

Vol. 46, No. 3
March 2024

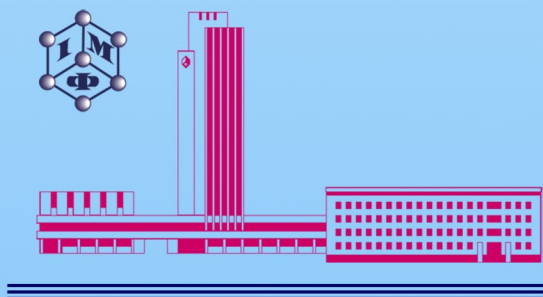
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 46, № 3 (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 КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD	
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO	<i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
М. О. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНСВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN	<i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK	<i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD'	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV	<i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV	<i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS			
Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>	
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>		
		Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>	

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 46, No. 3; March 2024

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Electronic Structure of Aluminium Nitride and Its Solid Solutions with Oxygen and Aluminium <i>V. M. UVAROV, E. M. RUDENKO, Yu. V. KUDRYAVTSEV, M. V. UVAROV, I. V. KOROTASH, and M. V. DYAKIN</i>	199
	Determinism of Gold-Monolayers' Local Atomic Ordering in the Formation of Their Electronic Structure <i>V. L. KARBIVSKYY, A. O. ROMANSKYY, A. P. SOROKA, I. V. SUKHENKO, V. Kh. KASYANENKO, L. I. KARBIVSKA, and V. V. STONIS</i>	211
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Fabricating an Ordered Array of Silver Nanoparticles <i>via</i> the Nanosphere Lithography Technique <i>R. B. ABDULRAHMAN</i>	223
Amorphous and Liquid States	Application of Induction Melting and Constant Magnetic Field to Influence the Redistribution of Components with Different Magnetic Properties in Alloy Grains Based on Al–Cu–REM <i>O. V. SEREDENKO and V. O. SEREDENKO</i>	235
Crystal-Lattice Defects	Features of the Degassing Process in the α -region of the Pd–H System in the Experimental Facility for Palladium–Hydrogen Alloy <i>O. M. LYUBYMENKO</i>	251
Physics of	Influence of Thermomechanical and Heat Treatments on	

Strength and Plasticity	the Structure and Mechanical Properties of Biocompatible Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si Alloys <i>O. M. SHEVCHENKO, M. M. KUZMENKO, O. Yu. KOVAL, A. V. KOTKO, and S. O. FIRSTOV</i>	265
	Structure and Properties of Metal Hard-Faced by Plasma Method with 10P6M5 High-Speed Steel Powder Modified with Aluminium or Boron <i>Ye. F. PEREPLYOTCHYKOV, I. O. RYABTSEV, I. P. LENTYUHOV, and I. I. RYABTSEV</i>	279

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: media identifier R30-03171

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.46.03>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 46, № 3; березень, 2024

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура та властивості	Електронна структура нітриду Алюмінію та його твердих розчинів з Оксигеном та Алюмінієм <i>В. М. УВАРОВ, Е. М. РУДЕНКО, Ю. В. КУДРЯВЦЕВ, М. В. УВАРОВ, І. В. КОРОТАШ, М. В. ДЯКІН</i>	199
	Детермінізм локального атомового впорядкування моношарів золота у формуванні їхньої електронної структури <i>В. Л. КАРБІВСЬКИЙ, А. О. РОМАНСЬКИЙ, А. П. СОРОКА, І. В. СУХЕНКО, В. Х. КАСЬЯНЕНКО, Л. І. КАРБІВСЬКА, В. В. СТОНІС</i>	211
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Виготовлення впорядкованого масиву наночастинок срібла за допомогою методу наносферної літографії <i>Р. Б. АБДУЛПРАХМАН</i>	223
Аморфний і рідкий стани	Застосування індукційного нагрівання та постійного магнетного поля для впливу на перерозподіл компонентів з різними магнетними властивостями в зернах стопу на основі Al–Cu–PЗМ <i>О. В. СЕРЕДЕНКО, В. О. СЕРЕДЕНКО</i>	235
Дефекти кристалічної ґратниці	Особливості процесу дегазації в α -області системи Pd–H в експериментальній установці для стопу паладій–Гідроген <i>О. М. ЛЮБИМЕНКО</i>	251
Фізика міцності та пластичності	Вплив термомеханічних і термічних оброблень на структуру та механічні властивості біосумісних стопів Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1,2)Si <i>О. М. ШЕВЧЕНКО, М. М. КУЗЬМЕНКО,</i>	

	<i>О. Ю. КОВАЛЬ, А. В. КОТКО, С. О. ФІРСТОВ</i>	265
	Структура та властивості металу, нагрітого плазмовим методом порошком швидкорізальної криці 10P6M5, модифікованим Алюмінієм або Бором <i>Є. Ф. ПЕРЕПЬЛОТЧИКОВ, І. О. РЯБЦЕВ,</i> <i>І. П. ЛЕНТЮГОВ, І. І. РЯБЦЕВ</i>	279

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

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

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

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

Адреса редакції:

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

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: Ідентифікатор медіа R30-03171.

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

Підписано до друку 28.03.2024 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 7,96. Обл.-вид. арк. 7,33.

Тираж 56 пр. Зам. № 7240 від 08.04.2024 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.46.03>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

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

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

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

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

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

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

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

Угода про передачу авторського права

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

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

PACS numbers: 61.50.Lt, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Nr, 71.27.+a, 81.05.Zx

Electronic Structure of Aluminium Nitride and Its Solid Solutions with Oxygen and Aluminium

V. M. Uvarov, E. M. Rudenko, Yu. V. Kudryavtsev, M. V. Uvarov,
I. V. Korotash, and M. V. Dyakin

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

Using band-structure calculations within the FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave) model, information is obtained regarding the energy, charge and spatial characteristics of aluminium nitride and its solid solutions with oxygen and aluminium. As established, the formation of these solutions is accompanied by a reduction in electron density in their interatomic regions. The accompanying decrease in the covalence of interatomic interactions leads to both a reduction in binding energies and an increase in the volumes of elementary cells within the compounds. The transition from aluminium nitride to its energetically ‘nearest’ oxide is accompanied by a decrease in binding energy by 1.25 eV, which corresponds to over $14.5 \cdot 10^3$ K on the temperature scale. This correlation underscores the high resistance of aluminium nitride to oxidation processes. The formation of an alloy with aluminium incorporation becomes even less likely due to the larger decrease in binding energy by 2.84 eV.

Key words: band-structure calculations, alloys, band structure, aluminium nitride, solid solutions.

За допомогою зонних розрахунків у моделі FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) одержано інформацію про енергетичні, зарядові та просторові характеристики нітриду Алюмінію та його твердих розчинів — моделей з Оксигеном та Алюмінієм. Встановлено, що утворення розчинів супроводжується зменшенням густини електронів у мі-

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

Citation: V. M. Uvarov, E. M. Rudenko, Yu. V. Kudryavtsev, M. V. Uvarov, I. V. Korotash, and M. V. Dyakin, Electronic Structure of Aluminium Nitride and Its Solid Solutions with Oxygen and Aluminium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 3: 199–210 (2024). DOI:[10.15407/mfint.46.03.0199](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0199)

жатормових областях. Супутнє пониження ковалентности міжатормових взаємодій приводить до зменшення енергій зв'язку та збільшення об'єму елементарних комірок сполук. Перехід від нітриду Алюмінію до його енергетично «найближчого» оксиду супроводжується зменшенням енергії зв'язку на 1,25 еВ, що в температурній шкалі становить понад $14,5 \cdot 10^3$ К. Це корелює з високою стійкістю нітриду Алюмінію до процесів його окиснення. Формування стопу втілення з Алюмінієм виявляється ще більш малоймовірною подією з причини ще більшого зменшення його енергії зв'язку — на 2,84 еВ.

Ключові слова: зонні розрахунки, електронна будова, нітрид Алюмінію, тверді розчини.

(Received 22 August, 2023; in final version, 22 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Aluminium nitride is an insulator with a wide bandgap, and its unique properties have made it highly promising for applications in high technologies. It is an electronic ceramic characterized by high resistivity [1], good dielectric strength [2], high hardness [3], and a coefficient of thermal expansion close to that of silicon [4]. It also exhibits resistance to oxidation and wear, along with outstanding thermal conductivity comparable to highly conducting metals like aluminium [5]. These properties are also preserved in AlN films [6, 7]. Mentioned properties make AlN an ideal candidate for use in microelectronics substrates. AlN high strength, stability, and corrosion resistance allow its utilization in extreme conditions. The melting temperature of AlN is not precisely defined, but there are some indications [8] suggesting it lies approximately within the range close to 3000 K. Due to its piezoelectric properties, aluminium nitride is also employed in thin-film microwave acoustic resonators [9].

The partially mentioned properties and a range of practical applications of aluminium nitride have spurred extensive research into methods of its synthesis, as well as its structural, optical (including in the infrared range), and electrical properties [10–16].

At atmospheric pressure and room temperature, AlN crystallizes into a hexagonal wurtzite (WZ) structure with the spatial symmetry group $P63mc$ (No. 186) and four atoms per unit cell [17]. Epitaxially grown AlN on most substrates maintains the stable wurtzite structure, but there are also reports [8, 18] of its zinc blende (ZB) structure. The ZB structure remains stable for film thicknesses not exceeding 1.5–2.0 nm. For greater film thicknesses, ZB transforms into the WZ structure [19]. Under pressure ($\cong 14$ –22 GPa), AlN undergoes a transformation from the WZ structure to a cubic NaCl-type (rock salt—RS) structure [17, 20, 21].

The charge density determined from x-ray diffraction experiments [22] suggests that the chemical interatomic bonds in aluminium nitride (hereafter referred to as its WZ-modification) are highly ionic. However, the acceptance of a tetrahedrally co-ordinated wurtzite structure under ambient conditions rather than that of a rock salt structure indicates the presence of some degree of covalence. This is also consistent with the fracture toughness exhibited by AlN, which might be attributed to its partially covalent nature [13]. Spectroscopic investigations of AlN include techniques such as combination scattering and infrared spectra [14–16, 23], reflection and transmission spectra [24], x-ray emission spectra [25]. Ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS), electron energy loss spectroscopy (EELS), and Auger spectra have been reported [26, 27]. Elastic and piezoelectric characteristics, as well as dielectric permittivity, have been calculated based on measured phase velocities of surface acoustic waves [28].

In the optical absorption spectra of AlN films with micron thicknesses, several components have been identified [12], including energies of 4.5 and 4.8 eV, and a peak with maximum intensity at 6.2 eV. A low-energy peak at 2.8 eV has also been reported in a study [29]. Low-energy features in the spectra are often associated with oxygen-related impurities, while the component with maximum intensity at 6.2 eV is attributed to the excitation of valence electrons to the conduction band of AlN [12 and references therein]. This value is currently accepted as the experimentally determined bandgap width of aluminium nitride.

Depending on the quantum mechanical calculation methodologies employed, the direct bandgap energies of aluminium nitride have been obtained with values ranging from 2.35 to 5.31 eV [30–33]. In a study [34], using a semi-empirical tight-binding method, a value of 6.2 eV was obtained for the direct bandgap energy.

Currently, aluminium oxynitride (AlON) is attracting significant attention due to its potential applications as optical windows, transparent armour, dome materials, and LED lighting [35, 36]. One of the simplest methods for producing AlON is the solid-state reaction between aluminium nitride and aluminium oxide, conducted at temperatures above 1700°C for several hours [37].

Promising for the production of high-quality AlN and AlON films is the vacuum helicon-arc ion-plasma technology developed by the authors, which allows to obtain high-quality films of ion-plasma condensates on dielectric and conductive substrates at temperatures of 50–300°C [38–40].

In this context, it becomes interesting to consider a model problem of introducing oxygen atoms directly into the aluminium nitride matrix. The same holds true for the aluminium-saturated compound Al_3N_2 , which can be regarded as a model for simulating the processes of aluminium doping in AlN, forming an interface layer at the boundary

of aluminium nitride and an aluminium substrate.

It is worth noting that none of the mentioned studies have employed a unified and comprehensive approach to investigating crucial electronic structure characteristics of the mentioned compounds, such as binding energies, atomic charge states, valence and conduction band structures, and the nature of interatomic chemical bonds. Comparative analyses of the electronic structures of these compounds are of particular interest.

This work is dedicated to addressing mentioned issues.

2. CALCULATION METHODOLOGY

In this study, electronic structure band calculations were conducted for aluminium nitride and its solid solution-models with oxygen and aluminium. The elementary unit cells of the investigated compounds, labelled by the values $K = 1-7$ (K —atomic configuration) and arranged in order of decreasing binding energies (Fig. 2), are presented in Fig. 1. The structure of the $K = 1$ initial aluminium nitride belongs to the hexagonal symmetry with $P63mc$ space group (No. 186) [41]. Interstitial solid solution involving oxygen and aluminium, as depicted in Fig. 1, are represented by elementary unit cells $K = 2$ and $K = 4$. On the other

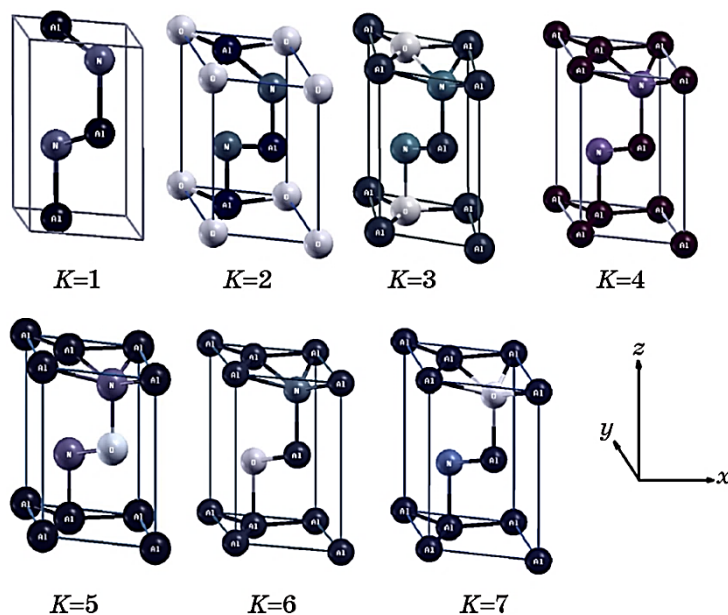


Fig. 1. Elementary cells of aluminium nitride ($K = 1$) and its compounds with oxygen and aluminium. The co-ordinate system is the same for all cells. Here and further in the figures K is the atomic configuration.

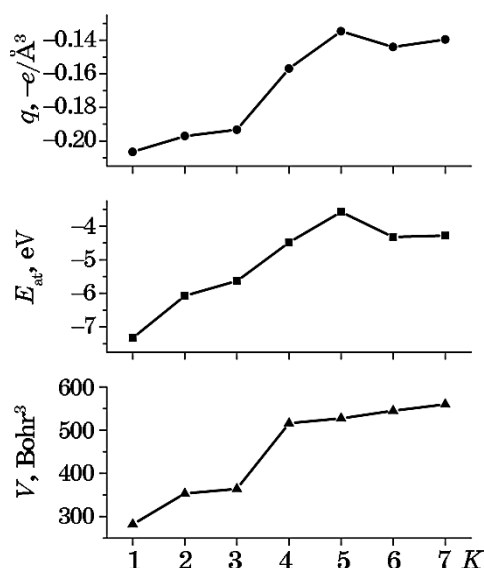


Fig. 2. Spatial electron densities (q , e —electron charge) in interatomic regions, average binding energies per atom (E_{at}) and volumes (V) of elementary cells of compounds.

hand, the remaining cells obtained from Al_3N_2 simulate solutions in which oxygen atoms replace atoms in the structure of the ‘body’ of AlN itself.

The band calculations were carried out using the LAPW (Linear Augmented Plane Wave) approximation [42] with the generalized gradient approximation (GGA) for electronic density in the form [43]. The scalar-relativistic variant of the LAPW method [44] was employed to calculate the electronic structure characteristics of the compounds. The positions of atom components in the structure of the investigated compounds were determined using symmetry operations of a simple hexagonal lattice H and the information provided in the Table 1. Here, the coordinates of aluminium and nitrogen atoms with indices 1 and 2 represent the structure of AlN . The structures of the remaining alloy models were simulated by sequentially replacing oxygen atoms with atoms in the $K = 4$ cell.

The muffin-tin (MT) radii of atomic spheres were selected to minimize the size of the interstitial region (II) in the $K = 1$ modification, which has the smallest volume of the elementary cell. For all spatial configurations and all atoms, these radii were set at 1.69 Bohr ($1 \text{ Bohr} = 5.2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$). In the electronic structure calculations of all compounds, 168 points were used in the irreducible parts of their Brillouin zones. The product of the MT sphere radius (R_{mt}) and the maximum value of the wave vector for plane waves (K_{max}) was chosen to be

TABLE 1. The positions of atoms in the structure of the Al_3N_2 alloy in the fractions of the edges of the unit cell ($K = 4$).

	x	y	z
Al_1	1/3	2/3	0.0
Al_2	2/3	1/3	0.5
N_1	1/3	2/3	0.381
N_2	2/3	1/3	0.881
Al_3	0.0	0.0	0.0

seven, with maximum values of the quantum number l set to 10 for partial waves within spheres and $l = 4$ in calculations of non-muffin-tin matrix elements.

As there is no literature information available on the values of lattice parameters for the hexagonal lattices associated with solid solutions of aluminium nitride, they were calculated using a spatial structure minimization procedure [44].

The binding energies (cohesive energies) were calculated as the differences between the total energies of the compounds themselves and the sums of the total energies of the constituent atoms when they are infinitely separated from each other. The latter were determined according to the recommendations [45].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The sequential transition from aluminium nitride with an elementary cell configuration of $K = 1$ to its solid solution with $K = 7$ is accompanied by a decrease in the electron density within the interatomic region of the investigated compounds (Fig. 2). This circumstance indicates [46] the accompanying reduction in the covalence of interatomic interactions, which in turn leads to a decrease in binding energies and an increase in the volumes of the elementary cells of the compounds. From the discussed graph, it's evident that the behaviour of the curves for E_{at} (binding energies) and V (volumes) is essentially governed by and aligns with the charge densities in the interatomic regions of the compounds. The covalent bonds are most loosened in the compounds with $K = 5-7$. As apparent from the values of binding energies (E_{at}) of these compounds, they turn out to be the least stable. Thus, the formation of stable oxides with substituted nitrogen atoms appears to be an improbable process. The transition from aluminium nitride to its energetically 'closest' oxide with $K = 2$ is accompanied by a decrease in binding energy of $\Delta E_{\text{at}} = 1.25$ eV, which in terms of temperature corresponds to over $14.5 \cdot 10^3$ K. These facts point to the high resistance of aluminium

nitride to oxidation and corrosion processes. On the other hand, the formation of the insertion alloy Al_3N_2 ($K=4$) becomes an even more improbable event due to the larger value of $\Delta E_{\text{at}} = 2.84$ eV.

The energy band structures $E(\mathbf{k})$ of the investigated compounds are presented in Fig. 3. It is evident that aluminium nitride itself ($K=1$) and the oxide with substituted nitrogen atom within the AlN structure ($K=7$) are insulators. The energy bandgap (E_{Gap}) in the aluminium nitride structure is 4.2 eV, and it is a direct bandgap concentrated at the Γ point of the Brillouin zone. The obtained value of E_{Gap} was noticeably lower than the experimentally determined value, reflecting the general trend of underestimated values obtained in band calculations (see introduction). One possible reason for this can be attributed to the fact that most band calculations do not accurately describe excited final states of electrons, which are observed in experiments. A direct energy gap localized in the interval from $\Lambda-\Gamma$ in the Brillouin zone is present in the $E(\mathbf{k})$ spectrum of the oxide with $K=7$, with a value of $E_{\text{Gap1}} = 0.25$ eV. A smaller energy gap $E_{\text{Gap2}} = 0.23$ eV is indirect, corresponding to electronic transitions involving phonons from $K \rightarrow \Lambda-\Gamma$. The remaining band structures ($K \neq 1, 7$) in Fig. 3 are typical of compounds characteristic of metals.

The charge states of the atoms within the investigated compounds

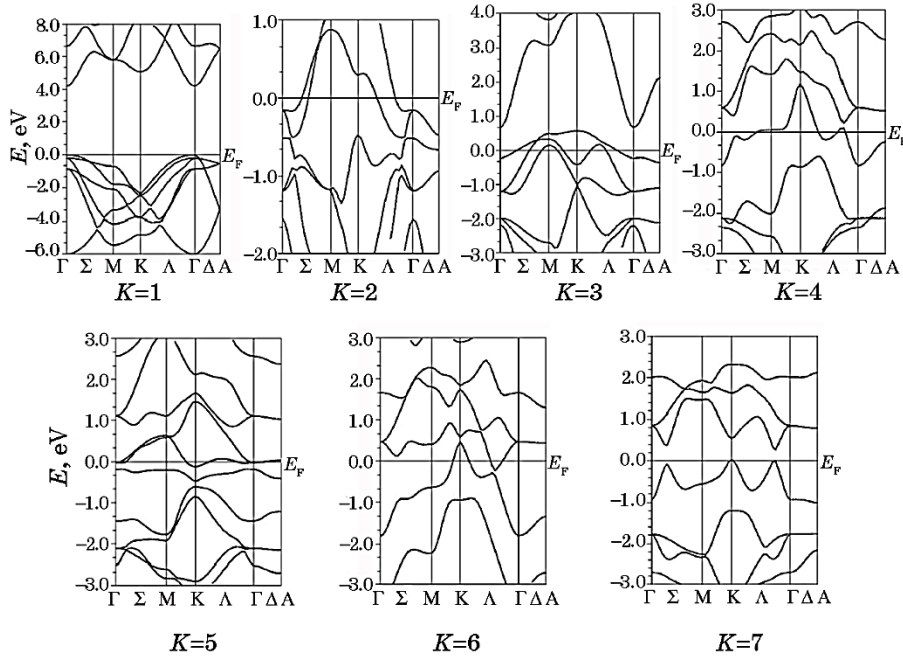


Fig. 3. Energy band structure $E(k)$ of aluminium nitride ($K=1$) and its solid solutions with aluminium ($K=4$) and oxygen ($K \neq 1, 4$).

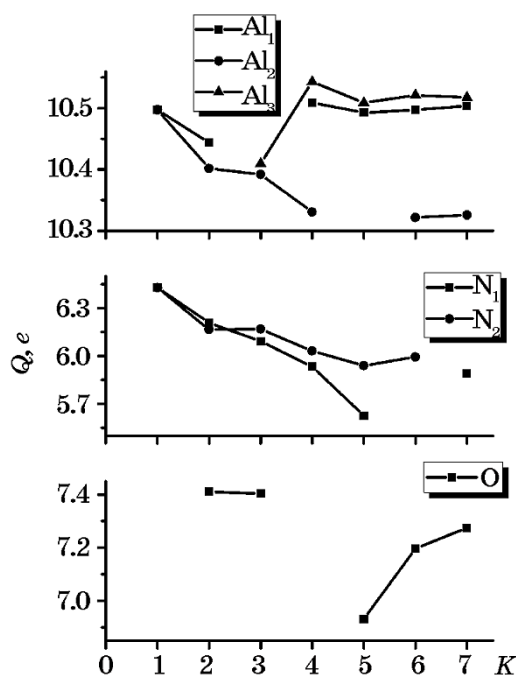


Fig. 4. Atomic charges (Q , e —electron charge) of compounds.

exhibit a compensatory nature, where an increase in charge on certain atoms is accompanied by a decrease on other types of atoms (see Fig. 4). For instance, the reduction in the charges of nitrogen and Al_2 atoms, which are genetically linked to aluminium nitride and form the central region of its elementary cell, is correspondingly associated with an anomalous redistribution of charges onto oxygen atoms in the structures with $K = 2$ and $K = 3$. Further, the almost monotonic decrease in the charges on the mentioned atoms in structures with $K \geq 4$ is accompanied by an increase in the charge states of the remaining aluminium and oxygen atoms. It is noteworthy that, in the $K = 5$ structure with the central oxygen atom, its charge reaches a minimum value of 6.93 units of electron charge.

Figure 5 shows the total and atomic electron densities of some of the investigated compounds. The structure of their valence bands consists of two subzones—one localized near the energy level of -15.0 eV, and the other is concentrated in the interval of -8.0 to 0.0 eV.

The first subzone is predominantly represented by s -states of nitrogen atoms, which are genetically linked to its quasi-core $2s$ electrons. In the solid solution with oxygen incorporation ($K = 2$), the discussed states are hybridized, while in structures with larger values of $K = 4, 5$, they appear as distinct peaks, reflecting their atomization. In the

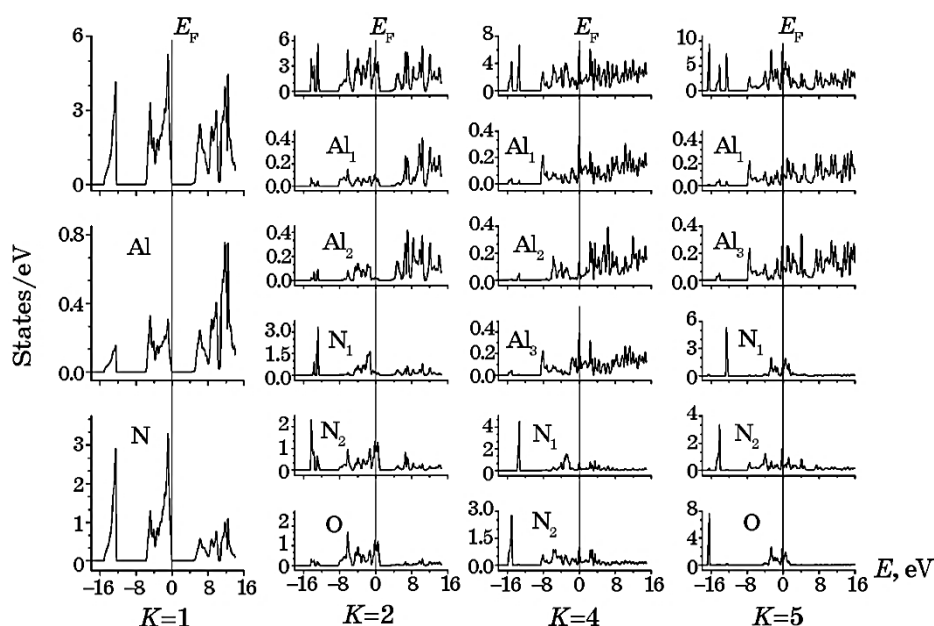


Fig. 5. Full (upper panels in each column of the figure) and full atomic electron densities of compounds. Vertical thin lines indicate the energy positions of the Fermi levels (E_F).

case of the oxide with $K=5$, states of oxygen atoms with the same symmetry and genetics as well as high degree of atomization also appear in this energy zone. The mentioned atomization and, as a consequence, the reduction in interaction among the discussed atoms due to their quasi-core electrons, are caused by the difference in the charge states of nitrogen and oxygen atoms (see Fig. 4). Indeed, the lower the charge of one of the nitrogen atoms, the lower the binding energy (in absolute terms) of its quasi-core electrons—the corresponding peak in the electron densities will ‘emerge’ towards the Fermi level and vice versa. It’s worth noting that the observed atomization correlates with the decrease in the binding energies of the compounds as their configurations transition to larger K values (see Fig. 2). This emphasizes the importance of considering interactions involving the quasi-core electrons of nitrogen when examining the chemical aspects of compound formation with its participation.

The second subzone is formed by hybridized states of nitrogen and aluminium atoms, and in the case of oxides, states of oxygen atoms are added to the hybridization region. In this hybridization, p -symmetry electrons from all the atoms of the compounds participate, and aluminium’s s -electrons, which are primarily localized at the bottom (Al_1 , Al_3), the middle (Al_2), and near the Fermi level (Al_3) of the subzone, al-

so contribute to the formation of the band. In turn, the conduction band of the compounds is primarily formed by *s* and *p*-states of nitrogen and aluminium atoms. As evident from the discussed results presented in Fig. 5, in the oxides and solid solution Al_3N_2 , there are peaks of high intensity in the electronic density of states directly at the Fermi level. Typically, the presence of such components in the electronic density of states of compounds indicates a reduction in their thermodynamic stability. Upon transitioning from $K = 2 \rightarrow K = 4 \rightarrow K = 5$, the intensity of Fermi level components increases in the sequence of $2.3 \rightarrow 5.8 \rightarrow 7.9$ density units, respectively. The progressive decrease in stability among the discussed compounds is also confirmed by their binding energies (Fig. 2).

4. CONCLUSIONS

1. The formation of solid solutions of aluminium nitride with oxygen and aluminium is accompanied by a decrease in the electron density in their interatomic regions. The simultaneous reduction in the covalence of interatomic interactions leads to a decrease in binding energies and an increase in the volumes of elementary cells in the compounds. The transition from aluminium nitride to its energetically ‘nearest’ oxide is accompanied by a decrease in binding energy by 1.25 eV, corresponding to over 14.5×10^3 K on the temperature scale. This explains the high resistance of aluminium nitride to oxidation processes. The formation of an alloy with aluminium is even more unlikely due to a larger reduction in its binding energy by 2.84 eV.

2. Most of the compounds modelling the processes of forming solid solutions of aluminium nitride with oxygen and aluminium exhibit metallic behaviour. The charge states of atoms in the investigated compounds have a compensatory nature—an increase in the charge on some atoms is accompanied by a decrease in charge on other types of atoms.

3. The structure of the valence bands of aluminium nitride and its solid solutions consists of two subzones—one of them is localized near the energy level of -15.0 eV, and the second is concentrated in the range of -8.0 to 0.0 eV.

4. The first subzone is predominantly formed by *s*-states of nitrogen atoms, genetically linked to its quasi-core $2s$ -electrons. In the solid solution with oxygen incorporation, the discussed states are hybridized, whereas in the remaining compounds, they are represented by individual peaks reflecting their atomic character. This atomization correlates with the decrease in bond energies of the compounds, indicating the importance of considering the interactions of nitrogen’s quasi-core electrons when examining the chemical aspects of compound formation involving nitrogen.

5. The second subzone is formed by hybridized states of nitrogen and

aluminium atoms, while in oxides, states of oxygen atoms are added to the hybridization region. In this hybridization, *p*-symmetry electrons of all atoms in the compounds are involved, and aluminium *s*-electrons contribute to the formation of the band too. The conduction band of the compounds is predominantly shaped by *s* and *p*-states of nitrogen and aluminium atoms.

6. In the electronic densities of solid solutions of aluminium nitride with oxygen and aluminium, high-intensity components are present at the Fermi level. The intensities of these components correlate with the binding energies of the compounds and can be used as one of the criteria to determine their thermodynamic stability.

The authors are grateful to the National Academy of Sciences of Ukraine for partial support within the framework of the projects 4.2/23-II of the budget program 'Support for the development of priority areas of scientific research' (KPIK BK 6541230) and IMΦ-2022/1 (KPIK BK 6541230).

REFERENCES

1. A. W. Weimer, G. A. Cochran, G. A. Eisman, J. P. Henley, B. D. Hook, L. K. Mills, T. A. Guiton, A. K. Knudsen, N. R. Nicholas, J. E. Volmering, and W. G. Moore, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**: 3 (1994).
2. A. V. Virkar, T. B. Jackson, and R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**: 2031 (1989).
3. T. J. Mroz, Jr., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**: 782 (1992).
4. P. T. B. Shaffer and T. J. Mroz, Jr., *Aluminum Nitride* (Advanced Refractory Technology, Inc., 1991).
5. A. Glen, R. A. Slack, R. Tanzilli, O. Pohl, and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**: 141 (1987).
6. O. Ye. Pogorelov, O. V. Filatov, E. M. Rudenko, I. V. Korotash, and M. V. Dyakin, *Progress in Physics of Metals*, **24**, No. 2: 239 (2023).
7. E. M. Rudenko, A. O. Krakovnyy, M. V. Dyakin, I. V. Korotash, D. Yu. Polots'kyi, and M. A. Skoryk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 989 (2022) (in Ukrainian).
8. A. Siegel, K. Parlinski, and U. D. Wdowik, *Phys. Rev. B*, **74**, 104116 (2006).
9. G. R. Kline and K. M. Lakin, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 750 (1983).
10. H. Vollstadt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, and O. Fukunaga, *Proc. Japan Acad.*, **66**, Ser. B: 7 (1990).
11. I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.*, **60**: 2491 (1992).
12. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**: 1237 (1992).
13. E. Ruiz, S. Alvarez, and Pere Alemany, *Phys. Rev. B*, **49**: 7115 (1994).
14. Fedir Sizov, Zinoviia Tsybrii, Ihor Korotash, and Eduard Rudenko, *IR Blocking and Transparent in Visible and THz Filters* // LAP LAMBERT Academic Publishing; Published on: 2018-08-10. 88 p. ISBN-13: 978-613-9-89803-9.
15. E. Rudenko, Z. Tsybrii, F. Sizov, I. Korotash, D. Polotskiy, M. Skoryk, M. Vuichyk, and K. Svezhentsova, *J. Appl. Phys.*, **121**, No. 13: 135304 (2017).
16. Z. Tsybrii, F. Sizov, M. Vuichyk, I. Korotash, and E. Rudenko, *Infrared Phys.*

- Technol.*, **107**: 103323 (2020).
17. Q. Xia, H. Xia, and A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.*, **73**: 8193 (1993).
 18. M. Durandurdu, *J. Alloys and Compd.*, **480**: 917 (2009).
 19. L. Hultman, S. Benhenda, G. Radnoczi, J.-E. Sundgren, J. E. Greene, and I. Petrov, *Thin Solid Films*, **215**: 152 (1992).
 20. M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev. B*, **45**: 10123 (1992).
 21. S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura, and K. Takemura, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**: 2093 (1997).
 22. E. Gabe, Y. LePage, and S. L. Mair, *Phys. Rev. B*, **24**: 5634 (1981).
 23. C. Carlone, K. M. Lakin, and H. R. Shanks, *J. Appl. Phys.*, **55**: 4010 (1984).
 24. A. T. Collins, E. C. Lightowlers, and P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **158**: 833 (1967).
 25. V. A. Fomichev, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, **10**, 763 (1968) [*Sov. Phys. Solid State*, **10**: 597 (1968)].
 26. R. V. Kasowski and F. S. Ohuchi, *Phys. Rev. B*, **35**: 9311 (1987).
 27. M. Gautier, J. P. Duraud, and C. Le Gressus, *Surf. Sci.*, **178**: 201 (1986).
 28. K. Tsubouchi, K. Sugai, and N. Mikoshiba, *In 1981 Ultrasonics Symposia Proceedings, edited by B. R. McAvoy* (IEEE, New York, 1981), p. 375.
 29. W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.*, **44**: 292 (1973).
 30. B. Hejda, *Phys. Status Solidi*, **32**: 407 (1969).
 31. S. Bloom, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 2027 (1971).
 32. D. Jones and A. H. Lettington, *Solid State Commun.*, **11**: 701 (1972).
 33. W. Y. Ching and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B*, **34**: 5305 (1986).
 34. A. Kobayashi, O. Sankey, S. M. Yolz, and J. D. Dow, *Phys. Rev. B*, **28**: 935 (1983).
 35. L. M. Goldman, R. Twedt, S. Balasubramanian, and S. Sastri, *Proc. SPIE*, 8016 (2011).
 36. J. W. McCauley, P. Patel, M. W. Chen, G. Gilde et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**: 223 (2009).
 37. H. Li, P. Mina, N. Songa, A. Zhanga et al, *Ceram. Int.*, **45**: 8188 (2019).
 38. E. M. Rudenko, V. Ye. Panarin, P. O. Kyrychok, M. Ye. Svavilnyi, I. V. Korotash, O. O. Palyukh, D. Yu. Polotskiy, and R. L. Trishchuk, *Progress in Physics of Metals*, **20**, No. 3: 485 (2019).
 39. V. F. Semenyuk, E. M. Rudenko, I. V. Korotash, L. S. Osipov, D. Yu. Polotskiy, K. P. Shamray, V. V. Odinokov, G. Ya. Pavlov, and V. A. Sologub, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 2: 223 (2011).
 40. V. F. Semenyuk, V. F. Virko, I. V. Korotash, L. S. Osipov, D. Yu. Polotskiy, E. M. Rudenko, V. M. Slobodyan, and K. P. Shamrai, *Probl. At. Sci. Technol.*, **4**: 179 (2013).
 41. C. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **46**: 10086 (1992).
 42. D. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic: 1994).
 43. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996).
 44. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen et al., *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz Techn. Universiteit: 2001).
 45. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/
 46. J. Murrel, S. Kettle, and J. Tedder, *Teoriya Valentnosti* [Theory of Valence] (Moskva: Mir: 1968).

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.50.Lt, 61.72.jd, 68.35.bd, 71.15.Mb, 71.20.Be

Determinism of Gold-Monolayers' Local Atomic Ordering in the Formation of Their Electronic Structure

V. L. Karbivskyy, A. O. Romanskyy, A. P. Soroka, I. V. Sukhenko,
V. Kh. Kasyanenko, L. I. Karbivska, and V. V. Stonis

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

The total and partial densities of electron states of layered gold structures of different symmetry with thickness from 1 to 10 monolayers are calculated within the framework of the density functional theory. As shown, the first co-ordination sphere is determinant in the formation of the fine structure and the extent of the valence bands of the monolayer gold structures. The splitting of the peaks of the TDOS curve, which leads to its finer structure, is influenced not only by the lengths of interatomic bonds, but by the mutual arrangement of atoms too. The influence of long-range interactions on the electronic structure of gold monolayers is established. For example, for the (110) plane, a change in the atomic ordering in the third co-ordination sphere as a result of the introduction of a vacancy leads to noticeable changes in the TDOS curve that indicates either a significant role of the atoms of the third co-ordination sphere, or a significant redistribution of the interaction of *d*-orbitals of different symmetries of close neighbours. A correlation between the packing density as well as the number of neighbours in the first co-ordination sphere and the width of the energy bands of gold monolayers is revealed.

Key words: metal monolayers, electron structure, DFT, crystal defects, chemical bonds.

У рамках теорії функціоналу густини (ТФГ) розраховано повну та парціальні густини електронних станів шаруватих структур золота різної симе-

Corresponding author: Anastas Romanskyy
E-mail: anromansky@gmail.com

Citation: V. L. Karbivskyy, A. O. Romanskyy, A. P. Soroka, I. V. Sukhenko, V. Kh. Kasyanenko, L. I. Karbivska, and V. V. Stonis, Determinism of Gold-Monolayers' Local Atomic Ordering in the Formation of Their Electronic Structure, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 3: 211–221 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0211](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0211)

трії товщиною від 1 до 10 моношарів. Показано, що перша координаційна сфера є визначальною у формуванні тонкої структури та ширини валентних зон моношарових структур золота. На розщеплення піків кривої повної густини станів, що приводить до більш тонкої структури, впливають не тільки довжини міжатомових зв'язків, але й взаємне розташування атомів. Встановлено вплив далекосяжних взаємодій на електронну структуру моношарів золота. Наприклад, для площини (110) зміна атомового порядку в третій координаційній сфері в результаті введення вакансії приводить до помітних змін на кривій повної густини станів, що свідчить або про значну роль атомів третьої координаційної сфери, або про істотний перерозподіл взаємодій d -орбіталей різних симетрій, що належать близьким сусідам. Встановлено кореляцію між щільністю пакування, а також кількістю сусідів у першій координаційній сфері та шириною енергетичних зон моношарів золота.

Ключові слова: металеві моношари, електронна структура, ТФГ, кристалічні дефекти, хемічні зв'язки.

(Received 1 September, 2023; in final version, 10 December, 2023)

1. INTRODUCTION

In Ref. [1], the change in the electron density of gold slabs in the (111) plane was studied as a function of the film thickness and defect concentration. The (111) plane was chosen due to the fact that monolayer gold films have the symmetry of the (111) plane [2–4]. The study of monolayers of other planes can provide extremely important information on the patterns of formation of features of the electronic structure of both thin gold films and bulk metal, and the study of the effect of defects on this process substantially supplements the systematic data on the formation of a general picture of the design of the electronic structure of metals of the gold group.

Despite the fact that the free existence of metal monolayers is doubtful from the point of view of solid-state physics, some features of the electronic structure in the presence, for example, of defects, could still allow the stable existence of such structures under certain conditions. In particular, our earlier experimental data [2–3] show that the formation of monolayer gold flakes in the presence of vacancies and stacking faults is still possible. In addition, it is important to take into account the fact that according to a number of works, in particular, [5–6], gold has a unique propensity for the stability of relatively large 2D clusters due to $5d$ – $6s$ hybridization.

In addition, a theoretical study of the features of the electronic structure of metal monolayers, in particular, gold, is a necessary step for studying the regularities of the layer-by-layer growth of metallic nanostructures.

Today, the study of the properties and possibilities of using both

layer-by-layer grown nanostructures and thin gold films is extremely important, in particular, in electronics [7, 8], energetics [9], plasmonics and the creation of metamaterials [10–12].

The mechanisms for the formation of nanostructures of gold, as well as of its small clusters, still require a number of additions, although today there is already a very impressive array of data.

Inspired by the extremely important modern results, in particular, in Refs. [5, 13], this work is intended to supplement the data on the formation of the electronic structure of clusters and defective monolayers of gold, and is also caused by the desire of the authors to link the electronic-energy structure of gold monolayer structures with the initial physicochemical data of gold atoms and their topology on the plane.

2. RESEARCH METHOD

The total and partial densities of electronic states were obtained by the tetrahedron method [14] using Wien2k package [15, 16]. We used the full-potential (L)APW + lo method [17, 18] and generalized gradient approximation (GGA) PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof), as the most common GGA functional [19]. The visualization of the atomic structure was carried out using VESTA [20].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The obtained curves of the total density of electronic states (TDOS) of gold monolayers are shown in Fig. 1 and are arranged according to the degree of decrease in the packing density of atoms (Table 1). In addition, in the same row, there is regularity in the decrease in the number of neighbours in the first co-ordination sphere. At a distance of 2.88 Å, for monolayers of planes (111), (100), and (110), the number of atoms in the first co-ordination sphere is 6, 4, and 2, respectively.

Considering the nearest environment of atoms in relation to the features of the electronic structure, it is important to take into account not only the bond length, but also the specific position of the neighbour atom in the plane. For convenience, this position will be described by the angle φ (Fig. 2). Figure 2 shows the first three co-ordination spheres, because, in the case of a defective monolayer (110), changes in the atomic environment are observed only in the third co-ordination sphere.

In Ref. [1], changes in the TDOS curves of gold slabs in the (111) plane were analysed with a change in the number of monolayers and the presence of vacancies. It was shown that at certain vacancy concentrations in the monolayer of the (111) plane, the main maxima of the

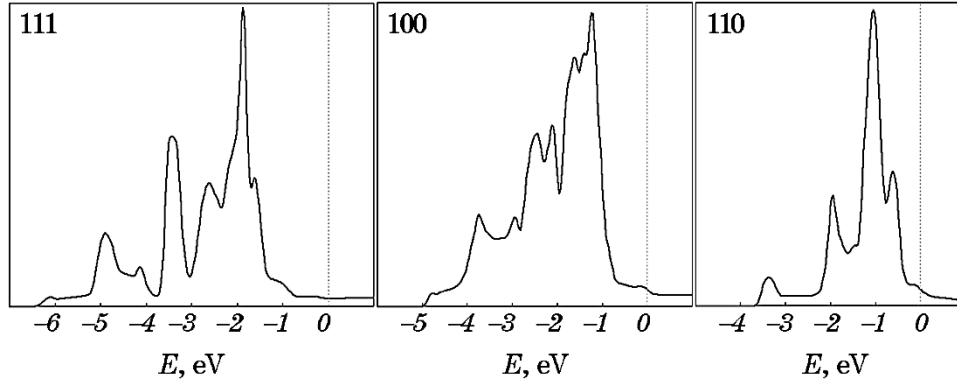


Fig. 1. Calculated TDOS of ideal monolayers of planes (111), (110), and (100).

TABLE 1. Energy position of the main maximum on the TDOS curve, interatomic-bond lengths and co-ordination numbers for different planes of gold monolayers.

Plane/cell area ($\text{\AA}^2$)/number of atoms per unit cell	(111)/ 8.29/ 1	(100)/ 16.65/ 2	(110)/ 11.75/ 1
Main maximum position (eV)	$\cong 1.9$	$\cong 1.3$	$\cong 1.0$
Bond lengths ($\text{\AA}$)/co-ordination number	2.88/6 4.99/6 5.77/6	2.88/4 4.08/4 5.77/4	2.88/2 4.08/2 4.99/4
Atomic density (atom per nm^2)	12.06	12.01	8.51

TDOS curve are split, which brings the shape of this curve closer to that for a bulk sample. Each atom of an ideal monolayer of gold in the (111) plane has six nearest neighbours in the first co-ordination sphere, which are characterized by an angle φ to the x axis, which affects different contributions from the d -state components.

As can be seen from Fig. 2 planes (110) and (100) have rotational symmetry different from (111). In view of this, the TDOS curves of gold monolayers of different planes have significant differences. A significant narrowing of the valence band is observed from $\cong 6.5$ eV for a monolayer of the (111) plane to $\cong 3.5$ eV for a monolayer of the (110) plane. Only three main features can be distinguished on the TDOS curve of the monolayer of the (110) plane. In contrast to the (110) plane, the gold (100) plane is characterized by the presence of an atom in the line segment connecting the central atom and the atom of the third co-ordination sphere (Fig. 2; r_3). However, the interatomic distances for the first and second co-ordination spheres for the (100) and

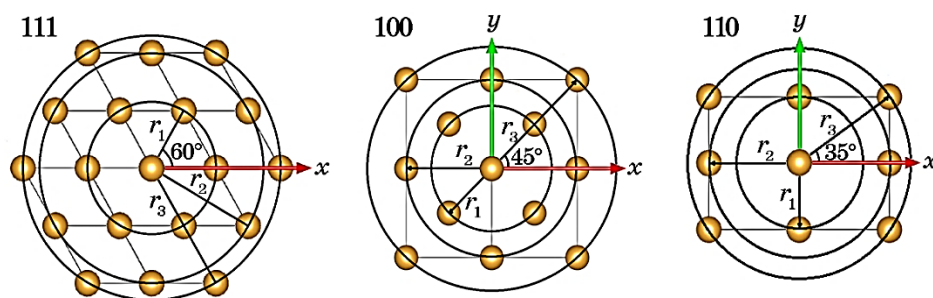


Fig. 2. The first three co-ordination spheres and the angle φ for gold monolayers of the (111), (100) and (110) planes.

(110) planes are of the same length. In the case of the (110) plane, the angles between the bond line and the coordinate axes differ only in the third co-ordination sphere; however, the distance of ≈ 5.0 Å is rather significant for bond formation and, accordingly, the contribution of the third co-ordination sphere to the TDOS curve should be extremely small.

It should be noted that with a different definition of the basis of the coordinate system, the angles of the corresponding bonds are still preserved; in this case, only the indices of the d -components change.

Consequently, significant differences in the TDOS curves for monolayers of the (100) and (110) planes are determined not only by the presence of two additional atoms at the distance of 4.08 Å for the (100) plane, but mainly by the different local symmetry that is characteristic of these planes.

When analysing the calculated data, an important criterion is their compliance with the experimental data. To assess the correctness of the obtained curves of the densities of electronic states, we carried out their comparative analysis with ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) spectra. In particular, Figure 3 shows a comparison of the calculated curve of the total density of states for a gold slab containing three monatomic layers of the (110) plane and the spectrum of the valence band of gold in the (110) plane obtained by ultraviolet photoelectron spectroscopy [21].

It is known that the quantum-mechanical method used by us for calculating the electronic-energy structure tends to some energy compression of the obtained curves of electronic states. As can be seen from Fig. 3, with a slight stretching of the calculated curve, it can be argued that the main features of the density of electronic states are in full agreement.

Analysis of Fig. 4 allows us to assert that the main maximum of the density of electronic states is mainly formed by the d_{xz} and d_{z^2} electronic states. The peak to the right of the main peak at ≈ 0.5 eV owes its

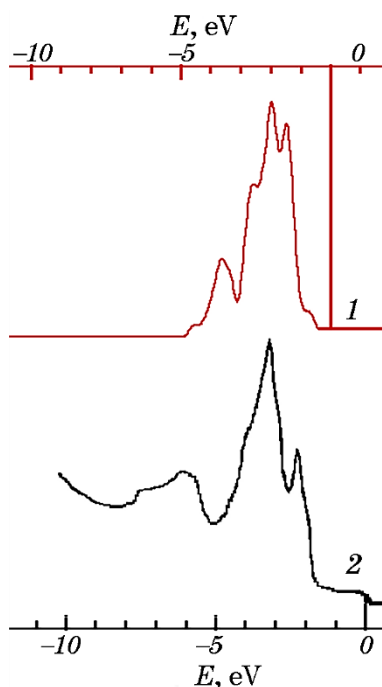


Fig. 3. Calculated TDOS curve for a gold slab containing 3 monatomic layers of the (110) plane (1) and UPS spectrum of clean gold surface of (110) plane [21] (2).

origin to d_{yz} and d_{xy} with an insignificant addition of $d_{x^2-y^2}$ states, which also participate in the formation of the main maximum. The feature to the left of the main maximum at about 2 eV is formed by the d_{yz} и d_{xy} states. The peak at 3.5 eV is determined by the $d_{x^2-y^2}$ states.

The transition to the analysis of the TDOS curve of the monolayer of the (100) plane shows a very rich fine structure of the valence band. The atomic density in such a monolayer in comparison with the (110) plane increases by almost 1.4 times. In the first co-ordination sphere at the same distance, there are no longer 2, but 4 atoms.

Based on the fact that for all the considered planes the first co-ordination sphere is at the same distance of 2.88 Å, and only the number of atoms in the co-ordination sphere changes (2, 4 and 6 respectively for the planes (110), (100) and (111)), it is obvious that the first co-ordination sphere is determinant in the formation of the fine structure and extent of the valence bands of the structures under study.

As shown earlier [1], in the case of the gold (111) plane, the contribution to the main maximum of the density of states is made mainly by the states associated with the z axis. For (110), this tendency remains, but, in addition to z^2 , the xz component also makes a significant con-

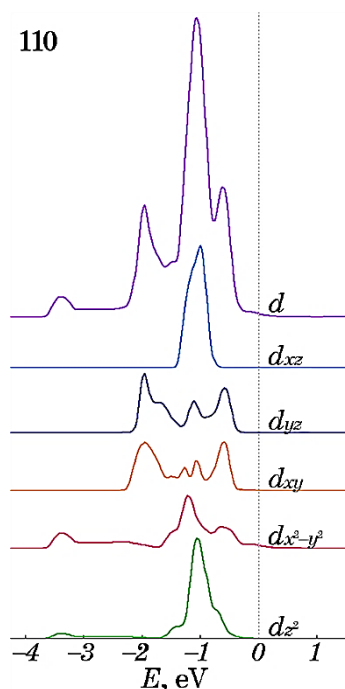


Fig. 4. Calculated partial contributions to the TDOS of an ideal gold monolayer of the (110) plane.

tribution. More precisely, only the d -states associated with the y axis have several significant peaks.

Thus, the complex band structure is formed by the bonds of the first co-ordination sphere. Moreover, the variability of the bond angles to the x and y axes determines the splitting of the peaks and the formation of a more complex band structure.

Since in the monolayer gold flakes studied by us earlier [2–3], due to defectiveness, the bond combinations are even more diverse, and, consequently, the TDOS curve has a more developed fine structure, the study of defective gold monolayers can be more applied than the calculations of ideal monolayers. Figure 5 shows the contributions of atoms of non-equivalent positions to the TDOS of the (110) plane defective monolayer (2×2 supercell).

Significant differences in the contributions to the TDOS between atoms of different positions are observed. The peak in the density of electronic states of the $\text{Au}_{(1)}$ atom forms a band with many features, similar in shape to the TDOS curve, but much less intense. This fact indicates an important role of the atoms of the first position in the formation of the structural features of the TDOS of the defect gold monolayer.

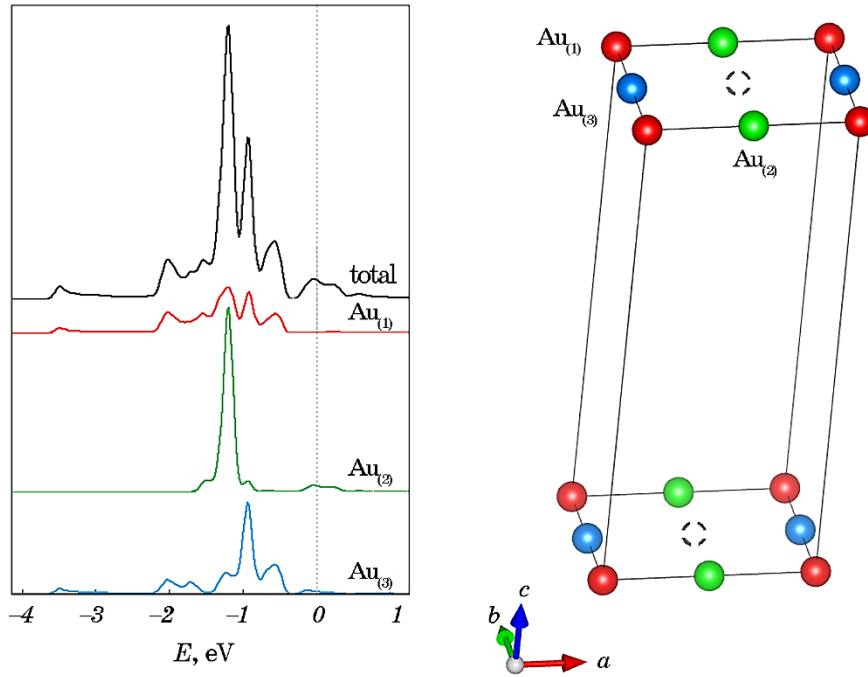


Fig. 5. Contributions of atoms from non-equivalent positions to TDOS of the (110) plane defective monolayer (2x2 supercell).

The intensity of the peaks on the curve of the density of states of the $\text{Au}_{(1)}$ atoms is lower than on the analogous curves of the $\text{Au}_{(2)}$ and $\text{Au}_{(3)}$ atoms. Most likely, this difference is caused by differences in the atomic environment. The atom of the first non-equivalent position does not contain defects in the first and second co-ordination spheres. Atoms of the second and third non-equivalent positions are adjacent to a vacancy and therefore, there is a break in bond with the nearest neighbour in one of the directions.

For atoms in the first position, it is extremely curious that changes in the atomic environment in this case are observed only in the third co-ordination sphere. Thus, although the nearest 2 co-ordination spheres do not undergo changes, the contribution of the densities of states of the $\text{Au}_{(1)}$ atoms to the TDOS undergoes changes. Consequently, sufficiently distant neighbours affect the density of states.

The curve of d -states of the $\text{Au}_{(2)}$ atoms has a very clear energy localization of about 1.2 eV, which corresponds to the position of the main maximum on the TDOS of the sample. Analysing the partial densities of d -states for atoms of each non-equivalent position, we can see that the intense peaks on the densities of states curves for $\text{Au}_{(3)}$ and $\text{Au}_{(2)}$ are determined, first of all, by the d -states associated with the x and y ax-

es.

In the presence of vacancies, the most significant differences between the TDOS curves of an ideal and a defective monolayer is, first of all, the appearance of a low-intensity feature in the region near the 'Fermi level'. The bond length between $\text{Au}_{(1)}$ and $\text{Au}_{(2)}$ along the x axis is quite large and amounts to $4.08 \text{ \AA}$, while there are no neighbours along the y axis at a distance of $\cong 2.88 \text{ \AA}$. In view of this, the atom of the second position, as can be seen in Fig. 6, is most sensitive to changes.

For the $\text{Au}_{(1)}$ atom, the splitting of the main peak of the d_{z^2} states is observed. With a vacancy defectiveness of 2×2 , $\text{Au}_{(1)}$ does not lose its neighbours from the first ($\cong 2.88 \text{ \AA}$) and second ($\cong 4.08 \text{ \AA}$) coordination spheres; however, it loses all neighbours from the third coordination sphere at once. Considering that this is the only change in its environment, it must be assumed that changes in the density of states curves for $\text{Au}_{(1)}$ are associated either with the interaction with atoms of the third co-ordination sphere, or with a change in the hybridization of various orbitals with neighbours in the first co-ordination sphere.

In the (110) plane defective monolayer, an insignificant band broad-

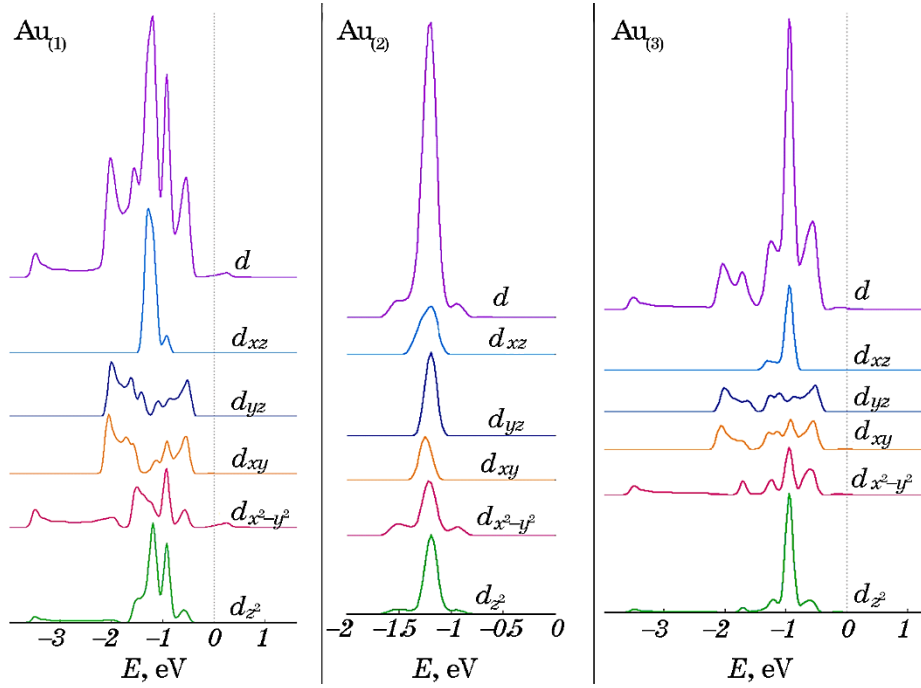


Fig. 6. Calculated partial densities of electronic states of the (110) plane defective monolayer.

ening is observed, due to the contributions of the d -states associated mainly with the y axis (in the chosen basis). Since in this case the shorter $\text{Au}_{(1)}\text{--Au}_{(3)}$ bond lies exactly on the y axis, it can be assumed that the broadening of the band is caused by a stronger interaction with the nearest neighbours.

4. CONCLUSIONS

The first co-ordination sphere is determinant in the formation of the fine structure and the extent of the valence bands of the monolayer gold structures. The splitting of the peaks of the TDOS curve, which leads to its finer structure, is influenced not only by the lengths of interatomic bonds, but also by the mutual arrangement of atoms.

The presence of a long-range effect of the atoms of the third co-ordination sphere on the electronic structure of gold monolayers is shown. For example, for the (110) plane, a change in the atomic ordering in the third co-ordination sphere as a result of the introduction of a vacancy leads to noticeable changes in the TDOS curve, which indicates either a significant role of the atoms of the third co-ordination sphere, or a significant redistribution of the interaction of d -orbitals of different symmetries of close neighbours.

A correlation between the packing density, as well as the number of neighbours in the first co-ordination sphere, and the width of the energy band of gold monolayers has been established.

REFERENCES

1. V. L. Karbivskii, A. A. Romansky, L. I. Karbivska, and S. I. Shulyma, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 3: 781 (2021).
2. V. L. Karbivskyy, V. V. Vyshniak, and V. H. Kasiyanenko, *J. Adv. Microsc. Res.*, **6**, No. 4: 278 (2011).
3. V. Karbivskyy, L. Karbivska, and V. Artemyuk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 69 (2016).
4. L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii, A. A. Romansky, O. Y. Kuznetsova, P. O. Teselko, and V. A. Artemyuk, *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, (2019).
5. H. Häkkinen, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, No. 9: 1847 (2008).
6. F. Munoz, A. Varas, J. Rogan, J. A. Valdivia, and M. Kiwi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, No. 45: 30492 (2015).
7. C. Liu, Y. Tang, P. Huo, and F. Chen, *Mater. Lett.*, **257**: 126708 (2019).
8. G. Yi Jia, Q. Zhang, Z. Xian Huang, S. Bin Huang, and J. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, No. 40: 27259 (2017).
9. A. Kato, M. Suyama, C. Hotehama, H. Kowada, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, No. 9: A1950 (2018).
10. R. Lemasters, C. Zhang, M. Manjare, W. Zhu, J. Song, S. Urazhdin, H.J. Lezec, A. Agrawal, and H. Harutyunyan, *ACS Photonics*, **6**, No. 11: 2600 (2019).

11. R. A. Maniyara, D. Rodrigo, R. Yu, J. Canet-Ferrer, D. S. Ghosh, R. Yongsunthon, D. E. Baker, A. Rezikyan, F. J. García de Abajo, and V. Pruneri, *Nat. Photonics*, **13**, No. 5: 328 (2019).
12. O. Guselnikova, P. Postnikov, R. Elashnikov, M. Trusova, Y. Kalachyova, M. Libansky, J. Barek, Z. Kolska, V. Švorčík, and O. Lyutakov, *Colloids Surf. A*, **516**: 274 (2017).
13. M. F. Matus and H. Häkkinen, *Small*, **17**, No. 27 (2021).
14. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 23: 16223 (1994).
15. K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, **147**, Nos. 1–2: 71 (2002).
16. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, *J. Chem. Phys.*, **152**, Iss. 7: 074101 (2020).
17. E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114**, No. 1: 15 (2000).
18. G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B*, **64**: 195134 (2001).
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).
20. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, No. 6: 1272 (2011).
21. J. M. Gottfried, K. J. Schmidt, S. L. M. Schroeder, and K. Christmann, *Surf. Sci.*, **525**, Nos. 1–3: 197 (2003).

PACS numbers: 07.60.-j, 07.79.-v, 73.20.Mf, 81.16.Dn, 81.16.Nd, 81.16.Rf

Fabricating an Ordered Array of Silver Nanoparticles via the Nanosphere Lithography Technique

R. B. Abdulrahman

*Department of Physics, College of Science,
University of Kirkuk,
IQ-36001 Kirkuk, Iraq*

The challenge of new technology is to produce inventive optical nanogratings, optical nanofilters, solar cell nanoabsorbers, antireflective surface coatings, and nanoelectronics by generating consistent patterns of various sizes and shapes of nanostructure on the smooth and solid surfaces. Nanosphere lithography (NSL) is a cost-effective and easy-to-implement technology that can be used to produce a diverse range of highly ordered nanoparticle-array structures. In this work, physical vapour deposition is used to grow large periodic arrays of silver nanoparticles and nanorings on patterned glass and silicon substrates. To achieve this, a single layer of self-assembled polystyrene nanospheres is firstly applied to the substrate to serve as a mask, and silver is then deposited through the mask. The spacing between the nanospheres can be adjusted by changing the diameter of the polystyrene nanospheres, which affects how the silver is deposited as nanodots or nanorings. The optical transmittance spectra of glass arrays can show significant variation depending on the specific nanostructure that is created. Regarding localized surface-plasmon resonance, nanorings display a red shift and a widening in the plasmon band. Possible uses for the resonance effect of the nanostructure are discussed.

Key words: nanosphere lithography, self-assembly, doctor blade, nanodots, nanorings, plasmonics.

Завданням нової технології є створення спритних оптичних дифракційних наноґратниць, оптичних нанофільтрів, нанопоглиначів для сонячних елементів, просвітлювальних поверхневих покриттів і наноелектроніки

Corresponding author: Rosure Borhanalden Abdulrahman
E-mail: rbabdulrahman@uokirkuk.edu.iq

Citation: Rosure Borhanalden Abdulrahman, Fabricating an Ordered Array of Silver Nanoparticles via the Nanosphere Lithography Technique, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 1: 223–234 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0223](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0223)

шляхом генерації послідовних зразків наноструктур різного розміру та форми на гладких і твердих поверхнях. Наносферна літографія (НСЛ) — це економічно ефективна та проста в реалізації технологія, яка може бути використана для створення різноманітних високовпорядкованих масивних структур наночастинок. У цій роботі фізичне осадження з газової фази було використано для вирощування великих періодичних масивів наночастинок срібла і нанодротиків на візерунчастих скляних і кремнієвих підкладках. Для цього на підкладку спочатку наносять один шар самоскладаних полістирольних наносфер, який слугує маскою, а потім осаджують срібло через маску. Віддаль між наносферами можна регулювати, змінюючи діаметер полістирольних наносфер, що впливає на спосіб нанесення срібла у вигляді наноцятки або нанокільця. Спектри оптичного пропускання скляних масивів можуть демонструвати значну варіацію залежно від конкретної наноструктури, яка створюється. Щодо локалізованого поверхневого плазмонного резонансу, нанокільця демонструють червоний зсув і розширення плазмонної смуги. Обговорюються можливі застосування резонансного ефекту наноструктури.

Ключові слова: наносферна літографія, самоскладання, скребок-лопатка, наноцятки, нанокільця, плазмоніка.

(Received 14 October, 2023; in final version, 15 November, 2023)

1. INTRODUCTION

The development of efficient manufacturing techniques, particularly at the nanoscale, has always been an arduous task. Despite advancements in technology, it remains difficult to discover an affordable and replicable method for creating nanoscale structures [1, 2]. Scientists are intrigued by the possibility of manipulating the properties of materials by selecting and interacting with individual particles. This has led to a growing interest in arranging nanoparticles into complex periodic nanostructures [3]. The unique optical properties of metal nanostructures are due to their smaller size and the replacement of continuous energy levels (density of states) with discrete energy levels, which are dependent on the size and shape of the nanostructures [4, 5]. These energy levels have an impact on the electronic structure and can result in novel optical effects [6]. According to the Drude model, metals possess free conduction electrons, and the plasmonic response refers to the collective excitation of the free electrons in relation to the positive ion cores [7, 8]. When electrons at the interface of a metal and a dielectric (including air) oscillate and couple with an electromagnetic field, surface plasmon polaritons (SPP) can be generated and move along the surface [9]. If the SPP is confined to a nanometre level, a localized surface plasmon resonance is created, which strengthens the electromagnetic field around metallic nanostructures [10]. The detection of electromagnetic field enhancement can be achieved using vari-

ous techniques such as light absorption, Raman signal enhancement, photoluminescence, and fluorescence [11].

Many nanodevices are constructed through surface nanopatterning, which can be achieved with great efficiency through template-based surface nanopatterning techniques. Diverse surface nanopatterns can be created using these processes [12, 13]. As a result of the progress in nanotechnology and nanoscience, scientists across different disciplines have gained great proficiency in dealing with nanostructures [14]. This has enabled them to explore the exceptional properties that arise from the nanoscale dimension [15]. There has been a surge in interest in the manufacturing of nanostructures due to this development. Materials scientists, physicists, biologists, and chemists find that the costly and inefficient method of maskless lithography is not a practical solution. The creation and preparation of the mask are the main reasons why mask-assisted lithography is limited to microelectronics facilities and cannot be expanded successfully [16].

Different nanostructuring methods are available to pattern unique nanostructures, such as nanorings, nanodots, nanotubes, nanospheres, and nanopillars on substrate surfaces. Nanopatterning has brought about numerous benefits, which have had a favourable effect on a significant number of nanogap devices, including vacuum sensors, photodetectors, diodes, transistors, OLEDs, sensors, and memristors [17]. The techniques used for this purpose primarily comprise electron-beam lithography, nanoimprinting, scanning probe microscope writing techniques, focused ion beam lithography, and replica moulding processes [18, 19]. However, the surface modification process for these techniques can be sophisticated [19]. When compared to other nanopatterning techniques, the NSL method is a cost-effective approach that saves time and allows for the production of large, well-organized arrays of nanostructures without requiring expensive equipment [20, 21].

The intricacy of the interactions between nanoparticles and the various physicochemical phenomena that occur during assembly are significant factors contributing to the challenges involved in assembling colloidal nanoparticles into a well-defined nanocrystals lattice structure [3]. NSL relies on self-assembled monolayers of spherical nanoparticles as a mask. The ability of colloidal particles to become trapped at gas-liquid or liquid-liquid interfaces significantly affects self-assembly at the gas-liquid interface. This confinement is due to a combination of electrostatic and capillary forces, as well as the hydrophobic properties of the nanospheres' surfaces [22]. Various techniques such as doctor blade [23], spin coating [24], Langmuir-Blodgett [25], drop casting [26], and dip-coating [27] can be used to create self-assembled monolayers. The spherical nanoparticles are arranged in hexagonal close-packed (h.c.p.) arrays through a convective self-

assembly mechanism that is caused by the interaction between the nanoparticles and the solvent used in the process [28, 29].

The low-cost fabrication technique of Ag nanoflower arrays growing on the photoresist surface has been demonstrated for surface-enhanced Raman spectroscopy [30]. Considering that the photoresist material is not conductive, this method of fabricating a patterned substrate might not be suitable for certain applications, such as solar cells, where materials with good electrical conductivity are required for efficiently collecting and transporting the generated electrical charges.

This article explains a method for organizing Ag NPs into precise patterns, like nanodots and nanorings. The process involves using two-dimensional scaffolds made of suspended polystyrene nanospheres to guide the nanoparticles' arrangement. The convective self-assembly approach offers a protected and pliable 2D space for the polystyrene nanospheres to form ordered scaffolds on a surface. These scaffolds have a hexagonal pattern of polystyrene nanospheres that serve as a template for the Ag NPs. This technique allows for the creation of ordered nanoparticle arrays with unique optical and structural characteristics that can be localized over a few tens of microns. The convective self-assembly mechanism is a practical way to design and produce various devices with ordered nanoparticle arrays.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The diagrammatic representation of the doctor-blade apparatus has been illustrated in Fig. 1, *a*, which employs the convective self-assembly process of nanospheres as shown in Fig. 1, *b*. The process involves the assembly of a single layer of polystyrene nanospheres with a diameter of 750 nm on a hydrophilic substrate. The substrate is first fixed onto a motorized stage to regulate its speed, and the current ex-

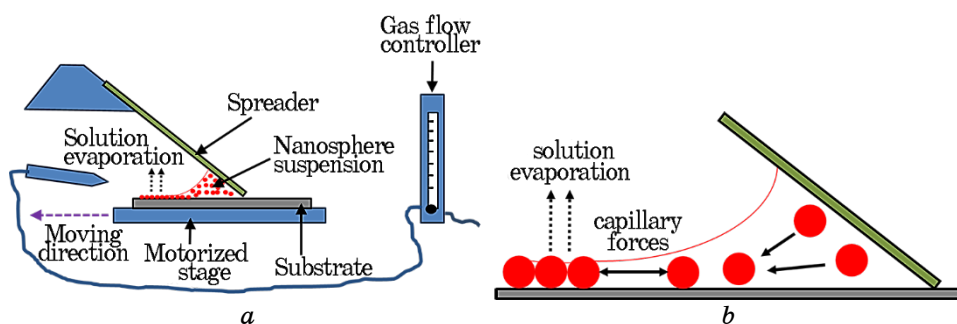


Fig. 1. Schematic representation of (a) doctor-blade setup; (b) convective self-assembly mechanism.

periments speed is optimized to be 5 millimetres per second, while a glass slide is utilized to spread the nanospheres. As the stage begins to move, the nanosphere suspension is pulled along the substrate, and N_2 gas is utilized to regulate the suspensions evaporation by blowing it across the suspensions end. By purging the atmosphere, N_2 gas controls suspension evaporation and creates a regulated environment with lower humidity levels. Additionally, it gently disperses agglomerated or weakly connected polystyrene nanospheres, permitting the formation of a monolayer film that is uniform and stable.

The formation of the nanosphere suspension monolayer can be affected by various factors such as concentration, stage speed, and solution dilution, and this process can be monitored using an optical microscope to control the evaporation rate of the solution. To adjust the distance between polystyrene nanospheres and control their diameters, oxygen plasma etching was employed. An electric field is applied to a mixture of oxygen and argon gas in a vacuum chamber, which results in the formation of plasma. Positive oxygen ions and electrons are produced by the electric field and are accelerated toward the substrate by the plasma. In the polystyrene nanospheres, the carbon and hydrogen atoms chemically interact with the oxygen ions to produce the carbon–oxygen and hydrogen–oxygen bonds. The polystyrene nanospheres can degrade (etch) as a result of this process. The resulting monolayer was utilized as a mask to generate structures such as metal nanodots and nanorings. Once the nanosphere template was formed, a 50-nm thin film of Ag was deposited onto a patterned substrate. The nanosphere mask was removed by chemical etching, accomplished by sonicating the substrate in toluene for 2 minutes by using an ultrasonic bath with very low power to avoid removing the deposited Ag nanodots and nanorings from the substrate. The formation of Ag nanodots and nanorings utilizing the nanosphere lithography technique is schematically illustrated in Fig. 2.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A photograph representing a single layer of polystyrene nanospheres with a thickness of 750 nanometres was displayed in Fig. 3. These nanospheres have been assembled on both glass and silicon substrates. It is evident from the picture that the convective self-assembly process [24] can be employed to fabricate nanospheres on a substrate of significant size.

Top and side views of a 750-nanometer single-layer nanosphere are displayed in Fig. 4, *a* and Fig. 4, *b*, respectively. These nanospheres have formed on the substrate through the self-assembly process of the polystyrene nanospheres, resulting in the creation of a uniform and crystal-like structure.

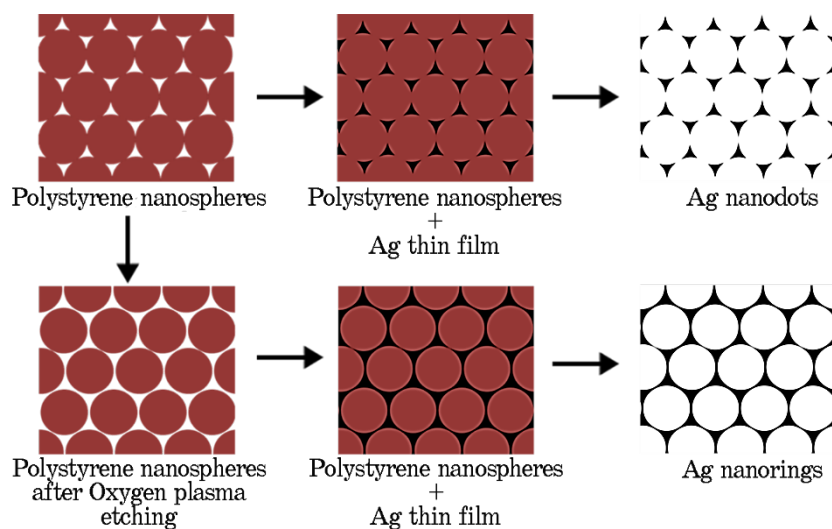


Fig. 2. Schematic representation of nanodots and nanorings periodic array formation.

In Figure 1, *b*, the experimental setup is depicted with a magnified view of the substrate and the spreader, which demonstrate the three processes controlling the formation of a monolayer array [28]: capillary forces, which draw liquid from the rest of the solution to the dry regions; convective transfer of nanospheres from the remainder of the

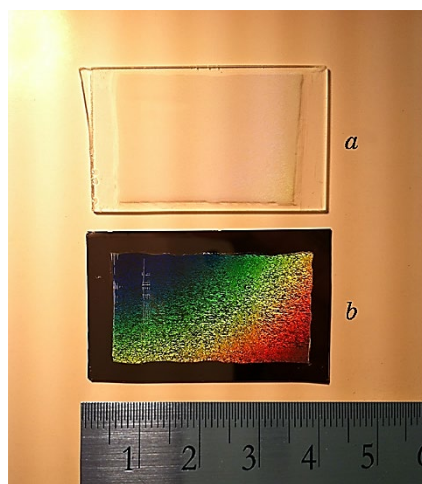


Fig. 3. Polystyrene nanospheres deposited on (a) glass and (b) silicon substrates.

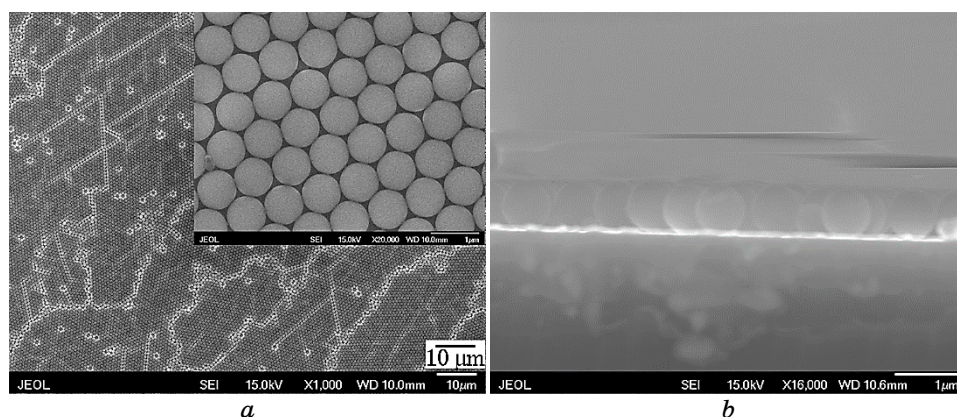


Fig. 4. SEM image of a 750-nm single-layer polystyrene nanosphere with a uniform crystal-like structure (a) top view (the inset shows a magnified image of the top view) (b) side view.

solution to the thin wetting film; and water evaporation. A pressure difference is formed when the solution drop is positioned along the angle of the spreader. This difference induces a capillary effect, which transfers a portion of the solution from the main drop to the dry zone, resulting in the formation of a thin wetting layer [22], as illustrated in Fig. 1, *b*. The nanospheres can seek out the configuration with the lowest energy by freely flowing all over the substrate [22].

Once the evaporation process takes place, the nanospheres form a monolayer that is packed closely in a hexagonal pattern, which can be seen in the inset image in Fig. 4, *a*. The process is sustained by moving the stage at a steady speed in the opposite direction of the monolayer formation. The formation of a monolayer is dependent on a withdrawal rate of the solution that is proportionate to the rate of water evaporation in the dry region. If the withdrawal rate is slower than the evaporation rate, nanospheres will accumulate and create multilayer arrays dominating the substrate. Conversely, faster withdrawal rates lead to an amorphous deposition with unfilled zones.

The emergence of point, line, and area defects on the substrate is depicted in Fig. 5. The nanospheres have to balance two forces, *i.e.*, adhesion between polystyrene nanospheres and adhesion between polystyrene nanospheres and substrate, as they experience polymer interdiffusion, which is the primary cause of defect formation [31].

An SEM image of modified nanospheres' diameters after undergoing oxygen plasma etching for 2 seconds is shown in Fig. 6. As a result, the nanospheres' diameters reduce from 750 nm to 745 nm, creating gaps between them for thin-film deposition. In the thermal evaporation system, a 200 nm thin film of silver was deposited by utilizing the

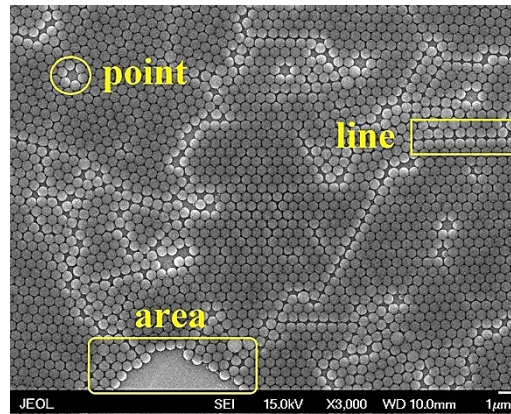


Fig. 5. SEM image of a 750-nm polystyrene nanosphere with a uniform crystal-like structure and some point, line, and area defect formation on the substrate.

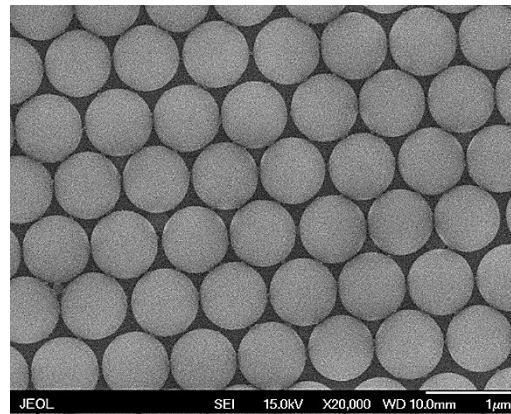


Fig. 6. SEM image of a single-layer polystyrene nanosphere after oxygen plasma etching for 2 seconds.

spacing between polystyrene spheres, resulting in hexagonal arrays of nanoscale silver nanodots (Fig. 7, *a*) and nanorings (Fig. 7, *b*) on both substrates before and after etching. The polystyrene nanospheres were removed from the substrate by immersing them in a Toluene ultrasonic bath after silver deposition. The results depicted in Fig. 7 demonstrate that this cost-effective and straightforward method can be used to create highly aligned nanoparticles suitable for optoelectronic [1, 12, 17] and medical applications [7, 32]. The aligned array of silver nanostructures efficiently traps light by scattering it into specific optical modes, leading to a notable increase in optical absorption [33].

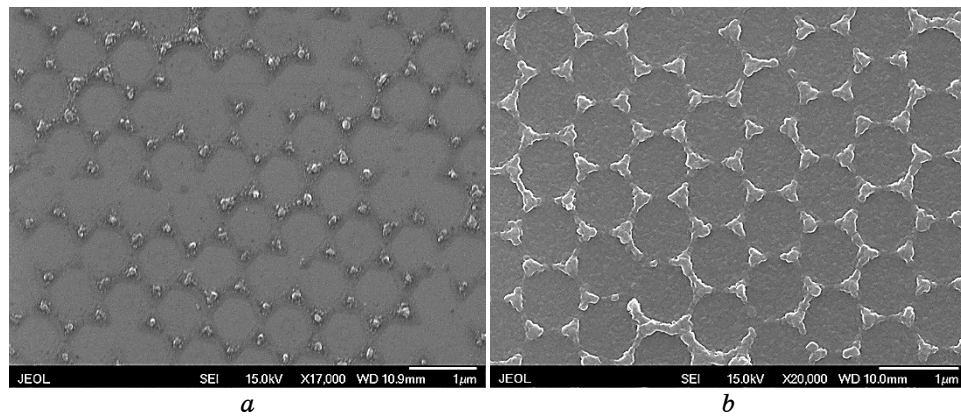


Fig. 7. SEM image of (a) silver nanodots and (b) silver nanorings.

The transmittance spectra of silver nanostructure ensembles on a glass substrate have been revealed in Fig. 8. The arrays of silver nanodots and nanorings are denoted by the dashed and solid curves, respectively, and they exhibit localized surface plasmon resonance (SPR) at wavelengths of 502 nm and 520 nm. As the nanoparticle size increases, the plasmon band widens and its intensity decreases, causing the spectral line to shift towards the red due to the retardation effect [4, 34, 35]. Varying the size of nanoparticles allows for the creation of adjustable optical sensors as it causes a shift in the plasmon resonance. This suggests that the spectral response is influenced by the size and shape of the nanostructure. The use of Ag NPs can function as a light-trapping layer on the transparent electrode or within the absorber layer [36] of a solar cell, enhancing the multiple scattering of incoming light [37].

4. CONCLUSION

This paper introduces a timesaving lithographic technique called nanosphere lithography. The process involves using a lithographic mask composed of 2D colloidal polystyrene nanospheres, onto which material for evaporation is applied resulting in a range of shaped particles on the substrate. By adjusting the diameter of the nanospheres, nanoparticles in a hexagonal framework can be created. Oxygen plasma etching can be used to modify the size of interstices between the nanospheres in a controllable manner. This approach significantly reduces the cost of fabricating nanostructured samples compared to other lithographic techniques. The present study shows that large-area monolayers of polystyrene nanospheres can be organized with considerable 2D colloidal monocrystals, although these colloidal monolayers have structural

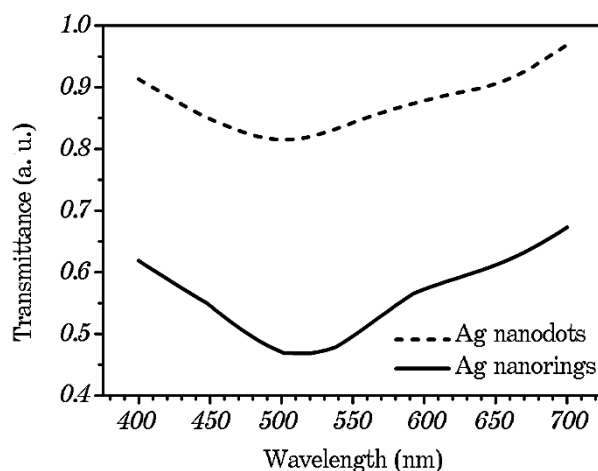


Fig. 8. Optical characterization of Ag nanodots and nanorings arrays.

deficiencies like conventional crystals. To create periodic arrays of nanoparticles like nanodots and nanorings, prepared colloidal masks are used, and a thin layer of silver is applied to the nanospheres mask via thin film deposition, while the crystal arrangement is maintained since this technique has no impact on the inner structure of polystyrene nanospheres. Oxygen plasma etching is used to create masks with not connected packed arrays of polystyrene nanospheres. When silver evaporates through the etched spheres, a layer with spherical mesh holes is formed. These nanoparticle arrays on a large substrate allow a simple optical characterization and can be used to illustrate the practical uses of these arrays. Overall, nanopatterning is an important technique in solar cell production that can enhance their efficiency and performance by allowing researchers to create precise, nanoscale structures that enhance the optical and electronic properties of solar cells.

The Author expresses gratitude towards the College of Sciences Department of Physics and Department of Chemistry at the University of Kirkuk.

REFERENCES

1. A. Yadav, B. Gerislioglu, A. Ahmadvand, A. Kaushik, G. J. Cheng, Z. Ouyang, Q. Wang, V. S. Yadav, Y. K. Mishra, Y. Wu, Y. Liu, and S. Rama Krishna, *Nano Today*, **37**: 101072 (2021).
2. C. Jia, Z. Lin, Y. Huang, and X. Duan, *Chem. Rev.*, **119**: 9074 (2019).
3. D. M. Balazs, T. A. Dunbar, D.-M. Smilgies, and T. Hanrath, *Langmuir*, **36**: 6106 (2020).

4. R. B. Abdulrahman, H. Cansizoglu, M. F. Cansizoglu, J. B. Herzog, and T. Karabacak, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **33**: 41501 (2015).
5. L. Wang, M. Hasanazadeh Kafshgari, and M. Meunier, *Adv. Funct. Mater.*, **30**: 2005400 (2020).
6. V. L. Karbivskyy, V. V. Zaika, L. I. Karbivska, N. A. Kurgan, and N. O. Zueva, *Prog. Phys. Met.*, **22**: 539 (2021).
7. H. A. Shareef, N. B. Jafar, and R. B. Abdulrahman, *Indian J. Public Heal. Res. Dev.*, **10**: 2052 (2019).
8. T. Sun, W. Song, Z. Qin, W. Guo, P. Wangyang, Z. Zhou, and Y. Deng, *Photonics*, **10**: 60 (2023).
9. R. A. M. Lameirinhas, J. P. N. Torres, A. Baptista, and M. J. M. Martins, *IEEE Photonics J.*, **14**: 1 (2022).
10. M. Choi, T. Kang, S. H. Choi, and K. M. Byun, *Opt. Express*, **29**: 6179 (2021).
11. Z. Cai, Z. Li, S. Ravaine, M. He, Y. Song, Y. Yin, H. Zheng, J. Teng, and A. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **50**: 5898 (2021).
12. T. Qiu, E. M. Akinoglu, B. Luo, M. Konarova, J.-H. Yun, I. R. Gentle, and L. Wang, *Adv. Mater.*, **34**: 2103842 (2022).
13. J. Li, Y. Hu, L. Yu, L. Li, D. Ji, L. Li, W. Hu, and H. Fuchs, *Small*, **17**: 2100724 (2021).
14. A. Royani, C. Verma, M. Hanafi, and A. Manaf, *Prog. Phys. Met.*, **24**: 197 (2023).
15. H. Zheng, *MRS Bull.*, **46**: 443 (2021).
16. J. Rybczynski, D. Banerjee, A. Kosiorrek, M. Giersig, and Z. F. Ren, *Nano Lett.*, **4**: 2037 (2004).
17. S. Luo, B. H. Hoff, S. A. Maier, and J. C. de Mello, *Adv. Sci.*, **8**: 2102756 (2021).
18. P. Li, S. Chen, H. Dai, Z. Yang, Z. Chen, Y. Wang, Y. Chen, W. Peng, W. Shan, and H. Duan, *Nanoscale*, **13**: 1529 (2021).
19. E. Sharma, R. Rath, J. Misharwal, B. Sinhmar, S. Kumari, J. Dalal, and A. Kumar, *Nanomaterials*, **12**: 2754 (2022).
20. F. Bayat and H. Tajalli, *Heliyon*, **6**: e03382 (2020).
21. D. A. B. Therien, N. M. Culum, D. M. McRae, L. Mazaheri, and F. Lagugné-Labarthe, *Opt. Mater. (Amst.)*, **112**: 110775 (2021).
22. F. Bayat, P. Chaghamirzaei, A. Nikniazi, S. Ahmadi-Kandjani, M.-R. Rashidi, and H. Tajalli, *Appl. Surf. Sci.*, **434**: 898 (2018).
23. A. Bayat, E. Saievar-Iranizad, E. Bayatloo, A. Zare, A. Arabkhorasani, and S. S. Polkoo, *Eur. Phys. J. Plus*, **135**: 195 (2020).
24. M. Domonkos and A. Kromka, *Symmetry (Basel)*, **14**: 2642 (2022).
25. B. B. Choi, B. Kim, Y. Chen, S. J. Yoo, Y. Cho, and P. Jiang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**: 179 (2021).
26. A. Qdemat, E. Kentzinger, J. Buitenhuis, U. Rücker, M. Ganeva, and T. Brückel, *RSC Adv.*, **10**: 18339 (2020).
27. S.-M. Yang, S. G. Jang, D.-G. Choi, S. Kim, and H. K. Yu, *Small*, **2**: 458 (2006).
28. N. Arai, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, *Langmuir*, **35**: 11533 (2019).
29. S. Guo, B. Yu, F. Gao, S. Wang, Y. Shen, and H. Cong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **96**: 34 (2021).
30. D. Wu, M. Hu, Y. Zhang, J. Zhou, and Z. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **505**: 144520 (2020).
31. H. Wahdat, M. Gerst, S. Möbius, and J. Adams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**: 48972 (2020).

32. R. A. Hussein, M. N. Ibrahim, and R. B. Abdulrahman, *J. Pharm. Negat. Results*, **13**: 685 (2022).
33. G. A. Vinnacombe-Willson, Y. Conti, S. J. Jonas, P. S. Weiss, A. Mihi, and L. Scarabelli, *Adv. Mater.*, **34**: 2205330 (2022).
34. R. B. Abdulrahman, A. S. Alagoz, and T. Karabacak, *MRS Proc.*, **1566**: 3 (2013).
35. R. Collette, D. A. Garfinkel, Z. Hu, D. J. Masiello, and P. D. Rack, *Sci. Rep.*, **10**: 12537 (2020).
36. Z. Guo, X. Liu, C. Li, J. Li, H. Cai, M. Fu, D. He, and Y. Wang, *Opt. Mater. (Amst.)*, **119**: 111352 (2021).
37. A. Saini, M. Abdelhameed, D. Rani, W. Jevasuwan, N. Fukata, P. Kumari, S. K. Srivastava, P. Pathi, A. Samanta, and M. Dutta, *Opt. Mater. (Amst.)*, **134**: 113181 (2022).

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.72.Mm, 75.50.Mm, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 81.40.Rs, 83.60.Np

Застосування індукційного топлення та постійного магнетного поля для впливу на перерозподіл компонентів з різними магнетними властивостями в зернах стопу на основі Al–Cu–РЗМ

О. В. Середенко, В. О. Середенко

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна*

Розроблення новітніх композицій і технологій виробництва стопів на основі алюмінію з рідкісноземельними металами (РЗМ) створює конкуренцію матеріалам на основі більш важких і тяжкотопких (залізо), а також дорогих металів (мідь, титан). Під час витоплення в умовах звичайних перегрівів до 100 К і охолодження з невисокими швидкостями $v \cong 1\text{--}10$ К/с ускладнено формування дрібного зерна ($\cong 10$ мкм). Застосування індукційного стоплення в магнетодинамічній установці основи стопу Al–Cu з подальшим перетопленням у печі електроопору та додаванням РЗМ дало змогу використовувати невисокі перегріву. За $v = 4, 10$ і 30 К/с у стопі утворилися зерна з розміром 36,0, 17,1 і 11,6 мкм відповідно. Накладання постійного магнетного поля на розтоп під час охолодження та твердіння уможливило одержати зерно з розміром у 11,0 мкм за $v = 10$ К/с. На ньому досліджено вплив поля на кількість компонентів у зернах, діапазон вмісту елементів у мікрооб'ємах, різницю концентрації між центром і периферією зерна. Встановлено, що вплив поля на перерозподіл у парамагнетній основі (Al) діаманетних Cu, Zn, Pb, парамагнетних Sn, Mn, Zr, Ce, La, Nd, Pr та феромагнетного Fe пов'язаний з їхнім вмістом у стопі, магнетною сприйнятливістю, атомовими радіусом і масою. Під впливом

Corresponding author: Olena Volodymyrivna Seredenko
E-mail: mhdptima@gmail.com

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. V. Seredenko and V. O. Seredenko, Application of Induction Melting and Constant Magnetic Field to Influence the Redistribution of Components with Different Magnetic Properties in Alloy Grains Based on Al–Cu–REM, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 3: 235–250 (2024) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0235](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0235)

поля в об'ємі зерен відбулося пониження вмісту Pb, — компонента з найменшою магнетною сприйнятливістю серед компонентів стопу, — та підвищення вмісту Fe — компонента з найбільшою магнетною сприйнятливістю. Вплив поля на інші компоненти стопу мав складний характер. В результаті дії поля збільшився вміст Cu і Fe в зернах, а в їхніх мікрооб'ємах зросла кількість Ce, La і Nd. Було усунуто ліквідацію Sn і Pb на периферії зерен.

Ключові слова: стоп Al–Cu–РЗМ, зерно, індукційне топлення, твердіння, магнетики, магнетне поле.

Development of the advanced compositions and technologies for the production of alloys based on aluminium with rare-earth metals (REM) creates competition for materials based on heavier and more refractory (iron) as well as expensive metals (copper, titanium). When alloy melting under conditions of ordinary overheating up to 100 K and its cooling at low rates $v \cong 1\text{--}10$ K/s, the formation of fine grain ($\cong 10\text{ }\mu\text{m}$) is complicated. Use of induction melting in the magnetodynamic aggregate of the Al–Cu-alloy base, followed by remelting in an electric-resistance furnace with the addition of rare-earth metals, made it possible to use low overheating. At $v = 4, 10, \text{ and } 30$ K/s, grains with a size of 36.0, 17.1 and 11.6 μm , respectively, were formed in the alloy. The imposition of a constant magnetic field on the melt during its cooling and solidification made it possible to obtain a grain with a size of 11.0 μm at $v = 10$ K/s. These are investigated: the effect of the field on the concentration of components in the grains, the range of the content of elements in the microvolumes of the grain, the difference in concentration between the centre and the periphery of the grain. As found, the effect of the field on the redistribution in the paramagnetic base (Al) of diamagnetic Cu, Zn, Pb, paramagnetic Sn, Mn, Zr, Ce, La, Nd, Pr and ferromagnetic Fe is associated with their content in the alloy, magnetic susceptibility, atom radius and mass. Under the influence of the field in the volume of grains, there are both the decrease in the content of Pb, which has the lowest magnetic susceptibility among the alloy components, and the increase in the content of Fe, which is a component with the highest magnetic susceptibility. The effect of the field on the rest of the alloy components is complex. Because of the action of the field, the content of Cu and Fe in the grains is increased, and the amount of Ce, La and Nd in their microvolumes is increased. The segregation of Sn and Pb at the grain periphery is eliminated.

Key words: Al–Cu–REM alloy, induction-melting, grain, solidification, magnetic, magnetic field.

(Отримано 31 липня 2021 р.; остаточн. варіант — 7 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Обсяги використання стопів на основі алюмінію у сучасній техніці різноманітного призначення постійно зростають, а їхня номенклатура розширюється. Розробка новітніх композицій і технологій ви-

робництва стопів на основі алюмінію з додаванням рідкісноземельних металів (РЗМ) створює конкуренцію матеріалам на основі більш важких, тяжкотопких (залізо) і дорогих металів (мідь, титан) [1, 2].

Властивості стопів визначаються розмірами та морфологією фаз, розподілом і розчинністю леґувальних елементів у структурних складових. Підвищення механічних і спеціальних властивостей стопів забезпечується, передусім, дрібнозернистою структурою. Згідно з класифікацією зерен за середнім розміром у стопах (ГОСТ 5639-82): дуже дрібні — 4–8 мкм, дрібні — 11 мкм, середні — 15 мкм, крупні — 22–125 мкм.

Застосування нових технологічних прийомів істотно знижує витрати виробництва стопів з підвищеними властивостями [1]. У стопах алюмінію В95, АМг5, Д16, АД35, охолоджених із 2–8 К/с, формується зерно у 120–200 мкм, а за 1000 К/с — у 10–40 мкм [3]. Дрібне зерно у виливку, одержаному за охолодження із 3–15 К/с, досягається спеціальними режимами деформації та термічного оброблення [4].

Розтопи — мікронеоднорідні, і вплив на це температурного та часового чинників обмежений потужністю топильного обладнання, недостатньою стійкістю футеровки, економічними умовами та ін. [5]. За подібних обмежень перспективним є застосування дії зовнішніх впливів на розтоп. Ефективні термічна та гідродинамічна дії реалізуються у магнетодинамічних установках — індукційних канальних печах з електромагнетом [6].

Сучасним методом впливу на литу структуру стопів є постійне магнетне поле. Значення енергії, що надається одному атому за дії магнетного поля з індукцією у 1 Тл, складає $\approx 10^{-4}$ еВ, силового поля за деформації на 1% — $\approx 10^{-3}$ еВ, а теплового впливу під час нагрівання на 100 К — $\approx 10^{-2}$ еВ [7]. Постійні магнетні поля діють на структуру та властивості матеріалів різної магнетної природи (дія-, пара- і феромагнетики). Вивчення такої дії є актуальним, оскільки вона ефективна та низьковитратна, але складна, з не повністю встановленими механізмами.

Постійне магнетне поле сприяє існуванню тієї фази, чия магнетна сприйнятливість більше [8]. За відповідних індукцій поля зерна подрібнюються або збільшуються в порівнянні зі структурою стопу, не підданому впливу магнетного поля [9]. Подібно поле подіяло на розчинність компонента (Pb) в основі стопу (Sn), що є діамагнетиком [10]. Збільшення розчинності діамагнетного Cu в Al (парамагнетику) у магнетному полі пов'язується зі зміною коефіцієнта дифузії Купруму [11].

Під час твердіння стопів Al у постійному магнетному полі виявлено зв'язок між кількістю добавки (Cu) в стопі та впливом поля на його структуру [12]. Збільшення швидкості охолодження зменшує

вплив поля [10]. Виявлено протилежність реакції дія- та парамагнетних компонентів стопу на вплив поля під час зародження, росту кристалів і їх формування. Діамагнетик сформував подовжені зерна, а парамагнетик — рівновісні [13]; під дією поля вміст Cu в зернах Al збільшився, а парамагнетика Mg — зменшився [14].

Таким чином, досягнення більшої однорідності в макро- й мікрооб'ємах розтопу та підвищеної швидкості його приготування є актуальним і може бути забезпечено за допомогою магнетодинамічних установок. Подрібненню зерна сприяє постійне магнетне поле, накладене на розтоп, що твердне. Але його дія має складний характер, що залежить від багатьох чинників, основним з яких, вірогідно, є магнетна сприйнятливість компонентів. Ці чинники не в повній мірі виявлено на даний час; їхні взаємозв'язки з дією магнетного поля встановлено не повністю.

Мета представленої роботи полягала у вивченні дії постійного магнетного поля на розмір зерен стопу Al з 3,7% мас. Cu і 13,7% мас. РЗМ, основу якого — Al-Cu було одержано під впливом змінних електромагнетних полів за індукційного топлення з керованим перемішуванням і подальшим електроперетопленням з додаванням РЗМ, охолодженням і твердінням зі швидкостями у 4, 10 і 30 К/с, а також у виявленні впливу постійного магнетного поля на перерозподіл компонентів з різною магнетною сприйнятливістю в зернах стопу, одержаного із 10 К/с.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Стоп алюмінію для проведення досліджень містив легувальні компоненти у кількості: 3,7% мас. Cu (1,86% ат.), 13,7% мас. РЗМ (Ce, La, Nd і Pr; 3,08% ат.). Модифікатори в стопі були присутні у пониженій кількості по відношенню до інтервалу, встановленому ДСТУ 1583-93 для ливарних стопів системи Al-Cu (в 1,1–3,0 рази): 0,33% мас. Mn (0,16% ат.), 0,14% мас. Ti (0,04% ат.). В складі стопу була мала кількість до 0,005% мас. Zn (до 0,001% ат.) і до 0,005% мас. Zr (0,002% ат.). Також у стопі містилися домішки у сумарній кількості 0,52% мас. елементів Fe, Si, Pb, Sn (0,31% ат.). Рекомендована температура одержання легованих стопів алюмінію становить 1273 К [15], а температура їхньої гомогенізації сягає 1753 К [16]. Для пониження енерговитрат одержання стопу системи Al-Cu-РЗМ було проведено у 2 етапи. На 1-му етапі в магнетодинамічній установці (МДН-6) витолено базовий стоп Al-Cu за температури у 1023 К, який використано в якості шихти для одержання стопу системи Al-Cu-РЗМ. На 2-му етапі основу стопу було розтоплено у печі електроопору; до неї додано РЗМ; після розчинення їх здійснено перемішування розтопу та нагрівання до 1093 К. Розтоп було перемішано та витримано 10 хв. за даної температури. З одержаного

стопу виготовлено виливки без (контрольний стоп) та під дією постійного магнетного поля. Величина впливу магнетного поля на розтоп під час охолодження та твердіння характеризувалася числом Гартмана (Ha), що визначає співвідношення магнетної дії на метал і його густини та в'язкості [17]. Для контрольного стопу $Ha = 0$, а під впливом поля $Ha = 13,6$. Метал охолоджувався зі швидкостями (v) у 4, 10 і 30 К/с.

Середній розмір зерен було визначено згідно з ГОСТ 5639-82. Аналізу впливу магнетного поля на перерозподіл компонентів у зернах основи виконано на стопі, одержаному із $v = 10$ К/с. Для аналізу переріз зерен, що відповідав середньому значенню розміру, видимому на поверхні шліфа, було розділено на 2 зони — центральну та периферійну. Периферійна зона охоплювала центральну та мала товщину у 3 мкм від межі зерна.

Компоненти стопу були розділені на групи дія-, пара- та феромагнетиків в залежності від величини їхньої магнетної сприйнятливості для твердого стану з метою виявлення особливостей впливу магнетного поля на перерозподіл елементів у зонах зерна. Розтопи Al з РЗМ зберігають парамагнетні властивості завдяки мікроугрупованням. Тобто речовина, яка мала парамагнетні властивості за кімнатної температури, зберегла парамагнетизм у мікроугрупованнях в розтопі навіть за перегрівів до 1900 К [16]. Дані по магнетних властивостях елементів у рідкому стані вельми обмежені. Тому для оцінки впливу магнетного поля на перерозподіл компонентів у розтопі, що охолоджується і твердне, були використані значення магнетної сприйнятливості (χ) компонентів для кімнатної температури з [18] (Si — [19]). Для Fe, що є феромагнетиком за кімнатної температури та парамагнетиком за температур вище точки Кюрі, χ за кімнатної температури взято з [20], а за 1273 К — з [21]. Залізо у парамагнетному стані має сприйнятливість, яка значно перевищує цю характеристику інших компонентів стопу, і тому воно відділено в окрему групу від парамагнетиків. Магнетні властивості компонентів оцінювалися через мольну магнетну сприйнятливість, значення якої взято безпосередньо з джерела або зведено до неї згідно з формулами [18]. Крім розподілу за магнетизмом, компоненти були відокремлені за характером вмісту їх у зонах зерна: перша група — ті, що утворювали розчин в Al в усьому об'ємі зони зерна, а друга — такі, що виявлялися тільки в локальних об'ємах (протяжністю у ≈ 1 мкм) α -твердого розчину Al.

Магнетне поле, як зазначено в [11], впливає на коефіцієнт дифузії компонента в стопі, що охолоджується та твердне. Той, згідно з відомою формулою Стокса–Айнштайна, залежить від радіуса атома компонента, а радіус атома пов'язаний з атомовою масою [22]. Тому вірогідно, дія магнетного поля може бути зв'язана з радіусом атома та його масою. Як відзначено в [12], ефективність впливу по-

ля залежить від кількості добавки в стопі. Зв'язок між впливом магнетного поля на компоненти стопу і їхніми магнетними сприйнятливостями, атомовими масами й радіусами та кількістю в стопі було проаналізовано за допомогою оцінки пониження або підвищення вмісту компонента стопу в усьому об'ємі зерна. Цю оцінку засновано на кількісних даних мікрорентгеноспектральної аналізи вмісту компонентів у зонах зерна. Дані по значеннях радіусів атомів і їхніх мас взято з [23]. Характер розподілу компонентів, що утворювали розчин в Al, в об'ємі зони зерна між центром зерна та його периферійною зоною було оцінено за величиною градієнту концентрації: $\Delta C/l$ [% ат./мкм], де ΔC — різниця між середніми значеннями вмісту компонента в центрі зерна та на його периферії [% ат.], l — віддаль, на якій відбулася зміна концентрації компонента (приблизно 1/2 середнього розміру зерна) [мкм].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В структурі литих стопів, одержаних за всіх швидкостей охолодження без і під дією постійного магнетного поля, спостерігалися зерна α -твердого розчину Al, первинні інтерметаліди й евтектична складова. Зі зростанням швидкості охолодження зразків контрольного стопу середній розмір зерна зменшився (рис. 1, табл. 1). З таблиці 1 видно, що із $v = 4$ К/с в структурі стопу утворилися крупні зерна, із збільшенням швидкості охолодження у 2,5 рази (10 К/с) середній розмір зерна зменшився у 2,1 рази і відповідав рівню середніх за розміром зерен згідно з ГОСТ 5639-82. Подальше зростання v у 3 рази (30 К/с) забезпечило формування дрібних зерен зі зменшенням їхнього розміру в 1,5 рази.

Застосування в даній роботі модифікаторів у зменшеній кількості сумісно з впливом спеціально організованого в магнетодинамічній установці змінного електромагнетного впливу уможливило одержати зерна порядку 10–40 мкм (див. табл. 1).

ТАБЛИЦЯ 1. Вплив швидкості охолодження та постійного магнетного поля на розмір зерен α -твердого розчину Al як основи стопу системи Al–Cu–РЗМ.

TABLE 1. The effect of a cooling rate and a constant magnetic on the sizes of α -Al solid-solution grains, which are a base of Al–Cu–REM-system alloy.

v , К/с	Розмір зерен, мкм	
	$H_a = 0$	$H_a = 13,6$
4	$36,0 \pm 2,9$	$22,8 \pm 2,1$
10	$17,1 \pm 1,6$	$11,5 \pm 1,0$
30	$11,6 \pm 1,3$	$11,0 \pm 1,8$

Накладання постійного магнетного поля на розтоп під час його охолодження та твердіння уможливило зменшити середній розмір зерна із $v = 4$ і 10 К/с в порівнянні з контрольним стопом за аналогічних умов в 1,6 і 1,5 рази відповідно. Зі збільшенням швидкості охолодження до 30 К/с ефект подрібнення зерен у магнетному полі був значно меншим — 1,1 рази (див. рис. 1 і табл. 1). Так, за застосування дії магнетного поля забезпечується подрібнення крупних зерен і наближення їхніх розмірів до рівня середніх та одержання дрібних зерен в стопі за швидкості охолодження, в 3 рази меншій у порівнянні з контрольним стопом. З таблиці 1 випливає, що дія постійного магнетного поля на крупні зерна близька до ефекту від збільшення швидкості охолодження до 10 К/с.

Аналіза центральної зони зерен показала ідентичність хемічного складу цих об'ємів контрольного й обробленого металів (табл. 2).

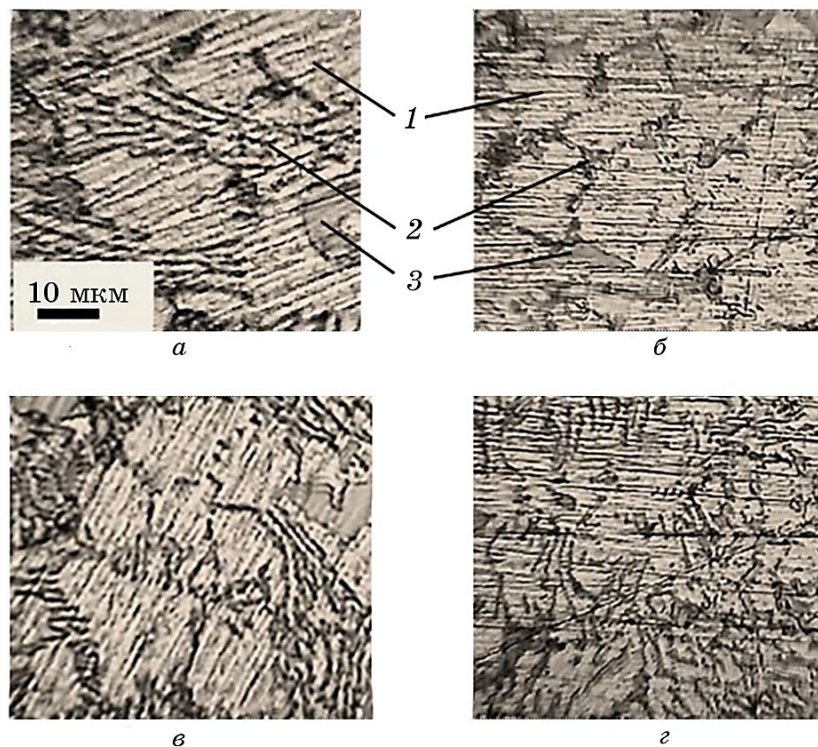


Рис. 1. Структура стопу на основі Al-Cu-РЗМ, одержаного в умовах: $v = 4$ К/с — $Ha = 0$ (а), $Ha = 13,6$ (б); $v = 10$ К/с — $Ha = 0$ (в), $Ha = 13,6$ (г); 1 — зерна α -твердого розчину Al, 2 — евтектика, 3 — інтерметалід.

Fig. 1. Structure of the Al-Cu-REM-based alloy obtained in conditions: $v = 4$ K/s— $Ha = 0$ (a), $Ha = 13.6$ (б); $v = 10$ K/s— $Ha = 0$ (в), $Ha = 13.6$ (г); 1— α -Al solid-solution grains, 2—an eutectic, 3—an intermetallic compound.

ТАБЛИЦЯ 2. Особливості розподілу компонентів стопу системи Al–Cu–РЗМ в зернах його основи — α -твердого розчину Al, одержаного без та під дією магнетного поля із $v = 10$ К/с.

TABLE 2. The distribution features of the Al–Cu–REM-system alloy components in the α -Al solid-solution grains, which are the base of the alloy, obtained with and without magnetic-field action at $v = 10$ K/s.

Характер розподілу	Компоненти	Діапазон концентрації, % ат.	
		<i>Ha</i> = 0	<i>Ha</i> = 13,6
Центральна зона зерна α -твердого розчину Al			
Утворюють розчин в Al об'єму зони зерна	Cu	0,38–0,66	0,35–3,59
	Mn	0,17–0,23	0,05–0,21
	Fe	0,005–0,060	0,019–0,140
Містяться у локальних мікрооб'ємах α -твердого розчину Al зони зерна	Pb	0,022–0,023	0,009–0,094
	Zn	–	0,009–0,07
	Sn	0,017–0,045	0,016–0,021
	Zr	0,01–0,014	–
	La	–	–
	Pr	0,001–0,007	–
	Nd	–	0,001–0,063
	Ce	0,001–0,024	0,001–0,160
Периферійна зона зерна α -твердого розчину Al			
Утворюють розчин в Al об'єму зони зерна	Cu	0,50–0,67	0,50–1,17
	Mn	0,14–0,18	0,17–0,21
	Fe	0,001–0,066	0,02–0,102
	Pb	0,011–0,035	–
	Sn	0,018–0,040	–
Містяться у локальних мікрооб'ємах α -твердого розчину Al зони зерна	Pb	–	0,001–0,061
	Zn	0,001–0,023	0,001–0,012
	Sn	–	0,015–0,020
	La	–	0,001–0,046
	Pr	–	–
	Nd	0,001–0,009	0,004–0,022
	Ce	0,001–0,047	0,001–0,125

Розосереджені по усьому об'єму компоненти (Al, Cu, Mn і Fe) відносилися до I групи. Дана зона контрольного стопу містила також у локальних мікрооб'ємах, крім вказаних елементів, Pb, Sn, Zr, Pr і

Се (II група). В обробленому магнетним полем металі ці локальні об'єми додатково містили Zn і Nd за відсутності Zr і Pr. Периферійна зона контрольного стопу складалася з I групи елементів і ще Pb та Sn. Ця зона теж мала локальні мікрооб'єми, що містили у складі додатково Zn, Nd і Се. В стопі, підданому дії поля, Pb і Sn перейшли до II групи елементів — у локальні об'єми α -твердого розчину Al, які додатково містили La (див. табл. 2).

Як свідчать дані табл. 2, магнетне поле складним чином подіяло на компоненти стопу: для одних діапазон концентрації розширилося, для інших — звузилось. Присутності Si та Ti в зернах всіх зразків стопу не виявлено. Ці елементи знаходилися в інтерметалідах.

З урахуванням даних табл. 2, для кожного з елементів, що містилися у зернах дослідного стопу (основа зерна Al — парамагнетик, $\chi = 16,7 \cdot 10^{-9}$ м³/кмоль), було дано оцінку зміни їхньої кількості в об'ємі зерна в цілому за розташування елементів у порядку зростання χ . На цей ряд було накладено характеристики їхніх атомів — M_a і r_a , а також концентрацію компонента в стопі (табл. 3). Відомо,

ТАБЛИЦЯ 3. Оцінка впливу постійного магнетного поля на зміну вмісту компонентів у зернах α -твердого розчину Al — основи стопу системи Al–Cu–РЗМ в залежності від фізичних характеристик компонентів за одержання стопу в умовах $\nu = 10$ К/с.

TABLE 3. Assessment of a constant magnetic-field effect on the change in the content of components in the grains of the α -solid solution of Al, which are the base of the Al–Cu–REM-system alloy, depending on the components' physical characteristics, under alloy preparation at $\nu = 10$ K/s.

Магнетики	Компонент	Вміст у стопі, % ат.	$\chi \cdot 10^9$, м ³ /кмоль	M_a , а.о.м.	$r_a \cdot 10^{-12}$, м	Зміна кількості компонента в зерні
дія-	Pb	0,016	–24,9	207	175	понижилася
	Zn	0,002	–10,3	65	139	підвищилася
	Cu	1,860	–5,4	64	128	підвищилася
	Sn	0,001	–3,7	119	158	понижилася
пара-	La	0,770	112	139	187	підвищилася
	Zr	0,001	121	91	160	понижилася
	Mn	0,189	549	55	130	понижилася
	Ce	1,782	2427	140	183	підвищилася
	Pr	0,172	5323	141	182	понижилася
	Nd	0,360	5640	144	185	підвищилася
феро-	Fe	0,166	3582	56	126	підвищилася
	за 1273 К		12860			

що діаманетики виштовхуються з магнетного поля, а парамагнетики втягуються у нього. Зерна основи стопу мають невисокі парамагнетні властивості, що сприяло деякому підсиленню зовнішнього магнетного поля під час охолодження та твердіння розтопу. Як видно з даних табл. 3, магнетне поле викликало пониження вмісту Pb, що характеризується найбільшим діаманетизмом серед усіх компонентів стопу. Вміст Fe як найбільш сильного магнетика підвищився в зернах основи під впливом магнетного поля. Для інших компонентів стопу, що за своєю магнетною сприйнятливістю розташовані між цими елементами, дія магнетного поля на їхній вміст в зернах стопу є складною. Діаманетики Cu і Zn мають вельми близькі значення M_a і r_a , які відповідно в 3 і 1,3 рази менші за показники Pb. В магнетному полі зміна їхнього вмісту в зернах стопу є протилежною. Вплив магнетного поля на Sn був аналогічним Pb. Магнетна сприйнятливість Sn перевищує цей показник Pb в 6,7 рази, атомова маса менше в 1,7 рази, а атомовий радіус близький — співвідношення значень r_a Pb до Sn складає 1,1. Серед парамагнетних компонентів стопу виділилися групи елементів, у яких вміст у зернах стопу зменшився; це — Zr, Mn і Pr; у решти елементів — La, Ce і Nd — підвищився. Елементи, чий вміст у зернах зменшився, були присутні в стопі у кількості до 0,2 % ат., а тих, що збільшився, кількість у стопі була до 2,0 % ат.

Компоненти Zr і Mn мають менші магнетні сприйнятливості, атомову масу та радіус у групі парамагнетиків порівняно з Ce і Nd, чий вміст у зернах збільшився. В групах компонентів з різними змінами вмісту в зернах стопу були присутні компоненти La і Pr, які за їхніми характеристиками мали знаходитись у протилежних об'єднаннях. Для La є незбіг по χ , а для Pr — як по χ , так і по M_a і r_a . Вірогідно, у випадку La підвищення його кількості зумовлене тим, що його атомові маса та радіус у 1,2–2,5 рази і 1,2–1,4 рази відповідно перевищують аналогічні показники Zr і Mn і є на рівні Ce і Nd.

Компонент Pr характеризується малим вмістом у стопі та за високих значень χ , M_a та r_a його вміст у зернах стопу зменшився. Крім того, як показали результати мікрорентгеноспектральної аналізи первинних інтерметалідів, що утворилися під час охолодження та твердіння в стопі, під дією магнетного поля кількість La в них зменшилась, а Pr — підвищилась, і, відповідно, в зернах стопу ця тенденція була протилежною.

Стосовно компонентів Ti та Si, яких не було виявлено в зернах стопу, можна зробити припущення, що, якщо в ряду парамагнетних компонентів Ti розташувався між Zr і Mn по χ ($161 \cdot 10^{-9}$ м³/кмоль) і r_a ($146 \cdot 10^{-12}$ м), а по M_a (48 а.о.м.) — прилеглий до них, то, вірогідно, дія магнетного поля на нього була аналогічна цим компонентам. У разі відсутності Ti в зернах контрольного стопу під дією магнетного поля там його вміст за незначної концентрації в

стопі (0,094% ат.) підвищитися не зміг. За впливом магнетного поля на Si ситуація неоднозначна. За своєю магнетною сприйнятливістю ($-3,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кмоль}$), r_a ($134 \cdot 10^{-12} \text{ м}$) і вмістом у стопі (0,125% ат.) цей компонент розташований між Sn і Cu, чия кількість у зернах стопу змінюється протилежно під впливом магнетного поля, а по M_a (28 а.о.м.) — прилеглий до Cu. В зернах контрольного стопу Si не було, і за дії магнетного поля він не був виявлений у зерні. Для виявлення особливостей перерозподілу Si потрібне врахування та подальше дослідження інших особливостей цього елемента, наприклад зміни його електричних властивостей: напівпровідник у твердому стані та провідник у рідкому.

Визначення градієнту концентрації компонентів, що утворюють розчин в об'ємі зон зерен, — Cu, Mn і Fe, — як контрольного металу, так і обробленого полем, і мають близькі значення M_a і r_a та дуже різняться по χ (див. табл. 2) показало, що у контрольному металі градієнти розподілу діамagnetика Cu і феромagnetика Fe мають протилежний знак відносно парамагнетика Mn (табл. 4).

За оброблення розтопу магнетним полем під час охолодження та твердіння відбулася зміна напрямків градієнтів концентрацій діамagnetика та парамагнетика на протилежні. Після цього градієнти концентрації пара- та феромagnetного компонентів у магнетному полі стали однаковими за напрямком і величиною. Різниця між величинами градієнтів концентрації контрольного стопу й обробле-

ТАБЛИЦЯ 4. Вплив постійного магнетного поля на перерозподіл компонентів, що містяться в об'ємі зон зерен α -твердого розчину Al стопу системи Al–Cu–PЗМ, охолодженого із $v = 10 \text{ К/с}$.

TABLE 4. The effect of a constant magnetic field on the redistribution of the components, containing in a zones' volume of α -Al solid-solution grains of Al–Cu–REM-system alloy solidified at $v = 10 \text{ K/s}$.

Компоненти		Cu	Mn	Fe
Магнетики		діа-	пара-	феро-
Середня концентрація компонента в центрі зерна, % ат.				
<i>Ha</i>	0	0,53	0,19	0,03
	13,6	0,95	0,16	0,04
Середня концентрація компонента на периферії зерна, % ат.				
<i>Ha</i>	0	0,57	0,16	0,04
	13,6	0,85	0,19	0,07
Градієнт концентрації компонента в зернах $\times 10^{-3}$, % ат./мкм				
<i>Ha</i>	0	4,7	–3,5	1,2
	13,6	–16,0	4,8	4,8

ТАБЛИЦЯ 5. Вплив постійного магнетного поля на діпазон концентрацій компонентів, що містилися в локальних мікрооб'ємах зон зерен α -твердого розчину Al стопу системи Al-Cu-РЗМ, охолодженого із $v = 10$ К/с.

TABLE 5. The effect of a constant magnetic field on a rate of the components, containing in a local microvolume of the of α -Al solid-solution grains' zones of Al-Cu-REM-system alloy solidified at $v = 10$ K/s.

Компоненти	Pb	Zn	Sn	Zr	Ce	
Магнетики	діа-			пара-		
Ріжниця вмісту компонента між його максимальним і мінімальним значеннями (за даними табл. 2) в центральній зоні зерна, % ат.						
<i>Ha</i>	0	0,01	0	0,028	0,013	0,023
	13,6	0,09	0,061	0,005	0	0,159
Ріжниця вмісту компонента між його максимальним і мінімальним значеннями (за даними табл. 2) в периферійній зоні зерна, % ат.						
<i>Ha</i>	0	0	0,022	0	0	0,046
	13,6	0,06	0,011	0,05	0	0,124

ного полем збільшилася для всіх типів магнетиків в 3,4 рази для дія-, в 1,4 рази для пара- і в 4,0 рази для феромагнетика відповідно (див. табл. 4).

Порівнянням різниці між максимальною і мінімальною концентраціями компонентів, що містились у локальних зонах α -твердого розчину Al у центральній і периферійній зонах зерна (див. табл. 2) виявлено, що під впливом поля найбільші значення різниці концентрацій були у Pb і Ce. Серед всіх компонентів другої групи Pb має найменшу χ та найбільші M_a і r_a . Церій характеризувався високими вмістом у стопі, χ , M_a і r_a (табл. 5 і див. табл. 2).

Як видно з табл. 5, під впливом магнетного поля діпазони концентрацій у центральній зоні зерна розширились у порівнянні з контрольним стопом, крім Zr, оскільки поле сприяло зменшенню його вмісту в зерні (див. табл. 2). У периферійній зоні зерна тенденція розширення діпазону концентрацій Pb, Sn і Ce збереглась, а Zn — звузилась, оскільки його основна кількість була зосереджена у мікрооб'ємах центральної зони зерна.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що із застосуванням звичайних швидкостей охолодження у 1–10 К/с одержання дрібного зерна основи стопу та вплив на розподіл компонентів є ускладненими. Застосування спеціально

організованого змінного електромагнетного поля під час індукційного топлення й оброблення розтопу у магнетодинамічній установці є ефективним засобом дії на розтоп за температур, значно нижчих за рекомендовані температури. Постійне магнетне поле сприяє істотному подрібненню зерен і впливає на вміст компонентів у них. Дія поля є складною і недостатньо вивченою.

Встановлено, що одержання стопу системи Al–Cu–РЗМ у два етапи: 1) — витопка основи стопу (системи Al–Cu) у магнетодинамічній установці під дією спеціально організованих змінних електромагнетних полів і 2) — додавання РЗМ до основи стопу за перетоплення у печі електроопору, дало змогу вести топлення на 1-му етапі за звичайних перегрівів розтопу, а на 2-му — понизити температуру оброблення розтопу на ≈ 180 К у порівнянні з рекомендованою для легованих стопів алюмінію. Застосування магнетогідродинамічного оброблення розтопу сприяло одержанню за низьких швидкостей охолодження у 4, 10 і 30 К/с зменшений розмір зерна (36,0, 17,1 і 11,6 мкм відповідно) із пониженим вмістом модифікаторів. Накладання постійного магнетного поля на розтоп, що охолоджувався та тверднув, уможливило одержати структуру стопу, яка характеризувалася розміром зерен у 11,0 мкм за швидкості охолодження у 10 К/с.

З'ясовано, що постійне магнетне поле складним чином впливає на вміст компонентів в об'ємі зерен стопу, характер їхнього розподілу між центром і периферією зерна, діпазон концентрацій у локальних мікрооб'ємах зерен, досліджених на стопі за швидкості його охолодження у 10 К/с. Вміст одних компонентів поле понижувало, інших — підвищувало.

Знайдено, що під впливом магнетного поля вміст Pb, — діамагнетного елементу з найменшою магнетною сприйнятливістю серед компонентів стопу, — понижувався в об'ємі зерен α -твердого розчину Al, які мають слабкі парамагнетні властивості. Вміст Fe, що має найбільшу магнетну сприйнятливість, підвищувався. Для решти компонентів, які за своїми магнетними сприйнятливостями розташовані між Pb і Fe, характер зміни вмісту в зернах стопу був складним і пов'язаним з їхньою кількістю у складі стопу, магнетними сприйнятливостями, атомовими масами й радіусами. В результаті в стопі, що охолоджувався та тверднув у постійному магнетному полі збільшилися легованість Купрумом зерен стопу та вміст La, Nd і Ce в їхніх локальних мікрооб'ємах, була відсутня ліквация по периферії зерен легкотопких Pb і Sn.

Встановлено, що під впливом постійного поля зростав градієнт концентрації в зернах стопу для компонентів, що утворюють твердий розчин в об'ємі зерен основи. Ці компоненти є дуже близькими за величинами їхніх атомових радіусів і мас (Cu, Mn і Fe) і представляють різні типи магнетиків. Напрямок градієнту для дія- (Cu) і

ферромагнетика (Fe) в стопі, який не оброблено полем, був однако-вим і протилежним парамагнетику (Mn). Під дією поля напрямок ґрадієнту концентрацій для дія- і парамагнетика змінився на протилежний. В результаті феро- та парамагнетик набули однако-вий напрямок ґрадієнту, що був протилежним діамгнетику.

Розширення діяпазону концентрації металів, що містилися в локальних мікрооб'ємах зерен основи стопу найбільшим чином відбулося для Pb — діамгнетику, що мав найменшу магнетну сприйнятливість і найбільші атомові масу й радіус серед компонентів стопу, а також для парамагнетика Ce — компонента з найвищим вмістом у стопі та високими величинами магнетної сприйнятливості, атомових мас і радіусів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. A. Gorbunov, *J. of Siberian Federal Univ., Ing. and Techn.*, **5**, No. 8: 636 (2015).
2. В. А. Гнатуш, В. С. Дорошенко, *Металл и литьё Украины*, **3–4**: 25 (2019).
3. О. В. Ноговіцин, В. Л. Лахненко, І. Р. Баранова, *Металознавство та обробка металів*, **1**: 3 (2021).
4. А. Д. Котов, *Разработка алюминиевого сплава повышенной прочности, обладающего высокоскоростной сверхпластичностью* (Дисертация... канд. техн. наук) (Москва: МИСиС: 2013).
5. П. С. Попель, В. Е. Сидоров, И. Г. Бродова, М. Кальво-Дальборг, У. Дальборг, *Расплавы*, **1**: 3 (2020).
6. В. П. Полищук, М. Р. Цин, Р. К. Горн, В. И. Дубоделов, В. К. Погорский, В. А. Трефняк, *Магнитодинамические насосы для жидких металлов* (Ки-ев: Наукова думка: 1989).
7. А. В. Комшина, А. С. Помельникова, *Наука и образование. Электронный науч.-техн. журнал*, **9**: 463 (2012).
8. G. Kirste, G. G. F. Blum, J. Freudenberger, S. Wurmehl, and B. Buchner, *Proc. the 10th Int. Conf. on Electromagn.* (Riga, Latvia: 2021), p. 48.
9. Y. Dong, S. Suai, J. Yu, W. Xuan, Z. Zhang, J. Wang, and Z. Ren, *J. of Alloys and Comp.*, **749**: 978 (2018).
10. D. Du, Y. Fautrelle, Z. Ren, R. Moreau, and X. Li, *ISIJ Int.*, **57**, No. 5: 833 (2017).
11. S. He, C. Li, R. Guo, W. Xuan, Z. Ren, X. Li, and Y. Zhang, *ISIJ Int.*, **58**, No. 5: 899 (2018).
12. X. Li, Z. Ren and Y. Fautrelle, *Proc. the 6th Int. Conf. on Electromagn.* (Dres- den, Germany: 2009), p. 761.
13. Q. Wang, E.-D. Wang, and J.-C. He, *Proc. the 4th Int. Conf. on Electromagn.* (Lyon, France: 2003), p. B1.6.1.
14. H. J. Pang, C. J. Wang, Q. Wang, and Y. Q. Wang, *Acta Phys. Sin. — Chinese Addition*, **55**, No. 10: 5129 (2006).
15. Ф. М. Котлярский, В. И. Белик, *Литейное производство*, **6**: 9 (1985).
16. В. А. Быков, *Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al–Ce, Al–Dy, Al–Yb при повышенных температурах* (Дисертация... канд. техн.

- наук) (Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН: 2007).
17. Ю. М. Гельфгат, О. А. Лиелаусис, Е. В. Щербинин, *Жидкий металл под воздействием электромагнитных сил* (Рига: Зинатне: 1975).
18. О. А. Шматко, Ю. В. Усов, *Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1987).
19. П. И. Баранский, В. П. Ключков, И. В. Потыкович, *Полупроводниковая электроника* (Киев: Наукова думка: 1975).
20. Н. И. Кузнецов, *Международная система единиц СИ* (Минск: Высшая школа: 1965).
21. Г. Н. Еланский, В. А. Кудрин, *Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия*, **15**, № 3: 11 (2015).
22. А. С. Казаченко, Н. Н. Шилов, *Науч. журнал Куб ГАУ*, **133**: 9 (2017).
23. Н. Л. Глинка, *Общая химия: Учебное пособие для вузов* (Ленинград: Химия: 1979).

REFERENCES

1. Y. A. Gorbunov, *J. of Siberian Federal Univ., Ing. and Techn.*, **5**, No. 8: 636 (2015) (in Russian).
2. V. A. Gnatush and V. S. Doroshenko, *Metall i Lit'yo Ukrainy.*, **3–4**: 25 (2019) (in Russian).
3. A. V. Nogovitsyn, V. L. Lakhnenko, and I. R. Baranov, *Metalozn. Obrobka Met.*, **1**: 3 (2021) (in Ukrainian).
4. A. D. Kotov, *Razrabotka Alyuminiyevogo Splava Povyshennoy Prochnosti, Obladayushchego Vysokoskorostnoy Sverkhplastichnostyu* [Development of High-Strength Aluminum Alloy with High-Speed Superplasticity] (Thesis of Disser. for Cand. Techn. Sci.) (Moscow: MISiS: 2013) (in Russian).
5. P. S. Popel, V. Ye. Sidorov, I. G. Brodova, M. Calvo-Dalborg, and U. Dalborg, *Rasplavy*, **1**: 3 (2020) (in Russian).
6. V. P. Polishchuk, M. R. Tsin, R. K. Gorn, V. I. Dubodelov, V. K. Pogorskiy, and V. A. Trefnyak, *Magnitodinamicheskie Nasosy dlya Zhidkikh Metallov* [Magnetodynamic Pumps for Liquid Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
7. A. V. Komshina and A. S. Pomel'nikova, *Nauka i Obrazovaniye. Elektronnyy Nauch.-Tekhn. Zhurnal*, **9**: 463 (2012) (in Russian).
8. G. Kirste, G. G. F. Blum, J. Freudenberger, S. Wurmehl, and B. Buchner, *Proc. the 10th Int. Conf. on Electromagn.* (Riga, Latvia: 2021), p. 48.
9. Y. Dong, S. Suai, J. Yu, W. Xuan, Z. Zhang, J. Wang, and Z. Ren, *J. of Alloys and Comp.*, **749**: 978 (2018).
10. D. Du, Y. Fautrelle, Z. Ren, R. Moreau, and X. Li, *ISIJ Int.*, **57**, No. 5: 833 (2017).
11. S. He, C. Li, R. Guo, W. Xuan, Z. Ren, X. Li, and Y. Zhang, *ISIJ Int.*, **58**, No. 5: 899 (2018).
12. X. Li, Z. Ren and Y. Fautrelle, *Proc. the 6th Int. Conf. on Electromagn.* (Dresden, Germany: 2009), p. 761.
13. Q. Wang, E.-D. Wang, and J.-C. He, *Proc. the 4th Int. Conf. on Electromagn.* (Lyon, France: 2003), p. B1.6.1.
14. H. J. Pang, C. J. Wang, Q. Wang, and Y. Q. Wang, *Acta Phys. Sin. — Chinese*

Addition, **55**, No. 10: 5129 (2006).

15. F. M. Kotlyarskiy and V. I. Belik, *Liteynoe Proizvodstvo*, **6**: 9 (1985) (in Russian).
16. V. A. Bykov, *Magnitnaya Vospriimchivost' Razbavlennykh Splavov Al-Ce, Al-Dy, Al-Yb pri Vysokikh Temperaturakh* [Magnetic Susceptibility of Dilute Al-Ce, Al-Dy, Al-Yb Alloys at High Temperatures] (Thesis of Dissert. for... Candidate of Technical Sciences) (Ekaterinburg: Institut Metallurgii UrO RAN: 2007) (in Russian).
17. Yu. M. Gel'fgat, O. A. Lielausis, and E. V. Shcherbinin, *Zhidkiy Metall pod Deistviem Ehlektromagnitnykh Sil* [Liquid Metal under the Influence of Electromagnetic Forces] (Riga: Zinatne: 1975) (in Russian).
18. O. A. Shmatko and Yu. V. Usov, *Ehlectricheskie i Magnitnyye Svoistva Metallov i Splavov* [Electrical and Magnetic Properties of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
19. P. I. Baranskiy, V. P. Klochkov, and I. V. Potykovich, *Poluprovodnikovaya Elektronika* [Semiconductor Electronics] (Kiev: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
20. N. I. Kuznetsov, *Mezhdunarodnaya Sistema Yedinit SI* [International System of Units SI] (Minsk: Vysshaya Shkola: 1965) (in Russian).
21. G. N. Yelanskiy and V. A. Kudrin, *Vestnik YUUrGU. Ser. Metallurgiya*, **15**, No. 3: 11 (2015) (in Russian).
22. A. S. Kazachenko, N. N. Shilov, *Nauch. Zhurnal Kub GAU*, **133**: 9 (2017) (in Russian).
23. N. L. Glinka, *Obshchaya Khimiya: Uchebnoye Posobie dlya Vuzov* [General Chemistry: Textbook for Universities] (Leningrad: Khimiya: 1979) (in Russian).

PACS numbers: 61.72.Hh, 62.20.fq, 62.40.+i, 66.30.jp, 68.60.Bs, 81.05.Bx, 81.40.Lm

Особливості процесу дегазації в α -області системи Pd–H в експериментальній установці для стопу паладій–Гідроґен

О. М. Любименко

*Донецький національний технічний університет,
вул. Потебні, 56,
43018 Луцьк, Україна*

В роботі описано та проаналізовано зміни форми кантилеверу зі стопу α -PdH_n за температури у 240°C за допомогою відеозапису експерименту. Експеримент виконували для кантилеверу зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644}. Кантилевер з одного боку покритий мідною плівкою товщиною у 0,75 мкм, яка не пропускає Гідроґен і не впливає на величину формозміни. Насичення паладійового кантилеверу до стопу α -PdH_n проводили в камері за постійної температури у 240°C. Далі одержаний стоп витримували в ізотермічних умовах, після чого проводили односторонню дегазацію кантилеверу. Експериментально зафіксовано, що із зміною тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,43$ МПа величина максимальних вигинів для кантилеверу збільшується від –1,6 до –7,05 мм. Встановлено, що із дегазацією Гідроґену для кантилеверу зі стопів α -PdH_n вигин розвивається по двох різних часових етапах. Перший етап триває дуже короткий час (9–15 секунд), характеризується швидким досягненням максимального вигину кантилеверу. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утворенням плато та зворотнім розпрямленням кантилеверу. Під час другого етапу кантилевер повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного

Corresponding author: Olena Mykolayivna Lyubymenko
E-mail: e.n.lyubymenko@gmail.com

*Donetsk National Technical University
56 Potebny str., UA-43018 Lutsk, Ukraine*

Citation: O. M. Lyubymenko, Features of the Degassing Process in the α -region of the Pd–H System in the Experimental Facility for Palladium–Hydrogen Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 3:251–264 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0251](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0251)

стану з мінімальним відхилом від початкового положення. Також зафіксовано, що ступінь оборотности вигину кантилеверу під час дегазації збілюється зі зростанням тиску водню. Визначено, що внутрішні гідрогенові концентраційні напруження, які виникають за дегазації Гідроґену зі стопів α -PdH_{0.0105}, α -PdH_{0.0198}, α -PdH_{0.026}, α -PdH_{0.0326}, α -PdH_{0.0464}, α -PdH_{0.0644}, перевищують пружні характеристики градієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 88 до 539 МПа. Процес формування максимального вигину кантилеверу в процесі дегазації для стопів α -PdH_n зумовлений дифузійним транспортом Гідроґену, перерозподілом внутрішніх напружень у пластині за її вигину (розпрямлення) та відповідною перебудовою концентраційного поля Гідроґену, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідроґену в шари стопу α -PdH_n.

Ключові слова: паладій, стоп α -PdH_n, дегація, концентрація, гідрогенові напруження, надпластичність.

The article describes and analyses the changes in the shape of the cantilever made of α -PdH_n alloy at a temperature of 240°C with the use of a video recording of the experiment. The experiment is performed for a cantilever made of following alloys: α -PdH_{0.0105}, α -PdH_{0.0198}, α -PdH_{0.026}, α -PdH_{0.0326}, α -PdH_{0.0464}, α -PdH_{0.0644}. The cantilever is covered on one side with a copper film with a thickness of 0.75 μ m, which does not allow hydrogen to pass through and does not affect the magnitude of the shape change. Saturation of the palladium cantilever to the α -PdH_n alloys is carried out in a chamber at a constant temperature of 240°C. Next, the resulting alloys are kept in isothermal conditions, after which the cantilever is degassed on one side. It is experimentally recorded that, when the pressure changes by $\Delta P_{H_2} = 0.03, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.43$ MPa, the value of the maximum bends for the cantilever increases from -1.6 to -7.05 mm. As established, during the degassing of hydrogen for the cantilever made of α -PdH_n alloys, the bend develops in two different time stages. The first stage lasts a very short time (9–15 seconds) and is characterized by the rapid achievement of the maximum bending of the cantilever. The second stage lasts much longer (more than 100 seconds) and is marked by the formation of a plateau and reverse straightening of the cantilever. During the second stage, the cantilever returns to its initial state or reaches a stationary state with minimal deviation from the initial position. As also recorded, the degree of reversibility of cantilever bending during degassing increases with increasing hydrogen pressure. As determined, the internal hydrogen-concentration stresses that arise during degassing of hydrogen from alloys α -PdH_{0.0105}, α -PdH_{0.0198}, α -PdH_{0.026}, α -PdH_{0.0326}, α -PdH_{0.0464}, α -PdH_{0.0644} exceed the elastic characteristics of gradient alloy α -PdH_n (200 MPa) and are in the range from 88 to 539 MPa. The process of formation of the maximum bending of the cantilever in the degassing process for α -PdH_n alloys is due to the diffusion transfer of hydrogen, the redistribution of internal stresses in the plate during its bending (straightening) and the corresponding restructuring of the hydrogen-concentration field, which changes the internal conditions of the diffusion transfer of hydrogen into the layers of the α -PdH_n alloy.

Key words: palladium, α -PdH_n alloy, degassing, concentration, hydrogen

stresses, superplasticity.

Отримано 14 серпня 2023 р.; остаточн. варіант — 15 серпня 2023 р.

1. ВСТУП

Матеріали для зберігання Гідроґену, зокрема стопи на основі паладію (Pd), використовують як екологічно чисті джерела енергії. Гідроґенова дегазація з паладію є важливою темою досліджень [1–3], пов'язаних з галуззю зберігання та перенесення Гідроґену [4–7], адже паладій має здатність поглинати й утримувати значну кількість Гідроґену у своїй структурі [8]. Ця властивість робить паладій одним з потенційних матеріалів для зберігання Гідроґену. Відомо, що хемічна адсорбція, абсорбція й об'ємна дифузія є важливими процесами в зберіганні Гідроґену, і було встановлено, що взаємодія паладію та Гідроґену залежить від температури та тиску [9–10].

Атоми Гідроґену перерозподіляються по об'єму паладію, а атомарна концентрація Гідроґену стає рівною рівноважній концентрації, яка залежить від температури, тиску молекулярного водню та змінюється за законом Сивертса (Sieverts' law) [8, 11–12]. Концентрація Гідроґену в стопі $\propto \sqrt{P_{H_2}}$, де P_{H_2} — парціальний тиск водню в навколишньому середовищі. Тому, коли $P_{H_2} = 0$, Гідроґен у паладії має бути відсутнім. Насправді це не завжди спостерігається, оскільки не враховуються кінетичні й інші чинники, що впливають на евакуацію Гідроґену з паладію [11–13]. Також недостатньо проведено досліджень детальної динаміки та механізмів взаємодії паладію з воднем, які були б необхідними для поліпшення практичних властивостей матеріалів для зберігання Гідроґену.

В роботі [14] показано, що в порошок та фолії з паладію швидкість десорбції Гідроґену обмежено поверхнею, й об'ємні протони знаходяться в рівновазі, тоді як для дроту об'ємна дифузія обмежує швидкість десорбції.

Мета дослідження: експериментальне дослідження зміни форми кантилеверу зі стопу α -PdH_n за його дегазації в камері з воднем за температури у 240°C.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення експериментів використовували модернізовану гідроґенно-вакуумну установку (ГВУ) [15], яка дає змогу виконувати дослідження до температури у 400°C та в інтервалі тисків водню від 0,01 МПа до 2,5 МПа [15]. Насичення Гідроґеном проводили для зразків у формі пластини (кантилеверу) (68 × 5,5 × 0,27 мм) з чистого паладію 99,98%.

Гідроґенно-вакуумна установка включає наступні блоки.

1. Робоча камера (рис. 1) для прямого спостереження формо-

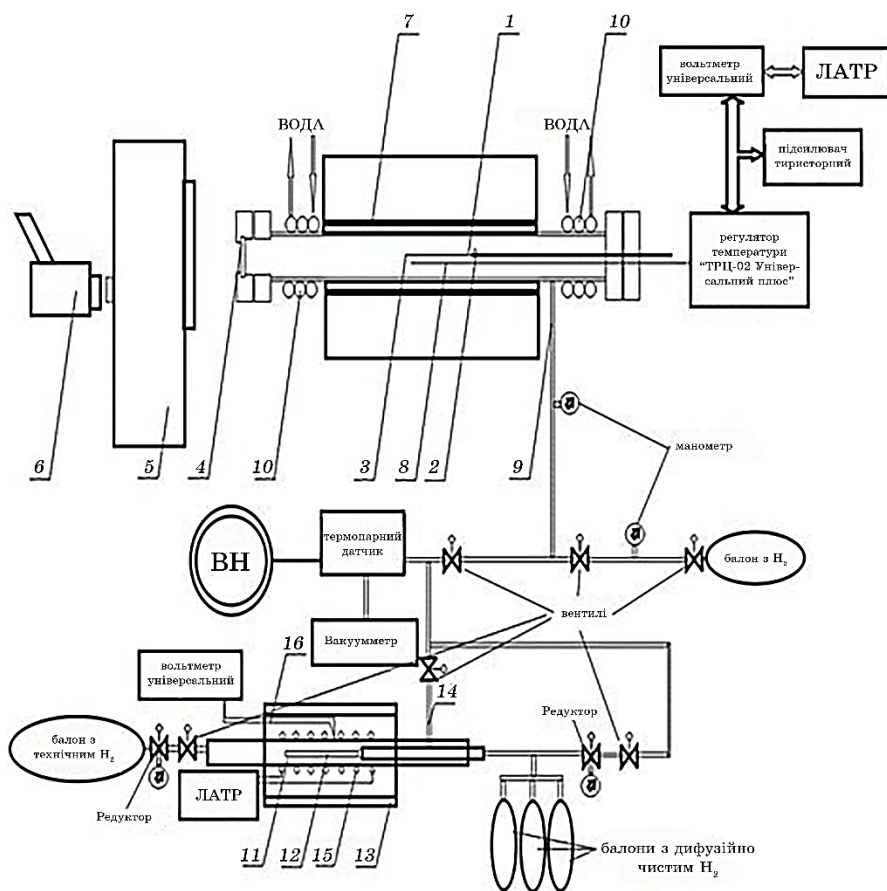


Рис. 1. Робоча камера гідроґенно-вакуумної установки (ГВУ) та її зв'язок із іншими блоками: 1 — зразок, 2 — тримач, 3 — вільний кінець зразка, 4 — вікно, 5 — катетометер, 6 — відеокамера, 7 — електропід, 8 — хромель-алюмелева термопара, 9 — патрубок, 10 — холодильники, 11 — камера паладійового фільтра, 12 — дифузійний елемент, 13 — корпус камери паладійового фільтра, 14 — патрубок для збирання відпрацьованого газу, 15 — електропід, 16 — хромель-алюмелева термопара.

Fig. 1. The working chamber of the hydrogen-vacuum installation (HVI) and its connection with other units: 1—sample; 2—holder; 3—free end of the sample; 4—window; 5—cathetometer; 6—video camera; 7—electric stove; 8—chromel-alumel thermocouple; 9—nozzle; 10—refrigerators; 11—palladium-filter chamber; 12—diffusion element; 13—palladium-filter chamber body; 14—nozzle for collecting waste gas; 15—electric stove; 16—chromel-alumel thermocouple.

змін кантилеверу.

2. Вакуумна частина, забезпечена вакуумним пластинчастоторнорним насосом НВМ 1-2. Вакуум у робочій камері відстежується термопарним вакуумметром ВТ-2А-П.

3. Блок нагріву зразка й автоматичного регулювання температури. Блок містить електропіч, хромель-алюмелеву термопару, прилад високоточного регулювання температури «ТРЦ-02 Універсал плюс», ЛАТР, тиристорний підсилювач.

4. Блок для спостереження «*in situ*» та для мірювання величини прогину зразка. Він включає спеціальне вікно робочої камери, катетометер (КМ-8) і відеокамеру.

5. Блок зберігання, дифузійної очистки та подачі Гідрогену. Цей блок включає дифузійний паладійовий фільтр очищення водню, балони для зберігання технічного та дифузійно очищеного водню, систему редукторів і вентилів, вольтметр і лабораторний автотрансформатор (ЛАТР).

В робочій камері ГВУ (рис. 1), яку виготовлено з безшовної труби з неіржавійної криці Х18Н10Т, проводили дегазацію. Зразок (рис. 1, позиція 1), виготовлений з відпаленого паладію (99,98%) у вигляді тонкої пластини ($68 \times 5,5 \times 0,27$ мм) з одного боку електролітично покритої міддю, одним торцем закріплювали в тримачі (рис. 1, позиція 2) таким чином, щоб зверху була сторона зразка з мідним покриттям. У тримачі є отвір для виведення хромель-алюмелевої термопари, який герметизовано епоксидною смолою. Довжина робочої частини зразка після закріплення складає 60 мм. Інший кінець зразка — вільний (3). Кварцове вікно (4) служить для візуального спостереження «*in situ*» за вільним кінцем зразка під час водневого впливу. Одночасно проводили мірювання величини стріли вигину кантилеверу катетометром (5). Через кварцове вікно здійснювали запис вигину кантилеверу відеокамерою (6). Нагрівання зразка та підтримання постійної температури здійснювали електропіччю (7). Температура вимірювалася хромель-алюмелевою термопарою (8). Дроти термопари підключено до приладу високоточного регулювання температури «ТРЦ-02 Універсал плюс». Керуючий вихід регулятора температури підключено до входу тиристорного підсилювача, на виході якого подається напруга живлення для нагрівання печі. Дифузійно очищений водень подавали та відкачували з робочої камери через патрубок (9). Вікно та вихід термопари захищено від перегріву за допомогою холодильників (10). Тиск водню вимірювали манометром «ЭКМВ-1У» із класом точності 1,5. Дифузійно очищений водень одержували за допомогою паладійового фільтра, схему якого наведено на рис. 1. Технічний водень подавали в трубчасту камеру (11) з неіржавійної криці, де розташовано нагрітий до робочої температури (400–450°C) дифузійний елемент (12) у вигляді капіляра діаметром у 2,5 мм і товщиною стінки у

0,1 мм з паладійового стопу В-2 (Pd83,3Ag15In1,5Y0,2, де цифри після елементів показують їхню кількість у ваг.%). Дифузійний елемент заварений з одного кінця, іншим кінцем впаяний у мідну трубку (магістраль чистого водню). Водень, що продифундував через дифузійний елемент, збирається в збірнику, а потім надходить у балони. Тиск газу на вході у фільтер — 0,1–0,9 МПа, на виході — 0–0,5 МПа. Продуктивність фільтра становить 0,1 МПа/год. До корпусу (13) камери приварено патрубок для скидання залишкового газу (14). ГВУ дає змогу в широкому інтервалі параметрів проводити спостереження «*in situ*» та мірювання вигинів кантилеверу.

Основні характеристики гідроґенно-вакуумної установки:

- залишковий тиск газів у робочій камері $\cong 10\text{--}100$ Па;
- інтервал тисків H_2 у робочій камері — 0,01–2,5 МПа;
- інтервал робочих температур — 110–360°C;
- точність підтримання температури $\pm 1^\circ\text{C}$;
- точність мірювання стріли прогину зразка: катетометром (КМ-8) — $\pm 0,02$ мм або відеокамерою $\pm 0,03$ мм.

Закріплений зразок для зняття залишкових напружень піддавали низькотемпературному вакуумному відпалу безпосередньо в робочій камері: його повільно нагрівали до температури експерименту зі швидкістю у $3^\circ\text{C}/\text{хв.}$ і потім охолоджували з піччю. Зазвичай після трьох циклів такого відпалу зразок переставав реагувати (злегка згинатися) на подальші нагрівання й охолодження та таким чином виявлявся підготовленим до експерименту.

Далі зразок повільно ($3^\circ\text{C}/\text{хв.}$) нагрівався до температури експерименту та витримувався за цієї температури 20 хв. Після цього в робочу камеру подавали дифузійно очищений водень через патрубок 9 (рис. 1) і фіксували формозміну кантилеверу зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ з певною концентрацією n . Таким чином одержували стоп $\alpha\text{-PdH}_n$. Цей стоп витримували в середовищі водню, а потім проводили дегазацію з певною швидкістю.

Від початку процесу дегазації камери ($t = 0$ с) проводилася реєстрація змін величини стріли вигину зразка через кварцове вікно (рис. 1, позиція 4) за допомогою катетометра та/або здійснювали відеозапис відеокамерою.

Проводили аналізу та реєстрували часову залежність стріли вигину зразка з покадровою точністю у 0,04 с. Точність мірювання величини стріли вигину під час відеозапису становила 0,03 мм. Використання відеозапису уможливило фіксувати часову поведінку стріли вигину. Це особливо важливо для перших секунд експерименту, коли згинання зразка розвивається особливо швидко.

Експерименти завжди здійснювалися за ізотермічних умов. Температура підтримувалася та мірялася за допомогою приладу «ТРЦ-02 плюс» з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Інші особливості гідроґенно-вакуумної установки не вимагають пояснень.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив зміни тиску водню в камері ГВУ було вивчено на паладійових кантилеверах за постійної температури у $+240^{\circ}\text{C}$ та різних швидкостей відкачування водню від $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа до $0,43$ МПа з камери установки (табл. 1). Характерну часову залежність величини стріли вигину кантилеверу зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$ у процесі дегазації за 240°C та тиску водню у $0,03$ МПа в камері наведено на рис. 2, крива 1. Безпосередньо в процесі зменшення тиску водню в камері до $1,33$ Па, який тривав $\Delta\tau_{\text{в}} = 1,66$ с, експериментально зафіксовано вигин кантилеверу.

Після того як на манометрі було одержано показник $1,33$ Па, дегазація камери і кантилеверу тривала, і стріла вигину зазнала додаткового збільшення та досягла свого максимального значення ($Y_{\text{max}} = 1,6$ мм) за час $\Delta\tau_{\text{max}} = 9,3$ с (точка А на рис. 2). Далі кантилевер розпрямлявся. Як бачимо, процес розпрямлення уповільнювався з часом (ділянка АВ на рис. 2). За час $\Delta\tau_{\text{ст}} = 120$ с кантилевер досяг деякого стаціонарного стану, рівного його вихідному стану ($Y_{\text{ст}} = 0$ мм, точка В на рис. 2). В подальшому під час додаткової витримки $t_{\text{дод}} = 120$ с (ділянка ВС) $Y_{\text{ст}}$ залишався постійним.

Цікаво, якщо підвищити тиск у камері в 10 разів до $0,3$ МПа та створити стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$ з концентрацією Гідрогену в паладії в $4,6$ рази більшою ніж у попередньому експерименті, то в процесі зменшення тиску водню в камері до $1,33$ Па, який триває $\Delta\tau_{\text{в}} = 5,59$ с, експериментально фіксувався закономірний і достатньо великий вигин кантилеверу (на рис. 2, крива 2). Після того як на манометрі

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати дегазації кантилеверу зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ за температури у $+240^{\circ}\text{C}$.

TABLE 1. Conditions and results of hydrogen degassing from cantilever made of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys at a temperature of $+240^{\circ}\text{C}$.

№	P_{H_2} , МПа	n , (H/Pd)	$\Delta\tau_{\text{в}}$, с	$\Delta\tau_{\text{max}}$, с	Y_{max} , мм	$Y_{\text{ст}}$, мм	$\Delta\tau_{\text{ст}}$, с	$t_{\text{дод}}$, с	$\frac{Y_{\text{ст}}}{Y_{\text{max}}} \cdot 100$, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,03	0,0105	1,66	9,3	-1,6	0	120	120	0
2	0,10	0,0198	9	18	-2,43	-0,01	300	1200	0,41
3	0,15	0,0260	6,8	10	-3,18	-0,03	1740	540	0,94
4	0,20	0,0326	8,19	14	-4,16	-0,04	687	600	0,96
5	0,30	0,0464	5,59	7,86	-6,9	-0,04	600	540	0,58
6	0,30	0,0464	49,8	15	-5,27	-0,19	498	1860	3,61
7	0,43	0,0644	37,8	17	-7,05	-0,19	2400	600	2,7

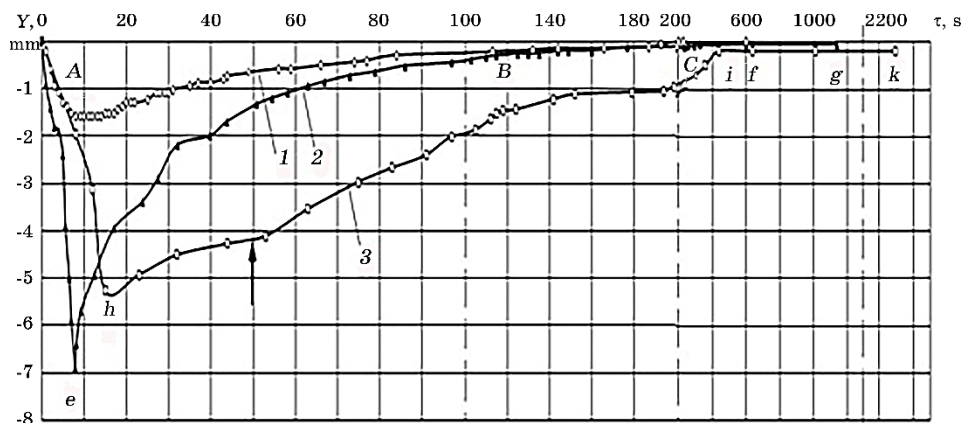


Рис. 2. Часові залежності зміни форми кантилеверу за температури у 240°C в процесі дегазації: за тиску водню у $0,03\text{ МПа}$ для стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$ (1); за тиску водню у $0,3\text{ МПа}$ для стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$: (2) — час дегазації у $5,59\text{ с}$; (3) — час дегазації у $49,77\text{ с}$.

Fig. 2. Time dependences of the change in the shape of the cantilever at a temperature of 240°C during the degassing process: at hydrogen pressure of 0.03 MPa for the alloy $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$ (1); at hydrogen pressure of 0.3 MPa for the alloy $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$: (2)—degassing time of 5.59 s ; (3)—degassing time of 49.77 s .

було зафіксовано показання $1,33\text{ Па}$, дегазація камери та кантилеверу тривала, і стріла вигину зазнала додаткового збільшення та досягла свого максимального значення ($Y_{\text{max}} = -6,9\text{ мм}$) за час $\Delta\tau_{\text{max}} = 7,86\text{ с}$ (точка *e*, крива 2 на рис. 2). Далі кантилевер став розпрямлятися та процес розпрямлення уповільнювався з часом (ділянка *e*–*f*, крива 2). За час $\Delta\tau_{\text{ст}} = 600\text{ с}$ кантилевер досяг деякого стаціонарного стану, дуже близького до його вихідного стану ($Y_{\text{ст}} = -0,04\text{ мм}$, точка *f* на рис. 2). В подальшому впродовж додаткової витримки $t_{\text{дод}} = 540\text{ с}$ (ділянка *f*–*g*) $Y_{\text{ст}}$ залишався постійним.

Цікаво, що якщо повторити цей експеримент і зменшити швидкість відкачування водню у 8 разів, то безпосередньо в процесі зменшення тиску водню в камері до $1,33\text{ Па}$, який тривав $\Delta\tau_{\text{в}} = 49,77\text{ с}$ (на рис. 2, крива 3, зазначено стрілкою), експериментально фіксувався менший максимальний вигин ($-5,27\text{ мм}$) кантилеверу через 15 с (точка *h*, крива 3 на рис. 2) після початку процесу дегазації Гідрогену з камери з утворенням плато тривалістю у 3 с . Після того як на манометрі було зафіксовано показник $1,33\text{ Па}$, дегазація камери та кантилеверу тривала, і стріла вигину кантилеверу зменшувалася, а зразок поступово розпрямлявся. За час $\Delta\tau_{\text{ст}} = 500\text{ с}$ кантилевер досяг певного стаціонарного стану ($Y_{\text{ст}} = -0,19\text{ мм}$; точка *i*, крива 3, рис. 2). В подальшому за додаткової витримки (ділянка *i*–*k*) $Y_{\text{ст}}$ залишався постійним протягом 1860 с .

Отже, подані на рис. 2 експерименти у відповідності з результатами інших експериментів (табл. 1) наочно демонструють основні експериментальні закономірності. Узагальнимо ці закономірності: реакція паладійового кантилеверу на гідрогенні впливи реалізується принципово по-різному протягом двох послідовних часових етапів. Процес формозміни паладійового кантилеверу під час дегазації є аналогічним до процесу насичення, вивченого нами раніше [16]. Його також можна розкласти на 2 етапи. На першому етапі дегазації кантилеверу зі стопу паладію (α -PdH_n) з певною концентрацією Гідрогену (n) за невеликий час (9–15 с) відбувається формування максимального вигину (див. табл. 1, стовпець 5; рис. 2, криві 1–3), причому $Y_{\max}$ (крива 1, рис. 3), представлений по модулю, сильно зростає для стопу α -PdH_n із збільшенням концентрації (n) Гідрогену (крива 5, рис. 3) в стопі, яка відповідає більшій величині тиску водню в камері.

На другому, більш тривалому етапі процесу дегазації ($\Delta\tau_{\text{ст}} = 120$ –2460 с) кантилевер поводить себе принципово іншим чином: він поступово розпрямляється, і з часом цей процес дедалі більше сповільнюється. В результаті за час експерименту кантилевер або практично повністю повертається у вихідний стан, або досягає якогось по-

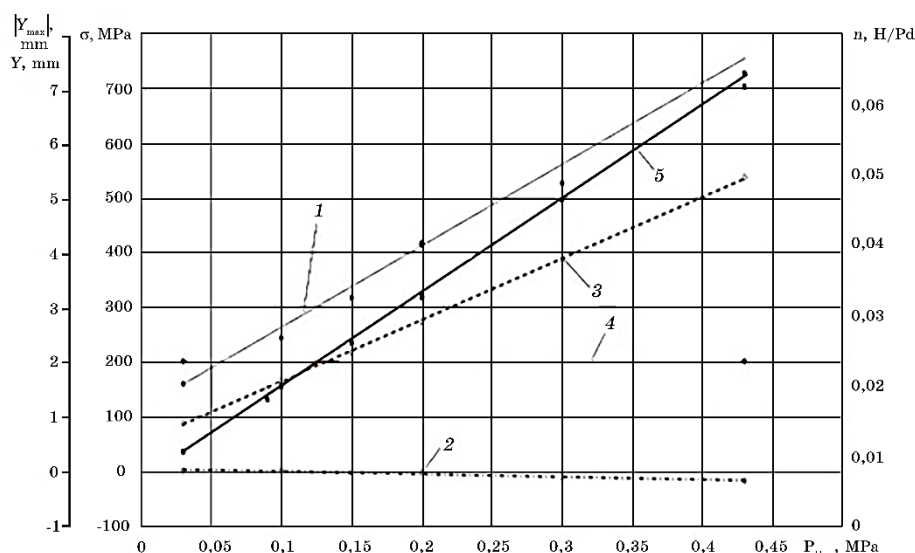


Рис. 3. Вплив тиску водню на максимальний вигин (1) і залишковий стаціонарний вигин (2) кантилеверу зі стопу α -PdH_n; на внутрішні напруження (3) при зміні концентрації (5) при 240°C; межа пружності (4).

Fig. 3. The effect of hydrogen pressure on the maximum bending (1) and residual stationary bending (2) of the α -PdH_n alloy cantilever; on internal stresses (3) when the concentration changes (5) at 240°C; elasticity limit (4).

рівняно невеликого залишкового стаціонарного стану (див. табл. 1, стовпець 6, рис. 3, крива 2), а вигин і розпрямлення кантилеверу відбуваються з високим ступенем оборотності.

Ступінь оборотності вигину виявляється тим вище (табл. 1, стовпець 9), чим більше максимальний вигин ($Y_{\max}$), який зазнає кантилевер на першому етапі дегазації стопу. Цю закономірність особливо наочно видно з рис. 3, криві 1 і 2. Справді, зі збільшенням $Y_{\max}$ (рис. 3, крива 1), яке викликане підвищенням вмісту Гідрогену в кантилевері та, відповідно, напруженнями, які виникають у стопі $\alpha\text{-PdH}_n$ (рис. 3, крива 3), частка залишкового (рис. 3, крива 2) стаціонарного вигину $Y_{\text{ст}}/Y_{\max}$ закономірно зменшується.

Цікаво проаналізувати величину напружень, що виникають у кантилевері зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ під час дегазації. Розрахуємо гідрогенові напруження для випадку, коли концентрація Гідрогену залежить від координати (x) поперек пластини $c = c(x)$, але є однорідною по пластині (z) і по поперечній координаті (y). Цей випадок зображено на рис. 4.

У роботі [17] показано, що концентрація $c(x)$ і пружня деформація $\varepsilon(x)$ пропорційні не одна одній, а їхнім градієнтам $dc(x)/dx$ і $d\varepsilon(x)/dx$ відповідно. Тому пропорційність між концентрацією та пружними деформаціями справедлива лише з точністю до адитивної константи:

$$\varepsilon(x) = -\alpha[c(x) - c_m], \quad (1)$$

$$c_m = \frac{1}{h} \int_0^h c(x) dx. \quad (2)$$

Гідрогеново-пружні напруження пропорційні пружним деформаціям:

$$\sigma(x) = -\alpha E[c(x) - c_m], \quad (3)$$

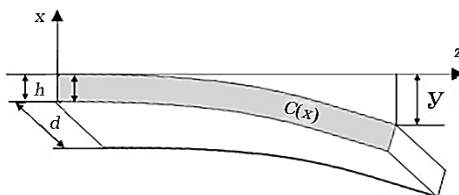


Рис. 4. Схема вигину паладійового кантилеверу: d — ширина пластини, Y — відхил кантилеверу, l — довжина пластини, $c(x)$ — концентрація, h — товщина пластини.

Fig. 4. Scheme of palladium cantilever bending: d —plate width; Y —deflection cantilever; l —the length of the plate; $c(x)$ —the concentration, h —the thickness of the plate.

де E — модуль Юнга паладію ($E = 1,23 \cdot 10^5$ МПа) [17]. З формули (3) випливає, що пружні напруження в паладії можна знайти так:

$$\sigma(x) = -\alpha E c_e, \quad (4)$$

де α — коефіцієнт, що дорівнює 0,068; $c_e = n$ — рівноважна концентрація для кожного стопу за заданої температури та тиску.

Підставимо значення $c_e = n = 10,5 \cdot 10^{-3}$ Н/Pd в формулу (4) за температури у $+240^\circ\text{C}$ та тиску водню в камері у 0,03 МПа й одержимо значення $\sigma(x) \cong 88$ МПа (крива 3 на рис. 3). Аналогічно проведемо розрахунок величини напружень для всіх експериментально одержаних стопів ($\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0198}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,026}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0326}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0644}$) в камері (рис. 3, крива 3). Як бачимо, зі збільшенням вмісту Гідрогену в стопі $\alpha\text{-PdH}_n$ відбувається збільшення величини напруження (рис. 3, крива 3). Межа області пружних напружень дорівнює 200 МПа [19] (рис. 3, крива 4), і ця величина відповідає концентрації Гідрогену в стопі $\alpha\text{-PdH}_{0,026}$. Вище 200 МПа напруження, які виникають у паладії, перевищують межу пружності для стопу паладію з Гідрогеном [18]; проте деформація подовження завжди виражається формулою (1), а гідрогенові пружні деформації визначаються умовами на межах пластини. З рисунку 4 видно, якщо одну зі сторін (скажімо, верхню) заблоковано щодо Гідрогену, тобто покрито міддю, то подовження $E\sigma$ (зверху) перевищує подовження $E\sigma$ (знизу), яке індукує пружні напруження внаслідок необхідності дотримуватися умов спільності деформації [19]. Кантилевер вигинається, його вільний кінець опускається (піднімається). Пружні деформації (ϵ), як нами встановлено, пропорційні не $c(x,t)$, а різниці $[c(x,t) - c_m(t)]$ [17]. Іншими словами, гідрогенові напруження, які виникають у кантилевері в наших експериментах, знаходяться вище області пружності, тим самим підтверджуючи наявність для стопу паладію з Гідрогеном явища надпластичності.

Незвичайність одержаних експериментальних результатів очевидна. На основі наших спостережень ми можемо зазначити, що зі збільшенням максимального вигину можуть відбутися деформації в приповерхневих шарах паладійового кантилеверу, що перевищать межу пружності металу. Проте вигин кантилеверу у всіх експериментах майже повністю зворотній. Однак, коли тиск у камері вище 0,3 Мпа, частка незворотньої складової вигину зростає. Так, за тиску у 0,43 МПа напруження зростають до 538 МПа, а вигин пластини досягає $-7,05$ мм і є практично повністю оборотнім, а величина незворотньої складової становить $-0,19$ мм, тобто 2,7%. Можна припустити, що на таку поведінку паладійового кантилеверу впливають гідрогеново-пружні напруження внаслідок перебігу явища надпластичності. Це свідчить про те, що, коли розглядаємо

стоп метал–Гідроген, який містить дві атомові підсистеми (металево підсистему та гідрогенову підсистему втілення), дифузійні рухливості яких сильно різняться (див. деталі в [1]), то ми порівнюємо напруження для межі пружності для стопу паладій–Гідроген, які характерні для металевої підсистеми. А якщо враховувати, що напруження, які виникають у кантилевері, під час проведення експериментів перевищують межу пропорційності. З механічної точки зору важливо відзначити, що у стопах метал–Гідроген збільшується рухливість дислокацій, а сили міжатомової взаємодії атомів Паладію послаблюються в системі Pd–H [21]. Це відбувається через розширення кристалічної ґратниці, зміни електронної будови та фононного спектру [1, 21].

У результаті експериментів з відкачування водню з камери та дегазації кантилеверу спостерігається перехід вихідного металу, а саме, стопу α -PdH_n, у новий матеріал — чистий паладій. Цей процес є протяжним у просторовому масштабі та тривалим у часі. Процес реалізується за допомогою розвитку та роботи нового матеріального об'єкта — тимчасового градієнтного стопу α -PdH_n, де n є змінною величиною вздовж глибини h дегазації Гідрогену. Модуль градієнту концентрації Гідрогену dc/dh стає найважливішою характеристикою стопу α -PdH_n, який формується та постійно змінюється в процесі дегазації. Очевидно, що цей градієнт контролюється дифузійним постачанням Гідрогену з об'єму металу до його поверхні та залежить від просторових і часових параметрів процесу гідрогенової дегазації металу (температура, тиск газоподібного водню тощо). Саме градієнт концентрації визначає характеристики та властивості тимчасового градієнтного матеріалу метал–Гідроген, такі як градієнти дилатації кристалічних ґратниць, градієнти сил міжатомової взаємодії, механічні властивості, градієнти гідрогенових концентраційних напружень тощо.

Таким чином, явище вигину кантилеверу зі стопу α -PdH_n за дегазації Гідрогену є проявом явища надпластичності і його не можна вважати виключно механічним процесом, зумовленим лише внутрішніми гідрогеновими напруженнями, які перевищують пружні характеристики стопу α -PdH_n і чистого паладію. Формозміна кантилеверу зі стопу α -PdH_n в даному експерименті залежить від швидкості процесу дегазації та дифузії Гідрогену з металу.

Слід відзначити, що власне згинання кантилеверу під час дегазації стопу α -PdH_n є макроскопічним релаксаційним процесом з високим ступенем оборотності, на який впливають:

- можливість перебігу мікропластичної деформації в процесі дегазації стопу та вигину кантилеверу;
- наявність у кантилевері невеликих залишкових градієнтів концентрації Гідрогену після завершення експериментів; цей експериментальний факт однозначно свідчить про те, що в прийнятих умо-

вах експерименту стоп α -PdH_n, що працює на вигин, є когерентним.

Такий підхід до розуміння специфіки гідрогенового впливу на матеріали, що викликає розвиток гідрогеново-пружних [1, 21–22], структурних [22] та інших ефектів [1], раніше не був описаний в літературі і, на нашу думку, заслуговує на систематичну увагу дослідників.

4. ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі аналізу закономірностей вигину за температури у +240°C під час односторонньої дегазації кантилеверу зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644} встановлено, що із зміною тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,43$ МПа: величина максимальних вигинів для кантилеверу збільшується від –1,6 до –7,05 мм, а вигини є майже повністю оборотними; ступінь оборотності вигину пластини зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644} під час дегазації збільшується зі зростанням тиску Гідрогену, і за значення $P_{H_2} = 0,3$ МПа і вигину пластини у $\cong 7$ мм вигин виявляється практично повністю оборотним (0,04 мм).

2. Встановлено, що за температури у 240°C під час дегазації кантилеверу зі стопів α -PdH_n вигин розвивається на двох різних часових етапах: перший етап, який триває дуже короткий час (9–15 секунд), характеризується швидким досягненням максимального вигину кантилеверу. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утворенням плато та розпрямленням кантилеверу. Під час другого етапу кантилевер повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного стану з мінімальним відхилом від початкового стану.

3. Внутрішні гідрогенові концентраційні напруження, які виникають під час дегазації кантилеверу зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644}, перевищують пружні характеристики ґрадієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 88 до 539 МПа та підтверджують перебіг явища надпластичності. Формозміна кантилеверу зі стопів α -PdH_n пов'язана із закономірностями процесу дегазації та дифузії Гідрогену з металу в умовах проведення експерименту.

Авторка вважає своїм приємним обов'язком висловити глибоку вдячність доц. М. В. Гольцовій за здійснення відеозапису та творчу співдружність.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Eds. V. A. Goltsov) (Donetsk:

- Kassiopeya Ltd.: 2001).
2. L. L. Jewell and B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General*, **310**: 1 (2006).
 3. M. Takenouchi, S. Kudoh, K. Miyajima, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **119**: 26 (2015).
 4. A. Pisarev, *J. of Membrane Science*, **335**, Iss. 1–2: 51 (2009).
 5. S. Yun and S. T. Oyama, *J. of Membrane Science*, **375**, Iss. 1–2: 28 (2011).
 6. M.S. Islam, M.M. Rahman, and S. Ilias, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **37**, Iss. 4: 3477 (2012).
 7. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, E. Yu. Peredistov, and A. I. Livshits, *J. of Membrane Science*, **481**: 54 (2015).
 8. K. Zhang and J. Douglas, *Separation and Purification Technology*, **186**: 39 (2017).
 9. N. Vicinanza, I. Svenum, L. N. Ness, Th. A. Peters, R. Bredesen, A. Borg, and H. J. Venvik, *J. of Membrane Science*, **476**: 602 (2015).
 10. Q. Kong, W. Feng, X. Zhong, Y. Liu, and L. Lian, *J. of Alloys and Compounds*, **664**: 188 (2016).
 11. M. Khanuja, B. R. Mehta, P. Agar, P. K. Kulriya, and D. K. Avasthi, *J. Appl. Phys.*, **106**: 093515 (2009).
 12. L. V. Spivak, *Al'ternativnaya Ehnergetika i Ekhkologiya*, **4**, Iss. 82: 99 (2008) (in Russian).
 13. H. Wagner and H. Heinz, *Adv. Phys.*, **23**, No. 4: 587 (1974).
 14. A. Stern, A. Resnik, D. Shaltiel, and S. R. Kreitzman, *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals. NATO Conference Series* (Eds. P. Jena and C. B. Satterthwaite) (Boston, MA: Springer: 1983), vol. **6**, p. 55.
 15. V. A. Gol'tsov, Ye. N. Lyubimenko, and Zh. L. Glukhova, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **45**: 670 (2009).
 16. O. M. Lyubymenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021) (in Ukrainian).
 17. E. P. Feldman and E. N. Lyubimenko, *Acta Mech.*, **234**, Iss. 4: 1619 (2023).
 18. G. I. Zhironov, V. A. Gol'tsov, and G. E. Shatalova, *Phys. Metals Metallogr.*, **101**: 93 (2006).
 19. I. Matsumoto, K. Sakaki, Y. Nakamura, and E. Akiba, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 4: 1456 (2011).
 20. A. Kawasaki, S. Itoh, Kunihiro Shima, and T. Yamazaki, *Materials Science and Engineering: A*, **551**: 231 (2012).
 21. G. Alefeld and S. Völkl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978).
 22. F. A. Lewis, *Platinum Metals Rev.*, **26**, 4: 20 (1982).

PACS numbers: 62.20.F-, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 81.30.Kf, 81.30.Mh, 81.40.-z, 87.85.jj

Influence of Thermomechanical and Heat Treatments on the Structure and Mechanical Properties of Biocompatible Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si Alloys

O. M. Shevchenko, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, A. V. Kotko,
and S. O. Firstov

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

The deformed biomedical Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si (% wt.) alloys are studied. Their rolling is carried out at 950°C by means of the air- and water-cooling; the quenching in water and oil with heating up to 1050°C is also used. As established with the x-ray phase analysis, the hot deformation of Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si alloys contributes to the β -solid-solution heterogeneity into β_1 phase based on Ti–Nb and β_2 phase based on Zr–Ti, as a result of which a final dispersed nonequilibrium ($\alpha'' + \alpha'$) structure is formed after cooling, that reflects the ($\beta_1 + \beta_2$) microstructure formed due to the previous decomposition. After deformation with air cooling, the experimental alloys contain the largest amount of α' phase and have high strength and low plasticity. As shown, a rising of the cooling rate and temperature during quenching leads to the predominance of the orthorhombic α'' phase, while the strength of the alloys decreases with a significant increase in plasticity. In the process of deformation and heat treatment, densely and uniformly distributed disperse silicides are also released in the structure, which contribute to the strengthening. For Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si alloys, the temperature range $T = 1040 \pm 20^\circ\text{C}$ is established, the quenching from which allows to obtain high mechanical properties: $\sigma_B = 1100\text{--}1150$ MPa, $\sigma_{0.02} = 800\text{--}850$ MPa, $\delta = 11\text{--}11.5\%$. By deformation and quenching of the experimental alloys, a composite material with alloyed soft matrix strengthened by the uniformly distributed dispersed hard particles of silicides is fabricated.

Corresponding author: Olha Mykhailivna Shevchenko
E-mail: omshev@ukr.net

Citation: O. M. Shevchenko, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, Influence of Thermomechanical and Heat Treatments on the Structure and Mechanical Properties of Biocompatible Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 3: 265–277 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0265](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0265)

Key words: biocompatible Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si alloys, deformation, quenching, structure, silicides, mechanical properties.

Досліджено деформовані біомедичні стопи Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si (% ваг.). Прокатування проводилося за температури у 950°C з охолодженням на повітрі та водою; застосовувалося також гартування у воду та масло з нагрівом до 1050°C. Рентгенофазовою аналізою встановлено, що гаряче деформування стопів Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si сприяє розшаруванню β -твердого розчину на β_1 -фазу на основі Ti-Nb і β_2 -фазу на основі Zr-Ti, внаслідок чого після охолодження утворюється кінцева дисперсна нерівноважна ($\alpha'' + \alpha'$)-структура, яка відображає мікроструктуру ($\beta_1 + \beta_2$), сформовану через попередній розпад. Після деформації з охолодженням на повітрі дослідні стопи містять найбільшу кількість α' -фази та мають високу міцність і низьку пластичність. Показано, що збільшення швидкості охолодження та підвищення температури під час гартування приводить до переважання у них орторомбічної α'' -фази; водночас міцність стопів знижується зі значним підвищенням пластичності. В процесі деформації та термооброблення в структурі також виділяються щільно й рівномірно розподілені дисперсні силіциди, які вносять свій внесок у зміцнення. Для стопів Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si встановлено інтервал температур $T = 1040 \pm 20^\circ\text{C}$, гартування від якого уможливіє одержати високі механічні властивості: $\sigma_b = 1100\text{--}1150\text{ MPa}$, $\sigma_{0.02} = 800\text{--}850\text{ MPa}$, $\delta = 11\text{--}11.5\%$. Шляхом деформування та гартування дослідних стопів створено композиційний матеріал з легованою пластичною матрицею, зміцненою рівномірно розподіленими дисперсними твердими частинками силіцидів.

Ключові слова: біосумісні стопи Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si, деформація, гартування, структура, силіциди, механічні властивості.

(Received 31 October 2023; in revised form, 10 December 2023)

1. INTRODUCTION

The development of new titanium alloys for implantology continues in the direction of excluding from their composition some elements harmful to the human body, as well as strengthening their osteointegration and mechanical properties [1, 2]. Recently, titanium alloys alloyed with biocompatible β stabilizing elements, in particular niobium [3], have been developed, which have a lower modulus of elasticity, closer to the modulus of elasticity of bone.

Biomedical alloys based on the Ti-Nb system, additionally doped with silicon for better osteointegration, were also proposed [4–8]. It was established that alloys with 18–20% wt. niobium and a hypereutectoid silicon content of 1–1.2% wt. exhibit higher mechanical properties and biocompatibility in the Ti-Nb-Si system. The deformation modes of Ti-(18–20)Nb-(1–1.2)Si alloys were developed and the opti-

mal temperature at which quenching of the deformed alloys allows obtaining high mechanical characteristics was determined [9].

The properties of alloys of the Ti–Nb and Ti–Nb–Si systems can be further improved by alloying with biocompatible zirconium [10–13]. In Ti–Nb–Zr [10] and Ti–Nb–Zr–Si [12, 13] alloys, zirconium has an additional β stabilizing effect, which grows with an increase in the content of other β stabilizers (Nb and Si). Zirconium reduces the solubility of silicon and increases the release of silicides in alloys of the Ti–Nb–Zr–Si system, due to which the alloys are strengthened [12, 13]. The aim of this work is to optimize the technology of deformation and heat treatment of Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si (% wt.) alloys.

2. RESEARCH MATERIALS AND METHODS

Experimental Ti–(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si alloys were obtained by electron beam melting [14]. The following charge materials were used: BT1-0 titanium, H6III-1 niobium, КТЦ-110 zirconium, КР-00 silicon. The used smelting method ensured the formation of ingots of the Ti–Nb–Zr–Si system alloys with a diameter of 60 mm and a length of 640–650 mm, which are quite homogeneous in structure and chemical composition.

Hot deformation of ingots was carried out at a temperature of 950°C by screwing rolling up to $\varnothing$ 12 mm with air or water cooling. The obtained rods were cut into samples, which were quenched in oil and water with a holding time of 30 min at 1050°C. After deformation and heat treatment, tensile tests of the mechanical properties were performed.

The structure was studied by optical (Jenaphot-2000), electron scanning (Proton-21, Superprobe-733) and transmission (JEOL JEM 100X) microscopy. The x-ray phase diffraction analysis was carried out on a DRON-3M diffractometer in monochromatic $\text{CuK}\alpha$ -radiation, at an accelerating voltage of 40 kV and a current of 25 mA, in the angular range $2\Theta = 30\text{--}90^\circ$ with a step of 0.05° and with a stop of 5 s/step. The results were processed in PowderCell software.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The properties of alloys after deformation and heat treatment are influenced by the phase composition, the ratio and size of the structural components. When the cast alloys of the Ti–Nb–Zr–Si system are heated, the non-equilibrium phases disintegrate with the redistribution of silicon and the release of silicides. The largest amount of silicides was observed on the quenching of these alloys from low temperatures of 900–1000°C, close to the eutectoid transformation (865°C in the Ti–Si system) [6, 7, 13]. Figure 1 shows the structure of the cast

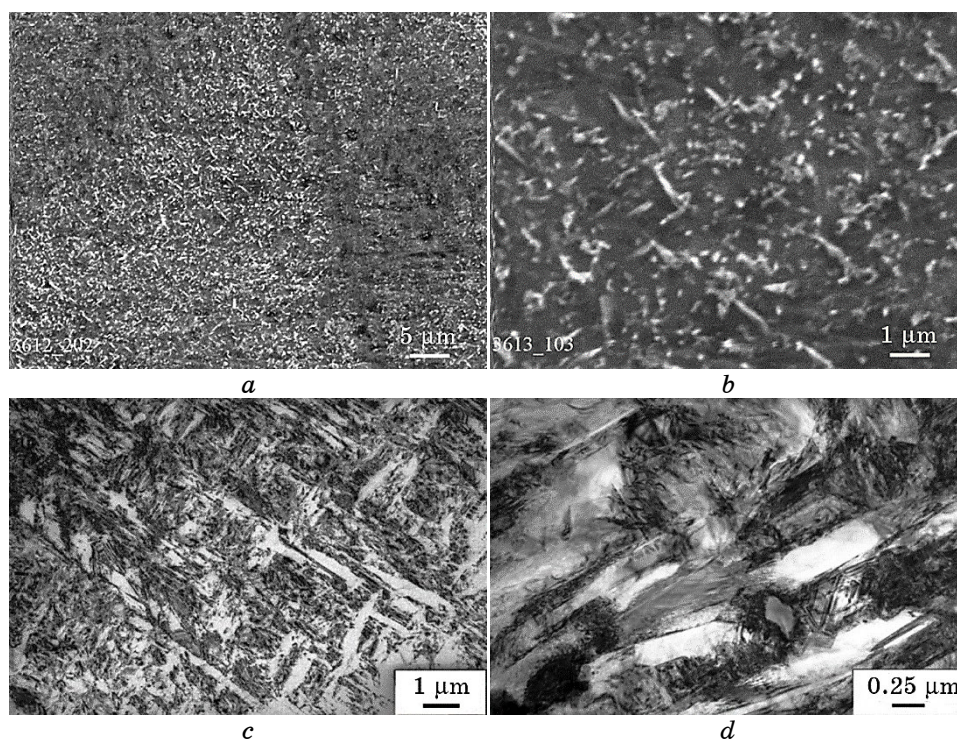


Fig. 1. Electron microscopy of the cast Ti-18Nb-4Zr-1Si alloy quenched from 900°C with a holding time of 5 min: scanning (*a, b*), transmission (*c, d*).

alloy Ti-18Nb-4Zr-1Si quenched from 900°C with holding for 5 minutes, where densely distributed silicide precipitates are clearly visible. At the same time, almost all silicon binds with zirconium and titanium to form silicides $(\text{Ti,Zr})_3\text{Si}$, $\leq 0.2\%$ Si remains in the solid solution of the cast Ti-8Nb-4Zr-1Si alloy [11], that leads to a significant decrease in hardness. When the alloy is heated to higher temperatures $\geq 1100^\circ\text{C}$, the silicides begin to dissolve.

Rolling of the cast Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys occurred in β area at a temperature of $\cong 950^\circ\text{C}$ with different cooling speeds: in air and water. After the deformation with air cooling, quenching was also applied.

In order to determine the optimal mode of heat treatment of the deformed Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys, the quenching in water was carried out at the temperature range of 1000–1100°C in an interval of 20° . The dependences of σ_B , $\sigma_{0.02}$, δ on the quenching temperature are shown in Fig. 2. Dashed lines show mechanical properties of the experimental alloys for tension in the deformed state as initial values. The arrows show changes in the level of σ_B , $\sigma_{0.02}$, δ after quenching,

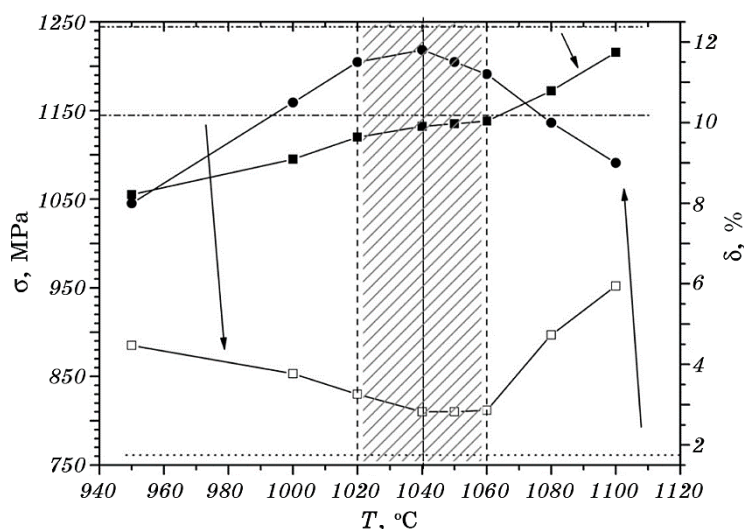


Fig. 2. The tensile mechanical properties of deformed Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys after quenching in water: σ_B (■), $\sigma_{0.2}$ (□), δ (●).

and the range of quenching temperatures that provide the optimal set of mechanical properties is also highlighted.

For the deformed Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys, a temperature range of $T = 1040 \pm 20^\circ\text{C}$ has been established, the quenching from which allows obtaining almost identical high mechanical characteristics: $\sigma_B = 1100\text{--}1150$ MPa, $\sigma_{0.02} = 800\text{--}850$ MPa, $\delta = 11\text{--}11.5\%$. Decreasing of the yield strength $\sigma_{0.02}$ after quenching from temperatures $< 1060^\circ\text{C}$ can be explained by more decomposition of the solid solution with forming the great amount of silicides, and as a result the presence of poor with β stabilizers, unstable β phase which undergoes deformation martensitic transformation in tension. Quenching at $1040\text{--}1060^\circ\text{C}$ probably fixes the maximum quantity of metastable β phase, while the difference between the temporary fracture resistance σ_B and the yield strength $\sigma_{0.02}$ is > 300 MPa. At higher quenching temperatures, almost the entire β phase undergoes transformation and the amount of martensite increases, at the same time silicides are dispersed due to partial dissolution [13], the consequence of which is an increase in σ_B , $\sigma_{0.02}$ with a simultaneous decrease in plasticity δ (Fig. 2).

According to x-ray phase analysis the deformed and quenched Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys contain α' and α'' phases with their different ratio, residual β phase, and silicides (Fig. 3, Table 1). It should be noted that a sharp peak located at angles $2\theta \cong 50\text{--}51^\circ$ (Fig. 3) is observed on the XRD-patterns, which cannot be attributed to the existing β , α' , α'' phases. Considering its rather significant intensity, the appearance of such a peak cannot be explained either by the presence of

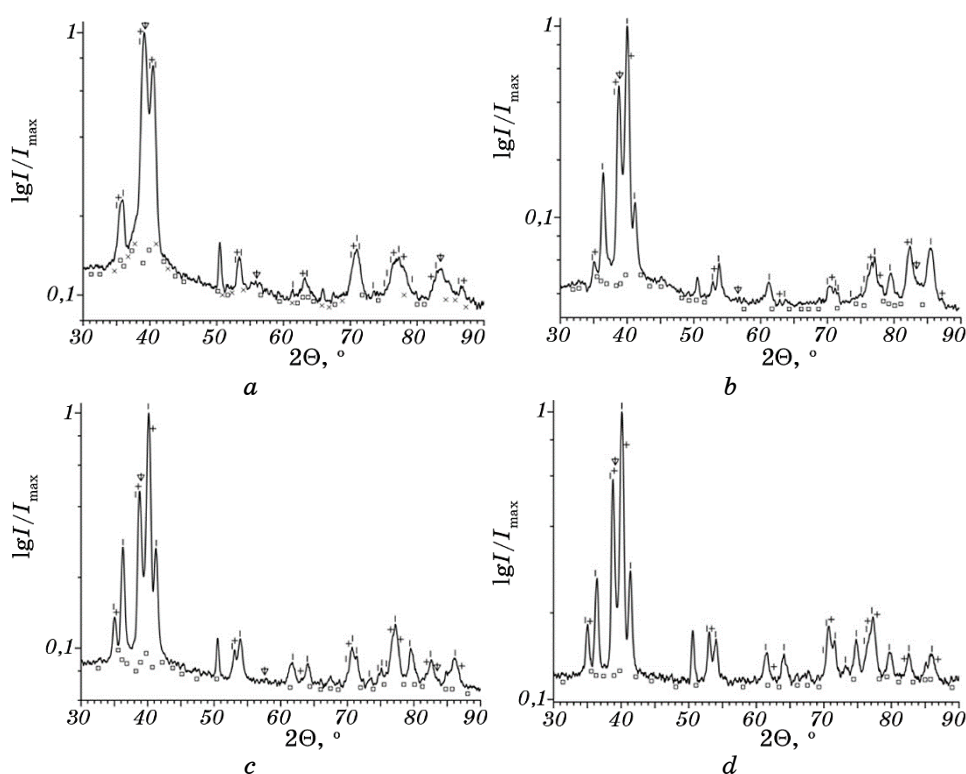


Fig. 3. XRD-patterns of Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloy: after the screwing rolling at 950°C with cooling in air (*a*) and water (*b*), after the quenching in oil (*c*) and water (*d*) at 1050°C, 30 minutes: α' phase (+), α'' phase (↓), β phase (□), Ti_3Si (□), Ti_5Si_3 (×).

silicides or by the presence of the ω phase. In cast Ti-18Nb- x Zr-1Si alloys [12], the same Bragg reflection in the diffraction pattern to the left of the main $(200)_\beta$ reflex appeared only when the zirconium content reached 8% wt., which indicates the formation of another β phase with a lattice parameter $a \cong 3.615\text{--}3.595$ Å based on a Zr-Ti solid solution.

The appearance of another phase with a higher parameter of b.c.c. lattice, but lower intensity compared to the reflection of the main β phase, was previously observed in cast Ti-Nb β alloys [15] with a high niobium content of 37.5 and 45% wt. One of the possible mechanisms for the formation of a double b.c.c. phase is considered the segregation of elements because of dendritic liquation during crystallization due to the difference in the melting temperatures of the components since the content of alloying elements in the axes of dendrites and interdendritic areas can differ significantly. But, in the as-cast state of the experimental Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si ($\alpha + \beta$) alloys of the martensitic-

TABLE 1. Phase composition of Ti-(18–20)Nb-(1–1.2)Si alloys: after the screwing rolling at 950°C with cooling in air (1) and water (2); after the quenching in oil (3) and water (4) at 1050°C, 30 min.

	α (α')			α''				β		(Ti,Zr) ₃ Si/ (Ti,Zr) ₅ Si ₃ , % mass
	a	c	%	a	b	c	%	a , Å	%	
	Å			Å				mass		
1	2.97854	6.537	43	3.08045	0.09304	6.895	49.4	3.2674	2.8	2.8/1.9
2	2.96204	6.577	32.2	3.02584	0.97204	6.613	60.1	3.2866	2.6	5.0/0
3	2.96254	6.578	16.4	3.01074	0.97134	6.594	75.8	3.2686	2.3	5.5/0
4	2.96394	6.579	16.1	3.02294	0.96544	6.657	74.4	3.2757	3.3	5.8/0.3

ic class, dendritic liquation was quite weak [13], the structure after crystallization consisted mainly of the α'' phase, the β phase had no signs of delamination and its content reached $\approx 12\%$.

The second mechanism of the appearance of a double β phase is the spinodal decomposition of a solid solution. Phase separation is facilitated by the difference in atomic radii, especially the presence in alloys of elements with small atomic sizes: hydrogen [15], oxygen [16], or silicon in alloys of the Ti–Nb–Zr–Si system, which creates conditions for the formation of clusters. Thus, during heat treatment of Ti–Nb–O alloys [16] in the β phase, nanodomains of Nb-poor and Ti, O enriched β_1 , as well as Nb-enriched, but Ti and O depleted β_2 are formed, which leads to the nanoscale ($\beta_1 + \beta_2$) spinodal microstructure. In the cast Ti–Zr–Ta β alloys [17], a nanostructure corresponding to the spinodal decomposition of the original β phase was also formed: semi-coherent particles of the β_2 phase with an increased Ta content interspersed in the Zr-enriched β_1 matrix with strain accommodation due to edge dislocations at the phase boundary and modulation along the elastic-soft directions $\langle 100 \rangle$ in b.c.c. lattice. Such a structure affects strengthening, which is associated with a barrier to the movement of dislocations in the form of inclusion boundaries. Unlike traditional decay, spinodal decomposition does not require the nucleation of particles and allows obtaining uniform nanostructures without long-term ageing.

On rolling in the β area of Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si alloys, the deformation can stimulate the spinodal decomposition of the β solid solution. In metals with cubic lattices, $\{100\} \langle 110 \rangle$ deformation texture is formed, so the β_2 phase in the experimental alloys has the corresponding predominant orientation, which is observed in the form of an increased intensity of its (200) line in the diffraction pattern (Fig. 3). It is likely that upon further cooling the β_1 phase transforms into α'' phase, β_2 into α' , with remnants of the corresponding β phases between the martensitic plates, and the final dispersed structure ($\alpha'' + \alpha'$) reflects the mi-

crostructure ($\beta_1 + \beta_2$) formed through spinodal decomposition.

During deformation processing with air-cooling of Ti-(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si alloys, the cooling rate is higher at high temperatures, where the martensitic transformation $\beta \rightarrow \alpha'$ occurs. As a result, a thin needle-like α' phase is formed (Fig. 4, *a, b*), which has a significant distortion of the crystal lattice $c/a = 1.562$ (for α Ti $c/a = 1.587$). Upon further cooling, a dispersed α'' phase as separate areas between the primary needles appears, the orthorhombicity of which is close to unity $b(3)^{-1/2}/a = 0.955$ that indicates its lower doping with β stabilizers. At the same time, the diffraction pattern does not show the splitting of the lines, but only their broadening (Fig. 3, *a*). In the structure of deformed Ti-(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si alloys cooled in air, there is also a small amount of primary (Ti,Zr)₅Si₃ silicides (Table 1), which were formed in the cast state after crystallization, and secondary

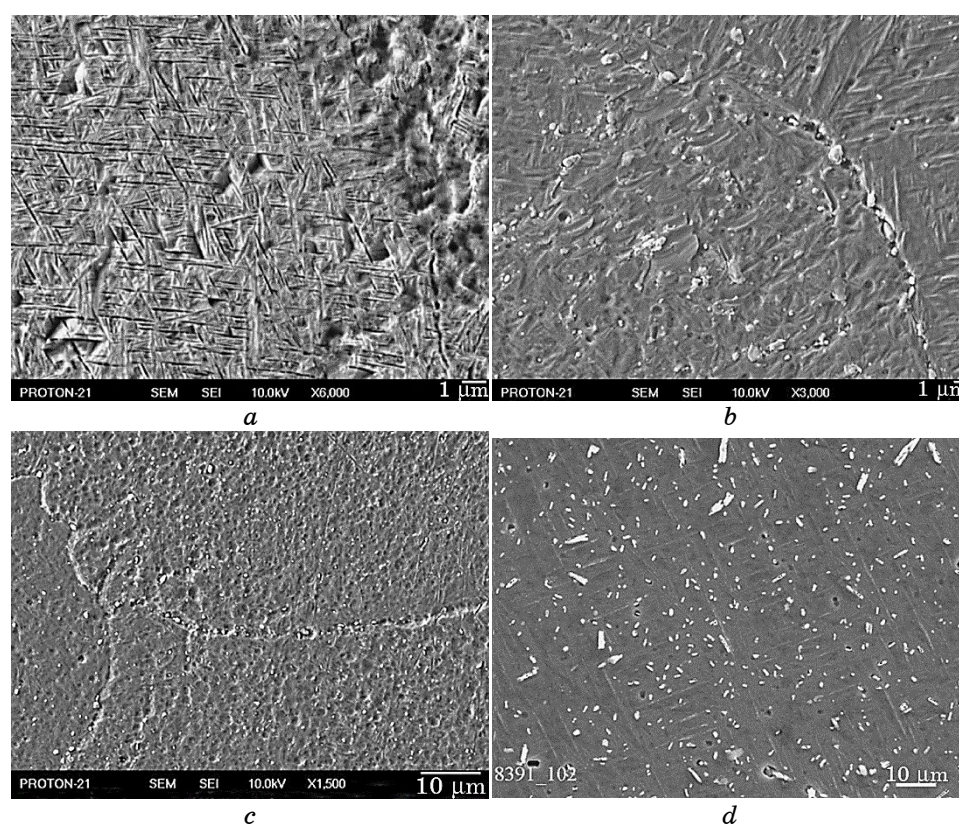


Fig. 4. Scanning electron microscopy of Ti-(18–20)Nb–(3–4)Zr–(1–1.2)Si alloys: deformation at 950°C with air cooling (*a*), deformation at 950°C with cooling by water (*b*), quenching of the deformed alloy into oil at $T = 1050^\circ\text{C}$, 30 minutes (*c*), quenching of the deformed alloy in water at $T = 1050^\circ\text{C}$, 30 minutes (*d*).

TABLE 2. Mechanical properties of Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys after different hot deformation and heat treatment modes.

	Treatment	Mechanical tensile properties		
		$\sigma_{0.2}$, MPa	σ_B , MPa	δ , %
1	Rolling at 950°C, air cooling	1145	1250	1,7
2	Rolling at 950°C, water cooling	885	1055	8
3	1 + quenching at 1050°C, 30 minutes in oil	760	1025	12
4	1 + quenching at 1050°C, 30 minutes in water	810	1135	11,5

(Ti,Zr)₃Si silicides, which were released during cooling due to the peritectoid transformation at 1170°C: $\beta + (\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3 \rightarrow (\text{Ti,Zr})_3\text{Si}$ [13]. The formation of such a non-equilibrium deformed structure causes high strength $\sigma_B \cong 1250$ MPa and low plasticity $\delta < 2\%$ (Table 2).

An increase in the cooling rate and an increase in temperature during quenching of deformed Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys leads to the formation of a larger amount of orthorhombic α'' phase (Table 1), which has a dispersed lenticular thin-lamella structure (Fig. 4, *b, d*). This also results in a decrease in the values of orthorhombicity of α'' martensite $b(3)^{-1/2}/a = 0.953-0.948$ and the splitting of its lines on the XRD patterns (Fig. 3, *b-d*), due to a greater saturation with alloying elements. Accordingly, the amount of the α' phase decreases, and its $c/a = 1.572$ (Table 1) increases, which means a decrease in doping of this phase. The strength of deformed Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys after quenching decreases compared to air-cooling with a significant increase in plasticity due to the predominant amount of the α'' phase (Table 2).

In the quenching process, an additional separation of tertiary silicides (Ti,Zr)₃Si occurs because of the eutectoid transformation: $\beta \rightarrow \alpha'' + (\text{Ti,Zr})_3\text{Si}$. Thus, Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys after deformation and heat treatment contain densely and uniformly distributed silicide particles (Fig. 4) with a total amount of $\cong 5-6\%$ mass (Table 1). The most intense lines of silicides on the diffractograms practically coincide with the lines of the main phases, so their presence is evidenced by an increase in the background near the main lines and the higher total intensity (Fig. 3). Electron-microscopy study showed a large number of both coarse and dispersed silicides in the quenched alloys between small, differently oriented, acicular and lenticular martensitic plates (Fig. 5).

Eutectoid silicides are released during the quenching process both in the form of highly dispersed particles between the plates of the α'' phase, and on the already existing secondary (Ti,Zr)₃Si silicides, which

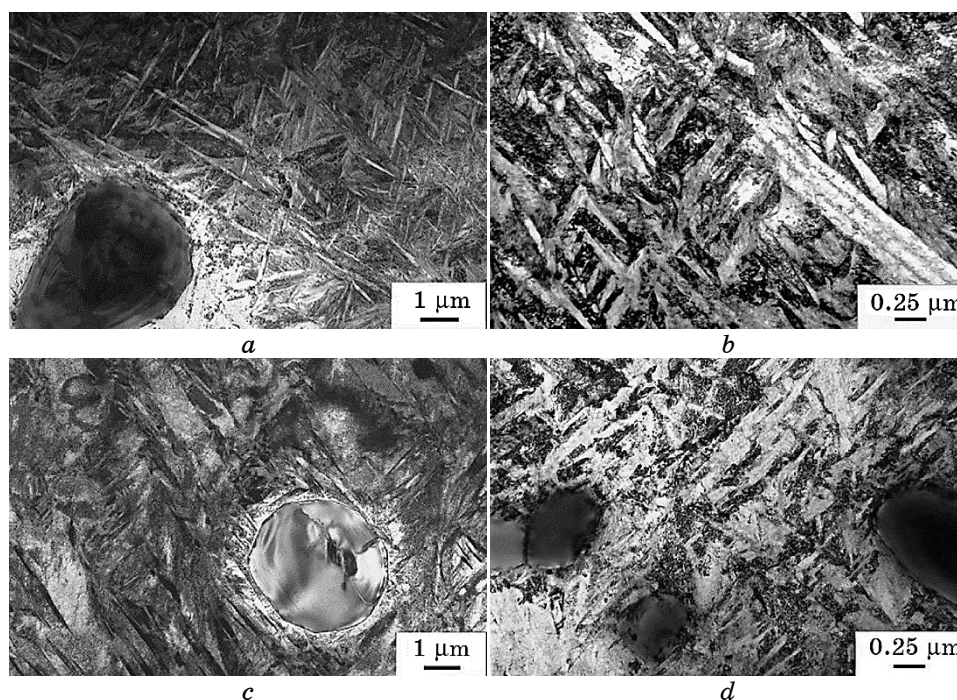


Fig. 5. Transmission electron microscopy of Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloy: after the screw rolling at 950°C with water cooling (*a, b*), after the deformation with the additional quenching in water at 1050°C (*c, d*).

results in their growth. The formation of dispersed silicides on the surfaces of martensitic plates and in β layers occurs due to deformation and heat treatment of the experimental alloys. This leads to their grid-like distribution, which is a resistance to the movement of dislocations and provides additional strengthening.

Tensile failure of the alloy, deformed with air cooling, is brittle-viscous, and pitted, with the presence of spalled facets in areas of the lamellar α' phase (Fig. 6, *a*). Low-energy dimples dominate the fracture surface after quenching at a lower temperature of 950°C (Fig. 6, *b*). The fracture of the alloy quenched at 1050°C is viscous, high-energy, with small pits (Fig. 6, *c*). In a softer matrix, the deformation pits are formed, at the bottom of which silicides remain (Fig. 6, *d*).

Both the level of the phases alloying (solid-solution hardening) and the amount and size of silicides (dispersion hardening) affect the mechanical properties. In the solid solution of Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys, $\leq 0.2\%$ Si remains according to calculations [13], and the α' phase contains more dissolved silicon, and, accordingly, less silicides than the α'' phase. The fracture mechanism of Ti-(18-20)Nb-(3-

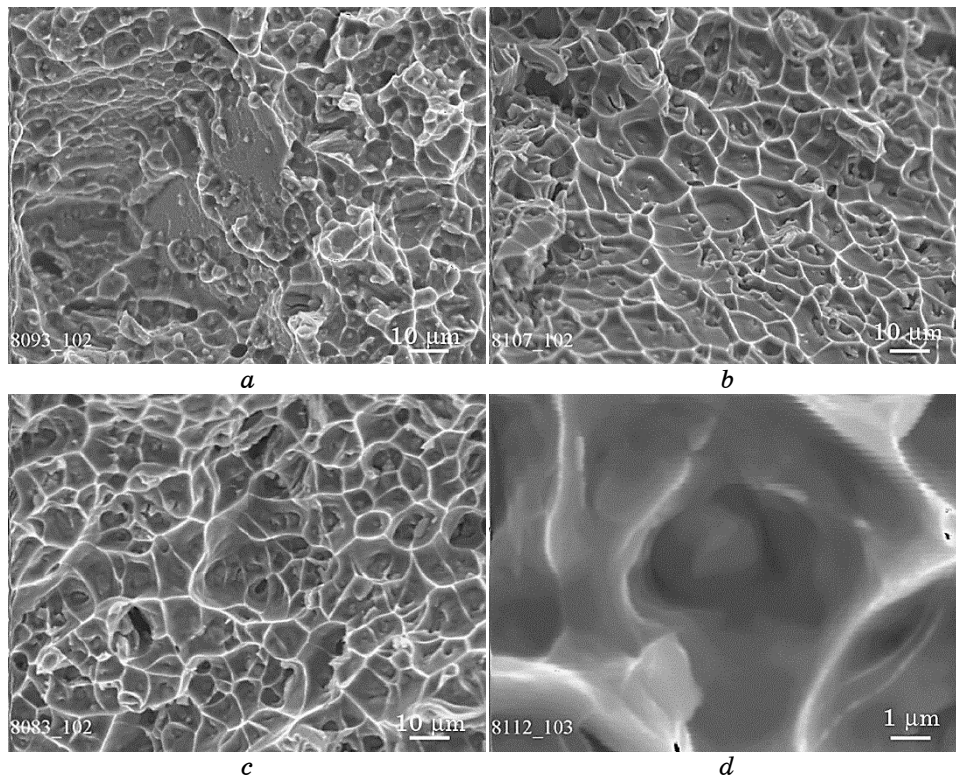


Fig. 6. The fracture surface of the Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloy: deformed at 950°C, cooled in air (*a*), deformed at 950°C with cooling by water (*b*), quenched at 1050°C, 30 minutes in water (*c*, *d*).

4)Zr-(1-1.2)Si alloys shows that deformation and quenching create a composite material with an alloyed plastic matrix, which is strengthened by uniformly distributed, dispersed solid particles of silicides.

4. CONCLUSIONS

After the hot deformation at 950°C with air-cooling of Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys, approximately the same amount of α' and α'' phases was formed. Such a non-equilibrium structure has high strength $\sigma_b \cong 1250$ MPa and low plasticity $\delta < 2\%$. Quenching of Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si alloys leads to the predominance of the orthorhombic α'' phase in their structure, correspondingly, the strength decreases with a significant increase in plasticity. The temperature range $T = 1040 \pm 20^\circ\text{C}$ was established, from which quenching of deformed alloys Ti-(18-20)Nb-(3-4)Zr-(1-1.2)Si allows obtaining

an optimal complex of high mechanical properties: $\sigma_B = 1100\text{--}1150$ MPa, $\sigma_{0.02} = 800\text{--}850$ MPa, $\delta = 11\text{--}11.5\%$.

The structure of Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si alloys after deformation and heat treatment also contains dispersed silicides densely and uniformly distributed between small martensite plates. The formation of a large amount of silicides ($\cong 5\text{--}6\%$ mass) decreases the silicon content in the solid solution and reduces its strength. However, at the same time, the mesh-like distribution of silicides formed due to deformation and heat treatment is a resistance to the movement of dislocations and provides dispersion hardening. In this way, a composite material with an alloyed soft matrix and uniformly distributed hard silicide particles was created.

In the deformed and quenched Ti-(18–20)Nb-(3–4)Zr-(1–1.2)Si alloys, x-ray structural analysis showed that, in addition to α' , α'' , residual β phase and silicides, a peak was also observed indicating the presence of another β phase based on a Zr–Ti solid solution with a lattice parameter $a \cong 3.615\text{--}3.595$ Å. The appearance of this phase can be explained by the spinodal decomposition of the β solid solution, which is stimulated by the stresses during deformation. This is facilitated by the difference in the atomic sizes of the components, in particular the presence in alloys of silicon and zirconium and the possible formation of clusters. The delamination of the β phase during deformation probably affects the formation of the final dispersed ($\alpha'' + \alpha'$)-structure, and provides high mechanical properties.

REFERENCES

1. Y. Okazaki, S. Rao, T. Tateishi, and Y. Ito, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**, Nos. 1–2: 250 (1998).
2. M. Niinomi, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**, Nos. 1–2: 231 (1998).
3. Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. H. Tsoi, and J. Chen, *Regen. Biomater.*, **7**, No. 1: 119 (2020).
4. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 363 (2019) (in Ukrainian).
5. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 823 (2017) (in Ukrainian).
6. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **55**, No. 4: 577 (2020).
7. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, A. V. Kotko, N. V. Ulyanchich, O. O. Piven, T. P. Ruban, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 7: 887 (2021) (in Ukrainian).
8. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 1059 (2022) (in Ukrainian).
9. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, O. Yu. Koval, and

- S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 3: 329 (2023) (in Ukrainian).
10. M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, and M. Morinaga, *Scripta Mater.*, **57**, No. 11: 1000 (2007).
 11. Q. Li, M. Niinomib, M. Nakaib, Zh. Cuia, Sh. Zhua, and X. Yang, *Mater. Sci. Eng. A*, **536**: 197 (2012).
 12. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 237 (2020) (in Ukrainian).
 13. O. M. Shevchenko, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, A. V. Kotko, and S. O. Firstov, *Mater. Sci.*, **58**, No. 2: 180 (2022).
 14. N. I. Grechanyuk, L. D. Kulak, N. N. Kuzmenko, Yu. O. Smashnyuk, A. V. Demchishin, and A. E. Fisk, *Electrometallurgy Today*, No. 2: 17 (2017) (in Russian).
 15. A. Thoemmes, I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, A. A. Ruktuev, I. V. Ivanov, C. R. M. Afonso, A. Stark, and A. M. Jorge Jr., *Mater. Sci. Eng. A*, **818**: 141378 (2021).
 16. Y. Ishiguro, Y. Tsukada, and T. Koyama, *Computational Mater. Sci.*, **151**: 222 (2018).
 17. A. Biesiekierski, D. Ping, Y. Li, J. Lin, K. S. Munir, Y. Yamabe-Mitarai, and C. Wen, *Acta Biomater.*, **53**: 549 (2017).

PACS numbers: 06.60.Vz, 52.77.Fv, 61.72.Ff, 68.35.bd, 81.05.Bx, 81.20.Vj, 81.40.Pq

Структура та властивості металу, нагрітого плазмовим методом порошком швидкорізальної криці 10P6M5, модифікованим Алюмінієм або Бором

Є. Ф. Перепляотчиков, І. О. Рябцев, І. П. Лентюгов, І. І. Рябцев

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

В роботі експериментально досліджено вплив модифікувальних добавок Алюмінію чи то Бору у порошок швидкорізальної криці 10P6M5 на структуру та властивості металу, нагрітого плазмово-порошковим способом. Встановлено, що модифікування нагрітого металу 10P6M5 Алюмінієм у кількості 0,01–0,05% сприяє утворенню додаткових центрів кристалізації та пригніченню зростання стовпчастих кристалітів. В результаті підвищується червоностійкість нагрітої швидкорізальної криці, а міцність за згинання й ударна в'язкість зберігаються на рівні кованої швидкорізальної криці. Модифікування Бором у кількості 0,015–0,060% діє на структуру нагрітого металу 10P6M5 приблизно аналогічно Алюмінію. Однак утворення водночас бориду Fe₂B, яке супроводжується збільшенням питомого об'єму на $\cong 15\text{--}17\%$, приводить до появи значних внутрішніх напружень і зменшує міцність за згинання й ударну в'язкість нагрітого металу 10P6M5, модифікованого Бором. Збільшення стійкості різальних інструментів, виготовлених з використанням пластинок із нагрітого металу 10P6M5, модифікованого Алюмінієм або Бором, зумовлено поєднанням дрібнозернистої структури нагрітого металу з відносно тонкою карбідною сіткою та високою червоностійкістю.

Ключові слова: плазмово-порошкове нагрівання, нагрітий метал, мо-

Corresponding author: Ihor Oleksandrovych Ryabtsev
E-mail: ryabtsev39@gmail.com

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

Citation: Ye. F. Pereplyotchykov, I. O. Ryabtsev, I. P. Lentyuhov, and I. I. Ryabtsev, Structure and Properties of Metal Hard-Faced by Plasma Method with 10P6M5 High-Speed Steel Powder Modified with Aluminium or Boron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 3: 279–288 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0279](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0279)

дифікування, зносостійкість, червоностійкість, механічні властивості, різальні властивості.

In this work, the effect of modifying additives of aluminium or boron in the powder of high-speed steel 10R6M5 on the structure and properties of deposited metal by the plasma-powder surfacing is studied experimentally. As established, the inoculation of the deposited metal 10R6M5 with aluminium in the amount of 0.01–0.05% promotes the formation of additional crystallization centres and suppresses the growth of columnar crystallites. As a result, the red hardness of the deposited high-speed steel is increased, and the bending strength and toughness are maintained at the level of forged high-speed steel. The inoculation with boron in the amount of 0.015–0.060% acts on the structure of the deposited metal 10R6M5 similarly to aluminium. However, the formation of Fe_2B boride, accompanied by an increase in the specific volume by $\approx 15\text{--}17\%$, leads to the appearance of significant internal stresses and reduces the bending strength and impact toughness of the deposited metal 10R6M5 modified with boron. An increase in the tool life of a cutting tool made by using plates of deposited metal 10R6M5 modified with aluminium or boron is due to the combination of a fine-grained structure of the deposited metal with a fine carbide mesh and high red hardness.

Key words: plasma-powder surfacing, deposited metal, inoculation, wear resistance, red hardness, mechanical properties, cutting properties.

(Отримано 28 березня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

У інструментальному виробництві достатньо широко застосовуються ресурсозберігальні технології, однією з яких є технологія виготовлення біметалевого різального інструменту з використанням натоплення [1–4]. Технологічна схема виготовлення такого інструменту складається з наступних операцій: натоплення швидкорізальними або іншими інструментальними крицями заготовок із конструкційних криць, відпал натоплених заготовок, механічне оброблення їх, загартування та відпуск. Водночас натоплення виконується переважно вручну штучними електродами або електродами, що не топиться, в захисних газах з присадкою дроту чи то прутків з швидкорізальних (інструментальних) криць [3]. Відомо також механізоване натоплення різальних інструментів контактним способом [4].

Недоліками згаданих способів натоплення є:

- підвищена витрата присадкових (електродних) матеріалів із швидкорізальних криць;
- проблема забезпечення стабільної якості натопленого металу;
- великий перегрів основного металу.

Плазмове натоплення з присадкою порошку позбавлене більшос-

ти вищезгаданих недоліків. За плазмово-порошкового натоплення завдяки невеликому протопленню та незначному вигорянню легувальних елементів хемічний склад натопленого металу вже в першому шарі відповідає складу присадного порошку. Однорідність хемічного складу розтоплених порошків і стабільність режиму плазмово-порошкового натоплення забезпечують високу якість та однорідність хемічного складу натопленого металу, у тому числі типу швидкорізальних криць [2, 5].

Регулюючи швидкість подачі порошку, можна регулювати швидкість кристалізації зварювальної ванни та впливати у сприятливий бік на структуру натопленого металу [2], що можна посилити, вводячи у порошок присадки модифікувальних елементів.

Мета роботи — дослідити вплив модифікування Алюмінієм або Бором присадного порошку швидкорізальної криці 10P6M5 на технологічні й експлуатаційні властивості, а також на структуру металу, натопленого плазмовим способом.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досліджень обрано порошок ПР-10P6M5 з розміром частинок у 80–200 мкм, одержаний розпорошенням азотом рідкого металу, який містить (мас. частка, %): 1,0, 5,83 W, 5,40 Mo, 3,86 Cr, 1,96 V, 0,4 Si, 0,35 Ni, S і P $\leq$ 0,03. Як модифікатори використовували Алюміній і Бор у кількості 0,01–0,05% і 0,015–0,060% відповідно, які вводили у розтоп швидкорізальної криці 10P6M5 перед розпорошенням.

Плазмово-порошкове натоплення зразків із криці Ст3 розмірами 20×50×300 мм виконували на універсальній установці ОБ 2184 конструкції ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. Висота одношарових валиків становила 5–6 мм, ширина — 9–11 мм, двошарових валиків — 8–9 мм і 12–14 мм відповідно. Струм дуги становив 160–200 А залежно від гранулометричного складу порошку, кількості шарів і швидкості натоплення; остання змінювалася в межах 6–12 м/год; швидкість подачі порошку — 3,0–3,8 кг/год.

Натоплення виконувалося без попереднього підігріву, охолодження після натоплення — на повітрі. Для металографічних досліджень з натоплених валиків вирізали зразки довжиною у 10–20 мм. Металографічні дослідження проводили на мікроскопі «Неофот». Твердість натопленого металу вимірювали на приладах Роквелл і Віккерс.

Швидкорізальні криці використовуються для виготовлення інструментів, які експлуатуються за високих швидкостей різання. Ці криці поєднують високу твердість (*HRC* 63–70), червоностійкість за температур до 700°C та підвищений опір пластичній деформації.

З урахуванням вищевикладеного, як критерії для оцінки власти-

востей модифікованих нагрітих швидкорізальних криць були обрані твердість, червоностійкість, міцність за згинання й ударна в'язкість. Крім цього, проводилися порівняльні випробування різального та фрезерувального інструментів з пластинками, які були вирізані з нагрітих валиків швидкорізальних криць, під час точіння та фрезерування.

Випробування на міцність за згинання проводили на пресі ІМ-4 з застосуванням оригінального пристосування з роликowymi опорами. Зразки перерізом 3×6 мм і довжиною у 40 мм виготовляли з двошарових валиків. Навантаження зразків проводили зосередженим навантаженням, прикладеним посередині між опорами. Швидкість навантаження становила 100–150 Н/с. Значення міцності за згинання визначалося за формулою (МПа)

$$\sigma = M / W ,$$

де M — згинальний момент, що дорівнює $M = Pl/4$ [Н·м]; P — руйнівне навантаження [Н]; l — віддаль між опорами [м]; W — момент опору перерізу, рівний $W = bh^2/6$ [м³], b — ширина зразка [м]; h — висота зразка [м].

Внаслідок розкиду значень міцності під час крихкого руйнування зразків із швидкорізальних криць у кожній серії випробовувалися по 8–10 зразків, вирізаних із нагрітих валиків. З цієї ж причини для випробувань на ударну в'язкість використовували таку ж кількість зразків розміром $5 \times 5 \times 10$ мм без надрізу та маятниковий копер КМ-0,5-Т з малою величиною роботи удару.

Червоностійкість криці, чи то здатність криці зберігати високу твердість під час тривалих багаторазових нагрівань до температур у 550–650°C, має важливе значення та значною мірою визначає службові властивості швидкорізальної криці. Під час досліджень червоностійкості зразки з нагрітого металу, загартованого від 1200°C, відпускали за 560°C, після чого піддавали багаторазовому нагріванню до температур у 580, 600, 620, 640 і 660°C з витримкою 1 год. за кожної температури та подальшому охолодженню й мірнню твердості після охолодження.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В одношарових валиках, нагрітих плазмовим способом порошком швидкорізальної криці 10P6M5, твердість розподіляється практично рівномірно, а її значення знаходяться у вузьких межах — HV 770–790 (рис. 1, крива 1). Рівень твердості — достатньо високий навіть біля лінії стоплення, що свідчить про невелике перемішування основного й нагрітого металів та утворення загартованої структури з великою кількістю мартенситу. У двошарових

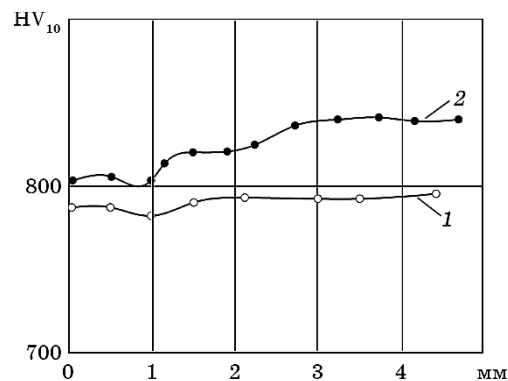


Рис. 1. Розподіл твердості по перерізу одношарового (1) і двошарового (2) валиків, нагнених плазмовим способом порошком швидкорізальної криці 10P6M5 після відпуску за 560°C, 1 год.

Fig. 1. Distribution of hardness over the section of single-layer (1) and two-layer (2) beads plasma-surfaced with powder of high-speed steel 10P6M5 after tempering at 560°C, 1 hour.

валиках характер розподілу твердості аналогічний одношаровим, але сама твердість дещо вища. З віддаленням лінії стоплення твердість зростає до $HV\ 820\text{--}840$ (рис. 1, крива 2).

Мікроструктура немодифікованої нагненої криці 10P6M5 має зовнішню схожість з литими структурами цієї криці, але відрізняється дезорієнтованими дендритами. За межами дендритів розташовані надлишкові карбіди та карбідна евтектика (ледебурит). Карбідна сітка порівняно товста, без скупчень карбідів (рис. 2, а).

Модифікувальна дія Алюмінію в нагненому металі типу криці 10P6M5 проявляється у подрібненні первинної структури та дезорі-

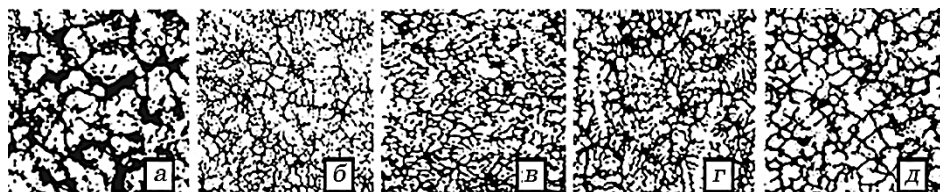


Рис. 2. Мікроструктура немодифікованого (а) та модифікованого Алюмінієм 0,01% (б) та 0,05% (в) або Бором 0,015% (г) та 0,06% (д) нагненого металу типу криці 10P6M5 після відпуску за 560°C, 1 год. ($\times 200$).

Fig. 2. Microstructure of unmodified (a) and modified with aluminium 0.01% (b) and 0.05% (c) or boron 0.015% (d) and 0.06% (e) deposited metal of steel type 10P6M5 after tempering at 560°C, 1 hour ($\times 200$).

ТАБЛИЦЯ 1. Властивості нагрітого металу типу криці 10P6M5 з модифікувальними добавками Алюмінію або Бору після повного термооброблення.**TABLE 1.** Properties of deposited metal such as steel 10R6M5 with modifying additions of aluminium or boron after complete heat treatment.

Нагріта криця	Властивості			
	Твердість, <i>HRC</i>	Міцність за згинання $\sigma_{\text{и}}$, МПа	Ударна в'язкість <i>d</i> , Дж/см ²	Червоностійкість <i>Kp</i> , °C
10P6M5 (еталон)	62,0	2620	$9,0 \pm 0,5$	590
10P6M5 (0,01% Al)	62,5	2620	$9,0 \pm 0,5$	600
10P6M5 (0,05% Al)	62,8	2630	$9,5 \pm 0,3$	610
10P6M5 (0,015% B)	63,5	1960	$3,5 \pm 0,5$	610
10P6M5 (0,06% B)	64,0	1310	$3,0 \pm 0,5$	620

єнтованому зростанні кристалітів під час затвердіння (рис. 2, б, в), що позитивно впливає на механічні властивості нагрітого металу (табл. 1). Алюміній також протидіє утворенню тріщин, викликаних спільною дією Карбону та Сульфуру. Сіркоусунення Алюмінієм зумовлено летючістю сульфідів Алюмінію в умовах нагрівання [2].

Крім того, Алюміній має високу спорідненість до Оксигену. Добавка Алюмінію в розпорошуваний розтоп криці відіграє двояку роль. По-перше, Алюміній, що є енергійним розкиснювачем, знижує загальний вміст Оксигену у криці. По-друге, Алюміній, утворюючи під час розпорошення на поверхні крапель тонку плівку Al_2O_3 , запобігає утворенню товстих плівок з оксидів Хрому, Вольфраму, Молібдену, силікатів і шпінелей.

Дослідженнями впливу модифікування Бором показало, що Бор діє на структуру нагрітого металу 10P6M5 приблизно аналогічно Алюмінію (рис. 2, г, д). Водночас, оскільки розчинність Бору у фериті мала, то дуже швидко досягається межа насичення α -фази Бором, і, відповідно до діаграми стану Fe–B, в металі утворюється борид Fe_2B [6]. Утворення бориду супроводжується збільшенням питомого об'єму на $\approx 15\text{--}17\%$, що викликає значні внутрішні напруження. Внаслідок цього, а також через високу твердість і крихкість Fe_2B міцність за згинання й ударна в'язкість нагрітого металу зменшуються (табл. 1).

Результати дослідження червоностійкості криць, модифікованих Алюмінієм або Бором, представлено на рис. 3. Модифікація нагрітого металу цими елементами привела до підвищення червоностійкості криці 10P6M5 до 690°C.

Випробування різальних властивостей нагрітого металу про-

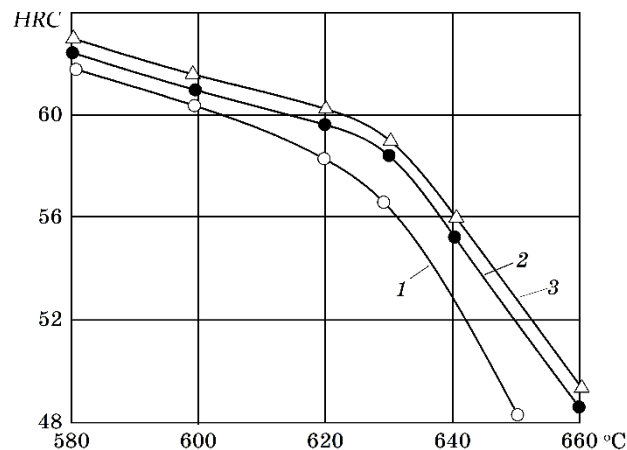


Рис. 3. Червоностійкість немодифікованого (1) та модифікованого 0,05% Алюмінію (2) або 0,06% Бору (3) нагрітого металу типу криці 10Р6М5.

Fig. 3. Red-hardness of unmodified (1) and modified with 0.05% aluminium (2) or 0.06% boron (3) deposited metal of steel type 10R6M5.

водилися на різцях і фрезах. З нагрітих валиків швидкорізальної криці вирізали пластинки розмірами $6 \times 15 \times 15$ мм для різців і $5 \times 13 \times 13$ мм для фрез з припусками на подальше оброблення. Під час точіння в якості оброблюваного матеріалу використовували заготовки з криць 12Х18Н10Т і 30ХГСА, а під час фрезерування — з криці 45. Випробовувалися два типи пластинок з нагрітих криць типу 10Р6М5, модифікованих 0,05% Алюмінію або 0,06% Бору. Для порівняння випробовували пластинки з кованої криці Р6М5 і нагрітого металу типу криці 10Р6М5.

З графіків видно (рис. 4), що в діапазоні швидкостей різання 15–20 м/хв стійкість різців з кованої криці Р6М5 і пластинками з нагрітої немодифікованої криці 10Р6М5 по суті однакова. З підвищенням швидкості різання понад 20 м/хв стійкість різців з пластинками із нагрітого металу 10Р6М5, модифікованого Бором у кількості 0,06%, перевищує стійкість різців із кованої криці Р6М5 і нагрітої немодифікованої криці 10Р6М5 в 1,3–1,4 рази. У разі використання як модифікатора Алюмінію стійкість нагрітого металу під час точіння збільшується в 1,2 рази.

Були досліджені різальні властивості пластинок з нагрітої швидкорізальної криці під час торцевого фрезерування без охолоджувальної рідини заготовок із криці 45 з вихідними розмірами оброблюваної поверхні у 120×120 мм. За еталон було взято пластинки з немодифікованої криці 10Р6М5. Дослідженнями встановлено, що модифікування Алюмінієм або Бором нагрітого металу 10Р6М5 збільшило стійкість інструментів під час фрезерування на

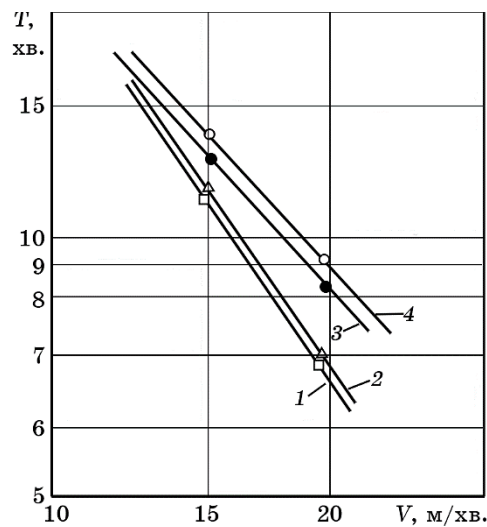


Рис. 4. Стійкість різців T з пластинками з кованої криці Р6М5 (1), з немодифікованого (2) та модифікованого Алюмінієм 0,05 % (3) і Бором 0,06% (4) нагрітого металу типу криці 10Р6М5 в залежності від швидкості точіння V під час оброблення криці 12Х18Н10Т.

Fig. 4. Tool life of turning tools, T , with plates made of forged steel R6M5 (1), from unmodified (2) and modified with aluminium 0.05% (3) or boron 0.06% (4) deposited metal type steel 10R6M5 depending on the speed turning V during the processing of steel 12X18H10T.

5–10% і 15–20% відповідно (табл. 2).

Збільшення стійкості модифікованого Алюмінієм або Бором нагрітого металу типу криці 10Р6М5 під час різання та фрезерування зумовлено поєднанням дрібнозернистої структури з відносно

ТАБЛИЦЯ 2. Відносна зносостійкість пластинок з нагрітих швидкорізальних криць під час фрезерування.

TABLE 2. Relative wear resistance of plates from deposited high-speed steels during milling.

Швидкість різання, м/хв	Тривалість різання, хв.	Відносна зносостійкість криці		
		10Р6М5 без модифікаторів	10Р6М5 з 0,05% Al	10Р6М5 з 0,06% В
80	18	100	91	80
60	22	100	95	85
40	48	100	90	79

тонкою карбідною сіткою та високою червоностійкістю.

4. ВИСНОВКИ

1. Модифікування натопленого металу 10P6M5 Алюмінієм у кількості 0,01–0,05% сприяє утворенню додаткових центрів кристалізації та пригніченню зростання стовпчастих кристалітів. В результаті підвищується червоностійкість натопленої швидкорізальної криці, а міцність за згинання й ударна в'язкість зберігаються на рівні кованої швидкорізальної криці.

2. Дослідженнями встановлено, що модифікування Бором у кількості 0,015–0,060% діє на структуру натопленого металу 10P6M5 приблизно аналогічно Алюмінію. Однак утворення водночас бориду Fe_2B , яке супроводжується збільшенням питомого об'єму на $\cong 15\text{--}17\%$, приводить до появи значних внутрішніх напружень і зменшує міцність за згинання й ударну в'язкість натопленого металу 10P6M5, модифікованого Бором.

3. Збільшення стійкості різальних інструментів, виготовлених з використанням пластинок з натопленого металу 10P6M5, модифікованого Алюмінієм або Бором, зумовлено поєднанням дрібнозернистої структури натопленого металу з відносно тонкою карбідною сіткою та високою червоностійкістю.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. И. И. Фрумин, *Автоматическая электродуговая наплавка* (Харьков: Металлургиздат: 1961).
2. П. В. Гладкий, Е. Ф. Переплетчиков, И. А. Рябцев, *Плазменная наплавка* (Киев: Экотехнология: 2007).
3. Н. А. Горпенюк, *Теоретические и технологические основы наплавки. Наплавка в машиностроении и ремонте* (Киев: ИЭС им. Е. О. Патона: 1981), с. 29.
4. Ю. В. Клименко, *Теоретические и технологические основы наплавки. Наплавка в машиностроении и ремонте* (Киев: ИЭС им. Е. О. Патона: 1981), с. 33.
5. И. А. Бартенев, *Теоретические и технологические основы наплавки. Наплавка в машиностроении и ремонте* (Киев: ИЭС им. Е. О. Патона: 1981), с. 21.
6. Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин, *Модифицирование и микролегирование чугуна и стали* (Москва: Металлургия: 1986).

REFERENCES

1. I. I. Frumin, *Avtomaticheskaya Ehlektrodugovaya Naplavka* [Automatic Electric Arc Surfacing] (Khar'kov: Metallurgizdat: 1961) (in Russian).

2. P. V. Gladkiy, Ye. F. Pereplechikov, and I. A. Ryabtsev, *Plazmennaya Naplavka* [Plasma Surfacing] (Kiev: Ehkotekhnologiya: 2007) (in Russian).
3. N. A. Gorpenyuk, *Teoreticheskie i Tekhnologicheskie Osnovy Naplavki. Naplavka v Mashinostroenii i Remonte* [Theoretical and Technological Foundations of Surfacing. Surfacing in Mechanical Engineering and Repair] (Kiev: IEhS im. E. O. Patona: 1981), p. 29 (in Russian).
4. Yu. V. Klimenko, *Teoreticheskie i Tekhnologicheskie Osnovy Naplavki. Naplavka v Mashinostroenii i Remonte* [Theoretical and Technological Foundations of Surfacing. Surfacing in Mechanical Engineering and Repair] (Kiev: IEhS im. E. O. Patona: 1981), p. 33 (in Russian).
5. I. A. Bartenev, *Teoreticheskie i Tekhnologicheskie Osnovy Naplavki. Naplavka v Mashinostroenii i Remonte* [Theoretical and Technological Foundations of Surfacing. Surfacing in Mechanical Engineering and Repair] (Kiev: IEhS im. E. O. Patona: 1981), p. 21 (in Russian).
6. Ya. E. Goldstein and V. G. Mizin, *Modifitsirovanie i Mikrolegirovanie Chuguna i Stali* [Inoculation and Microalloying of Cast Iron and Steel] (Moskva: Metallurgiya: 1986) (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 агентство ДПРПВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2^а, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) або

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЕДРПОУ): 05417331

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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