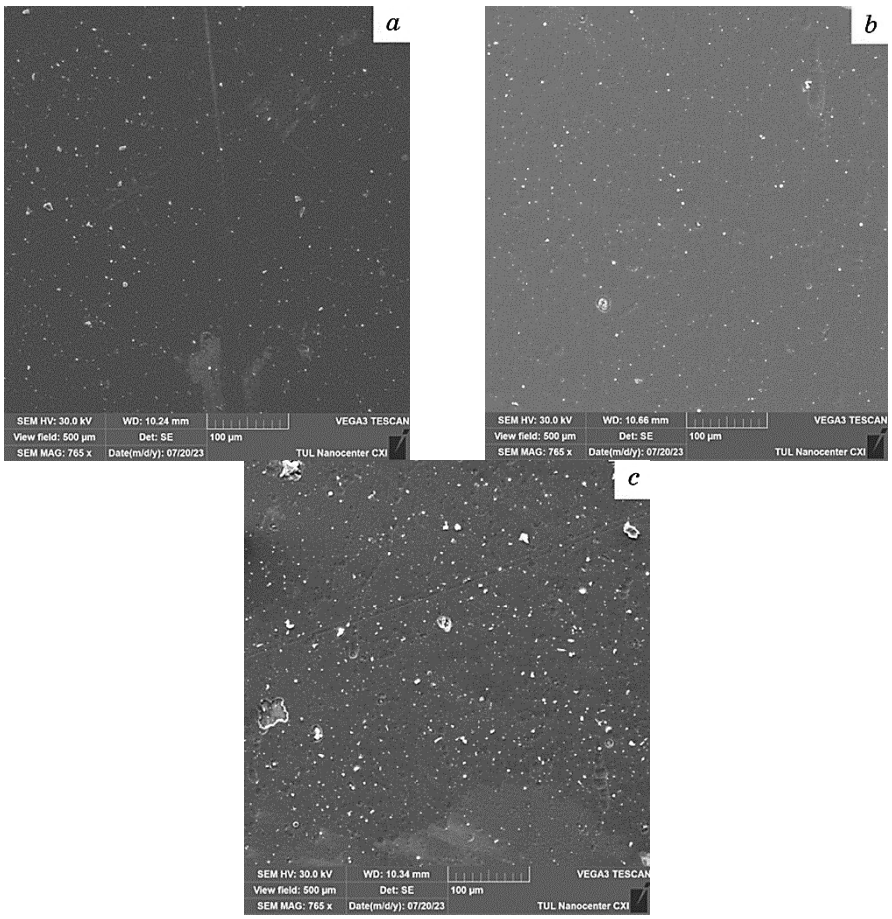


Fig. 2. SEM images of the surface morphology of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN obtained at the same technological conditions ($U_S = -200$ V, $P_N = 0.08–0.09$ Pa): I series—sample I-3 (*a*), II series—sample II-4 (*b*), III series—sample III-4 (*c*).

existence on the cathode surface, the temperature of the cathodes, the composition and state of the metal component of the plasma depend on these conditions. Thus, even a relatively small change in the temperature of the cathode leads to a significant decrease in the average energy and multiplicity of metal component ions of the plasma [27], which, in turn, further affects the deposition processes of the vacuum-arc coating, the structural-phase state, and the physical and mechanical properties of the vacuum-arc coatings.

Figure 3 demonstrates SEM images for the surface morphology of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of third series obtained under different technological conditions of deposition.

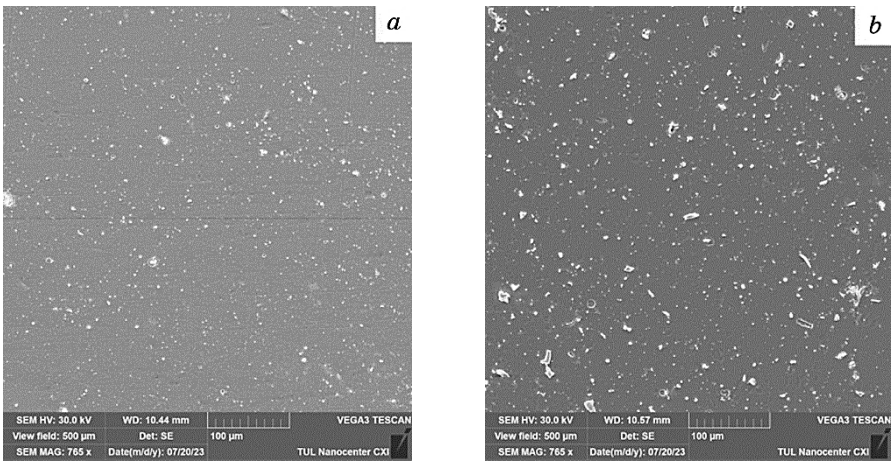


Fig. 3. SEM images of the surface morphology of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of third series obtained under different technological parameters: sample III-1, $U_S = -200$ V, $P_N = 0.27$ Pa (*a*), sample III-3, $U_S = -70$ V, $P_N = 0.08$ Pa (*b*).

A transition layer of Cr–Nb–N is formed between CrN and NbN layers of the vacuum-arc nitride coatings in the mode of continuous rotation of the substrate holder with permanently switched on cathodes (series I). However, a clear boundary between CrN and NbN layers is formed when using a system for controlling the deposition of nanolayers vacuum-arc coatings (series II and III), due to turning off the cathodes for the time of turning the substrate holder.

Figure 4 demonstrates SEM images of cross-section of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN with different thicknesses of individual CrN and NbN layers and bilayer period (CrN–NbN), the number of layers (68 and 270 layers), and the kind of the interface between the layers (clear boundary or transition layer). The boundaries between the layers are clearly visible, as can be seen in Fig. 4.

Analysis of the cross-sections SEM images of the vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of three series with different number of layers showed that the total thickness of the coatings was 3.6 μm for the vacuum-arc coatings of the first series, which were obtained by continuous rotation of the substrate holder, and about 8 and 9 μm for vacuum-arc coatings of the second and third series, respectively.

Table 2 shows the geometric parameters of the vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of three series, namely the thickness of the chromium nitride h_{CrN} and niobium nitride h_{NbN} layers, the bilayer period h_b, the total coating thickness h, the number of bilayers (periods), and the total number of layers.

Evaluation of the thickness of individual chromium nitride layer

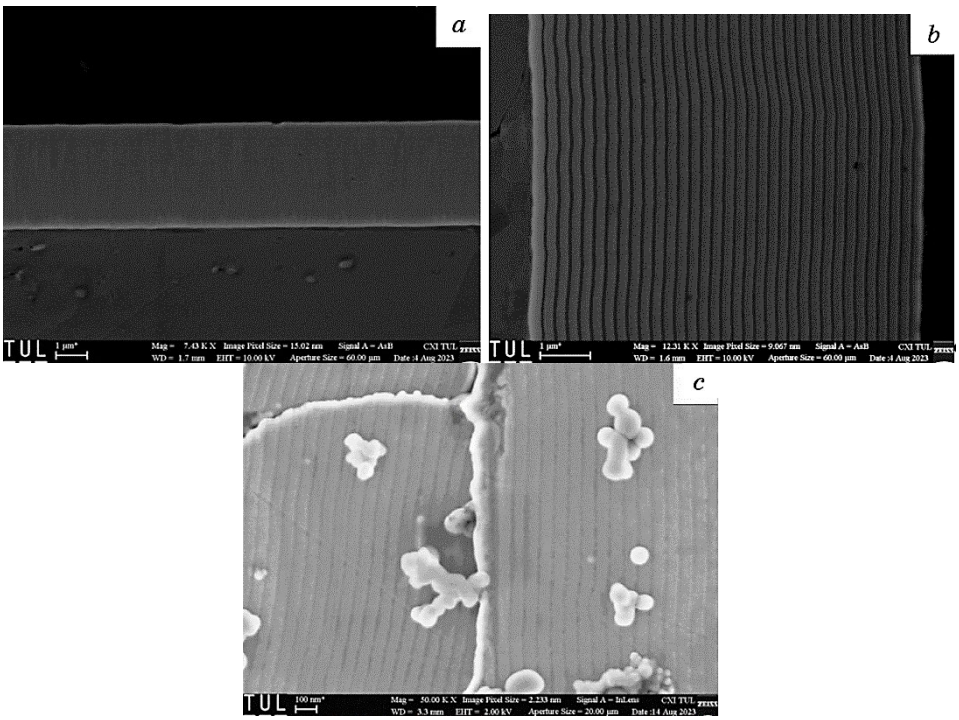


Fig. 4. SEM images of cross-section of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of three series with different number of layers: I series (sample I-3)—constant rotation (*a*), II series (sample II-4)—68 layers (*b*), III series (sample III-1)—270 layers (*c*).

TABLE 2. Geometric parameters of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of three series.

Series of coatings	Coating composition	h_{CrN}, nm	h_{NbN}, nm	h_b, nm	h, μm	Number of bilayers	Total number of layers
I series	CrN/NbN	–	–	6.7	3.6	540	1080
II series	CrN/NbN	80	150	230	7.8	34	68
III series	CrN/NbN	17	50	67	9	135	270

h_{CrN} and individual niobium nitride layer h_{NbN} for vacuum-arc multilayer nitride coatings of the first series (with constant rotation of the substrate-holder) was not carried out, since these coatings do not have clear transition boundaries between CrN and NbN layers due to the formation of a transition layer Cr–Nb–N.

In general, the resolution of the EDS technique is at the level of 1 μm.

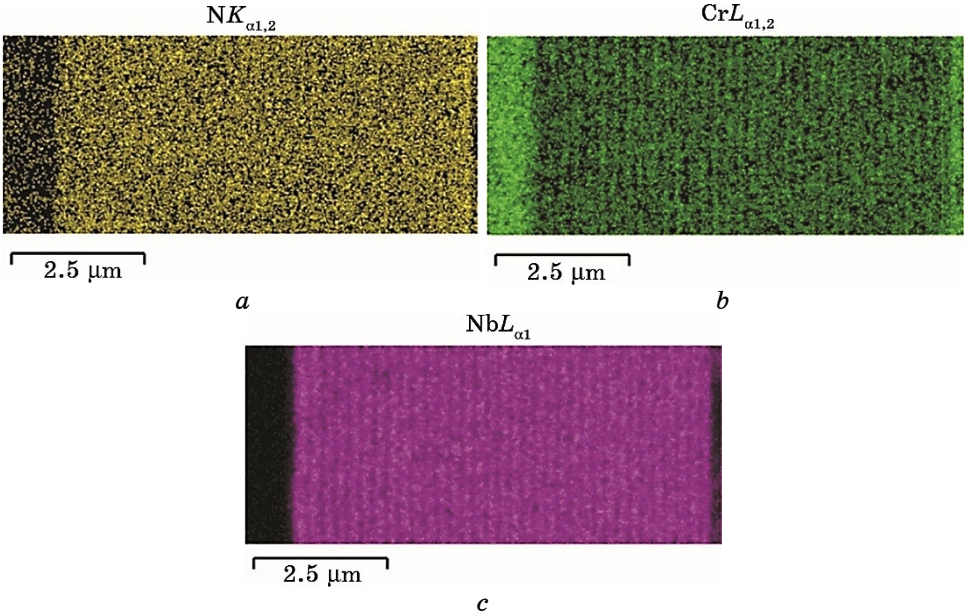


Fig. 5. Elements distribution of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the second series (sample II-4) by depth of the coating: nitrogen N (*a*), chromium Cr (*b*), niobium Nb (*c*).

However, as we can see from Fig. 5, which shows the EDS map of sample II-4, the observed map demonstrates the layered state of the sample. The given elemental maps do not contain indications of a violation of the layered structure homogeneity in the depth of the coating.

The elements distribution of the vacuum-arc multilayer coating on the surface of sample II-4 is shown in Fig. 6. It can be seen that the coating is quite homogeneous in composition. The analysis of the images showed that the obtained coatings of the II and III series have high planarity of layers and practically no droplet phase in the volume of the multilayer vacuum-arc nitride coatings CrN/NbN, as can be seen in Fig. 4, *b* and *c*.

The chemical composition (on the surface) of the vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the second series (sample II-4) is: 25.1 at.% niobium, 32.5 at.% chromium, 42.4 at.% nitrogen.

3.2. Mechanical Characteristics of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings CrN/NbN

3.2.1. Microhardness of Vacuum-Arc Nitride Coatings CrN/NbN

In order to compare the physical and mechanical properties of vacuum-

arc multilayer nitride coatings CrN/NbN with the properties of pure metals (Cr and Nb), nitrides and individual nitride coatings (CrN and NbN) and to further establish the regularities of the influence of the technological deposition parameters, their properties are shown in Table 3 (microhardness H_μ and modulus of elasticity E_μ) [28–34].

The microhardness of the studied vacuum-arc multilayer nitride coatings based on chromium and niobium is presented in Table 4 in the form of the minimum H_{min} and maximum H_{max} values of the microhardness, the range of the obtained values ΔH, the average value H_{med} and the root mean square deviation (RMSD). Evaluation of the microhardness was carried out by eight measurements at a distance of 100 μm between them, with a total measurement length of 0.7 mm.

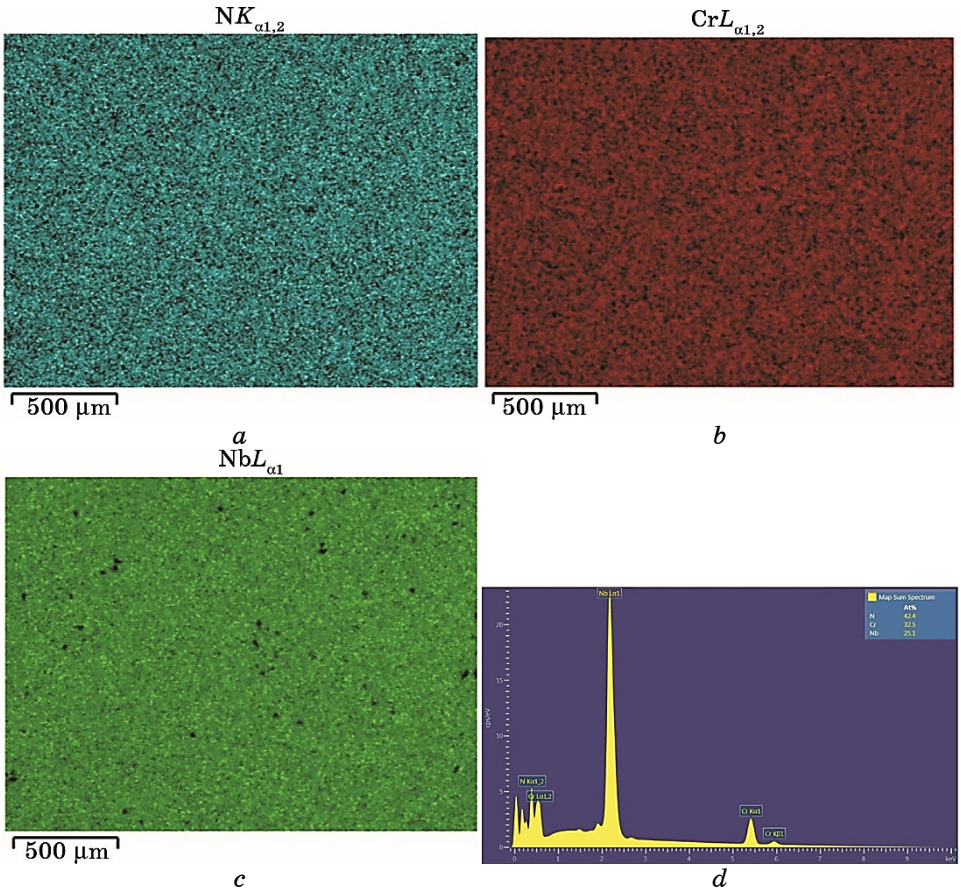


Fig. 6. Element maps of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the second series (sample II-4): nitrogen N (*a*), chromium Cr (*b*), niobium Nb (*c*), energy dispersive spectrum (*d*).

TABLE 3. Properties of pure metals (Cr and Nb), nitrides and individual nitride coatings (CrN and NbN).

No	Phase	H_μ, kg/mm^2	H_μ, GPa	E_μ, kg/mm^2	E_μ, GPa	Reference
			Pure metals			
1	Cr	142–250	1.4–2.5	24000	235.4	[28, 30]
2	Nb	87	0.87	16000	157	[28, 30]
			Nitrides			
3	Cr_2N	1571 ± 49	15.4 ± 0.48	–	310	[29]
4	CrN	1093 ± 93	10.7 ± 0.9	–	319.8	[29]
5	Nb_2N	1720 ± 100	16.9 ± 1	–	–	[29]
6	$NbN_{0.75}$	1780	17,5	–	–	[29]
7	$NbN_{0.97}$	1525 ± 136	15 ± 1.3	–	–	[29]
8	NbN	1461	14.3	49300 ± 2000	493 ± 2	[29, 31]
			Vacuum-arc nitride coatings			
9	CrN	–	16–23	–	298 ± 11	[32, 33]
10	NbN	–	22.7–38.2	–	343–437	[34]

When analysing the obtained microhardness values, the values related to the droplet phase of vacuum-arc coatings with microhardness values less than 2.5 GPa were excluded. These microhardness values correspond to the maximum value of microhardness among pure metals (cathodes), namely chromium (Table 3).

TABLE 4. Microhardness of vacuum-arc multilayer nitride coatings based on chromium and niobium.

Series of coatings	No. sample	Coating composition	H_{min}, GPa	H_{max}, GPa	ΔH, GPa	H_{med}, GPa	RMSD, GPa
I	I-1	CrN/NbN	22.274	24.922	2.648	23.716	1.044
	I-2	CrN/NbN	16.607	24.996	8.389	22.31	2.552
	I-3	CrN/NbN	16.972	19.914	2.942	18.766	0.896
II	II-1	CrN/NbN	15.76	31.717	15.957	22.481	4.338
	II-2	CrN/NbN	10.402	17.176	6.774	14.531	2.958
	II-3	CrN/NbN	18.884	31.916	13.032	24.055	3.472
	II-4	CrN/NbN	23.076	29.579	6.503	25.188	1.994
III	III-1	CrN/NbN	21.889	25.562	3.673	23.435	1.389
	III-2	CrN/NbN	15.33	34.994	19.664	23.723	7.16
	III-3	CrN/NbN	23.059	28.019	4.96	25.045	2.062
	III-4	CrN/NbN	21.574	24.913	3.339	23.054	1.15

The analysis of the average microhardness values of the obtained vacuum-arc coatings CrN/NbN by series (I–III) depending on the technological deposition parameters (constant negative voltage on the substrate U_S and the pressure of the reactive gas (nitrogen) P_N) are presented in the form of graphs, as can be seen in Figs. 7, 8. These graphs show trends in changes in the microhardness of vacuum-arc coatings depending on changes in technological parameters, but do not take into account the heterogeneity of the structural-phase state of each vacuum-arc coating. This heterogeneity is characterized by the spread of the microhardness values and the root mean square deviation (RMSD). Thus, a larger value of RMSD indicates a greater spread of microhardness values in the obtained data set, while a smaller value, respectively, indicates that the obtained values are grouped around the average value of microhardness.

Increasing the constant negative voltage on the substrate U_S from –70 to –200 V leads to:

– the reduction of the average microhardness value of vacuum-arc

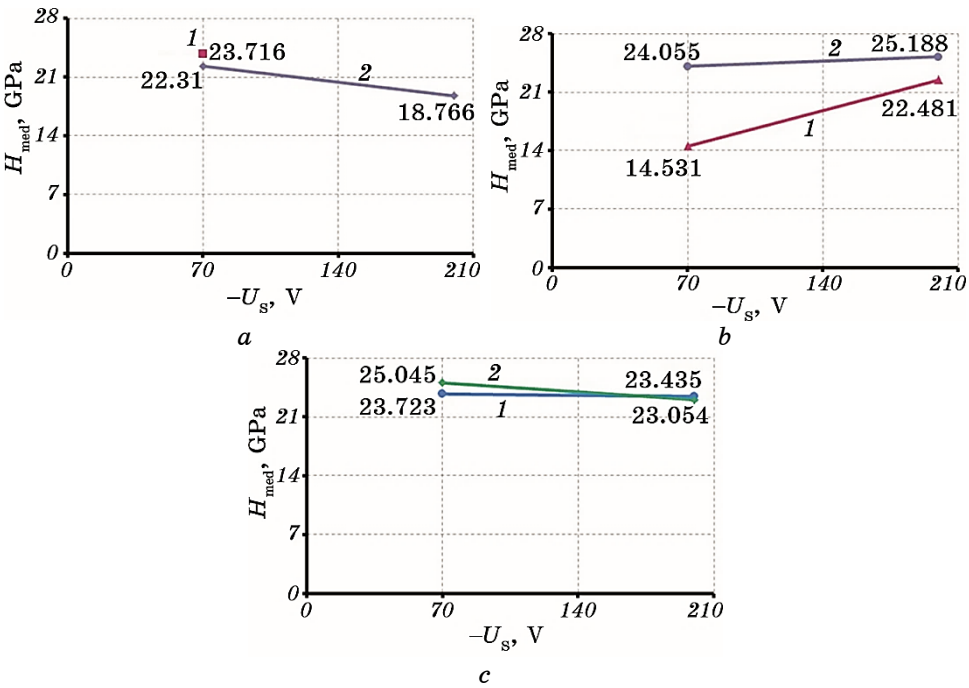


Fig. 7. Dependence graphs of the average microhardness value H_{med} of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN to the constant negative voltage on the substrate U_S at constant values of the nitrogen pressure in the vacuum chamber P_N: series I (*1*—$P_N = 0.27$ Pa, *2*—$P_N = 0.09$ Pa) (*a*), series II (*1*—$P_N = 0.27$ Pa, *2*—$P_N = 0.08$ Pa) (*b*), series III (*1*—$P_N = 0.27$ Pa, *2*—$P_N = 0.08$ Pa) (*c*).

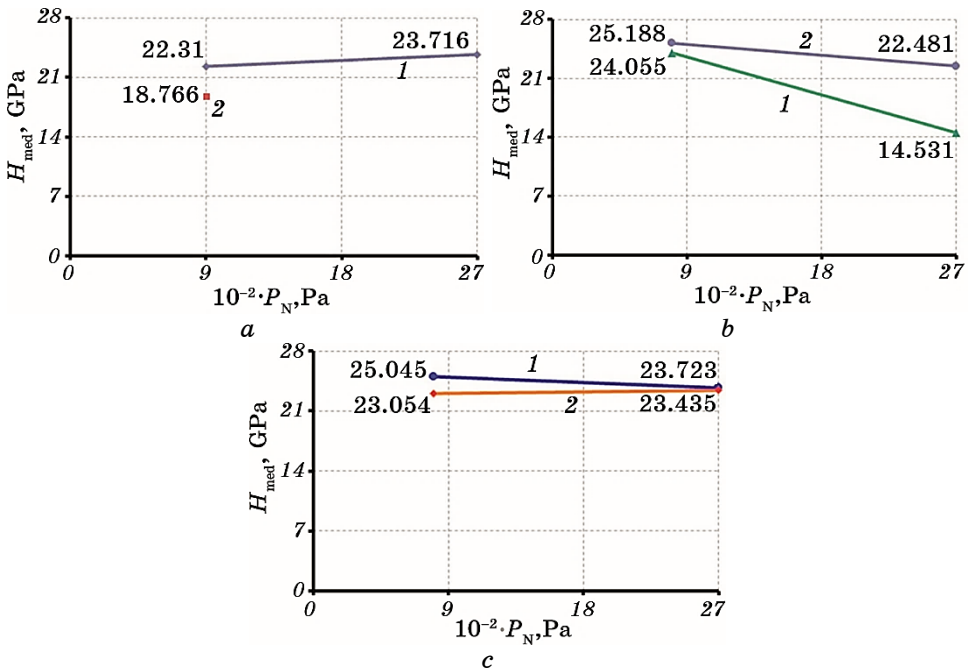


Fig. 8. Dependence graphs of the average microhardness value H_{med} of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN to the nitrogen pressure in the vacuum chamber P_N at constant negative voltage on the substrate U_S: series I (*1*—$U_S = -70$ V, *2*—$U_S = -200$ V) (*a*), series II (*1*—$U_S = -70$ V, *2*—$U_S = -200$ V) (*b*), series III (*1*—$U_S = -70$ V, *2*—$U_S = -200$ V) (*c*).

multilayer nitride coatings CrN/NbN of the first series by 3.5 GPa at the pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.09$ Pa, as can be seen in Fig. 7, *a*;

– an increase in the average microhardness value of the second series of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN by 8 GPa at the pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.27$ Pa and by 1 GPa at the pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.08$ Pa, as shown in Fig. 7, *b*;

– the preservation of the average microhardness value of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the third series at the pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.27$ Pa and a decrease of 2 GPa at the pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.08$ Pa, see Fig. 7, *c*.

An increase in the pressure of nitrogen in the vacuum chamber P_N from 0.08 to 0.27 Pa leads to:

– an increase in the average microhardness value of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the first series by 1.4 GPa at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V, see in Fig. 8, *a*;

– the decrease in the average microhardness value of the second series

of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN by 9.5 GPa at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V and by 2.7 GPa at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V, as shown in Fig. 8, *b*;

– the decrease in the average microhardness value of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the third series by 1.3 GPa at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V and preservation of the value at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V, as can be seen in Fig. 8, *c*.

For the vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the third series with the largest total number of layers (270 layers) and the smallest bilayer period ($h_b = 67$ nm), the preservation of the average microhardness value is observed when the nitrogen pressure in the vacuum chamber changes (at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V) at the level of 23.05 GPa (sample III-4)—23.43 GPa (sample III-1) and when the negative voltage on the substrate changes (at constant pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.27$ Pa) at the level 23.72 GPa (sample III-2)—23.43 GPa (sample III-1).

A change in voltage on the substrate at a constant nitrogen pressure leads to a change in the temperature conditions for deposition of vacuum-arc coatings due to a change in the energy of metal ions bombarding the substrate. In turn, an increase in the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber at a constant voltage on the substrate leads to an increase in the dispersion of the droplet phase of the plasma metal flow and can affect the energy of metal ions and thereby also regulate the temperature conditions of coating deposition. Thus, most likely, during the deposition of vacuum-arc coatings on samples III-1, III-2 and III-4, the same temperature conditions were created with different technological parameters, which affected the processes of the formation of nuclei centres and the directionality of the chemical reaction during film formation.

The dependence of the average microhardness value of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN on the number of layers N is presented in Fig. 9. For vacuum-arc coatings of the first series (constant rotation of the substrate-holder), based on the technological conditions of coating deposition (deposition time is 1.5 hours, the rotation speed of the substrate-holder is 5 s, the thickness of the coating is 3.6 μm), the approximate calculated values of the number of layers and the bilayer period were 1080 layers (revolutions of the substrate-holder) and 6.7 nm, respectively.

An increase in the number of layers from 68 to 270 leads to an increase in the average microhardness value H_{med} by 4–39% at various technological deposition parameters of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN, except for the mode at $U_S = -200$ V, $P_N = 0.08$–0.09 Pa, when H_{med} decreases by 8.5%. These changes are associated

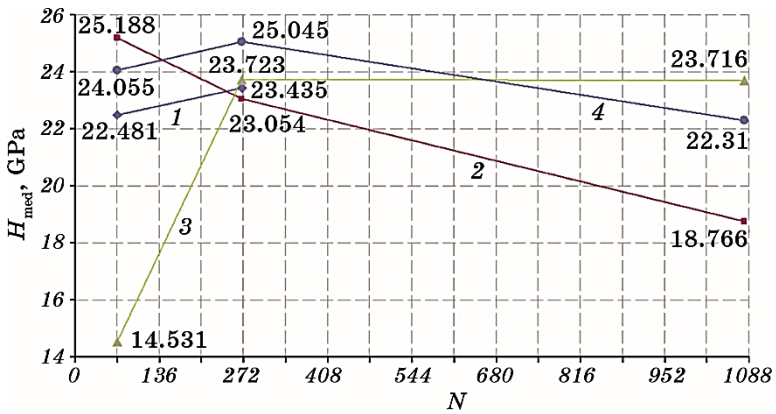


Fig. 9. Dependence graphs of the average microhardness value H_{med} of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN on the number of layers N at various technological parameters: *1*—$U_S = -200$ V, $P_N = 0.27$ Pa, *2*—$U_S = -200$ V, $P_N = 0.08–0.09$ Pa, *3*—$U_S = -70$ V, $P_N = 0.27$ Pa, *4*—$U_S = -70$ V, $P_N = 0.08–0.09$ Pa.

with an increase in the number of interphase boundaries, which affect the processes of deformation of individual layers and diffusion between them. This leads to increased crack propagation resistance and elastic properties of vacuum-arc multilayer nitride coatings. The nature of the boundaries between CrN and NbN layers also affects the physical and mechanical properties of the coatings. Thus, vacuum-arc multilayer nitride coatings with a transition layer Cr–Nb–N (series I) between layers CrN and NbN have average microhardness values by 11–19% lower than coatings with clear transition boundaries CrN/NbN (series III).

The maximum of the average microhardness value $H_{med} = 25.188$ GPa of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN was obtained at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V, the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber $P_N = 0.08$ Pa and the total amount layers $N = 68$ with a bilayer period $h_b = 230$ nm. It should be noted that the maximum of the absolute value of the microhardness $H_{max} = 34.994$ GPa, as can be seen in Table 4, among the studied vacuum-arc coatings CrN/NbN has the coating sample III-2, which consists of 270 layers with a bilayer period $h_b = 67$ nm, but at the same time it has the maximum spread of the microhardness values RMSD = 7.16 GPa.

3.2.2. The Root Mean Square Deviation of Microhardness of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings CrN/NbN

As it was noted earlier, the average microhardness value of vacuum-

arc multilayer nitride coating does not reflect the heterogeneity of the structural phase state of the coating, but only summarizes the properties. To evaluate this heterogeneity, we can use the spread of the obtained microhardness values of the coatings and RMSD. The analysis of these values can help to establish a connection between the technological deposition parameters of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN and the processes of formation of the structural phase state. Figures 10 and 11 show the influence of the technological conditions of coating deposition on the spread of microhardness values of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN.

An increase in the constant negative voltage on the substrate from –70 V to –200 V at a constant pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber leads to a decrease in the spread of microhardness values of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of all three series, respectively, this indicates that, that the obtained values cluster around the average value of microhardness. Thus, when the voltage

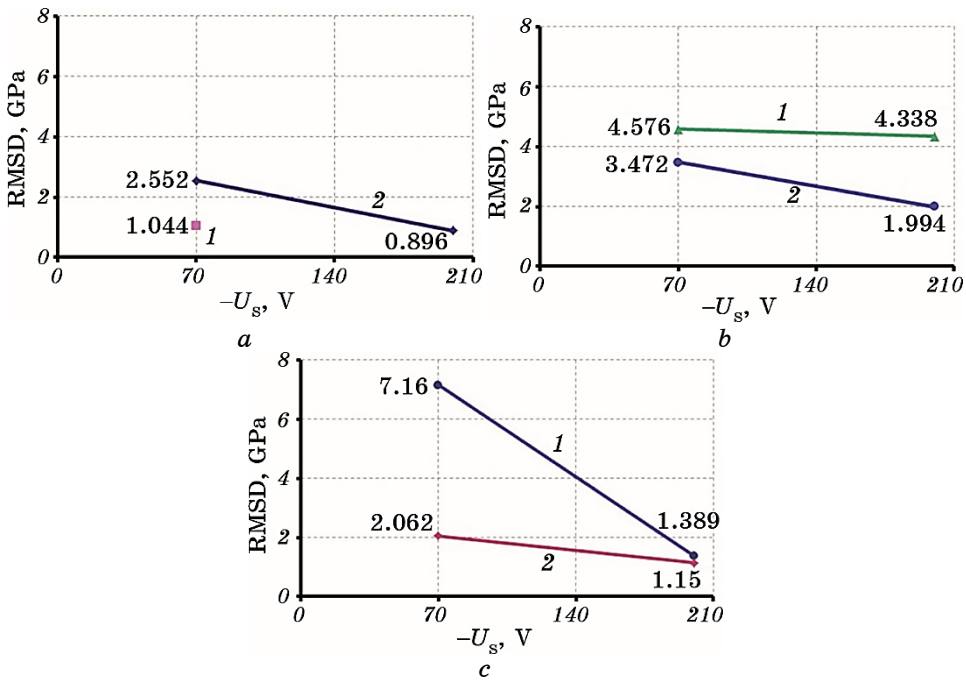


Fig. 10. Dependence graphs of the root mean square deviation RMSD of microhardness of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN to the constant negative voltage on the substrate U_S at constant values of the nitrogen pressure in the vacuum chamber PN: series I (*1*—$P_N = 0.27$ Pa, *2*—$P_N = 0.09$ Pa) (*a*), series II (*1*—$P_N = 0.27$ Pa, *2*—$P_N = 0.08$ Pa) (*b*), series III (*1*—$P_N = 0.27$ Pa, *2*—$P_N = 0.08$ Pa) (*c*).

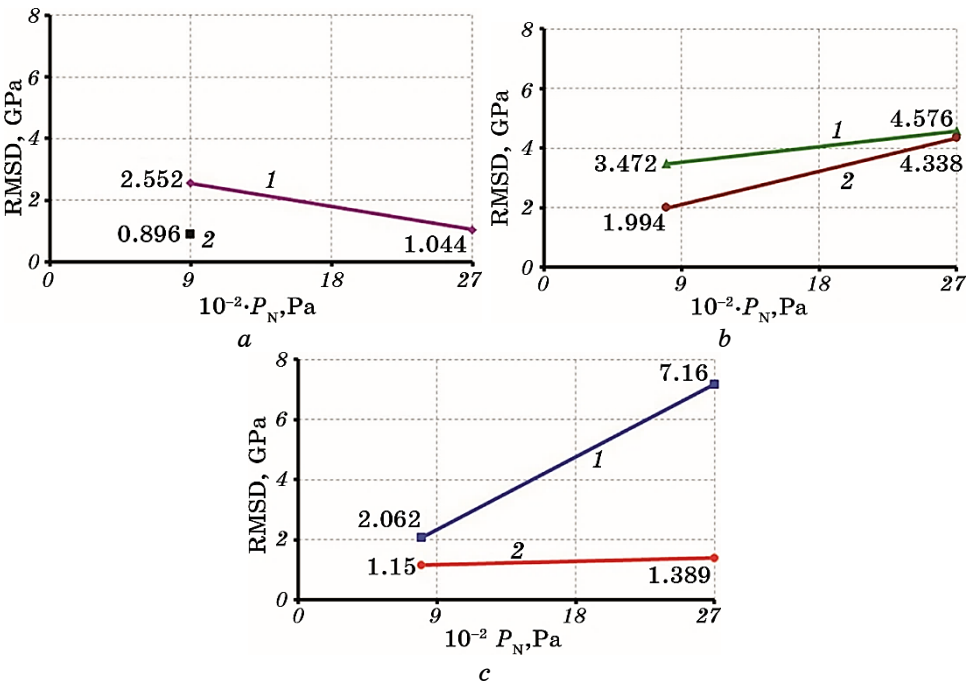


Fig. 11. Dependence graphs of the root mean square deviation RMSD of microhardness of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN to the nitrogen pressure in the vacuum chamber P_N at constant negative voltage on the substrate U_S: series I (*1*—$U_S = -70$ V, *2*—$U_S = -200$ V) (*a*), series II (*1*—$U_S = -70$ V, *2*—$U_S = -200$ V) (*b*), series III (*1*—$U_S = -70$ V, *2*—$U_S = -200$ V) (*c*).

on the substrate is increased, vacuum-arc multilayer nitride coatings with a more uniform structure are formed.

An increase in the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber from 0.09 Pa to 0.27 Pa with constant voltage on the substrate leads to a decrease in the spread of microhardness values of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the first series (with constant rotation of the substrate holder) and an increase in the spread of microhardness values of vacuum-arc multilayer nitride coatings of CrN/NbN of the second and third series.

The microhardness of the vacuum-arc nitride coating is determined mainly by the bonding forces between the metal and non-metal atoms. The properties related to the dynamics of the crystal lattice (root mean square amplitudes of thermal oscillations of the lattice structural complexes, melting temperature, elastic constants) are more influenced by the connection between the metal atoms themselves. Thus, an increase in the content of nitrogen atoms in Cr_xN_y and Nb_xN_y compounds leads to a decrease in microhardness (Table 3). An increase in

microhardness occurs when the interatomic bond between metal atoms is strengthened, namely during the shear modulus decreases and shear deformations of the metal are difficult.

3.3. Elasticity Characteristics of Vacuum-Arc Multilayer Nitride Coatings CrN/NbN

Table 5 presents the average values of the elasticity modulus (elasticity contact modulus E_r, Young's modulus E) of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN, the H_{med}/E_r ratio, which characterizes the structural state of the vacuum-arc coating and the property of the material to resist mechanical impact, and the H^3_{med} / E^2_r ratio, which characterizes the material's resistance to plastic deformation [14].

Figure 12 demonstrates the dependence of the properties of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN on the number of layers, which was presented in Table 5.

The ratio of the average values microhardness to the contact modulus of elasticity H_{med}/E_r of the obtained vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN lies in the range from 0.05 to 0.071, which corresponds to the nanostructural state of the coatings.

An analysis of the dependencies of elasticity contact modulus E_r on the technological deposition conditions of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN, as can be seen in Fig. 12, *a*, showed that when the number of layers in the coating increases from 68 to 270, the elasticity contact modulus E_r decreases by 6–8% when constant negative

TABLE 5. Physical mechanical characteristics of vacuum-arc multilayer nitride coatings based on chromium and niobium.

Series of coatings	No sample	Coating composition	H_{med}, GPa	E_r, GPa	E, GPa	H_{med}/E_r	H^3_{med} / E^2_r
I	I-1	CrN/NbN	23.716	300.45	372.95	0.064	0.148
	I-2	CrN/NbN	22.31	291.52	356.92	0.063	0.131
	I-3	CrN/NbN	18.766	250.22	291.36	0.064	0.106
II	II-1	CrN/NbN	22.481	317.96	403.72	0.056	0.112
	II-2	CrN/NbN	14.531	250.52	293.44	0.05	0.049
	II-3	CrN/NbN	24.055	279	336.88	0.071	0.179
	II-4	CrN/NbN	25.188	312.32	393.29	0.064	0.164
III	III-1	CrN/NbN	23.435	299.55	369.31	0.063	0.143
	III-2	CrN/NbN	23.723	335.33	439.54	0.054	0.119
	III-3	CrN/NbN	25.045	302.14	373.71	0.067	0.172
	III-4	CrN/NbN	23.054	286.13	347.15	0.066	0.15

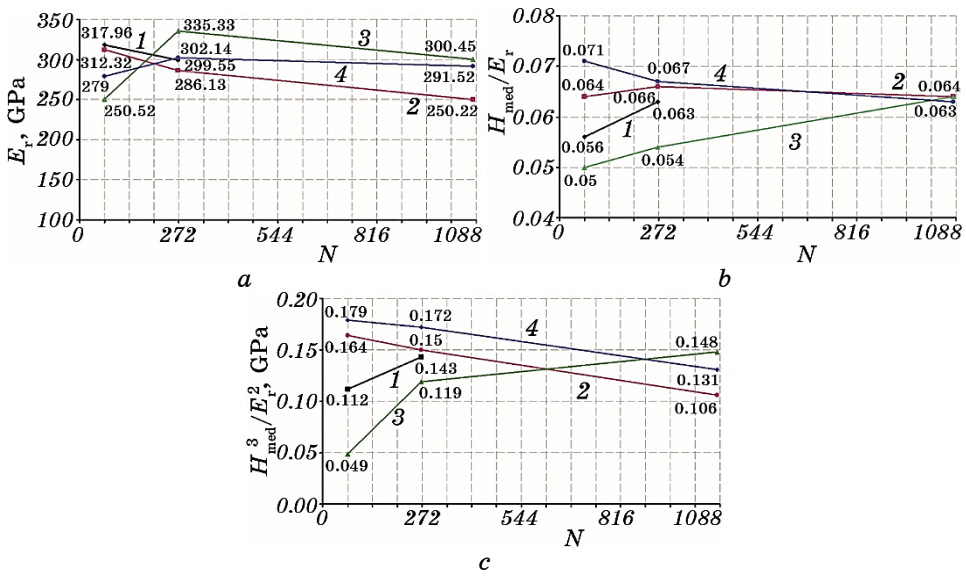


Fig. 12. Dependence graphs of the elasticity modulus E_r (*a*), ratio H_{med}/E_r (*b*), ratio H^3_{med} / E^2_r (*c*) on the number of layers N at various technological parameters: *1*—$U_S = -200$ V, $P_N = 0.27$ Pa, *2*—$U_S = -200$ V, $P_N = 0.08–0.09$ Pa, *3*—$U_S = -70$ V, $P_N = 0.27$ Pa, *4*—$U_S = -70$ V, $P_N = 0.08–0.09$ Pa.

voltage on the substrate $U_S = -200$ V and increases by 8–25% at a voltage $U_S = -70$ V and at different pressures of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.08–0.27$ Pa. This may be due to a reduction in the energy of the ions bombarding the substrate and affecting the coating formation mechanisms. That is, the influence of the radiation factor on the properties of vacuum-arc coatings decreases.

The elasticity contact modulus E_r decreases by 3.5–12.5% at all investigated technological parameters of coating deposition for vacuum-arc multilayer nitride coatings with a transition layer of Cr–Nb–N between CrN and NbN layers. Thus, in the case of obtaining vacuum-arc multilayer nitride coatings of the first series with a total number of layers 1080 (with constant rotation of the substrate holder), the change tendency in the physical and mechanical properties H_{med} and E_r of the coatings is predominantly influenced by the nature of the boundaries formed between the layers CrN and NbN.

The maximum value of the elasticity contact modulus $E_r = 335.33$ GPa of the vacuum-arc coating CrN/NbN was obtained at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V, the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber $P_N = 0.27$ Pa and the total amount of layers $N = 270$ with a bilayer period $h_b = 67$ nm.

Analysis of H_{med}/E_r ratio values with different number of N layers in

the vacuum-arc multilayer nitride coating CrN/NbN, as can be seen in Fig. 12, *b*, demonstrated that the greatest influence of technological parameters of coating deposition is observed with the minimum number of layers ($N = 68$) with a bilayer period $h_b = 230$ nm. Thus, vacuum-arc coatings CrN/NbN of the series II with the same number of layers $N = 68$, but obtained under different technological deposition conditions, have more noticeable differences in the properties of the coatings than with other numbers of layers. Moreover, the vacuum-arc coatings CrN/NbN of the series I, which were obtained during constant rotation of the substrate holder and did not have clear boundaries between CrN and NbN layers, turned out to be the most structurally close to each other. This indicates that the reduction of the thickness of individual layers CrN (h_{CrN}), NbN (h_{NbN}) and the bilayer period h_b from 230 to 6.7 nm significantly affects the dependence of the properties of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN on the technological parameters of coating deposition.

The maximum value of the ratio $H_{med}/E_r = 0.071$ was achieved by vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN, which were obtained at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V, the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber $P_N = 0.08$ Pa and the total number of layers $N = 68$ with a bilayer period $h_b = 230$ nm.

4. CONCLUSION

Investigation of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN, which were obtained under different technological parameters of deposition (constant negative voltage on the substrate U_S is from −70 to −200 V, pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber P_N is from 0.08 to 0.27 Pa, the total number of layers N (68, 270, 1080), the bilayer period h_b is from 6.7 to 230 nm) made it possible to expand the understanding of the technological deposition parameters influence on the physical and mechanical properties of the obtained vacuum-arc coatings. The obtained research results can be summarized in the form of the following conclusions.

1. The use of different technological modes made it possible to obtain three series of vacuum-arc multilayer nitride coatings with different thicknesses of individual CrN and NbN layers and bilayer period (CrN–NbN), number of layers (68 and 270 layers) and nature of the interface between the layers (clear boundary or transition layer).
2. Cross-sections analysis of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of three series with different number of layers and bilayer period showed that the total thickness of coatings was 3.6 μm for vacuum-arc coatings of the first series, which were obtained by continuous rotation of the substrate holder, and about 8 and 9 μm for vacuum-arc coatings of the second and third series, respectively.
3. Elemental analysis using characteristic x-ray radiation showed that

the obtained coatings of series II and III have high planarity of layers and practically no droplet phase in the volume of multilayer vacuum-arc nitride coating CrN/NbN.

4. For vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of the third series with the largest total number of layers (270 layers) and the smallest bilayer period ($h_b = 67$ nm), the preservation of the average value of microhardness is observed when the nitrogen pressure in the vacuum chamber changes (at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V) at the level 23.054 GPa (sample III-4)—23.435 GPa (sample III-1) and when the negative voltage on the substrate changes (at a constant pressure of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.27$ Pa) at the level 23.723 GPa (sample III-2)—23.435 GPa (sample III-1).

5. An increase in the number of layers from 68 to 270 leads to an increase in the average value of microhardness H_{med} by 4–39% at various technological deposition parameters of vacuum-arc multilayer nitride coatings, except for the mode at $U_S = -200$ V, $P_N = 0.08$–0.09 Pa, when H_{med} decreases by 8.5%. These changes are associated with an increase in the number of interphase boundaries, which affect the processes of deformation of individual layers and diffusion between them. This leads to increased crack propagation resistance and elastic properties of vacuum-arc multilayer nitride coatings.

6. The maximum of the average microhardness value $H_{med} = 25.188$ GPa of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN was obtained at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V, the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber $P_N = 0.08$ Pa and the total number of layers $N = 68$ with a bilayer period $h_b = 230$ nm.

7. An increase in the constant negative voltage on the substrate from –70 V to –200 V at a constant pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber leads to a decrease in the spread of microhardness values of vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN of all three series, respectively, this indicates on the fact that the obtained values cluster around the average value of microhardness.

8. During increasing the number of layers in the coating from 68 to 270, the elasticity contact modulus E_r decreases by 6–8% at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -200$ V and increases by 8–25% at a voltage $U_S = -70$ V at various pressures of the reaction gas (nitrogen) $P_N = 0.08$–0.27 Pa.

9. The maximum value of the elasticity contact modulus $E_r = 335.33$ GPa of the vacuum-arc coating CrN/NbN was obtained at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V, the pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber $P_N = 0.27$ Pa and the total number of layers $N = 270$ with a bilayer period $h_b = 67$ nm.

10. The maximum value of the ratio $H_{med}/E_r = 0.071$ was achieved for vacuum-arc multilayer nitride coatings CrN/NbN, which were obtained at a constant negative voltage on the substrate $U_S = -70$ V, the

pressure of the reaction gas (nitrogen) in the vacuum chamber $P_N = 0.08$ Pa and the total number of layers $N = 68$ with a bilayer period $h_b = 230$ nm.

REFERENCES

1. O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, V. A. Stolbovoi, I. V. Serdyuk, and V. E. Fil'chikov, *Tech. Phys. Lett.*, **38**, No. 7: 616 (2012).
2. V. F. Gorban', R. A. Shaginyan, N. A. Krapivka, S. A. Firstov, N. I. Danilenko, and I. V. Serdyuk, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **54**, Nos. 11–12: 725 (2016).
3. M. El Garah, L. Patout, A. Boussil, A. Charai, and F. Sanchette, *Coatings*, **13**, No. 8: 1380 (2023).
4. O. V. Sobol', V. M. Beresnev, I. V. Serdyuk, A. D. Pogrebnyak, D. A. Kolesnikov, U. S. Nemchenko, and S. N. Grigoriev, *J. Friction and Wear*, **35**, No. 5: 359 (2014).
5. V. F. Horban, I. V. Serdiuk, O. M. Chuhai, O. O. Voloshin, S. V. Oliinyk, H. H. Veselivska, M. I. Danylenko, D. V. Sliusar, V. A. Stolbovyi, and O. S. Kalahan, *Mat. Sci.*, **57**, No. 3: 428 (2021).
6. O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. F. Gorban, A. A. Meylekhov, A. A. Postelnyk, and V. A. Stolbovoy, *J. Nano- Electron. Phys.*, **8**, No. 1: 01042 (2016).
7. V. O. Stolboviy, *J. Nano- Electron. Phys.*, **9**, No. 5: 05038 (2016).
8. O. V. Sobol', A. A. Postelnyk, A. A. Meylekhov, A. A. Andreev, V. A. Stolbovoy, and V. F. Gorban, *J. Nano- Electron. Phys.*, **9**, No. 3: 03003 (2017).
9. A. Gilewiczn and B. Warcholinski, *Tribology Int.*, **80**: 34 (2014).
10. J. J. Roa, E. Jiménez-Piqué, R. Martínez, G. Ramírez, J. M. Tarragó, R. Rodríguez, and L. Llanes, *Thin Solid Films*, **571**: 308 (2014).
11. R. A. Koshy, M. E. Graham, and L. D. Marks, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 1123 (2007).
12. H. C. Barshilia, A. Jain, and K. S. Rajam, *Vacuum*, **72**, No. 3: 241 (2004).
13. Z. Zhang, Z. Chen, D. Holec, C. H. Liebscher, N. Koutna, M. Bartosik, Y. Zheng, G. Dehm, and P. H. Mayrhofer, *Acta Mater.*, **194**: 343 (2020).
14. R. Mundotia, T. Ghorude, D. C. Kothari, A. Kale, and N. Thorat, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **7**: 100205 (2022).
15. M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, *Wear*, **232**, No. 2: 221 (1999).
16. Li DeJun, Zang JingJing, and Wang MingXia, *Sci. China Series E: Technol. Sci.*, **50**: 206 (2007).
17. Keng-Liang Ou, *Microelect. Eng.*, **83**, No. 2: 312 (2006).
18. P. Lazar, J. Redinger, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B*, **76**: 174112 (2007).
19. H. O. Postelnyk, O. V. Sobol', V. A. Stolbovoy, I. V. Serdiuk, and O. Chocholaty, *PAST*, **2**: 139 (2020).
20. H. Wang, H. Zeng, Q. Li, and J. Shen, *Thin Solid Films*, **607**: 59e66 (2016).
21. J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, X. Zhang, and W. D. Sproul, *Thin Solid Films*, **517**: 5798e5804 (2009).
22. N. Koutna, D. Holec, M. Friak, P. H. Mayrhofer, and M. Sob, *Mater. Des.*, **144**: 310e322 (2018).
23. J. Buchinger, N. Koutna, Z. Chen, Z. Zhang, P. H. Mayrhofer, D. Holec, and M. Bartosik, *Acta Mater.*, **172**: 18 (2019).

24. O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. A. Stolbovoy, N. V. Pinchuk, and A. A. Meylekhov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01026 (2015).
25. S. A. Barnett, A. Madan, I. Kom, and K. Martin, *MRS Bull.*, **28**: 169 (2003).
26. V. P. Rudenko, V. O. Stolbovoy, I. V. Serdiuk, and K. G. Kartmazov, *East.-Eur. J. Enterp. Tech.*, **48**, No. 6/1: 66 (2010).
27. A. A. Andreev, L. P. Sablev, and S. N. Grigoriev, *Vakuumno-Dugovyye Pokrytiya* [Vacuum Arc Coatings] (Kharkov: 2010) (in Russian).
28. *Svoistva Ehlementov. Fizicheskie Svoistva* [Element Properties. Physical Properties] (Ed. G. V. Samsonov) (Moskva: Metallurgy: 1976) (in Russian).
29. G. V. Samsonov and I. M. Vinitskiy, *Tugoplavkie Soedineniya* [Refractory Compounds] (Moskva: Metallurgy: 1976) (in Russian).
30. G. V. Samsonov and A. P. Epik, *Tugoplavkie Pokrytiya* [Refractory Coatings] (Moskva: Metallurgy: 1973) (in Russian).
31. G. V. Samsonov, *Nitridy* [Nitrides] (Kievv: Naukova Dumka: 1973) (in Russian).
32. A. G. Guglya and I. M. Neklyudov, *Usp. Fiz. Met.*, **6**, No. 3: 197 (2005).
33. B. Warcholinski, A. Gilewicz, A. S. Kuprin, G. N. Tolmachova, V. D. Ovcharenko, T. A. Kuznetsova, V. A. Lapitskaya, and S. A. Chizhik, *J. Friction Wear*, **40**, No. 2: 163 (2019).
34. J. J. Olaya, L. Huerta, S. E. Rodil, and R. Escamilla, *Thin Solid Films*, **516**: 8768 (2008).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 1, pp. 47–59
https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0047
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.72.Mm, 62.20.fk, 62.20.Qp, 81.40.Cd, 81.40.Ef, 81.70.Bt, 83.50.Uv

Вплив температури аустенітизації з врахуванням розміру зерна на рівень реґламентованих механічних властивостей конструкційних леґованих криць

В. Ю. Ольшанецький, І. М. Куницька*, Ю. І. Кононенко,
А. А. Скребцов

Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна
**ДП «УкрНДІспецсталь»,*
вул. Патріотична, 74-А,
69005 Запоріжжя, Україна

Для конструкційної термополіпшуваної криці 40ХН2МА-Ш показано, що реґламентовані механічні властивості матеріялу досягаються за температури аустенітизації у 850°C в процесі нагріву під гартування за рахунок формування мікроструктури з величиною вихідного аустенітного зерна номер 8–9. Встановлено, що зерно з номером 5 одержується через нагрівання вище стандартних температур гартування та не забезпечує необхідні механічні властивості криці 40ХН2МА-Ш. Одержані дані добре корелюють із відомими результатами досліджень цієї криці. Наведену в технічних умовах вимогу «величина аустенітного зерна повинна бути не крупніше номера 5» призначено для матеріялу заготовки. Ця норма має не бути використаною для конструкційних криць після кінцевого термооброблення. З урахуванням цього пропонується здавальний контроль деталів, виготовлених із криці 40ХН2МА-Ш та інших конструкційних

Corresponding author: Iryna Mykolayivna Kunyts'ka
E-mail: yaispector@gmail.com

Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine
**State Enterprise Ukrainian Special Steels Institute,*
74-A Patriotychna Str., UA-69005 Zaporizhzhya, Ukraine

Citation: V. Yu. Ol'shanets'kyy, I. M. Kunyts'ka, Yu. I. Kononenko, and A. A. Skrebtsov, Influence of Austenitization Temperature, Taking into Account Grain Size, on the Level of Regulated Mechanical Properties of Structural Alloyed Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 1: 47–59 (2024) (in Ukrainian).
DOI: 10.15407/mfint.46.01.0047

криць, виконувати з дотриманням вимог технічних умов, а саме, випробовувати механічні властивості.

Ключові слова: конструкційна леґована криця, середньовуглецева високоякісна криця, термополіпшення, відповідальні деталі, повітряні літальні апарати, технічні умови, аустенітне зерно, механічні властивості.

As shown for structural improvable steel 40ХН2МА-Ш, the regulated mechanical properties of the material are achieved at an austenitization temperature of 850°C in the process of heating for quenching due to the formation of a microstructure with the magnitude of the initial austenitic grain with number 8–9. As found, the grain with number 5 obtained by heating above standard quenching temperatures does not provide the necessary mechanical properties of 40ХН2МА-Ш steel. The obtained data correlate well with the known results of studies of this steel. The requirement given in the technical specifications, namely, 'the size of the austenitic grain should be no larger than number 5' is intended for the material of the workpiece. This standard cannot be used for structural steels after final heat treatment. With this in mind, it is proposed to carry out the inspection of parts made of 40ХН2МА-Ш steel and other structural steels in compliance with the requirements of technical specifications, namely, to test mechanical properties.

Key words: structural alloyed steel, medium-carbon high-quality steel, thermal improvement, responsible parts, aircrafts, specifications, austenitic grain, mechanical properties.

(Отримано 27 вересня 2023 р.; остаточн. варіянт — 1 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

В сучасних умовах міжнародних відносин особливого значення набуває забезпечення обороноздатності країни, надійності експлуатації деталів в пріоритетних та стратегічних галузях промисловості, таких як атомна енергетика, авіація, транспорт, виробництво повітряних і космічних літальних апаратів.

Останніми роками на підприємствах, що виготовляють повітряні літальні та космічні апарати, освоєно виробництво гелікоптерів та відповідальних деталів гелікоптерної техніки. Такі деталі виробляються у тому числі зі криці 40ХН2МА-Ш, згідно з технічними умовами, яких розроблено з використанням основних положень, викладених у відомих технічних умовах на заготовки (поковки, прутки гарячедеформовані) із конструкційних високоякісних криць, наприклад, ТУ 1-92-156-90, ТУ 1-801-1046-2020, ТУ 14-1-2765-79. У стані поставлення в заготовці перевіряється твердість і величина зерна. Норми до величин зерна в матеріялі заготовок деталів, як правило, розроблено шляхом використання аналогічних норм з вищезазначених ТУ на прутки, поковки, а саме: «величина зерна повинна бути не крупніше номера 5 шкал 1, 2 ГОСТ 5639-82».

Приймання деталів здійснюється за результатами випробувань механічних властивостей, твердости матеріялу.

В той же час, окремими дослідниками активно пропонується виконувати контроль величини зерна в матеріялі деталів після кінцевого термічного оброблення з використанням вимог, призначених для матеріялу заготовки. При цьому, не наводяться конструктивні аргументи та грамотні пояснення необхідності такого контролю, окрім того, що відповідальні деталі першої групи контролю повинні підлягати підвищеному контролюванню. На даний час не відомі випадки оцінювання зерна при здавальному контролюванні деталів із конструкційних криць, дане питання в літературних джерелах не розглядається. Тому, вважаємо, висвітлена проблема потребує детального дослідження.

На основі класичних уявлень металознавства про те, що механічні та експлуатаційні властивості металів визначаються внутрішньою будовою, структурою матеріялу, в даній роботі основну увагу приділяли уточненню впливу розміру зерна в залежності від температури аустенітизації на рівень реґламентованих нормативно-технічною документацією механічних властивостей термополіпшуваної криці 40ХН2МА-Ш.

2. АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

До спеціяльних криць та стопів висуваються жорстко нормовані вимоги, які повинні забезпечувати технологічні та спеціяльні властивості при кімнатній, підвищених та понижених температурах, в умовах високого тиску, ударних, змінних навантажень, в екстремальних умовах, наприклад, при виникненні тріщини. Актуальним завданням сучасного металознавства є одержання підвищеного комплексу фізико-механічних властивостей спеціяльних криць та стопів і виробів з них [1, 2].

Ефективним способом одночасного підвищення міцности та зниження критичної температури крихкости конструкційних криць вважають зменшення розмірів аустенітного зерна і, відповідно, мартенситних кристалів (пакетів) або інших продуктів перетворення аустеніту [3–11]. В свою чергу, розмір зерна може реґулюватися хемічним складом криці, режимом деформації, термічним обробленням, також в процесі суміщеного деформаційно-термічного оброблення [4–12].

В роботах В. Д. Садовського та інших дослідників [13, 14] показано, що реґулювання розміру та субструктури аустенітного зерна в конструкційних крицях можливе за рахунок ефекту перекристалізації в процесі аустенітизації, яка відбувається у дві стадії: безпосередньо фазове $\alpha \rightarrow \gamma$-перетворення при нагріванні і переході через критичні точки A_{C1}–A_{C3} та наступна рекристалізація в аустенітній

області, які призводять до подрібнення зерна. При цьому можливим є виправлення крупнозернистої структури внаслідок заміни крупного зерна дрібним зерном.

Потрібний розмір зерна при термічному обробленні досягається, як правило, за рахунок призначення відповідних температур нагріву під гартування, які наводяться в нормативно-технічній документації — виробничих інструкціях, стандартах, технічних умовах [3, 4].

Одним з основних неґативних наслідків при підвищенні температури аустенітизації t_A є значний ріст аустенітного зерна, що, по-перше, підвищує вірогідність утворення тріщин при гартуванні, а по-друге, понижує ударну в'язкість і пластичність [6, 15]. Наприклад, підвищення температури гартування в інтервалі 850–1050°С приводило до зростання розміру зерна аустеніту від ≅ 15 мкм до ≅ 70 мкм (№ 8 та № 5 згідно з ГОСТ 5639-82) та істотного пониження ударної в'язкости в криці 40ХН2МА-Ш. Оптимальне поєднання показників міцности й ударної в'язкости одержували при гартуванні з температури 850°С [5, 6, 16].

Аналіза попередніх робіт, власний досвід вивчення величини зерна в конструкційних спеціяльних крицях (наприклад, 30ХГСНА, 40ХН2МА-Ш, 18Х2Н4МА-Ш, 30Х2Н2ВФМА-Ш, 42ХМ, 10Х5Г2МБ) показують, що при гартуванні зі стандартної температури 850°С в криці 40ХН2МА-Ш досягається мікроструктура дрібнодисперсного відпущеного мартенситу. Розмір зерна, як правило, становить № 7–9, чим забезпечується необхідний рівень властивостей. Суттєво підвищувались пластичність, ударна в'язкість, понижувалася схильність до крихкого руйнування в зразках з тріщиною [5, 6, 16, 17].

На нашу думку, виключно з позицій процесів перекристалізації та утворення дрібнозернистого аустеніту, які відбуваються при нагріванні до стандартних температур гартування, в діючих технічних умовах відсутні вимоги до розміру зерна в матеріялі готових виробів із конструкційних криць після їх кінцевого термічного оброблення.

Метою даної роботи було уточнення впливу температури аустенітизації з врахуванням розміру зерна на механічні властивості конструкційної термополіпшуваної криці 40ХН2МА-Ш. Також, ставили за мету уточнити доцільність використання для відповідальних деталів зі криці 40ХН2МА-Ш, інших конструкційних криць наведених в технічних умовах і призначених для матеріялу заготовки вимог — «величина зерна повинна бути не крупніше номера 5 шкал 1, 2 ГОСТ 5639-82».

3. МАТЕРІЯЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Вплив температури аустенітизації в процесі гартування вивчали в лабораторних умовах на матеріялі поковок промислових топлень, виготовлених зі криці 40ХН2МА-Ш. Термічне оброблення поковок у

ТАБЛИЦЯ 1. Режими гартування дослідних зразків із криці 40ХН2МА-Ш.

TABLE 1. Quenching schedule of pilot samples of steel 40ХН2МА-Ш.

Номер режиму	Режим гартування
1	850°С, 1 година 15 хвилин, масло
2	900°С, 1 година 15 хвилин, масло
3	1000°С, 1 година 15 хвилин, масло
4	1050°С, 3 години, масло
5	1000°С, 1 година 15 хвилин, підстужування в іншій печі до 850°С, 10 хвилин, масло
6	1050°С, 1 година 15 хвилин, підстужування в іншій печі до 850°С, 10 хвилин, масло
7	1100°С, 1 година 15 хвилин, підстужування в іншій печі до 850°С, 10 хвилин, масло

стані поставлення: нормалізація, 900°С, відпуск, 670°С. Заготовки зразків, розміром 25×25×55 мм, для механічних випробувань при кімнатній температурі та наступного їх металографічного аналізу піддавали гартуванню з різних температур в інтервалі 850–1100°С та відпуску при 600°С, 1 годину 15 хв. Режими гартування наведено в табл. 1.

На кожну температуру гартування вивчали 1–3 зразка. При цьому, для стандартної температури 850°С досліджено 20–30 зразків. Статичні випробування на розтягнення проводили на циліндричних зразках. Величину *KCU* визначали при ударних випробуваннях на зразках Менаже (10×10×55 мм) за ГОСТ 9475-78.

Також досліджували величину зерна, межу міцности та ударну в'язкість матеріялу серійних деталів після термічного оброблення, проведеного згідно з технологією за стандартним режимом: гартування, 850°С, відпуск, 580°С. В роботі охоплені дані з контрольних випробувань механічних властивостей криці 40ХН2МА-Ш для 86 серійних відповідальних деталів.

Згідно з технічними умовами механічні властивості криці 40ХН2МА-Ш після термічного оброблення деталі повинні відповідати вимогам: межа міцности $\sigma_в = 100–120$ кгс/мм^2 (або 981–1177 МПа), *KCU* — не менше 10,0 кгс·м/см^2 (або не менше 98 Дж/см^2). Згідно з ТУ величина зерна в матеріялі заготовки, у стані поставлення, повинна бути не крупніше номера 5.

Досліджували експериментальне термічне оброблення, проведене за режимом (три рази): нормалізація, 920°С, 1 година 15 хвилин, повітря, відпуск, 670°С, 11 година 15 хвилин, повітря.

Вивчення мікроструктури та оцінювання зерна виконували на половинках зруйнованих зразків після випробування на ударний

згин за допомогою оптичного мікроскопу AxioObserver D1M («Carl Zeiss») за збільшень у 100–500 разів. Для забезпечення видимої зеренної структури в криці 40ХН2МА-Ш виконували хемічне щавлення в насиченому водному розчині пікринової кислоти протягом 15–20 хв., більш докладно методика розглянута в роботі [17]. Розмір зерна оцінювали шляхом порівняння видимих під мікроскопом зерен з еталонами шкал 1, 2 стандарту ГОСТ 5639-82, з визначенням номера зерна [18]. Кожному еталону шкал відповідає середній діяметер вихідного аустенітного зерна. На поверхні щавлених мікрошліфів обирали типові зображення зеренної структури.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 показано залежності величини зерна та ударної в'язкости *KCU* від температури аустенітизації t_A в процесі нагріву під гартування. На графіках наведено найбільші та найменші значення *KCU*. З підвищенням температури t_A в інтервалі 850–1100°С знижується *KCU* та зростає номер зерна в криці 40ХН2МА-Ш.

При температурі гартування 850°С формувалася однорідна структура з розміром зерна № 8–9 (≅ 15–22 мкм). Слід зазначити, що зерна з № 5 та № 6 при 850°С не утворювалися.

Під час проведення процедури оцінювання величини зерна виявлено різнозернистість при температурах 900°С та 1000°С. В мікроструктурі з основною частиною зерен (≅ 70%) з номером 8–9 та № 7–8 спостерігали крупні зерна з номером 5–2. При температурі 1050°С

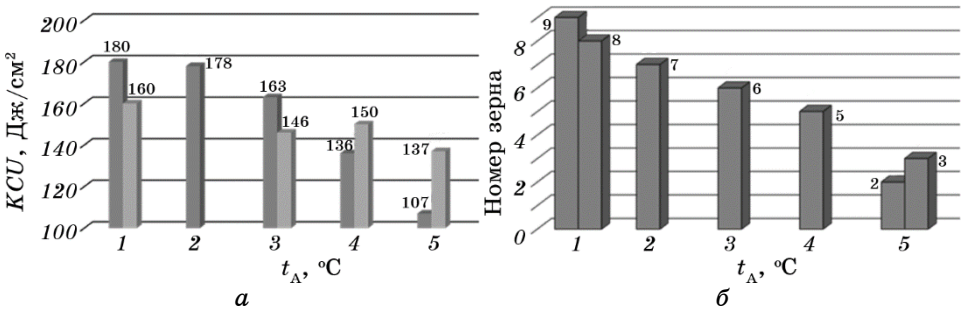


Рис. 1. Вплив температури аустенітизації t_A в процесі нагріву під гартування на ударну в'язкість (*а*) та номер вихідного аустенітного зерна (*б*) в криці 40ХН2МА-Ш: *1* — 850°С, *2* — 900°С, *3* — 1000°С, *4* — 1050°С, *5* — 1100°С.

Fig. 1. Effect of austenitization temperature t_A in the process of heating under quenching on the impact strength (*a*) and the number of the original austenitic grain (*б*) in steel 40ХН2МА-Ш: *1*—850°С, *2*—900°С, *3*—1000°С, *4*—1050°С, *5*—1100°С.

величина зерна збільшувалася до номера 5, також були присутні окремі ділянки зерен з номером 6–5. Аустенітне зерно зростало до номера 2–3 (125–177 мкм) при температурі 1100°С. У стані поставлення величина вихідного аустенітного зерна характеризувалася номером 8–9.

Нагрівом до температур 1000°С та 1050°С, з підстужуванням і гартуванням з температури 850°С одержані більш низькі значення ударної в'язкости у порівнянні із гартуванням безпосередньо з підвищених температур. При нагріві до 1000°С з підстужуванням *KCU* дорівнювала 146 Дж/см^2, без підстужування — 163 Дж/см^2. Такий ефект в роботі [7] пояснили пониженою мікротвердістю пластин мартенситу.

На рисунку 2 наведено рівень ударної в'язкости криці 40ХН2МА-Ш після термічного оброблення за стандартним режимом — зразків в лабораторних умовах (*1*) та деталів згідно з технологією (*2*). Основна відмінність режимів полягала у використанні різних температур відпуску, 600°С і 580°С відповідно. Після гартування та відпуску при 600°С ударна в'язкість мала значення 160–180 Дж/см^2. При зниженні температури відпуску до 580°С спостерігали помітне зменшення ударної в'язкости до 115–168 Дж/см^2. Гартуванням з температури 850°С та відпуском при 600°С і 580°С забезпечена межа міцности на необхідному рівні: 1060–1147 МПа та 999–1165 МПа відповідно.

Значущим результатом проведеної роботи є уточнення відомої залежності ударної в'язкости та розміру зерна від температури аустенітизації криці 40ХН2МА-Ш. Показано, що ударна в'язкість понижується із зростанням величини зерна аустеніту.

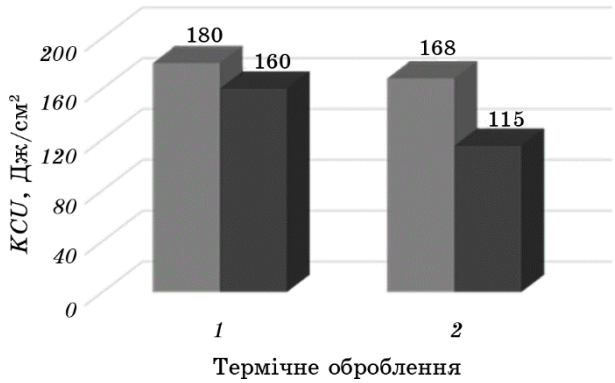


Рис. 2. Вплив стандартного режиму термооброблення дослідних зразків (*1*) та серійних деталів (*2*) на ударну в'язкість криці 40ХН2МА-Ш; відпуск при: *1* — 600°С, *2* — 580°С.

Fig. 2. Effect of standard schedule of heat treatment of the pilot samples (*1*) and of serial parts (*2*) on impact strength of steel 40ХН2МА-Ш; tempering at: *1*—600°С, *2*—580°С.

При температурі гартування 850°С в криці 40ХН2МА-Ш спостерігали найбільш високі значення *KCU*, оптимальне поєднання межі міцности та ударної в'язкости, які відповідали вимогам технічних умов до матеріялу деталі.

Очевидно, внаслідок розчинення частинок спеціяльних карбідів, які вже не стримували ріст аустенітного зерна [4], за температур у 900–1000°С зафіксовано різнозернистість від 9-го до 2-го номера та пониження рівня ударної в'язкости. Утворення крупного зерна та різнозернистости в криці 40ХН2МА-Ш співпадають з результатами попередніх робіт з дослідження криці 40ХН2МА [6, 7, 14, 16], а також інших криць, наприклад, 30ХГСНА, 10Х5Г2МБ, 42CrMo4 (найближчий аналог — криця 35ХМ), 32CrMoV9 [5, 15, 19].

Спостерігали, що при 1100°С ударна в'язкість криці 40ХН2МА-Ш понижувалася у 1,2–1,5 рази у порівнянні з температурою 850°С (див. рис. 1, *а*). Отже, вважаємо абсолютно очікуваним падіння ударної в'язкости матеріялу деталі нижче вимог, наприклад, до значень 82 Дж/см^2, при використанні високих температур гартування та відпускання при 580°С.

Слід відмітити, що в криці 40ХН2МА-Ш, виготовленої методом електрошлакового перетоплення, зниження ударної в'язкости не таке суттєве, як в роботі [6]. Разом з тим, зростання зерна до номера 5–2 та різнозернистість, одержані при підвищених температурах гартування, не забезпечать вимог ТУ до ударної в'язкости.

Взагалі, зерно з номером 5 (середній діяметер ≅ 62 мкм) вважається крупним [4, 7, 10]. На даний час не відома інформація про нормативно-технічну документацію із вимогами до величини зерна в матеріялі деталів із конструкційних криць після кінцевого термічного оброблення. Це пояснюється тим, що проведення випробувань реґламентованих механічних властивостей під час здавального контролю згідно з ТУ вважають достатнім.

З проведеної роботи слідує ясне розуміння, що необхідні механічні властивості криці 40ХН2МА-Ш забезпечуються гартуванням з температури 850°С. Можна з упевненістю стверджувати, що зерно з номером 5 не відображує необхідний рівень механічних властивостей криці та утворюється при підвищених температурах нагріву у порівнянні із температурою 850°С [6, 7, 14, 16].

Без сумніву, використання як завищених, так і знижених норм є нерозумним та пов'язане з певним ризиком. В даному випадку, одержані результати вказують на недоцільність використання номера зерна 5 в якості норми для матеріялу деталі після кінцевого термічного оброблення. Більш того, є однозначно зрозумілим, що зерно з номером 5 не може бути повсякчасною нормою для контролювання матеріялу в різних станах — литому, деформованому, в заготовці, з кінцевим термічним обробленням, в деталі, з наноструктурою.

При цьому використання вказаних норм для заготовки є логіч-

ним та пов'язаним з тим, що в нормалізованому стані не потрібні високі значення міцности, навпаки, необхідно забезпечити покращену здатність матеріялу до механічної оброблюваності. Величина зерна з номером 5 є для цього достатньою, як і для забезпечення високої ударної в'язкости. Так, рівень ударної в'язкости після триразової нормалізації та відпускання становив 228 Дж/см^2.

Слід також враховувати, що нагрів спеціяльних криць під гарячу деформацію та її завершення, як правило, відбуваються при температурах вищих, ніж традиційні температури гартування, та можуть призводити до наявності в металі крупнозернистої структури. Тому очевидно, що величину зерна в заготовках контролюють для перевірки здатності металу до подрібнення зерна під дією гарячої деформації, при наступну термічному обробленні за рахунок процесів рекристалізації, перекристалізації.

Крім того, до матеріялу з нормованим розміром зерна можуть висуватися різні вимоги до механічних властивостей, що пов'язане із різною прогартовуваністю виробів. Наприклад, згідно з технічними умовами ДСТУ EN 10083-3:2007 на гарячекатану і ковану металопродукцію із термополіпшуваних криць із розміром зерна № 5–8 у стані поставлення, діяметер прутків від 160 до 550 мм, крупному сорту відповідає більш низький рівень властивостей [20, 21].

Особливо необхідно відзначити випадки некоректного розуміння пункту 2.1.1.3. ГОСТ 5639, який стосується методики виявлення вихідного аустенітного зерна. Деякими дослідниками, норми до величини зерна, «не крупніше номера 5», в заготовці в нормалізованому стані з легкістю та безпідставно, на наш розсуд, переносяться на матеріял готової деталі після гартування та відпуску.

Слід зазначити, що контроль розміру зерна в заготовках гарячедеформованих або термооброблених, у стані поставлення, не суперечить стандартній методиці приготування зразка, згідно з якою аустенітне зерно виявляють в крицях з мартенситною або бейнітною структурою (пункт 2.1.1.1. ГОСТ 5639). Стандартом дозволено виконувати оцінювання металу без додаткового термічного оброблення (пункт 2.1.1.2) у разі забезпечення однофазної структури та наявності вихідного зерна аустеніту. Така структура в середньовуглецевих крицях, наприклад, 40ХН2МА-Ш, забезпечується внаслідок нормалізації, гартування з прокатного або окремого нагріву. У цьому разі криця не потребує додаткового нагрівання, а рекомендація пункту 2.1.1.3 щодо нагріву до стандартних температур гартування стосується неоднофазних у стані поставлення криць.

Для уникнення невідповідности між затвердженим змістом вимог ТУ та їх реального розуміння, технічні умови повинні бути чітко сформульованими та зрозумілими на момент їх затвердження. Вважаємо, вимоги «Величина зерна сталі повинна бути не крупніше номера 5 шкал 1, 2 ГОСТ 5639-82» необхідно використовувати згід-

но з ТУ до матеріялу заготовки. Інакше, постійне змінювання розуміння сенсу ТУ призведе до знецінення процедури контролювання зерна чи іншого контрольованого параметру. При цьому, актуальним є дотримання рекомендацій щодо створення видимої зеренної структури та здійснення коректного оцінювання зерна [17, 18].

З огляду на існуючі уявлення та одержані в роботі результати, вважаємо оцінювання зерна в матеріялі деталі після кінцевого термічного оброблення некоректним та всупереч вимогам ТУ. Наполягання ж на контролюванні вказує на значні прогалини в розумінні методики контролю, впливу температури аустенітизації та розміру зерна на механічні властивості криці. Отже, використовувати для деталі вимоги, які призначені для заготовки, необґрунтовано та безперспективно.

З метою однозначного розуміння положень технічних умов щодо контрольованих параметрів, для коректного проведення процедури здавання та приймання відповідальних деталів із леґованих конструкційних криць, пропонуємо чітко слідувати правилам приймання та методам випробувань, відображених в ТУ. Згідно з відомими технічними умовами 100% заготовок підлягають контролю механічних властивостей на поздовжніх зразках, вирізаних із поковок та штамповок. 100% заготовок підлягають контролю макроструктури на зламах зразків після випробувань на ударний згин. Контролю твердости підлягають: попередньо механічно оброблені заготовки після попереднього термічного оброблення по режиму нормалізації та відпуску; заготовки після зміцнювального термооброблення; заготовки під зразки згідно зі схемою ТУ.

Приймання деталів проводиться згідно з кресленнями, технічними умовами. В паспорті деталі вказуються фактичні значення механічних властивостей, одержаних при випробуваннях зразків, у тому числі і діяметри відбитків при замірі твердости за Брінеллем на заготовці деталі і заготовці під зразки для механічних випробувань.

При прийнятті рішення, за необхідності, щодо проведення контролю зерна в деталях та внесення відповідних норм в ТУ, слід скористатися результатами цієї роботи, попередніх робіт, а також провести додаткові експерименти з дослідження впливу розміру зерна на експлуатаційні властивості матеріялу, у тому числі, з використанням натурних випробувань деталів.

Взагалі-то рекомендуємо з цього питання врахувати багатолітній незалежний досвід галузевих інститутів, університетів, таких як Державне підприємство «Український науково-дослідний інститут спеціяльних сталей, сплавів та феросплавів» (ДП «УкрНДІспецсталь»), Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури та інших. Так, в роботах ДП «УкрНДІспецсталь» вивчені процеси формування зеренної структури під час термічного, високотемпературно-

го термомеханічного оброблення різних спеціяльних криць та стопів. Результати досліджень одержано в рамках державних робіт, замовлених Мінпромполітики України, при виконанні договорів з провідними металурґійними підприємствами, з ЗВО України та відображені у чисельних звітах, дисертаціях і публікаціях [1, 2, 5–7, 16, 20–22].

Таким чином, для забезпечення реґламентованої якости відповідальних деталів (I групи контролю) необхідно виконувати 100% контроль механічних властивостей, твердости в матеріялі після кінцевого термічного оброблення деталю згідно з вимогами нормативно-технічної документації.

5. ВИСНОВКИ

1. Розвинуті уявлення з впливу температури аустенітизації в процесі нагріву під гартування та розміру зерна на механічні властивості термополіпшуваної криці 40ХН2МА-Ш. На основі одержаних результатів та їх доброї кореляції з попередніми роботами встановлено, що реґламентовані механічні властивості, найкраще поєднання ударної в'язкости та міцности криці 40ХН2МА-Ш забезпечуються гартуванням з оптимальної температури 850°С. При стандартній температурі 850°С забезпечується, як правило, вихідне зерно аустеніту з номером 8, 9 згідно з ГОСТ 5639-82.
2. Показано, що розмір зерна з номером 5 не забезпечує необхідний рівень механічних властивостей в криці 40ХН2МА-Ш та одержується при підвищених температурах нагріву у порівнянні із температурою 850°С.
3. Встановлено, що в деталях, виготовлених з конструкційних криць, наприклад, криці 40ХН2МА-Ш, не потрібно оцінювати зерно після кінцевого термічного оброблення. Зазначені в технічних умовах вимоги до величини зерна («не крупніше номера 5 шкал 1, 2 ГОСТ 5639-82») необхідно використовувати для контролювання матеріялу заготовки.
4. Контроль та приймання деталів I групи контролю, призначених для виготовлення повітряних літальних апаратів, необхідно виконувати згідно з діючими технічними умовами на 100% деталів після кінцевого термічного оброблення шляхом випробування механічних властивостей і твердости.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Я. И. Спектор, И. Н. Куницкая, А. С. Сальников, *Черные металлы*, № 2: 15 (2014).
2. Я. И. Спектор, А. В. Ноговицин, Ю. В. Артамонов, Ю. В. Яценко, И. Н. Куницкая, *Сборник трудов научно-практической конференции «Строительство, материаловедение, машиностроение»* (Днепропетровск: ПГАСА: 2008), вып. 45, ч. 4, с. 18.

3. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1986).
4. Э. Гудремон, *Специальные стали* (Москва: Металлургия: 1966), т. **2**.
5. С. З. Некрасова, А. М. Сергиенко, Я. И. Спектор, Р. И. Энтин, *Физ. мет. металловед.*. **6**, № 6: 1213 (1976).
6. М. Л. Бернштейн, Я. И. Спектор, В. Н. Дегтярев, *Известия вузов. Черная металлургия*, № 9: 170 (1980).
7. М. Л. Бернштейн, Я. И. Спектор, В. Н. Дегтярев, *Физ. мет. металловед.*, **53**, № 1: 68 (1982.).
8 D. H. Herring, *Industrial Heating*, No. 8: 20 (2005).
9. A. Gigović-Gekić, J. Duraković, B. Fakić, and H. Avdušinović, *Twelfth Research/Expert Conference with International Participation 'QUALITY 2021' (June 17–19, 2021)*, p. 23.
10. В. И. Большаков, Д. В. Лаухин, С. В. Иванцов, *Строительство, материаловедение, машиностроение*, вып. 89: 30 (2016).
11. *Материаловедение. Изучение структуры и свойств углеродистых сталей в отожженном состоянии* (Кировоград: ГЛАУ: 2008).
12. О. Х. У. Йулдашалиев, Г. Р. Жураева, З. Абдукаххаров, М. Э. Кабулов, *Science Time*, № 5: 196 (2017).
13. В. Д. Садовский, *МиТОМ*, № 6: 6 (1991).
14. Л. Ц. Заяц, Д. О. Панов, Ю. Н. Симонов и др., *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*, **13**, № 2: 54 (2011).
15. В. А. Луценко, Т. Н. Голубенко, О. В. Луценко, С. Н. Шехурдин, *Литье и металлургия*, **2**: 52 (2016).
16. І. М. Куницька, В. Ю. Ольшанецький, Б. А. Левін, *Збірка матеріалів XV Міжнародної науково-технічної конференції (8–9 листопада, 2022)* (Запоріжжя: Національний університет «Запорізька політехніка»: 2022), с. 94.
17. І. М. Куницька, О. Ф. Ястребова, В. Т. Рубан, В. Ю. Ольшанецький, *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, № 1: 43 (2023).
18. *Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. ГОСТ 5639-82*.
19. В. А. Луценко, Т. Н. Голубенко, О. В. Луценко, Н. А. Глазунова, *Литье и металлургия*, **3**: 13 (2017).
20. А. Н. Тумко, И. Н. Куницкая, Я. И. Спектор, *XI международная научно-практическая конференция* (Запорожье: ЗНТУ: 2008), с. 141.
21. И. Н. Куницкая, *Оптимизация температурно-деформационных параметров прокатки специальных сталей с учетом их влияния на структуру и свойства* (Дис. … канд. техн. наук) (Запорожье: 2016).
22. И. Н. Логозинский, А. Н. Тумко, А. С. Сальников, Я. И. Спектор, И. Н. Куницкая, *Сталь*, № 9: 53 (2012).

REFERENCES

1. Ya. I. Spektor, I. N. Kunitskaya, and A. S. Sal'nikov, *Chernyye Metally*, No. 2: 15 (2014) (in Russian).
2. Ya. I. Spektor, A. V. Nogovitsin, Yu. V. Artamonov, Yu. V. Yatsenko, and I. N. Kunitskaya, *Proc. of Scientific and Practical Conference 'Stroitel'stvo, Materialovedenie, Mashinostroenie'* (Dnipropetrovsk: PGASA: 2008), Iss. 45, Pt. 4, p. 18 (in Russian).

3. A. P. Gulyaev, *Metallovedenie* [Metallurgy] (Moskva: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
4. É. Gudremon, *Spetsial'nyye Stali* [Special Steels] (Moskva: Metallurgiya: 1966), vol. **2** (Russian translation).
5. S. Z. Nekrasova, A. M. Sergienko, Ya. I. Spektor, and R. I. Entin, *Fiz. Met. Metalloved.*. **6**, No. 6: 1213 (1976) (in Russian).
6. M. L. Bernshtein, Ya. I. Spektor, and V. N. Degtyarev, *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*, No. 9: 170 (1980) (in Russian).
7. M. L. Bernshtein, Ya. I. Spektor, and V. N. Degtyarev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **53**, No. 1: 68 (1982) (in Russian).
8 D. H. Herring, *Industrial Heating*, No. 8: 20 (2005).
9. A. Gigović-Gekić, J. Duraković, B. Fakić, and H. Avdušinović, *Twelfth Research/Expert Conference with International Participation 'QUALITY 2021' (June 17–19, 2021)*, p. 23.
10. V. I. Bol'shakov, D. V. Laukhin, and S. V. Ivantsov, *Proc. of Scientific and Practical Conference 'Stroitel'stvo, Materialovedenie, Mashinostroenie'* (Dnipro: 2016), Iss. 89, p. 30 (in Russian).
11. *Materialovedenie. Izuchenie Struktury i Svoistv Uglerodistykh Staley v Otozhzhennom Sostoyanii* [Materials Science. Study of the Structure and Properties of Carbon Steels in the Annealed State] (Kirovohrad: GLAU: 2008) (in Russian).
12. O. Kh. U. Yuldashaliev, G. R. Zhuraeva, Z. Abdukakhkharov, and M. E. Kabulov, *Science Time*, No. 5: 196 (2017) (in Russian).
13. V. D. Sadovskii, *MiTOM*, No. 6: 6 (1991) (in Russian).
14. L. Ts. Zayats, D. O. Panov, Yu. N. Simonov et al., *Vestnik Permskogo Natsional'nogo Issledovatel'skogo Politekhnicheskogo Universiteta. Mashinostroenie, Materialovedenie*, **13**, No. 2: 54 (2011) (in Russian).
15. V. A. Lutsenko, T. N. Golubenko, O. V. Lutsenko, and S. N. Shekhurdin, *Lit'e i Metallurgiya*, **2**: 52 (2016) (in Russian).
16. I. M. Kunyts'ka, V. Yu. Ol'shanets'kyy, and B. A. Levin, *Proc. of XV Int. Scientific and Practical Conference (Nov. 8–9, 2022)* (Zaporizhzhia: National University 'Zaporizhzhia Polytechnic': 2022), p. 94(in Ukrainian).
17. I. M. Kunyts'ka, O. F. Yastrebova, V. T. Ruban, and V. Yu. Ol'shanets'kyy, *Novi Materialy i Tekhnolohiyi v Metalurhiyi ta Mashynobuduvanni*, No. 1: 43 (2023) (in Ukrainian).
18. *Stali i Splavy. Metody Vyyavleniya i Opredeleniya Velichiny Zerna. GOST 5639-82* [Steels and Alloys. Methods for Identifying and Determining Grain Size. GOST 5639-82] (in Russian).
19. V. A. Lutsenko, T. N. Golubenko, O. V. Lutsenko, and N. A. Glazunova, *Lit'e i Metallurgiya*, **3**: 13 (2017) (in Russian).
20. A. N. Tumko, I. N. Kunitskaya, and Ya. I. Spektor, *XI Int. Scientific and Practical Conference* (Zaporizhzhia: ZNTU: 2008), p. 141 (in Russian).
21. I. N. Kunitskaya, *Optimizatsiya Temperaturno-Deformatsionnykh Parametrov Prokatki Spetsial'nykh Staley s Uchetom Ikh Vliyaniya na Strukturu i Svoistva* [Optimization of Temperature and Deformation Parameters of Rolling Special Steels, Taking into Account their Influence on the Structure and Properties] (Disser. for ... Cand. Techn. Sci.) (Zaporizhzhia: 2016) (in Russian).
22. I. N. Logozinskiy, A. N. Tumko, A. S. Sal'nikov, Ya. I. Spektor, and I. N. Kunitskaya, *Stal'*, No. 9: 53 (2012) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 1, pp. 61–70
https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0061
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Lk, 61.72.Mm, 64.70.dg, 81.10.Fq, 81.20.Hy, 81.30.Fb

Монокристали вольфраму у вигляді порожнистих тіл обертання для сучасної енергетики

Ю. О. Никитенко, В. О. Шаповалов, В. В. Якуша, О. М. Гніздило

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

У статі наведено результати розвитку технології вирощування супервеликих монокристалів тяжкотопких металів, яку було розроблено в ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. На основі набутого досвіду створено обладнання нового покоління, що уможливлює вирощувати монокристали тяжкотопких металів у вигляді тіл обертання. Проведено експерименти з вирощування монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого циліндра, який є трубною заготовкою для виготовлення елементів для енергетики. Встановлено технологічні параметри й енергетичні режими, які дали змогу контролювати товщину стінки, що нарощується. В результаті експериментів було вирощено виливок з висотою стінки у 68 мм, товщиною у 20–22 мм і зовнішнім діяметром у 85 мм.

Ключові слова: вольфрам, вирощування монокристалу, плазмовоіндукційне зонне топлення, порожнисте тіло обертання.

The article presents the results of developing the technology for growing super-large single crystals of refractory metals, which is developed at the E. O. Paton Electric Welding Institute of the N.A.S. of Ukraine. Based on the acquired experience, a new generation of equipment is created and allows the growth of single crystals of refractory metals in the form of bodies of rotation. Experiments are carried out on growth of a single crystal of tungsten in

Corresponding author: Yuriy Oleksandrovych Nykytenko
E-mail: nikyu80@gmail.com

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

Citation: Yu. O. Nykytenko, V. O. Shapovalov, V. V. Yakusha, and O. M. Hnizdylo, Tungsten Single Crystals in the Form of Hollow Bodies of Rotation for Modern Power Engineering, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 1: 61–70 (2024) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.46.01.0061

the form of a hollow cylinder as a pipe blank for manufacturing elements for the energy industry. Technological parameters and energy regimes are established, which made it possible to control the thickness of the growing wall. As a result of the experiments, an ingot with a wall height of 68 mm, a thickness of 20–22 mm, and an outer diameter of 85 mm is grown.

Key words: tungsten, single crystal growth, plasma-induction zone melting, hollow body of rotation.

(Отримано 11 жовтня 2023 р.; остаточн. варіянт — 16 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Удосконалення сучасного енергокомплексу не можливе без впровадження нових матеріялів і технологій. Насамперед, це стосується атомної енергетики та досліджень термоядерної синтези. В енергетиці великих потужностей найбільш перспективним вважається напрям, пов'язаний з керованою термоядерною синтезою, а для надійних джерел енергії міжпланетних кораблів і космічних станцій — термоемісійні перетворювачі. У зв'язку з цим вольфрам як тяжкотопкий метал має явні перспективи використання в реакторах типу ITER, а також силових установках живлення космічних об'єктів для далеких і тривалих польотів. Необхідно відзначити, що вольфрам має багато унікальних властивостей в широкому діяпазоні температур. У техніці найбільш широко застосовані такі його властивості як висока температура топлення (> 3400°C), висока густина ($\cong$ 19,3 г/см^3), порівняно висока теплопровідність (173 Вт/(м·°C)) і помірний коефіцієнт теплового розширення ($4{,}3\cdot10^{-6}$°C^{-1} при 0°C та $5{,}8\cdot10^{-6}$°C^{-1} за температур до 2100°C).

Сьогодні в експериментальних установках керованої термоядерної синтези залишається відкритим питанням облицювання внутрішньої поверхні камери, елементів керування та контролю. Усередині реактора тривалий час має перебувати високотемпературна плазма. В термоядерних реакторах із палаючою дейтерійово-тритійовою плазмою бомбардування нейтронами з високою енергією створює високу концентрацію радіяційних дефектів на поверхні облицювальних матеріялів. Тому до цих матеріялів пред'являються високі вимоги як щодо термостійкости, так і щодо радіяційної стійкости.

Як було досліджено раніше, вольфрам має низьку розчинність практично всіх ізотопів Гідроґену, що особливо важливо, тому що робоче середовище реактора містить дейтерій і тритій. Розчинність Гідроґену в вольфрамі істотно менше, ніж в крицях, і тим більше гетерах Гідроґену (ніобій, ванадій і т.п.). Гідроґен практично не розчиняється у вольфрамі, а захоплюється дефектами структури (Френкелеві пари, атоми домішок, дислокації, хемосорбція на по-

верхнях порожнин, газ у порожнинах). Накопичення дейтерію в полікристалічному вольфрамі в 4–5 разів нижче, ніж в шарі за плазмового напорошення; тому дуже важлива однорідність і відсутність дислокацій структури. Тому, крім чистоти металу, особливі вимоги пред'являються до структури металевого вольфраму, щоб уникнути рекристалізації під час нагріву [1–3]. Можливо, вольфрам буде використовуватися не в чистому вигляді, а у вигляді стопу з домішками леґувальних елементів у кількості в декілька відсотків. В цьому напрямі ідеальною структурою є монокристал із заданою орієнтацією. Одним з найбільш перспективних способів одержання великих профільованих монокристалів вольфраму є адитивне натоплення за плазмовоіндукційного топлення. Для реалізації цього способу в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України розроблено технологію й устаткування для натоплення монокристалів тяжкотопких металів і стопів, які уможливлюють одержувати великі високоякісні виливки у вигляді пластин [4, 5] (рис. 1).

Сутність методу полягає в тому, що плазмотрон, здійснюючи зворотньо поступний рух, переміщує металеву ванну, яка, отримуючи підживлення від перетоплення прутків, формує кристал шар за шаром, нагадуючи за своєю суттю дугове натоплення. Після кожного проходу плазмотрона монокристал опускається вниз на висоту натопленого шару, забезпечуючи, таким чином, стабільні умови

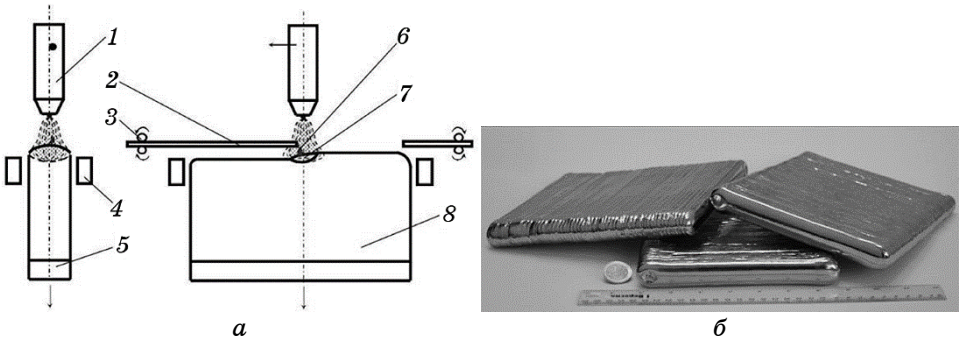


Рис. 1. Схема устаткування для адитивного вирощування монокристалів тяжкотопких металів із застосуванням плазмовоіндукційного способу (*а*) та монокристалічні зливки (*б*): *1* — плазмотрон, *2* — витратний пруток, *3* — механізм подачі прутків, *4* — індуктор, *5* — зародковий кристал, *6* — плазмова дуга, *7* — локальна ванна, *8* — монокристал.

Fig. 1. Scheme of the equipment for additive growth of single crystals of refractory metals using the plasma-induction method (*a*) and single-crystal ingots (*б*): *1*—plasmatron, *2*—consumable tungsten rod, *3*—rod-feeding mechanism, *4*—inductor, *5*—seed crystal, *6*—plasma arc, *7*—local liquid zone, *8*—single crystal.

процесу нарощування виливка.

Кристал формується в умовах нагріву високочастотним полем індуктора до температур, характерних для діяпазону гарячої деформації. Як відомо, за цих температур переміщення дислокацій відбувається під дією одночасно зовнішніх напружень і температурного впливу. Дислокації виявляються неприв'язаними цупко до «своєї» площини ковзання і можуть переходити з однієї площини в іншу, вибираючи собі найлегший шлях. Це розглядається, як додатковий ступінь свободи у дислокацій. Під час такого невреґульованого руху дислокацій збільшується ймовірність зустрічей їх, і тому зростає, з одного боку, кількість випадків їхньої анігіляції (зменшується густина дислокацій), а з іншого — схильність до утворення реґулярних дислокаційних структур, для яких характерне об'єднання дислокацій у малокутові межі. Умови, в яких відбувається формування монокристалу, забезпечують більш високу якість монокристалічної структури, ніж за способів, в яких не використовується додатковий підігрів.

2. ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Подальше вивчення процесу уможливило на тих же засадах створити новітню установку для вирощування монокристалів вольфраму у вигляді тіл обертання (рис. 2).

Створене обладнання є устаткуванням якісно нового покоління,

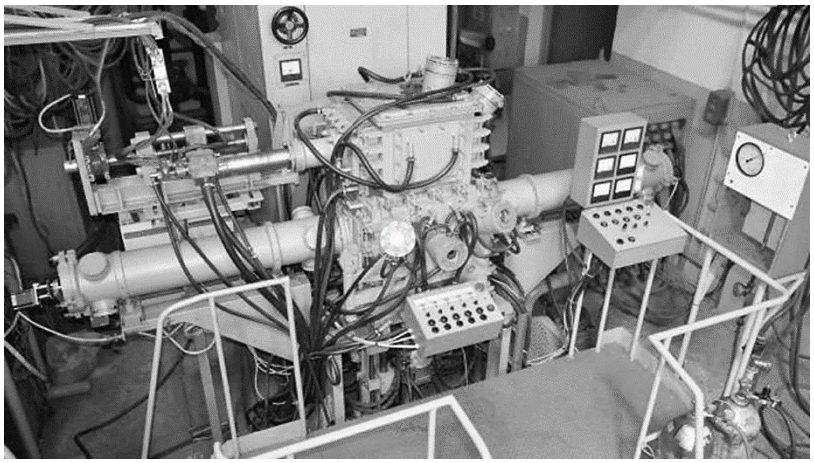


Рис. 2. Новітня установка з комп'ютерним керуванням для вирощування монокристалів тяжкотопких металів у вигляді тіл обертання.

Fig. 2. The newest installation with computer control for the growth of single crystals of refractory metals in the form of hollow bodies of rotation.

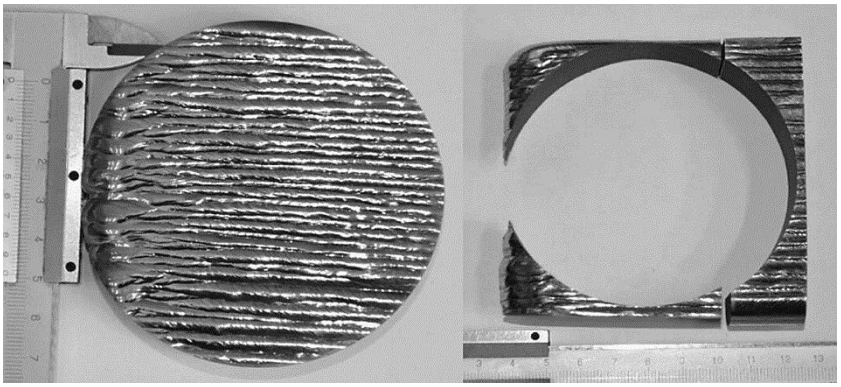


Рис. 3. Загальний вигляд зародкового кристалу після електроіскрового різання.

Fig. 3. The general view of the seed crystal after electric-spark cutting.

що відрізняється наявністю повністю комп'ютеризованої системи керування виконуючими механізмами, датчиками переміщення та контролю процесу росту монокристалу.

Принципово технологія вирощування циліндричних монокристалів ґрунтується на технології вирощування пласких монокристалів; однак у новій установці кристал безперервно обертається навколо вертикальної осі. У якості зародкового кристалу використовується циліндрична заготовка, виготовлена з плаского монокристалу заданої орієнтації (рис. 3).

Дослідження структури (мікротвердости, розмірів субзеренної структури та кутів дезорієнтації їх, характеру розподілу дислокацій та ін.) проводили на всіх структурних рівнях із застосуванням комплексу експериментальних методів сучасного фізичного металознавства, включаючи: оптичну металографію (Neophot-32 і Versamet-2 (Японія), Leco-M400 (США) при навантаженні на інденторі у 200 г), аналітичну растрову електронну мікроскопію (РЕМ) (Philips SEM-515 (Нідерланди)), а також просвітлювальну мікродифракційну електронну мікроскопію (JEM-200CX фірми JEOL 200 кВ (Японія)).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 4 представлено фото процесу вирощування монокристалу, де стрілками наведено напрямок подачі витратного прутка у зону топлення плазмової дуги та напрямок обертання монокристалу.

Нарощування відбувається пошарово за рахунок обертання виливка і нерухомого плазмотрона відносно осі обертання, що утворює

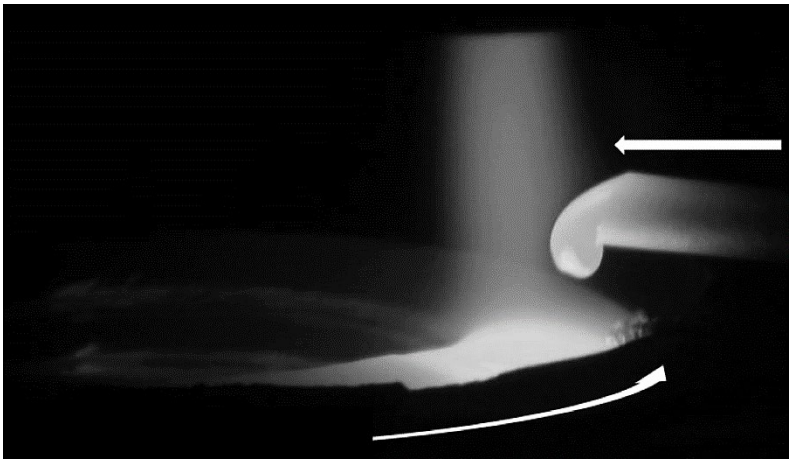


Рис. 4. Процес вирощування монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання.

Fig. 4. The process of growing a tungsten single crystal in the form of a hollow body of rotation.

квазистаціонарну ванну. Після натоплення шару кристал опускається до низу. Устаткування дає змогу подавати прутки з обох боків — як по центру виливка, так і з радіяльним зміщенням відносно центру.

Спираючись на досвід вирощування пласких і циліндричних монокристалів вольфраму діяметер локальної ванни підтримували на рівні 22 мм. Формування монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого циліндра здійснювали внаслідок переміщення локальної ванни уздовж концентричної траєкторії у площині нарощування середнім радіюсом у 30–31 мм.

Для підживлення ванни використовували каліброваі прутки вольфраму діяметром у 8 мм та довжиною у 800 мм (табл. 1). Як показали попередні дослідження, рафінування та забруднення під час

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад прутків вольфраму (∅ 8 мм, [W] ≥ 99,97% ваг.).

TABLE 1. Chemical composition of tungsten rods (∅ 8 mm, [W] ≥ 99.97% wt.).

Елемент	Si	Mg	Sn	Ni	Al	Mo	N	C
% ваг.	< 0,001	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	0,0002	0,017	0,002	0,001
Елемент	As	Sb	Pb	Fe	Bi	Ca	P	O
% ваг.	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0013	< 0,0001	< 0,001	< 0,001	0,0046

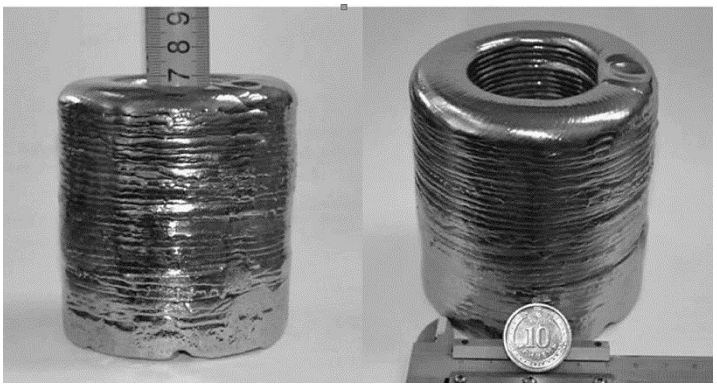


Рис. 5. Загальний вигляд монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання (∅ 85 мм).

Fig. 5. The general view of a tungsten single crystal in the form of a hollow body of rotation (∅ 85 mm).

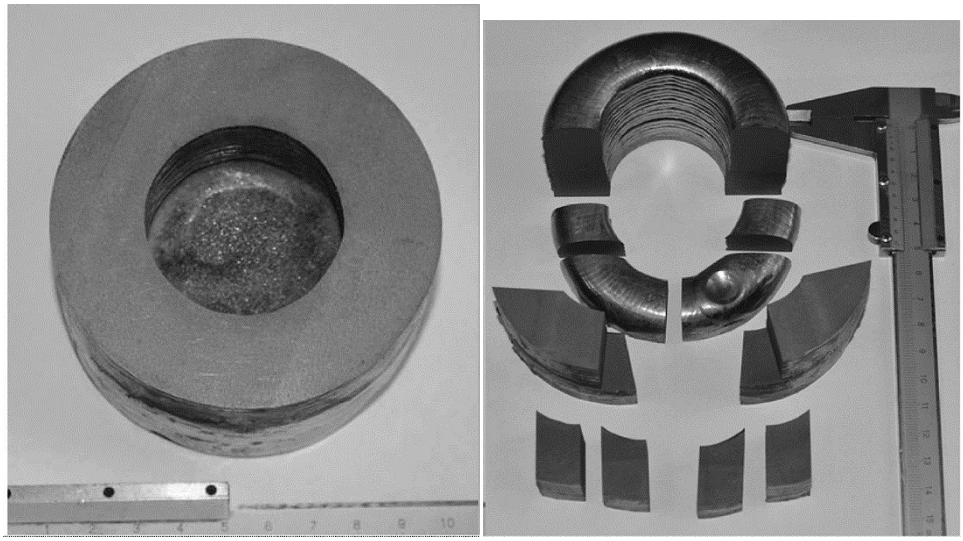
плазмовоіндукційного зонного топлення вольфраму не відбуваються. Режими топлення відпрацьовували за умови стабільности співвідношення лінійної швидкости руху локальної ванни та швидкости подачі прутка.

У процесі вирощування підтверджено стабільність і визначено параметри для вирощування кристалу у вигляді 3*D*-об'єкту. Загальна висота стінки натопленого кристалу склала приблизно 68 мм, а вага виливка — 7,635 кг за зовнішнього діяметра у 85 мм і товщини стінки у 20–22 мм (рис. 5).

Кінцевий режим вирощування кристалу становив силу струму плазмової дуги в діяпазоні 475–500 А та загальну потужність високочастотного ґенератора у 170 кВт. За швидкости переміщення ванни відносно виливка в межах 15–16 мм/хв. маса крапель, що формуються та переходять до локальної ванни, приблизно дорівнює від 1,3 г до 1,4 г; масова швидкість вирощування становить 14–15 г/хв. Для поверхні монокристалу характерною є незначна ребристість, яка пов'язана з пошаровим формуванням. Товщина нарощеного моношару складає 2,3–2,4 мм.

Для дослідження структурних особливостей формування кристалу виливок вольфраму було розрізано у вертикальних і горизонтальних площинах (рис. 6).

Дослідження мікротвердости показало середнє значення для вертикальної площини у 4150 МПа, а для горизонтальної — 3840 МПа. Яскраво виражена ріжниця мікротвердости у різних площинах вказує на анізотропію властивостей, що притаманна монокристалічній структурі. Коливання значень мікротвердости в одній площи-



а *б*

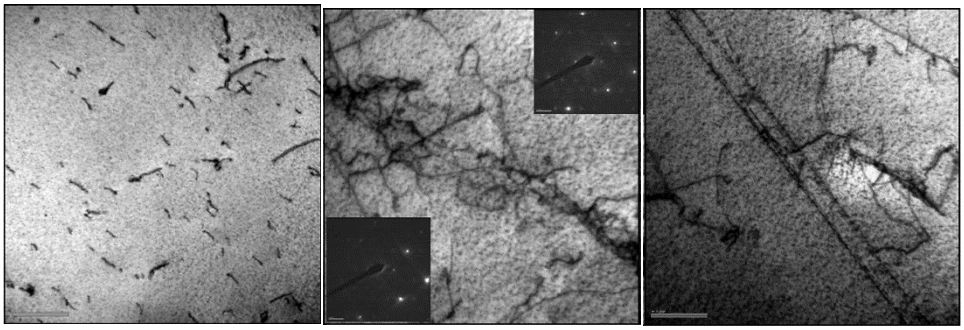
Рис. 6. Розрізаний виливок монокристалу вольфраму у вигляді порожнистого тіла обертання (∅ 85 мм): зародковий кристал із залишками натоплених шарів (*а*), верхня натоплена частина (*б*).

Fig. 6. Cut tungsten single-crystal ingot in the form of a hollow body of rotation (∅ 85 mm): seed crystal with remnants of clad layers (*a*), upper part (*б*).

ні у межах 10% можливо пояснити неоднорідністю будови металевих монокристалів, що складаються з субблоків і субзерен з малими кутами дезорієнтації до 3°.

Густина дислокацій ρ становить $(4–6)\cdot10^7$ см$^{-2}$. Однак зафіксовано зони з мінімальним розподілом дислокаційної густини із $(2–4)\cdot10^6$ см$^{-2}$ і максимальним до $(2–3)\cdot10^8$ см$^{-2}$. Характер дислокаційної структури також різний. На тлі смуг ковзання дислокацій і дислокаційних петель, характерних для внутрішнього об'єму металу, простежуються нереґулярні дислокаційні скупчення. Субмежі мають також неоднорідності у вигляді дислокаційних сплетінь зі збільшенням густини дислокацій від $\rho = (1–4)\cdot10^8$ см$^{-2}$ до $\rho = 10^9$ см$^{-2}$; причому спостерігаються ґрадієнти по густині дислокацій між внутрішніми об'ємами субзерен ($\rho = (2–4)\cdot10^6$ см$^{-2}$) і їхніми межами ($\rho = 10^9$ см$^{-2}$).

Характер дислокаційної структури однорідний: дислокаційні петлі мають чіткий рельєф, видно дислокації різного знаку, які рухаються в протилежних напрямках, що свідчить про їх анігіляцію (рис. 7, *а*). Субструктура має чіткі субмежі з однорідною дислокаційною структурою, без ґрадієнтів густини дислокацій, а також за відсутности їх між внутрішнім об'ємом зерен і міжзеренними ме-



а *б* *в*

Рис. 7. Дислокаційна структура монокристалу вольфраму: об'єм металу (*а*), підмежові та відповідні мікроелектронні дифрактограми (*б*), лінії ковзання дислокацій (*в*).

Fig. 7. Dislocation structure of a tungsten single crystal: metal bulk (*a*), subboundary and corresponding microelectronic diffraction patterns (*б*), slip lines of dislocations (*в*).

жами (рис. 7, *б*). Лінії ковзання дислокацій, що рухаються в іншій площині, перетинають субмежі, що, відповідно, не приводить до їхніх скупчень (рис. 7, *в*). Формування структур такого типу сприяє збільшенню можливостей пластичної релаксації внутрішніх напружень у металі досліджуваного зразка.

Аналіза показала спадковість структури від монокристалічного зародкового кристалу та всі ознаки монокристалічної структури у всьому кристалі. Розрахунок кутів дезорієнтації по дифракційних картинах з елементів субструктури показав $< 2°$.

4. ВИСНОВКИ

В ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України створено унікальну технологію вирощування монокристалів тяжкотопких металів у вигляді пластин 170×160×20 мм і тіл обертання (циліндер) діяметром у 85 мм. Наступним кроком стало відпрацювання технології вирощування монокристалів вольфраму у вигляді порожнистих тіл обертання. Було вирощено виливок (∅ 85 мм) з товщиною стінки у 20–22 мм і заввишки у 68 мм. Така форма уможливить застосувати вольфрам у якості трубних заготовок, для виготовлення елементів зі складною кривиною чи то тиґлів.

Досліджено структуру на предмет включень, орієнтації структури, мікротвердости, розподілу дислокацій. Встановлено, що виливки мають кристалічну структуру, яка визначається структурою зародкового кристалу. Показано яскраво виражену анізотропію стру-

ктури, що свідчить про монокристалічну будову. Густина дислокацій становить $(4–6)\cdot10^7$ см$^{-2}$, кути дезорієнтації субзерен не перевищують 2 ґрадусів.

Роботу виконано в рамках проєкту Міністерства освіти і науки України (наказ від 02.02.2021 № 134 «Про фінансування у 2021 р. науково-технічних робіт в рамках виконання державного замовлення на науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію»), згідно з договором № ДЗ/103-2021 від 09.03.2021 р. «Розроблення інноваційної 3*D* технології вирощування монокристалічних тиглів із вольфраму».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Wang, R. Doerner, M. Baldwin, F. W. Meyer, M. E. Bannister, A. Darbal, R. Stroud, and C. M. Parish, *Sci. Rep.*, **7**: 42315 (2017).
2. S. Wang, J. Li, Y. Wang, X. Zhang, R. Wang, Y. Wang, and J. Cao, *Sci. Rep.*, **10**: 1359 (2020).
3. V. Shah, M. P. F. H. L. van Maris, J. A. W. van Dommelen, and M. G. D. Geers, *Nuclear Mater. Energy*, **22**: 100716 (2020).
4. В. А. Шаповалов, В. В. Якуша, Ю. А. Никитенко, В. В. Долиненко, А. Н. Гниздыло, В. В. Жолудь, *СЭМ*, № 3: 31 (2014).
5. В. А. Шаповалов, В. В. Якуша, А. Н. Гниздыло, Ю. А. Никитенко, *Автоматическая сварка*, № 5–6: 145 (2016).

REFERENCES

1. K. Wang, R. Doerner, M. Baldwin, F. W. Meyer, M. E. Bannister, A. Darbal, R. Stroud, and C. M. Parish, *Sci. Rep.*, **7**: 42315 (2017).
2. S. Wang, J. Li, Y. Wang, X. Zhang, R. Wang, Y. Wang, and J. Cao, *Sci. Rep.*, **10**: 1359 (2020).
3. V. Shah, M. P. F. H. L. van Maris, J. A. W. van Dommelen, and M. G. D. Geers, *Nuclear Mater. Energy*, **22**: 100716 (2020).
4. V. A. Shapovalov, V. V. Yakusha, Yu. A. Nikitenko, V. V. Dolinenko, A. N. Gnizdylo, and V. V. Zholud', *SEM*, No. 3: 31 (2014) (in Russian).
5. V. A. Shapovalov, V. V. Yakusha, A. N. Gnizdylo, and Yu. A. Nikitenko, *Avtomaticheskaya Svarka*, Nos. 5–6: 145 (2016) (in Russian).

Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2024, vol. 46, No. 1, pp. 71–80
https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0071
Reprints available directly from the publisher

© 2024 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 34.35.+a, 46.50.+a, 61.72.Lk, 62.20.mt, 79.77.+g, 81.70.-q, 83.60.Uv

Роль кулонівського вибуху в зародженні деформаційних тріщин (дискусійні повідомлення)

М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк

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

У роботі запропоновано гіпотезу дислокаційно-електронного механізму вибухоподібного характеру зародження деформаційних тріщин у металах. В основі цієї гіпотези лежить кулонівське відштовхування позитивно заряджених йонів з порушенням нейтрального стану йонно-електронної системи в кристалічній ґратниці, що приводить до нанолокального кулонівського вибуху та виникнення зародкових тріщин.

Ключові слова: кристалічна ґратниця, тріщини, дислокації, електрони, кулонівський вибух.

The paper proposes the hypothesis of the explosive-nature dislocation-electronic mechanism of the deformation cracks in the metals' nucleation. This hypothesis is based on the Coulomb repulsion of the positively-charged ions. when the neutral state of the ion–electron system in the crystal lattice is disturbed that leads to the nanolocal Coulomb explosion and the appearance of the nucleated cracks.

Key words: crystal lattice, cracks, dislocations, electrons, Coulomb explosion.

(Отримано 22 листопада 2023 р.; остаточн. варіянт — 11 грудня 2023 р.)

Corresponding author: Mykhaylo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil1934@ukr.net

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

Citation: M. O. Vasylyev and B. M. Mordyuk, The Role of Coulomb Explosion in the Initiation of Deformation Cracks (Discussion Report), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 1: 71–80 (2024) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.46.01.0071

1. ВСТУП

Фізичною основою виникнення «кулонівського вибуху» є Кулонів закон, встановлений Шарлем Огюстеном Кулоном (Charles-Augustin de Coulomb) у 1785 році [1]. Цей закон характеризує силу взаємодії між двома точковими електричними зарядами у вакуумі. Відповідно до Кулонового закону, сила F_{12} дається виразом:

$$F_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}^2},$$

де q_1 та q_2 — заряди двох частинок, r_{12} — віддаль між ними, а ε_0 — електрична стала. Таким чином, сила взаємодії двох точкових зарядів у вакуумі пропорційна їхнім величинам і обернено пропорційна квадрату віддалі між ними. Для різних знаків зарядів вона характеризує силу притягання (або силу відштовхування за однакових знаків зарядів).

Як відомо, метал зберігає свою об'ємну форму завдяки динамічній рівновазі електростатичних сил взаємодії йонів кристалічних ґратниць із навколишніми валентними електронами. Таким чином, дану зарядову рівновагу зумовлено нейтральним станом йонно-електронної системи. Якщо за допомогою будь-яких зовнішніх енергетичних впливів порушити цю рівновагу, можна очікувати прояви «кулонівського вибуху» як наслідок відштовхування позитивно заряджених йонів у разі порушення нейтрального стану йонно-електронної системи в кристалічній ґратниці твердого тіла.

Спочатку існувала думка, що процес кулонівського вибуху має гальмуватися у металах, оскільки ефект екранування (нейтралізації) у них переважає за наявности великої кількости вільних електронів (електронів провідности) з високою рухливістю. Однак результати недавніх теоретичних розрахунків та експериментів показали, що електричні поля, що ґенеруються, наприклад, збудженням фемтосекундним лазерним імпульсом під час певних режимів, забезпечують виникнення в поверхневому шарі ефекту кулонівського вибуху, що приводить до розриву хемічних зв'язків. Можливість реалізації такого кулонівського вибуху в металах було передбачено у роботах [2–4].

Як показали теоретичні й експериментальні роботи, кулонівський вибух у металевих матеріялах можливий в умовах, за яких енергія осциляцій валентних електронів набагато перевищує енергію Фермі та роботу виходу. Така можливість і реалізується під час опромінення металу потужнім фемтосекундним імпульсом ультрафіолетового лазерного випромінення, зокрема, за наступних режимів опромінювання для досліджених металів: Al (800 нм, 90 фс, 17,7 мДж см$^{-2}$); Cu (800 нм, 100 фс, 100–400 мДж см$^{-2}$); Au (800 нм, 25 фс, 400 мДж см$^{-2}$); Ag (800 нм, 75 фс, 300 мДж см$^{-2}$). За вказаних

режимів поле лазерного випромінення проникає у метал без послаблення, приводячи електрони в осциляційний рух з енергією, набагато більшою за роботу виходу, що дає змогу їм легко залишати метал без його істотного розігріву, полишаючи позитивно заряджені атоми кристалічної ґратниці [5–13].

Іншим прикладом реалізації кулонівського вибуху в металах може бути дослідження природи виникнення такого явища за взаємодії лужних металів з водою [14–24]. За взаємодії лужного металу з водою кулонівський вибух викликається масовим зарядом поверхні рідкого металу з швидкою міґрацією електронів у воду, що передує і фактично сприяє перебігу відомої вибухонебезпечної реакції рідкого лужного металу (Na, K) з водою за кімнатної температури. Ці електрони проникають у воду та сприяють перебігу реакції з утворенням молекулярного Гідроґену та гідроксиду в процесі реакції, яку раніше було змодельовано у роботах [25, 26]. Найбільш важливим для цього явища є те, що таким чином поверхня кластера лужного металу набуває великого позитивного заряду практично відразу після контакту з поверхнею води товщиною близько 0,5 нм.

Ще один із прикладів реалізації кулонівського вибуху в напівпровідникових і металевих матеріялах наведено у теоретичних та експериментальних роботах, пов'язаних з розпорошенням мішеней інтенсивними плазмовойонними потоками. Авторами [27–29] передбачається, що ефект аномального розпорошення інтенсивними плазмовойонними потоками поверхні мішені пов'язаний з емісією електронів і лавиноподібним зменшенням поверхневої енергії зв'язку йонізованих атомів (когезії). Останнє приводить до кулонівського мікровибуху з утворенням кратерів розпорошення мішені у вигляді кластерів.

2. ДИСЛОКАЦІЙНІ МЕХАНІЗМИ ЗАРОДЖЕННЯ ТА ЗРОСТАННЯ ТРІЩИН

Відомо, що руйнування твердих тіл є складним багатостадійним і різномасштабним кінетичним процесом. Однією з фундаментальних проблем фізики міцности є встановлення механізмів утворення та розвитку мікротріщин у твердих тілах. Непередбачене руйнування конструкцій викликається, як правило, поступовим або швидким поширенням у них тріщин. Небезпечними стають тріщини меншого розміру, здатні переходити в критичну стадію відразу ж після утворення або швидкого зростання під навантаженням. За певних механічних навантажень в окремих областях металевого зразка напруження перевищують межу міцности металу, що призводить до його руйнування. Цей процес складається з низки послідовних стадій, що включають зародження субмікроскопічних зародкових тріщин (ЗТ), подальше зростання їх і, нарешті, макроскопі-

чний поділ зразка на окремі частини [30–42].

Встановлення фізичних механізмів зародження та деформації у вершинах ЗТ є найважливішим завданням сучасної металофізики, враховуючи, що деформаційно-напружений стан у вершинах тріщин складніший, аніж у областях з однорідною деформацією. Зокрема, вважається, що причиною утворення ЗТ є неоднорідність перебігу мікропластичної деформації у твердих тілах, яка зумовлює виникнення на локальних ділянках кристалічних ґратниць потужніх полів мікронапружень, достатніх для утворення ЗТ.

У переважній більшості випадків перебіг пластичної деформації пов'язаний з рухом і розмноженням дислокацій [43]. В результаті руху та взаємодії дислокацій за різноманітних зовнішніх впливів на кристал утворюються складні дислокаційні ансамблі. Їхній вплив на механічні властивості кристалу буде істотно різним, залежно від Бюрґерсових векторів, густини та розподілу дислокацій в ансамблях.

Дислокаційна природа зародження ЗТ розглядається в даний час найбільш ймовірною. Запропоновано кілька дислокаційних схем утворення субмікротріщин. Відповідно до найпростішого моделю Стро–Мотта, сильна концентрація напружень, достатня для зародження тріщини, виникає, коли перед різними перешкодами утворюються пласкі скупчення ковзних дислокацій. За іншим механізмом, запропонованим Коттреллом, дислокації рухаються в двох смужках ковзання, що перетинаються. За Ґілмановим моделем дислокації можуть накопичуватися біля межі зерна та водночас відбувається вигин смуги ковзання й тріщина розкривається в площині ковзання. Орованів модель заснований на перетині вертикальних дислокаційних стін смугами ковзання і сильної дезорієнтації субзерен та обриву субмеж. У всіх випадках для формування ЗТ необхідний розрив міжатомових зв'язків, величина яких значно менша за теоретичну міцність на розрив. Наявні феноменологічні теоретичні моделі не дають уявлення про природу розриву міжатомових зв'язків із утворенням нових поверхонь на атомарно-молекулярному й електронному рівнях.

3. ЕЛЕКТРОН-ДИСЛОКАЦІЙНІ ВЗАЄМОДІЇ

Як показали численні теоретичні й експериментальні дослідження, дислокації впливають не тільки на механічні характеристики кристалічних матеріялів, таких як міцність і пластичність, але й на різні фундаментальні фізичні властивості [44–50]. Виникнення обірваних атомових зв'язків у ядрі дислокації може вести до захоплення електронів і пов'язаного з цим впливом дислокації на електричний опір, люмінесцентні та магнетні властивості матеріялу. Відомо, що дислокації, які знаходяться в напівпровідниковому криста-

лі, є електрично активними та здатні істотно впливати на електрофізичні параметри кристалу [51, 52]. Крім цього, у літературі аналізуються дислокаційні схеми зародження мікротріщин з урахуванням тієї обставини, що дислокації у напівпровідниках є зарядженими. Від густини дислокаційних зарядів відповідно змінюється й умова зародження тріщини [53–57]. Водночас зазначається, що кулонівська електростатична взаємодія порівнянна з пружньою і може істотно впливати на рівноважні положення заряджених дислокацій у скупченні, що приводить до істотної зміни умови зародження в них мікротріщин. Згідно з [51], у напівпровідниковому кристалі ядро дислокації може або накопичувати у собі заряди, або, навпаки, віддавати їх, тобто має місце надлишок і дефіцит (щодо його середнього значення в кристалі) густини електронів.

У металах поля деформацій дислокацій характеризуються протяжними областями згущення та розрідження заряду йонного кістяка кристалу. Такі неоднорідності екрануються електронами провідности, що приводить до появи навколо лінійних дефектів неоднорідного розподілу електронної густини й електростатичного потенціялу. Внаслідок цього істотно змінюється характер руху та структури енергетичного спектру як окремого електрона, так і колективних плазмових мод. Встановлені зміни, зумовлені впливом дислокацій на електронну структуру металу, приводять до певних змін фізичних властивостей. До останніх можна віднести, зокрема, роботу виходу та контактні явища, намагнетованість, електроопір, оптичні явища, пов'язані з плазмовими властивостями електронів провідности [58–64]. Ефекти впливу слабких магнетних полів на механічні характеристики металів також пояснюються посиленням динамічного гальмування дислокацій електронами провідности [65–69].

В рамках гіпотези, запропонованої авторами даної роботи, важливо відзначити припущення авторів [70] про те, що утворення ЗТ у вершині дислокаційного скупчення має «вибухоподібний характер».

4. ВИСНОВКИ

Наведена вище аналіза літературних даних про механізми прояву ефектів кулонівського вибуху у різних металевих матеріялах дає авторам даної роботи можливість запропонувати гіпотезу, яка пояснює «вибухоподібний характер» виникнення ЗТ. В основі цієї гіпотези лежать наступні фізичні постулати.

1. Механізм пластичної деформації зумовлений рухом і розмноженням дислокацій.

2. Зародження ЗТ відбувається у місцях деформаційних дислокацій та їхніх скупчень.

3. Дислокації є електрично активними та здатні істотно впливати на електрофізичні властивості металевого кристалу.

4. Навколо лінійних дефектів є неоднорідний розподіл електронної густини й електростатичного потенціялу.

5. Шляхом тунельного механізму частина електронів провідности має можливість переходу в структуру дислокацій, що приводить до виникнення позитивно заряджених йонів атомів кристалічних ґратниць у нанорозмірній ділянці.

6. Кулонівське відштовхування позитивно заряджених йонів через порушення нейтрального стану йонно-електронної системи в кристалічній ґратниці твердого тіла приводить до нанолокального кулонівського вибуху та виникнення ЗТ.

7. Отже, механізм виникнення ЗТ має електростатичну природу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. C. A. Coulomb, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, **88**: 569 (1785).
2. А. А. Рухадзе, К. З. Рухадзе, В. П. Тараканов, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **7**: 12 (2007).
3. А. А. Рухадзе, У. Юсупалиев, *ЖТФ*, **74**: 127 (2004).
4. А. А. Рухадзе, У. Юсупалиев, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **7**: 36 (2003).
5. M. Rusek, I. Logatec, and T. Blensky, *Phys. Rev. A,* **63**: 013203 (2000).
6. H. Dachraoui and W. Husinsky, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 104102 (2006).
7. Sh. Bashir, M. Sh. Rafique, and W. Husinsky, *Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **168**: 902 (2013).
8. M. Hashida, Sh. Namba, K. Okamuro, Sh. Tokita, and Sh. Sakabe, *Phys. Rev. B*, **81**: 115442 (2010).
9. S. Li, S. Li, F. Zhang, D. Tian, H. Li, D. Liu, Y. Jiang, A. Chen, and M. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, **355**: 681 (2015).
10. S. Tao and B. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **298**: 90 (2014).
11. A. A. Rukhadze, K. Z. Rukhadze, and V. P. Tarakanov, *Tech. Phys.*, **53**: 264 (2008).
12. N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. B*, **69**: 054102 (2004).
13. H. Dachraoui and W. Husinskya, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 104102 (2006).
14. Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Phys. Rev. B*, **77**: 075133 (2008).
15. S. C. Li, S. Y. Li, F. J. Zhang, D. Tian, H. Li, D. L. Liu, Y. F. Jiang, A. M. Chen, and M. X. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, **355**: 681 (2015).
16. M. Djouder, O. Lamrous, M. D. Mitiche, T. E. Itina, and M. Zemirli, *Appl. Surf. Sci.*, **280**: 711 (2013).
17. E. B. Yakovlev, O. N. Sergaeva, and V. V. Svirina, *J. Opt. Technol.*, **78**: 487 (2011).
18. E. Axente, S. Noel, J. Hermann, M. Sentis, and I. N. Mihailescu, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 9734 (2009).
19. M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, and J. F. Wagner, *Appl. Surf. Sci.*, **197**: 862 (2002).

20. T. Yatsuhashi and N. Nakashima, *J. Photochem. Photobiol. C*, **34**: 52 (2018).
21. S. Bashir, M. S. Rafique, and W. Husinsky, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 8372 (2009).
22. A. Grubelnik, V. R. Meyer, P. Bützer, and U. W. Schönenberger, *J. Chem. Educ.*, **85**: 634 (2008).
23. B. B. Alchagirov, L. Kh. Afaunova, F. F. Dyshekova, Z. A. Kegadueva, A. G. Mozgovoi, R. Kh. Arkhestov, T. M. Taova, and Kh. B. Khokonov, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **2**: 461 (2011).
24. P. E. Mason, F. Uhlig, V. Vaněk, T. Buttersack, S. Bauerecker, and P. Jungwirth, *Nat. Chem.*, **7**: 250 (2015).
25. C. J. Mundy, J. Hutter, and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 4837 (2000).
26. F. Mercuri, C. J. Mundy, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A*, **105**: 8423 (2001).
27. A. M. Gabovich, V. F. Semeniuk, and N. I. Semeniuk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52**: 185201 (2019).
28. Hai-Ping Cheng and J. D. Gillaspy, *Comp. Mater. Sci.*, **9**: 285 (1998).
29. Hai-Ping Cheng and J. Gillaspy, *Phys. Rev. B*, **55**: 2628 (1997).
30. S. M. Ohr, *Mater. Sci. Eng.*, **72**: 72 (1985).
31. В. А. Федоров, Ю. И. Тялин, В. А. Тялина, *Дислокационные механизмы разрушения двойникующихся материалов* (Москва: Машиностроение: 2004).
32. В. Н. Грищенко, Ю. Я. Мешков, Ю. А. Полушкин, А. В. Шиян, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 7: 961 (2015).
33. В. И. Владимиров, *Физическая природа разрушения металлов* (Москва: Металлургия: 1984).
34. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, *Проблемы прочности*, **2**: 55 (2009).
35. С. А. Котречко, *Проблемы прочности*, **4**: 14 (2003).
36. П. Парис, Дж. Си, *Прикладные вопросы вязкости разрушения* (Москва: Мир: 1968), с. 64 (пер. з англ.).
37. А. Я. Красовский, В. Н. Красико, *Трещиностойкость сталей магистральных трубопроводов* (Киев: Наукова думка:1990).
38. Г. П. Черепанов, *Механика хрупкого разрушения* (Москва: Наука: 1974).
39. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций* (Москва: Атомиздат: 1972) (пер. з англ.).
40. Ю. Я. Мєшков, К. Ф. Сорока, *Металофіз. новітні технол.*, **43**, № 6: 781 (2021).
41. Ю. Я. Мєшков, Г. П. Зіміна, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 6: 807 (2022).
42. Yu. Ya. Meshkov, G. P. Zimina, and N. M. Stetsenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**: 744 (2022).
43. Ж. Фридель, *Дислокации* (Москва: Мир:1967) (пер. з англ.).
44. W. P. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **6**: 111 (1965).
45. A. D. Brailsford, *Phys. Rev.*, **186**: 959 (1969).
46. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела. Т. 2* (Москва: Мир: 1979) (пер. з англ.).
47. Т. Судзуки, Х. Ёсинага, С. Такеути, *Динамика дислокаций и пластичность* (Москва: Мир: 1989) (пер. з яп.).
48. В. М. Жолкевский, Г. А. Денисенко, *Физика твердого тела*, **43**: 1828 (2001).
49. Ю. И. Головин, *Физика твердого тела*, **46**: 769 (2004).
50. М. А. Васильев, *Успехи физ. мет.*, **8**: 65 (2007).
51. Т. Судзуки, Х. Ёсинага, С. Такеути, *Динамика дислокаций и пластичность* (Москва: Мир: 1989) (пер. з яп.).
52. В. Петренко, Э. Штейнман, В. Тимофеев, Ю. Осипьян, С. Бредихин,

В. Кведер, Н. Классен, В. Негрий, И. Смирнова, С. Шмурак, *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках* (Москва: Эдиториал УРСС: 2000).
53. T. Figielski, *Phys. Stat. Sol.*, **10**:75 (1965).
54. В. Г. Еременко, Б. Я. Фарбер, Е. Б. Якимов, *Физика и техника полупроводников*, **17**: 1313 (1983).
55. Ю. И. Тялин, В. М. Финкель, *Докл. АН СССР*, **279**: 1984 (1126).
56. Р. М. Пелещак, Б. А. Лукиянец, *Письма в ЖТФ*, **24**: 37 (1998).
57. Ю. И. Тялин, В. А. Тялина, *Вестник ТГУ*, **14**: 1105 (2009).
58. Дж. Займан, *Электроны и фононы* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1962) (пер. з англ.).
59. В. Д. Нацик, Л. Г. Потемкина, *ЖЭТФ*, **79**: 2398 (1980).
60. В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, Н. Э. Тихоненков, *Физика низких температур*, **19**: 931 (1993).
61. В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, *Физика низких температур*, **21**: 663 (1995).
62. I. N. Gumen, *Solid State Commun.*, **52**: 315 (1984).
63. W. P. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **6**: 111 (1965).
64. A. D. Brailsford, *Phys. Rev.*, **186**: 959 (1969).
65. J. M. Galligan, T. H. Lin, and C. S. Pang, *Phys. Rev. Lett.*, **38**: 405 (1977).
66. J. M. Galligan and C. S. Pang, *J. Appl. Phys.*, **50**: 6253 (1979).
67. В. П. Лебедев, В. С. Крыловский, *Физика твердого тела*, **27**: 1285 (1985).
68. М. И. Молоцкий, *Физика твердого тела*, **33**: 3112 (1991).
69. В. П. Лебедев, В. С. Крыловский, *Вопросы атомной науки и техники*, **4**: 15 (2006).
70. С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, А. В. Шиян, *Успехи физ. мет.*, **10**: 207 (2009).

REFERENCES

1. C. A. Coulomb, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, **88**: 569 (1785).
2. A. A. Rukhadze, K. Z. Rukhadze, and V. P. Tarakanov, *Kratkie Soobshcheniya po Fizike FIAN*, **7**: 12 (2007) (in Russian).
3. A. A. Ruhadze and U. Yusupaliev, *ZhTF*, **74**: 127 (2004) (in Russian).
4. A. A. Ruhadze and U. Yusupaliev, *Kratkie Soobshcheniya po Fizike FIAN*, **7**: 36 (2003) (in Russian).
5. M. Rusek, I. Logates, and T. Vlensky, *Phys. Rev. A*, **63**: 013203 (2000).
6. H. Dachraoui and W. Husinsky, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 104102 (2006).
7. Sh. Bashir, M. Sh. Rafique, and W. Husinsky, *Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **168**: 902 (2013).
8. M. Hashida, Sh. Namba, K. Okamuro, Sh. Tokita, and Sh. Sakabe, *Phys. Rev. B*, **81**: 115442 (2010).
9. S. Li, S. Li, F. Zhang, D. Tian, H. Li, D. Liu, Y. Jiang, A. Chen, and M. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, **355**: 681 (2015).
10. S. Tao and B. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **298**: 90 (2014).
11. A. A. Rukhadze, K. Z. Rukhadze, and V. P. Tarakanov, *Tech. Phys.*, **53**: 264 (2008).
12. N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. B*, **69**: 054102 (2004).
13. H. Dachraoui and W. Husinskya, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 104102 (2006).

14. Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Phys. Rev. B*, **77**: 075133 (2008).
15. S. C. Li, S. Y. Li, F. J. Zhang, D. Tian, H. Li, D. L. Liu, Y. F. Jiang, A. M. Chen, and M. X. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, **355**: 681 (2015).
16. M. Djouder, O. Lamrous, M. D. Mitiche, T. E. Itina, and M. Zemirli, *Appl. Surf. Sci.*, **280**: 711 (2013).
17. E. B. Yakovlev, O. N. Sergaeva, and V. V. Svirina, *J. Opt. Technol.*, **78**: 487 (2011).
18. E. Axente, S. Noel, J. Hermann, M. Sentis, and I. N. Mihailescu, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 9734 (2009).
19. M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, and J. F. Wagner, *Appl. Surf. Sci.*, **197**: 862 (2002).
20. T. Yatsuhashi and N. Nakashima, *J. Photochem. Photobiol. C*, **34**: 52 (2018).
21. S. Bashir, M. S. Rafique, and W. Husinsky, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 8372 (2009).
22. A. Grubelnik, V. R. Meyer, P. Bützer, and U. W. Schönenberger, *J. Chem. Educ.*, **85**: 634 (2008).
23. B. B. Alchagirov, L. Kh. Afaunova, F. F. Dyshekova, Z. A. Kegadueva, A. G. Mozgovoi, R. Kh. Arkhestov, T. M. Taova, and Kh. B. Khokonov, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **2**: 461 (2011).
24. P. E. Mason, F. Uhlig, V. Vaněk, T. Buttersack, S. Bauerecker, and P. Jungwirth, *Nat. Chem.*, **7**: 250 (2015).
25. C. J. Mundy, J. Hutter, and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 4837 (2000).
26. F. Mercuri, C. J. Mundy, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A*, **105**: 8423 (2001).
27. A. M. Gabovich, V. F. Semeniuk, and N. I. Semeniuk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52**: 185201 (2019).
28. Hai-Ping Cheng and J. D. Gillaspy, *Comp. Mater. Sci.*, **9**: 285 (1998).
29. Hai-Ping Cheng and J. Gillaspy, *Phys. Rev. B*, **55**: 2628 (1997).
30. S. M. Ohr, *Mater. Sci. Eng.*, **72**: 72 (1985).
31. V. A. Fedorov, Yu. I. Tyalin, and V.A. Tyalina, *Dislokatsionnyye Mekhanizmy Razrusheniya Dvoinikuyushchikhsya Materialov* [Dislocation Mechanisms of the Destruction of Twinning Materials] (Moskva: Mashinostronie: 2004) (in Russian).
32. V. N. Grishenko, Yu. Ya. Meshkov, Yu. A. Polushkin, and A. V. Shiyan, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 961 (2015) (in Russian).
33. V. I. Vladimirov, *Fizicheskaya Priroda Razrusheniya Metallov* [Physical Nature of Fracture of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1984) (in Russian).
34. S. A. Kotrechko and Yu. Ya. Meshkov, *Problemy Prochnosti*, **2**: 55 (2009) (in Russian).
35. S. A. Kotrechko, *Problemy Prochnosti*, **4**: 14 (2003) (in Russian).
36. P. C. Paris and J. C, *Prikladnyye Voprosy Vyazkosti Razrusheniya* [Applied Problems of Fracture Viscosity] (Moskva: Mir: 1968), p. 64 (Russian translation).
37. A. Ya. Krasovskiy and V. N. Krasiko, *Treshchinostoikost' Staley Magistralnykh Truboprovodov* [Crack Resistance of Main Pipeline Steels] (Kiev: Naukova Dumka:1990) (in Russian).
38. G. P. Cherepanov, *Mekhanika Khrupkogo Razrusheniya* [Brittle Fracture Mechanics] (Moskva: Nauka: 1974) (in Russian).
39. J. P. Hirth and J. Lothe, *Teoriya Dislokatsiy* [Theory of Dislocations] (Moskva: Atomizdat: 1972) (Russian translation).
40. Yu. Ya. Meshkov and K.F. Soroka, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 6: 781 (2021) (in Ukrainian).
41. Yu. Ya. Meshkov and G. P. Zimina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6:

807 (2022) (in Ukrainian).
42. Yu. Ya. Meshkov, G. P. Zimina, and N. M. Stetsenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**: 744 (2022).
43. J. Friedel, *Dislokatsii* [Dislocations] (Moskva: Mir:1967) (Russian translation).
44. W. P. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **6**: 111 (1965).
45. A. D. Brailsford, *Phys. Rev.*, **186**: 959 (1969).
46. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Fizika Tverdogo Tela* [Physics of Solid State]. *Vol. 2* (Moskva: Mir: 1979) (Russian translation).
47. T. Suzuki, S. Takeuchi, and H. Yoshinaga, *Dinamika Dislokatsiy i Plastichnost'* [Dislocation Dynamics and Plasticity] (Moskva: Mir: 1989) (Russian translation).
48. V. M. Zholkevskiy and G. A. Denisenko, *Fizika Tverdogo Tela*, **43**: 1828 (2001) (in Russian).
49. Yu. I. Golovin, *Fizika Tverdogo Tela*, **46**: 769 (2004) (in Russian).
50. M. A. Vasiliev, *Prog. Phys. Met.*, **8**: 65 (2007) (in Russian).
51. T. Suzuki, S. Takeuchi, and H. Yoshinaga, *Dinamika Dislokatsiy i Plastichnost'* [Dislocation Dynamics and Plasticity] (Moskva: Mir: 1989) (Russian translation) (Moskva: Mir: 1989) (in Russian).
52. V. Petrenko, E. Shtejnman, V. Timofeev, Yu. Osipyan, S. Bredihin, V. Kveder, N. Klassen, V. Negrij, I. Smirnova, and S. Shmurak, *Elektronnye Svojstva Dislokacij v Poluprovodnikah* [Electronic Properties of Dislocations in Semiconductors] (Moscow: Editorial URSS: 2000) (in Russian).
53. T. Figielski, *Phys. Stat. Sol.*, **10**:75 (1965).
54. V. G. Eremenko, B. Ya. Farber, and E. B. Yakimov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **17**: 1313 (1983) (in Russian).
55. Yu. I. Tyalin and V. M. Finkel, *Dokl. AN SSSR*, **279**: 1984 (1126) (in Russian).
56. R. M. Peleshchak and B. A. Lukiyanets, *Pisma v ZhTF*, **24**: 37 (1998) (in Russian).
57. Yu. I. Tyalin and V. A. Tyalina, *Vestnik TGU*, **14**: 1105 (2009) (in Russian).
58. J. M. Ziman, *Ehlektrony i Fonony* [Electrons and Phonons] (Moskva: Izd. Inostr. Lit.: 1962) (Russian translation).
59. V. D. Nacik and L. G. Potemkina, *ZhETF*, **79**: 2398 (1980) (in Russian).
60. V. D. Nacik, S. N. Smirnov, and N. E. Tihonenkov, *Fizika Nizkih Temperatur*, **19**: 931 (1993) (in Russian).
61. V. D. Natsik and S. N. Smirnov, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **21**: 663 (1995) (in Russian).
62. I. N. Gumen, *Solid State Commun.*, **52**: 315 (1984).
63. W. P. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **6**: 111 (1965).
64. A. D. Brailsford, *Phys. Rev.*, **186**: 959 (1969).
65. J. M. Galligan, T. H. Lin, and C. S. Pang, *Phys. Rev. Lett.*, **38**: 405 (1977).
66. J. M. Galligan and C. S. Pang, *J. Appl. Phys.*, **50**: 6253 (1979).
67. V. P. Lebedev and V. S. Krylovskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **27**: 1285 (1985) (in Russian).
68. M. I. Molotskiy, *Fizika Tverdogo Tela*, **33**: 3112 (1991) (in Russian).
69. V. P. Lebedev and V. S. Krylovskiy, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **4**: 15 (2006) (in Russian).
70. S. A. Kotrechko, Yu. Ya. Meshkov, and A. V. Shiyan, *Prog. Phys. Met.*, **10**: 207 (2009) (in Russian).

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 аґентство ДПРПВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2[a], 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) або

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві
Код банку: 820172
Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЕДРПОУ): 05417331
Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ІПН) 054173326066
Код призначення платежу: 25010100
ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за журнал «Металофізика та новітні технології» (том(и), номер(и), рік(роки)) для РВВ ІМФ НАНУ
ПІДСТАВА: передоплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11[b] Bulvarno-Kudryavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)
simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

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.