

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(Отримано 11 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

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

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

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

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

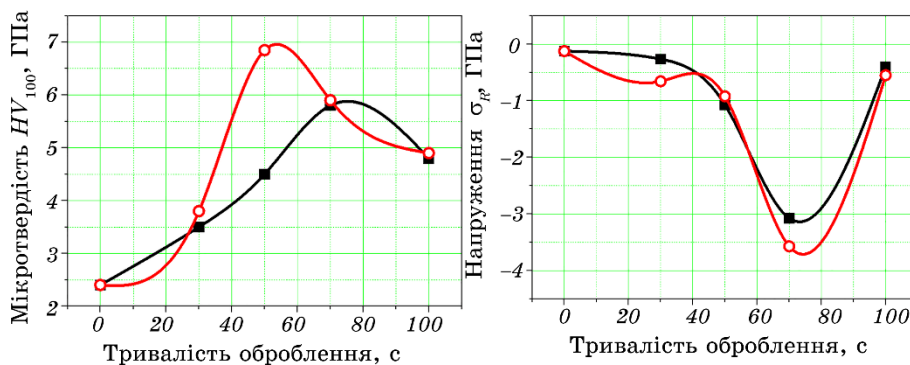


Рис. 1. Зміна мікротвердості (*а*) та залишкових напружень (*б*) в неіржавійній криці 40Х13 після УЗУО на повітрі (○) та в інертному середовищі (■).

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

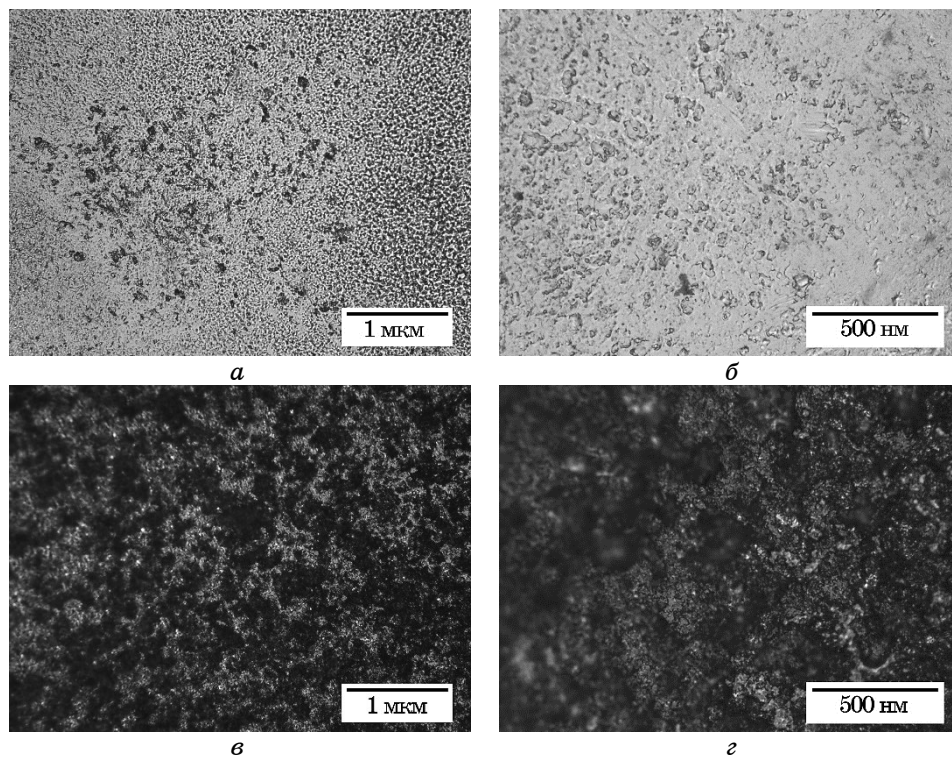


Рис. 2. Морфологія поверхні неіржавійної криці 40Х13 після УЗУО: *a* — в аргоні, $\tau = 70$ с ($\times 200$); *б* — в аргоні, $\tau = 70$ с ($\times 500$); *в* — на повітрі, $\tau = 50$ с ($\times 200$); *г* — на повітрі, $\tau = 50$ с ($\times 500$).

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

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

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

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

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

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

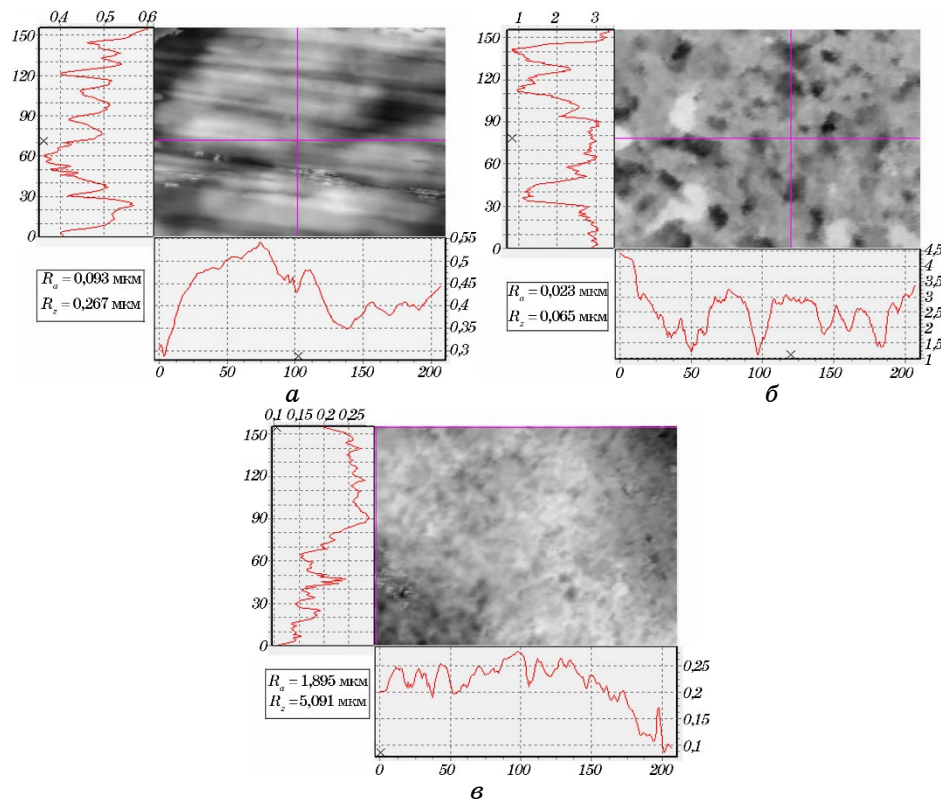


Рис. 3. Двовимірні топографії поверхні та зміна параметрів шерсткості поверхні криці 40Х13 у вихідному стані (а) та після ультразвукового ударного впливу в інертному середовищі ($\tau = 70$ с, $A = 25$ мкм) (б) та на повітрі ($\tau = 50$ с, $A = 25$ мкм) (в).

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

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

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

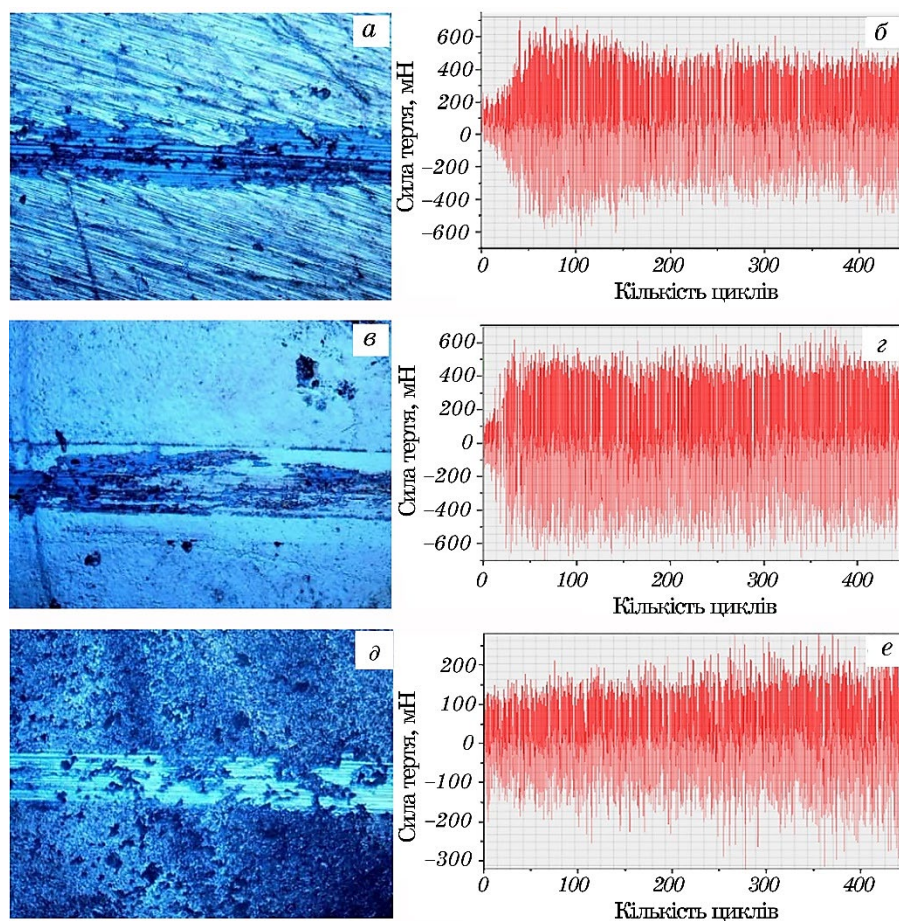


Рис. 4. Оптична мікроскопія сформованих доріжок тертя та відповідні зміни сили тертя поверхні неіржавійної криці 40Х13 у вихідному стані (а, б) і після УЗУО в інертному середовищі ($\tau = 70$ с, $A = 25$ мкм) (в, г) та на повітрі ($\tau = 50$ с, $A = 25$ мкм) (д, е).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

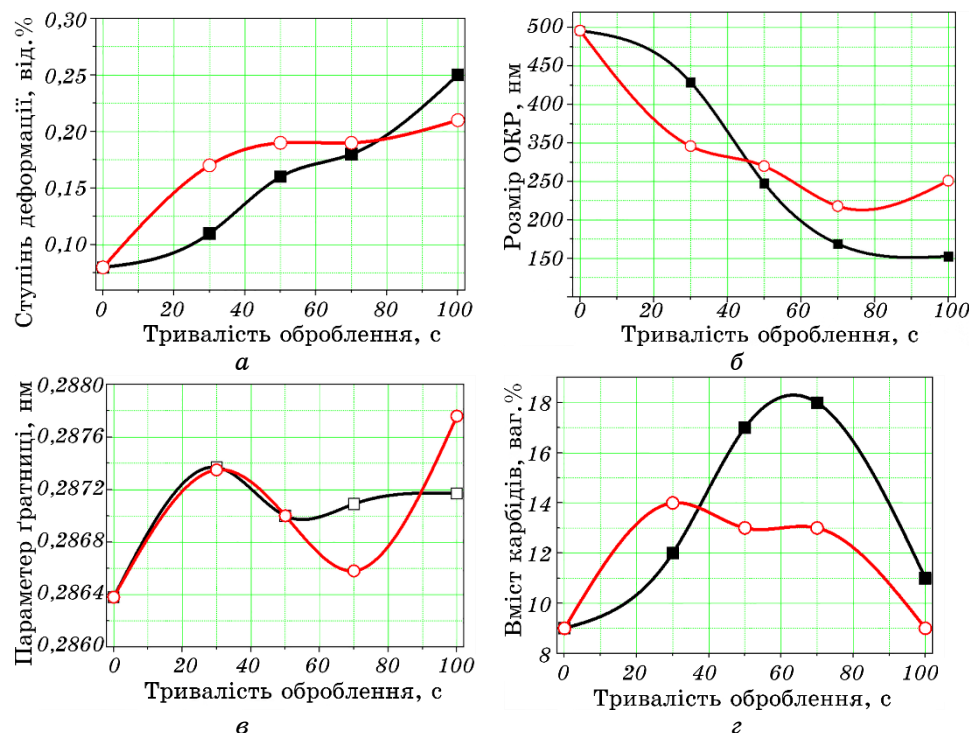


Рис. 5. Ступінь деформації кристалічної ґратниці (а), розмір областей когерентного розсіяння (б), параметр кристалічної ґратниці α -Fe (в) та вміст карбідних фаз Fe_3C , Cr_{23}C_6 (г) в неіржавійній криці 40X13 після УЗУО на повітрі (○) та в інертному середовищі (■).

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

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

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

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

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

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

Результати кількісної аналізи фазового складу неіржавійної

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

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

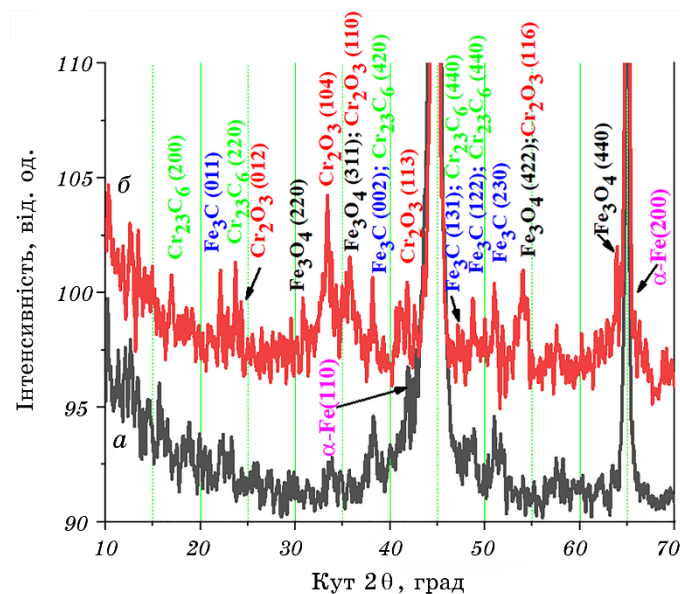


Рис. 6. Дифрактограми зразків неіржавійної криці 40X13: *a* — після УЗУО в інертному середовищі ($\tau = 70$ с, $A = 25$ мкм); *б* — після УЗУО на повітрі ($\tau = 50$ с, $A = 25$ мкм).

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

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

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

*Твердість визначено за методом Віккерса із навантаженням 1 кг.

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

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

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

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

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

4. ВИСНОВКИ

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

ПОДЯКА

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

йонними та деформаційними впливами».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

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

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

REFERENCES

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

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