

PACS numbers: 52.50.Qt, 79.60.Jv, 81.40.-z

Модифікування структури поверхні латуні Л63 після оброблення йонним розпорощенням у геліконному розряді

Е. М. Руденко, М. Є. Свавільний, Т. Ю. Киричок*, В. Є. Панарін,
В. А. Баглай**, М. А. Скорик, В. Г. Олійник*, М. В. Дякін

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

**Навчально-науковий видавничо-поліграфічний інститут
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
вул. Академіка Янгеля, 1/37,
03056 Київ, Україна*

***Банкотно-монетний двір Національного банку України,
вул. Інститутська, 9,
01601 Київ, Україна*

Проведено дослідження йонного оброблення поверхні катаної латуні Л63 в потоці плазми геліконного розряду в аргоні. Встановлено, що йони аргону з високою густиною, генеровані геліконним розрядом, не тільки інтенсивно розпорощують поверхню латуні, очищають її від неконтрольованих домішок, значно підвищують клас чистоти поверхні латуні, але й

Corresponding author: Eduard Mykhailovych Rudenko
E-mail: emrudenko@ukr.net

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*Educational and Scientific Institute for Publishing and Printing
of the National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
1/37 Yangel Str., UA-03056 Kyiv, Ukraine
**NBU Banknote Printing and Minting Works,
9 Instytutska Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine*

Citation: E. M. Rudenko, M. Ye. Svavil'nyy, T. Yu. Kyrychok, V. Ye. Panarin, V. A. Bahlay, M. A. Skorik, V. H. Oliynyk, and M. V. Dyakin, The Surface Structure Modification of Л63 Brass after Treatment with Ion Sputtering in a Helicon Discharge, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 183–197 (2023) (in Ukrainian).
DOI: [10.15407/mfint.45.02.0183](https://doi.org/10.15407/mfint.45.02.0183)

викликають значну модифікацію поверхні. Залежно від часу йонного шпалення (10–45 хв.) та густини струму потоку плазми (3,5–5,5 мА/см²) на поверхні латуні формуються впорядковані високоорієнтовані 3D-наноструктури ZnO. Нанокристаліти розміром до 70–90 нм отримано в різних режимах. Властивості тривимірних наноструктур ZnO істотно залежать від режимів оброблення. Синтезовані нанокристаліти ZnO можуть відігравати роль перехідного градієнтного шару при подальшому формуванні, шляхом фізичного осадження з парової фази, захисних покриттів з високою адгезійною міцністю до латуні, обробленої в геліконному розряді.

Ключові слова: латунь, окис цинку, плазмові технології, інтагліодрук, поверхневі явища, адгезійна стійкість покриття, DLE, PVD, наноструктури, ZnO.

A study of the ion treatment of rolled L63 brass surface in a helicon discharge plasma flow in argon is conducted. It is found that argon ions with a high density provided by a helicon discharge not only intensively sputter the surface of brass, clean it of uncontrolled impurities, significantly increase the purity class of the brass surface, but also cause a significant modification of the surface. Depending on the ion etching time (10–45 min) and the current density (3.5–5.5 mA/cm²), ordered highly oriented 3D ZnO nanostructures are formed on the brass surface. Nanocrystallites up to 70–90 nm are obtained in different modes. 3D ZnO nanostructures' properties significantly depend on the processing modes. Synthesized ZnO nanocrystallites can play the role of transitional gradient layer during the further forming by physically vapour deposition protective coatings with high adhesive strength to the brass processed in the helicon discharge.

Key words: brass, zinc oxide, plasma technologies, intaglio printing, surface phenomena, adhesion resistance of coating, DLE, PVD, nanostructures, ZnO.

(Отримано 9 червня 2022 р.; остаточн. варіант — 11 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

Виготовлення форм інтагліодруку — високозахищеного друку, який використовується винятково для виготовлення цінних паперів, в тому числі банкнот, наразі відбувається з використанням технології прямого лазерного гравіювання (DLE — Direct Laser Engraving). Для гравіювання використовується латунь та інші стопи [1–3]. До переваг використання латуні у процесах DLE належать легкість лазерного та механічного оброблення, низький коефіцієнт тертя. Низьку зносостійкість в умовах сухого тертя ковзання, характерну для латуні, а також вплив агресивних середовищ під час друкування підвищують нанесенням на гравійовану поверхню захисного зносостійкого покриття нітриду хрому CrN [4, 5]. Тенденцією сьогодення є те, що подальше захисне хромування здійсню-

ється не електрохімічним способом, як на час розроблення методу [1, 2], а нанесенням захисного нітрид-хромового покриття вакуумним напорошенням (PVD) під час розпорошення хромової мішені в атмосфері азоту [6]. Для забезпечення адгезійної міцності такого покриття як перший цикл PVD здійснюють попереднє оброблення поверхні латуні розпорошенням приповерхневого шару в йонних потоках аргонної плазми. Ця операція призводить до видалення неконтрольованих домішок з поверхні та очищення поверхні на атомному рівні, а також активації поверхні внаслідок формування ненасичених атомних зв'язків. Корегування режимів попереднього оброблення PVD — тривалості, інтенсивності та, особливо, виду йонно-плазмового щавлення латунної пластини у камері вакуумного напорошення перед нанесенням захисного покриття — є одним з найдієвіших засобів забезпечення адгезійної міцності захисного покриття з потенційною ефективністю, співмірною з корегуванням режимів DLE [6, 7].

Як джерело технологічної плазми у наших дослідженнях використано високочастотний геліконний розряд [7–9], який функціонує у широкому діапазоні тисків робочого газу, сумісних з необхідними парціальними тисками хімічно активного газу — азоту для синтезу нітриду хрому. Позитивними властивостями геліконного розряду є велика густина йонного струму, потужність плазмового потоку, широкий діапазон параметрів функціонування розряду та можливості керування ними: густина йонного потоку плазми може досягати 10 mA/cm^2 [10], тому можна отримувати дуже інтенсивне розпорошення поверхні підкладинки без підвищення енергії бомбардувальних йонів. Це, в свою чергу, уможливорює уникнути наслідків впливу високої енергії бомбардування, яка призводить до радіаційних пошкоджень ґратниці [11, 12] оброблюваного матеріалу, що може позначитися на адгезійній міцності захисного зміцнювального покриття, що осаджується, і появі небажаних великих напруг на інтерфейсі.

Нові теоретичні та експериментальні дослідження транспортних процесів, що відбуваються на міжфазній межі твердотільна підкладинка–покриття [10], зокрема, сили адгезії, уточнюють наші уявлення щодо природи такої взаємодії на мікро- та наномасштабному рівні [13, 14]. У нанорозмірному масштабі традиційні уявлення щодо доцільності розвинення якомога більшої шорсткості поверхні підкладинки задля збільшення площі контактної поверхні, виявляються неточними: на наномасштабному рівні сила адгезії визначається не тільки площею контакту покриття з підкладинкою, а й особливостями близької взаємодії атомів фаз, що вступають у безпосередній контакт на малих відстанях, та процесами, що відбуваються на інтерфейсі. Тобто, не відкидаючи внеску збільшення площі контактної поверхні інтерфейсу, треба враховувати особливості

взаємодії атомів на міжфазній межі, які утворюють цю поверхню. Розпорошення поверхні підкладинки під час йонно-плазмового щавлення, зокрема, геліконним розрядом є ефективним засобом розвитку площі поверхні підкладинки перед нанесенням покриттів та, одночасно, керованого впливу на стан атомів інтерфейсу [15, 16].

Дослідження оброблення латунної підкладинки з використанням геліконного розряду показали, що в результаті йонного розпорошення аргонном підкладинки з латуні Л63 утворюється розвинена поверхня, яка має високу активність через наявність атомно чистих ділянок [6], що сприяє адгезійній міцності покриття, що в подальшому на неї наноситься.

Відзначено підвищену адгезійну стійкість з'єднань за рахунок впливу металевих наноплівки [17].

У роботі [18] ретельно досліджено низку процесів, що супроводжують розпорошення різних металевих поверхонь йонними потоками і показано, що її структура та хемічний склад визначаються не тільки параметрами йонних потоків, але й складом, структурою та властивостями самих поверхонь.

Отже, детальне дослідження процесів та структур, які утворюються на поверхні підкладинки (латунь) на різних етапах та режимах йонно-плазмового щавлення в геліконному розряді дозволить обґрунтовано впливати на адгезійну міцність захисного покриття.

Тому у нашій роботі поставлено задачу дослідити вплив плазми геліконного розряду на формування структури та складу поверхні підкладинки з латуні Л63, як попереднього оброблення перед PVD.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Як об'єкт дослідження було обрано зразки, вирізані зі стандартного промислового катаного листа латуні Л63, які являли собою складну систему структур гарячого і холоднодеформованого листа латуні зі складним полем напруг, нерівномірною текстурою в напрямку прокатки і перпендикулярно до неї, з неоднорідною структурою густини дефектів за обсягом листа, які викликані пластичною деформацією [19, 20]. Розмір досліджуваних латунних зразків $18 \times 10 \times 1$ мм. Зразок розташовували на відстані 220 мм від джерела ВЧ-плазми.

На поверхнях таких катаних листів присутні окисні плівки, а також технологічні продукти мастил, які використовуються в процесах прокатки матеріалу (графітовмісні порошки, синтетичні суміші тощо). Зміст домішок, що знаходяться на поверхні листа після прокатки, і, відповідно, на експериментальних зразках, контролювався в кожному експерименті за допомогою рентгеноспектрального локального аналізу.

Зразки перед дослідженням очищували від механічних часток

стандартно — притиранням тканиною, змоченою в очищеному бензині і додатково знежирювали в етиловому спирті.

Задля забезпечення чистоти поверхні та її активації для здійснення наступних технологічних операцій необхідна підготовка проводилася за допомогою оброблення поверхні підкладинок йонними плазмовими потоками великої густини. Для цього використовувалася плазма геліконного розряду з аргоном як робочим газом.

Загальна схема експериментальної установки детально описана в [21]. У центрі вакуумної камери встановлено робочий столик $\varnothing 48$ мм, на який закріплювали зразки — латунні підкладинки. Вакуумна камера відкачувалася до залишкового газу з парціальним тиском не вище $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Якщо порівнювати з промисловим нанесенням захисного шару нітриду хрому на латунну підкладинку під час нанесення захисного покриття [7], коли оброблення підкладинки відбувається за попереднього відкачування до 10^{-4} Па і подальшого щавлення протягом 20–100 хв. в атмосфері аргону тиском 10^{-2} – 10^{-1} Па, досліджувані нами зразки оброблено за умов кращого співвідношення між плазмовою компонентою і залишковим газом.

На ізольований робочий столик подавалася напруга зміщення; в більшості експериментів $U_{ст} = -(100-300)$ В. Можлива напруга зміщення — до -400 В. Це давало змогу регулювати в цьому діапазоні напруг енергію бомбардувальних йонів, що приходять на поверхню підкладинки. Як робочі гази для утворення технологічної плазми використовувалися Аргон, а також Аргон з домішкою Оксигену.

Латунна підкладинка закріплювалася на поверхні робочого столика за допомогою пластин, що притискають.

Температура робочого столика вимірювалася за допомогою термомпери. Оскільки підкладинка є щільно зафіксованою на столику і має високу теплопровідність, то можна обґрунтовано припустити, що температура оброблюваної поверхні підкладинки дорівнює тій,

ТАБЛИЦЯ 1. Технологічні параметри оброблення зразків.

TABLE 1. Technological parameters of sample processing.

№ режиму оброблення	Напруга зміщення $U_{ст}$, В	Йонний струм на робочий столик $I_{ст}$, мА	Потужність, яка підводилася до генератора ВЧ-плазми P , Вт	Густина струму $i_{ст}$, мА/см ²	Час оброблення t , хв.	Тиск, мм рт. ст.
1	—	—	—	—	0	—
2	–100	100–105	10–10,5	3,5	10	$5 \cdot 10^{-3}$
3	–100	100–110	10–10,1	5,5	30	$5 \cdot 10^{-3}$
4	–100	100–110	10–10,1	5,5	45	$5 \cdot 10^{-3}$

яка виміряна термопарою.

Під час проведення експерименту постійно контролювалися величина йонного струму на робочий столик $I_{ст}$ і потужність, яка підводилася до генератора ВЧ-плазми P . Однорідність густини плазмового потоку аргонної плазми від джерела по більшому розміру зразка $I_{ст}$ була не гірша, як $\pm 0,5\%$ (табл. 1).

Морфологія поверхні підкладинок та її елементний склад досліджувалися за допомогою растрового електронного мікроскопа TESCAN MIRA 3, на якому встановлено енергодисперсійний спектрометр Oxford Instruments X-max 80 мм². Елементний склад досліджувався: спектр 1 — інтегрально в полі зору мікроскопу (300×300 мкм), спектри 2 (3, 4) — локально з відповідним зменшенням поля досліджень (рис. 1).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У таблиці 2 наведено етапи модифікування поверхні досліджуваної латуні Л63 залежно від режимів оброблення плазмою, а у табл. 3 — елементний склад поверхні зразків за різних режимів оброблення.

За режиму 1 (без плазмового оброблення) видно, що вихідний

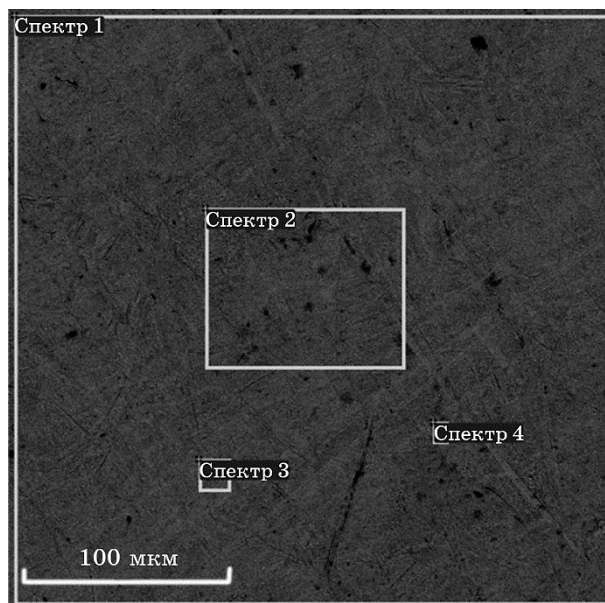


Рис. 1. Поля визначення елементного складу поверхні зразків.

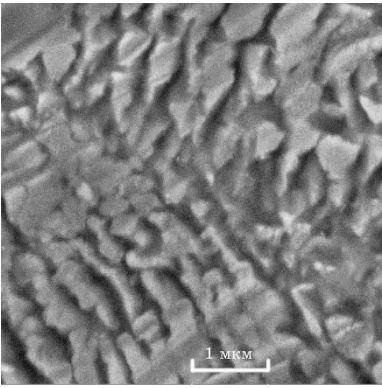
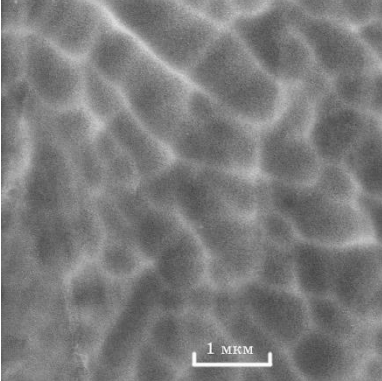
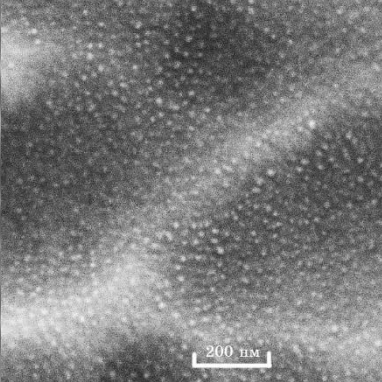
Fig. 1. Fields for determining the elemental composition of the surface of the samples.

стан поверхні досліджуваної латуні Л63 у стані постачання до її завантаження у вакуумну камеру і оброблення поверхні геліконним розрядом має рельєф, що утворився при прокатці, з ознаками текстури у напрямку прокатки та неглибокими розривами приповерхневих шарів, які можуть бути наслідком холодної деформації останніх прокатних проходів за невеликих температур листа. Про наявність слідів твердого мастила, що використовується при прокатці, свідчить присутність на поверхні великої кількості карбону, а також кисню (табл. 3).

За різних режимів оброблення (таблиця 1) структура розпорошеної поверхні — поверхні підкладинок з латуні Л63 — змінюється залежно від повноти протікання процесів розпорошення, релаксації структури і напружень та конденсації (табл. 2). Наприклад, піс-

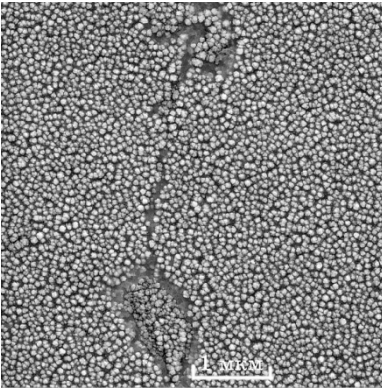
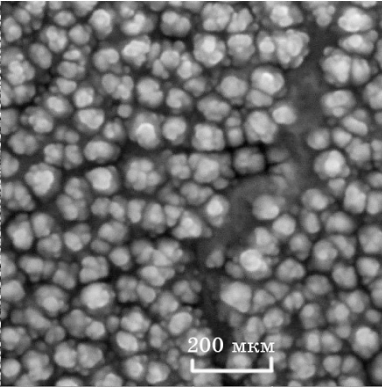
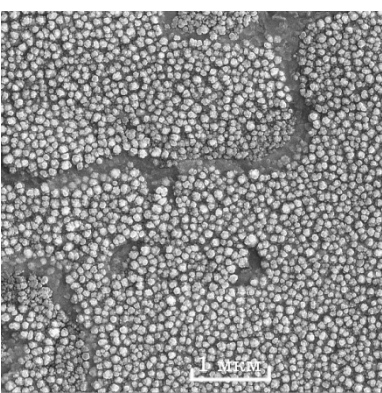
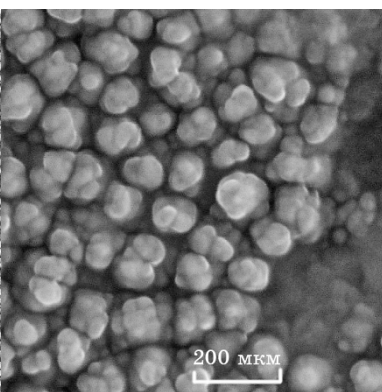
ТАБЛИЦЯ 2. Вигляд поверхні зразків за різних режимів оброблення.

TABLE 2. View of the surface of the samples under different processing modes.

Режими оброблення зразків	Масштаб 1	Масштаб 2
1. Без плазмового оброблення		
2. Оброблення 10 хв., $i_{ст} = 3,5 \text{ мА/см}^2$, $U_{ст} = -100 \text{ В}$, температура підкладинки ~ 120°C. Аргон.		

ПРОДОВЖЕННЯ ТАБЛИЦІ 2.

CONTINUATION OF TABLE 2.

Режими оброблення зразків	Масштаб 1	Масштаб 2
3. Оброблення 30 хв., $i_{\text{ст}} = 5,5 \text{ мА/см}^2$, $U_{\text{ст}} = -100 \text{ В}$, температура підкладинки ~ 350°C. Аргон.		
4. Оброблення 45 хв., $i_{\text{ст}} = 5,5 \text{ мА/см}^2$, $U_{\text{ст}} = -100 \text{ В}$, температура підкладинки ~ 380°C. Аргон.		

ля режиму оброблення 2 поверхня латуні Л63 внаслідок розпорошення виступаючих елементів рельєфу вихідної поверхні, які через максимальну концентрацію плазми на піках розпорошуються в першу чергу, набуває рельєфу з мінімальними нерівностями, що відповідає $\nabla 12$, тобто високому рівню полірування. Отже, обраний режим йонного оброблення згладжує нерівності поверхні розпорошенням виступаючих вершин

Результати дослідження очищення поверхні після оброблення в йонному потоці протягом 10 хв. свідчать про істотну зміну елементного складу поверхні підкладинки (режим 2, табл. 3): кількість Карбону на поверхні підкладинки суттєво зменшилася, хоча його частка залишається високою, а саме 36–37%. Кількість Оксигену зменшилася у різних місцях підкладинки вдвічі–втричі.

Такі перші результати показують, що для повного очищення поверхні від домішок було обрано недостатній час та енергія бомбардування, тому слід інтенсифікувати режим оброблення.

Після інтенсивного оброблення поверхні протягом 30 хв. (режим 3, табл. 2) її вигляд кардинально змінився. Поверхня фрагментувалася на області з виокремленими місцями структур згрупованих елементів розміром 40–80 нм. Елементний склад цієї поверхні (табл. 3) змінився менше, ніж при обробленні протягом 10 хв.: кі-

ТАБЛИЦЯ 3. Елементний склад поверхні зразків за різних режимів оброблення (у ат. %).

TABLE 3. The elemental composition of the surface of the samples under different treatment modes (at. %).

Режими оброблення зразків	Елементний склад поверхні зразків					
	Спектер	In stats	C	O	Cu	Zn
1. Без плазмового оброблення	Спектер 1	Так	56,36	2,82	26,14	14,67
	Спектер 2	Так	56,83	3,37	25,59	14,21
	Спектер 3	Так	54,21	2,65	27,90	15,24
	Спектер 4	Так	60,87	7,27	20,36	11,50
	Середнє		57,07	4,03	25,00	13,91
	Стандартне відхилення		2,78	2,18	3,24	1,66
	Max		60,87	7,27	27,90	15,24
	Min		54,21	2,65	20,36	11,50
	Спектер 1	Так	36,03	1,22	40,08	22,68
2. Оброблення протягом 10 хв. Густина струму 3,5 мА/см ² , зміщення –100 В, температура століка/підкладинки \cong 120°C	Спектер 2	Так	37,86	1,18	38,51	22,46
	Середнє		36,94	1,20	39,29	22,57
	Стандартне відхилення		1,30	0,03	1,11	0,16
	Max		37,86	1,22	40,08	22,68
	Min		36,03	1,18	38,51	22,46
	Спектер 1	Так	36,21	2,36	39,87	21,57
3. Оброблення протягом 30 хв. Густина струму 5,5 мА/см ² , зміщення –100 В, температура століка/підкладинки \cong 350°C	Спектер 2	Так	36,11	2,81	39,64	21,43
	Середнє		36,16	2,59	39,76	21,50
	Стандартне відхилення		0,07	0,32	0,16	0,10
	Max		36,21	2,81	39,87	21,57
	Min		36,11	2,36	39,64	21,43

ПРОДОВЖЕННЯ ТАБЛИЦІ 3.

CONTINUATION OF TABLE 3.

4. Оброблення протягом 45 хв. Густина струму 5,5 мА/см ² , зміщення –100 В, температура столи- ка/підкладинки $\cong 380^{\circ}\text{C}$	Спектер 1	Так	36,30	0,91	40,14	22,65
	Спектер 2	Так	35,44	0,70	40,97	22,88
	Середнє		35,87	0,80	40,56	22,77
	Стандартне відхилення		0,61	0,15	0,59	0,17
	Max		36,30	0,91	40,97	22,88
	Min		35,44	0,70	40,14	22,65

лькість Купруму, Цинку та Карбону на поверхні практично не змінилася, але вміст Оксигену збільшився приблизно вдвічі.

За умови збільшення часу оброблення зразків від 30 до 45 хв. суттєвих видимих якісних змін вигляду поверхні зразка не відбувається (табл. 2). Однак, чіткіше видно межі зерен зразка, які все яскравіше виявляються зі збільшенням часу відпалу (температура зразка під час тривалішого оброблення збільшується), і навіть збільшуються розміри виділених структурних елементів — фрагментованих острівців — на поверхні. Поверхня набула вигляду, подібного до високоорієнтованих 3D-наноструктур ZnO, отриманих авторами [22] в результаті осадження з розчину. Наявність наноструктурованого ZnO на поверхні латуні підтверджено нами дослідженнями спектрів Раманового розсіяння.

Отриманий вид поверхні підкладинки та її елементний склад визначається усією складною сукупністю фізико-хімічних процесів, що відбуваються під дією плазми. Водночас із фізичним розпорошенням поверхні відбувається її окиснення залишковим Оксигеном вакуумної камери, а також додатково введенням в Аргон Оксигеном за певних режимів. При цьому треба брати до уваги, що матеріал підкладинки — двофазний сплав на основі Купруму та Цинку, і окиснення поверхні є результатом окремих реакцій з поверхневими атомами Купруму та Цинку, які внаслідок йонного бомбардування дифундують до поверхні і внаслідок наявності температури інтенсивно рухаються по ній. Крім того, Цинк є активнішим, порівняно, з Купрумом, металом. При цьому конгломерати оксидів Купруму і цинку, що виникають, мають різні коефіцієнти розпорошення, оскільки ZnO є напівпровідником з більшою, ніж в окисі Купруму шириною забороненої зони, відповідно: 3,3–3,4 еВ [22, 23] і 1,4 еВ [24]. Розпорошення зарядженими частинками — йонами аргону — різних фаз різняться, і тому ефективна щільність заряджених частинок, які розпилюють поверхню, різна для оксиду цинку і оксиду міді (для більш провідних оксидів міді вона вища). Через це остато-

чний вигляд поверхні підкладинки та її склад суттєво залежить від часу її оброблення.

Аналіза елементного складу поверхні після оброблення протягом 45 хв. (режим 4) показує, що збільшення часу оброблення поверхні до 45 хв. практично не призвело до зміни кількості Карбону порівняно з часом оброблення 30 хв. (режим 3), але помітно зменшилася кількість Оксигену. Звідси випливає, що насичення поверхні підкладинки Оксигеном відбувається в основному не за рахунок Оксигену, який надходить внаслідок потрапляння у вакуумну камеру під час експерименту (натікань). Ймовірно, основне окиснення приповерхневих шарів зразка мало місце на стадії прокатки листа. Видно також, що збільшилися розміри фрагментованих острівців (70–90 нм) на поверхні. Виявляються контрастніше границі зерен. Такий чіткіший прояв міжзеренних границь і збільшення розмірів зерен-острівців відбувається через триваліший відпал матеріалу підкладинок (45 хв. нагрівання замість 30 хв.). Відпал призводить до більш рівноважної структури окремих зерен та їхньої об'єднання — рекристалізації. При цьому неконтрольовані домішки, вакансії, дислокації та інші дефекти витісняються на границі нових, більших за розміром зерен. Можна припустити, що через формування більш рівноважних структур окремих зерен окиснення поверхні таких, більш досконалих кристалітів відбувається менш інтенсивно, тому вміст Оксигену зменшився, але розмір окремих досконалих областей тобто зерен, звісно, збільшується. При цьому необхідно відзначити, що промислове обробленням латунної поверхні відбувається при температурі не вище 150°C [7], а, як правило до 80°C. Тому процеси рекристалізації під час промислового щавлення практично не відбуваються.

Отже, підвищення адгезійної міцності покриття внаслідок щавлення латунної основи в плазмі, відзначене нами в попередніх дослідженнях [7], враховуючи уявлення усієї сукупності розвинутих наразі теорій адгезії (механічної (мікрореологічної), електронної, теорії приграничних шарів та міжфазної взаємодії, адсорбційної (термодинамічної), дифузійної, хемічного зв'язку, релаксаційної, слабких граничних шарів тощо) [25] може бути пояснене в рамках будь-якої з них. Результатом є формування розвинутої, очищеної від домішок поверхні латуні з впорядкованою структурою високоорієнтованих 3D-наноструктур ZnO, котра вирізняється широким переліком функціональних властивостей (хемосорбційних, оптичних, електростатичних тощо).

Так, синтезовані нанокристаліти ZnO можуть слугувати перехідним градієнтним шаром при нанесенні на латунь захисних покриттів з високою адгезією і властивостями, які суттєво відрізняються за фізико-хімічними характеристиками від латуні, наприклад, CrN, зменшуючи внутрішні напруження, що виникають як під час

формування покриття, так і в процесі експлуатації. Крім того, можна припустити, що наноструктури ZnO, які мають всі ознаки полікристалічних плівок, мають і особливості, притаманні границям зерен. Автори [22] зазначили, що у наноструктурованому ZnO (як і в інших матеріалах) малі масштаби довжини та велике співвідношення поверхні до об'єму суттєво посилюють роль поверхневих дефектів, домішок, адсорбованих газів. Границі нанокристалітів через це можуть мати посилену електростатичну взаємодію з адгезивом.

Оптичні, хемосорбційні та інші властивості нанокристалітів ZnO суттєво залежать від їхнього легування, наприклад, міддю (яка природним чином присутня в латуні), як досліджено авторами [26], а також від відхилення нанокристалітів ZnO від стехіометричного складу: автори [26] навіть розглядають наноструктури $Zn_{1-x}Cu_xO$. Таке модифікування поверхні, що може досягатися регулюванням складу робочого газу під час щавлення (додаванням Оксигену, Нітрогену [27] тощо).

Напрямом подальших досліджень мають стати оптимізація режимів щавлення в геліконному розряді (тривалості, величини йонного струму на робочий столик, потужність, яка підводиться до генератора ВЧ-плазми, густина струму йонного потоку плазми, температура підкладинки (як та, що є результатом оброблення плазмою, так і примусовий нагрів), склад робочої газової суміші, можливого легування тощо) і уточнення механізмів формування наноструктур і їх взаємозв'язку, зокрема, з адгезійною міцністю покриттів, що наносяться після щавлення на латунну підкладинку.

4. ВИСНОВКИ

У результаті проведених експериментів з йонного оброблення поверхні катаної латуні Л63 в стані поставки в плазмовому потоці геліконного розряду в аргоні показано, що йони Аргону з високою густиною, що забезпечується геліконним розрядом, інтенсивно розпорошують поверхню латуні, очищаючи її від неконтрольованих домішок, значно підвищують клас чистоти поверхні латуні залежно від часу розпорошення.

Встановлено закономірності перебігу процесів розпорошення поверхні та формування розвинутої, очищеної від домішок поверхні латуні з впорядкованими високоорієнтованими 3D-наноструктурами ZnO, властивості яких суттєво залежать від режимів оброблення. В різних режимах отримано нанокристаліти до 70–90 нм. Синтезовані нанокристаліти ZnO можуть слугувати перехідним ґрадєнтним шаром при подальшому нанесенні на оброблену в геліконному розряді латунь захисних покриттів, що матимуть високу адгезійну міцність.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. H. Deinhammer, F. Loos, D. Schwarzbach, and P. Fajmann, *Proc. SPIE. Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques V*, **5310** (2004).
2. H. Deinhammer, D. Schwarzbach, R. Kefeder, and P. Fajmann, *Proc. SPIE. Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques VI*, **6075**: 607503 (2006).
3. J. Perrier, *Method and System for Manufacturing Intaglio Printing Plates for the Production of Security Papers*, Patent 20110058509 USA (Published March 24, 2011).
4. А. Г. Гугля, И. М. Неклюдов, *Успехи физ. мет.*, **6**, № 3: 197 (2005).
5. A. Guglya, I. Marchenko, D. Malykhin, and I. Neklyudov, *Surf. Coat. Technol.*, **164**: 286 (2003).
6. Т. Ю. Киричок, В. А. Баглай, *Технологія і техніка друкарства*, **3**: 15 (2019).
7. E. Rudenko, T. Kyrychok, V. Panarin, M. Svavilnyi, D. Polotskyi, M. Skoryk, and A. Novytska, *Proc. of SPIE. Fifteenth International Conference on Correlation Optics*, **12126**: 1212615 (2021).
8. В. Ф. Семенюк, Э. М. Руденко, И. В. Короташ, Л. С. Осипов, Д. Ю. Полоцкий, К. П. Шамрай, В. В. Одинокоев, Г. Я. Павлов, В. А. Сологуб, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 2: 223 (2011).
9. V. F. Semenyuk, V. F. Virko, I. V. Korotash, L. S. Osipov, D. Yu. Polotsky, E. M. Rudenko, and K. P. Shamrai, *Problems of Atomic Science and Technology*, **4**: 179 (2013).
10. A. M. Gabovich, V. F. Semeniuk, and N. I. Semeniuk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**: 255301 (2021).
11. F. F. Komarov, *Langmuir*, **12**: 199 (1996).
12. A. Agarwal, H. Gossmann, D. J. Eaglesham, L. Pelaz, S. B. Herner, D. C. Jacobson, and R. Simonton, *Mater. Sci. Semiconductor Processing*, **1**: 17 (1998).
13. E. Patrick Hopkins, *Int. Scholarly Research Notices*, **2013**: 682586 (2013).
14. I. Žutić, A. Matos-Abiague, B. Scharf, T. Zho, H. Dery, and K. Belashchenko, *Solid-State Electronics*, **155**: 93 (2019).
15. L. B. Begrambekov, A. M. Zakharov, A. A. Pustobajev, M. Suchańska, S. Kaluła, and V. Chodorek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **85**, Iss. 1–4: 331 (1994).
16. L. B. Begrambekov, A. M. Zakharov, and V. G. Telkovsky, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **115**, Iss. 1–4: 456 (1996).
17. V. P. Krasovskyy, B. D. Kostyuk, I. I. Gab, N. A. Krasovskaya, and T. Stetsyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**: 134 (2020).
18. I. I. Fabrikant, S. Eden, N. J. Mason, and J. Fedor, *Adv. Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **66**: 545 (2017).
19. *ISO 197-1:1983. Copper and Copper Alloys. Terms and Definitions. Part 1. Materials.*
20. *ISO 2624:1990. Copper and Copper Alloys. Estimation of Average Grain Size.*
21. Е. М. Руденко, В. С. Панарін, П. О. Киричок, М. Є. Свавільний, І. В. Короташ, Д. Ю. Полоцький, Р. Л. Тріщук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 993 (2018).
22. L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today*, **10**: 40 (2007).

23. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**: 041301 (2005).
24. Paulina Sawicka-Chudy, Maciej Sibiński, Grzegorz Wiesz, Elżbieta Rybak Wilusz, and Marian Cholewa, *J. Phys: Conf. Series*, **1033**: 012002 (2018).
25. K. L. Mittal and A. Pizzi, *Handbook of Sealant Technology* (CRC Press: 2020).
26. L. Xu, B. Wei, W. Liu et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **8**: 46 (2013).
27. Chin-Ching Lin and San-Yuan Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 5040 (2004).

REFERENCES

1. H. Deinhammer, F. Loos, D. Schwarzbach, and P. Fajmann, *Proc. SPIE. Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques V*, **5310** (2004).
2. H. Deinhammer, D. Schwarzbach, R. Kefeder, and P. Fajmann, *Proc. SPIE. Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques VI*, **6075**: 607503 (2006).
3. J. Perrier, *Method and System for Manufacturing Intaglio Printing Plates for the Production of Security Papers*, Patent 20110058509 USA (Published March 24, 2011).
4. A. G. Guglya and I. M. Neklyudov, *Usp. Fiz. Met.*, **6**, No. 3: 197 (2005) (in Russian).
5. A. Guglya, I. Marchenko, D. Malykhin, and I. Neklyudov, *Surf. Coat. Technol.*, **164**: 286 (2003).
6. T. Yu. Kyrychok and V. A. Bahlay, *Tekhnolohiya i Tekhnika Drukarstva*, **3**: 15 (2019) (in Ukrainian).
7. E. Rudenko, T. Kyrychok, V. Panarin, M. Svavilnyi, D. Polotskiy, M. Skoryk, and A. Novytska, *Proc. of SPIE. Fifteenth International Conference on Correlation Optics*, **12126**: 1212615 (2021).
8. V. F. Semenyuk, E. M. Rudenko, I. V. Korotash, L. S. Osipov, D. Yu. Polotskiy, K. P. Shamray, V. V. Odynokov, G. Ya. Pavlov, and V. A. Sologub, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 2: 223 (2011) (in Russian).
9. V. F. Semenyuk, V. F. Virko, I. V. Korotash, L. S. Osipov, D. Yu. Polotskiy, E. M. Rudenko, and K. P. Shamrai, *Problems of Atomic Science and Technology*, **4**: 179 (2013).
10. A. M. Gabovich, V. F. Semeniuk, and N. I. Semeniuk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**: 255301 (2021).
11. F. F. Komarov, *Langmuir*, **12**: 199 (1996).
12. A. Agarwal, H. Gossmann, D. J. Eaglesham, L. Pelaz, S. B. Herner, D. C. Jacobson, and R. Simonton, *Mater. Sci. Semiconductor Processing*, **1**: 17 (1998).
13. E. Patrick Hopkins, *Int. Scholarly Research Notices*, **2013**: 682586 (2013).
14. I. Žutić, A. Matos-Abiague, B. Scharf, T. Zho, H. Dery, and K. Belashchenko, *Solid-State Electronics*, **155**: 93 (2019).
15. L. B. Begrambekov, A. M. Zakharov, A. A. Pustobajev, M. Suchańska, S. Kalula, and V. Chodorek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **85**, Iss. 1–4: 331 (1994).
16. L. B. Begrambekov, A. M. Zakharov, and V. G. Telkovsky, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **115**, Iss. 1–4: 456 (1996).
17. V. P. Krasovskyy, B. D. Kostyuk, I. I. Gab, N. A. Krasovskaya, and

- T. Stetsyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**: 134 (2020).
18. I. I. Fabrikant, S. Eden, N. J. Mason, and J. Fedor, *Adv. Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **66**: 545 (2017).
19. ISO 197-1:1983. *Copper and Copper Alloys. Terms and Definitions. Part 1. Materials*.
20. ISO 2624:1990. *Copper and Copper Alloys. Estimation of Average Grain Size*.
21. E. M. Rudenko, V. Ye. Panarin, P. O. Kyrychok, M. Ye. Svavil'nyy, I. V. Korotash, D. Yu. Polots'kyi, and R. L. Trishchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 993 (2018) (in Ukrainian).
22. L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today*, **10**: 40 (2007).
23. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**: 041301 (2005).
24. Paulina Sawicka-Chudy, Maciej Sibiński, Grzegorz Wisz, Elżbieta Rybak Wilusz, and Marian Cholewa, *J. Phys: Conf. Series*, **1033**: 012002 (2018).
25. K. L. Mittal and A. Pizzi, *Handbook of Sealant Technology* (CRC Press: 2020).
26. L. Xu, B. Wei, W. Liu et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **8**: 46 (2013).
27. Chin-Ching Lin and San-Yuan Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 5040 (2004).