

Vol. 45, No. 12
December 2023

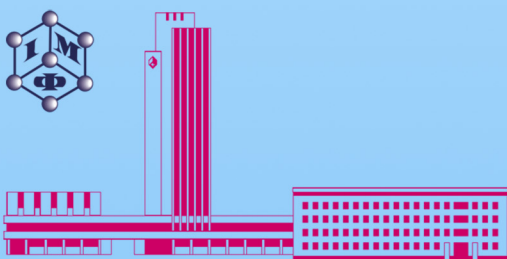
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 45, № 12 (2023)



**G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics
National Academy of Sciences of Ukraine**
<https://mfint.imp.kiev.ua>

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ВД «Академперіодика» НАН України

«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ» • ‘METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES’

Щомісячний науковий журнал		A Monthly Research Journal	
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ		EDITORIAL BOARD	
В. А. ТАТАРЕНКО	<i>головний редактор, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. A. TATARENKO	<i>Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. В. АХОНІН	<i>акад. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	S. V. AKHONIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
М. О. БЕЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНСВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN	<i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK	<i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD'	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV	<i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV	<i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

Professor Ing. Ivo DLOUHÝ <i>Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic</i>	Professor Janusz DUBOWIK <i>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland</i>	Professor Elena V. PERELOMA <i>University of Wollongong, School of Mechanical, Materials and Mechatronic Engineering, Wollongong, Sydney Area, Australia</i>
Professor Han DONG <i>School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, P.R. China</i>	Professor Leszek B. MAGALAS <i>AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Kraków, Poland</i>	Dr. Patrice E. A. TURCHI <i>Lawrence Livermore National Laboratory, Condensed Matter and Materials Division, Livermore, CA, U.S.A.</i>

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 45, No. 12; December 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Caloric Effects in Nanoscale Systems <i>A. I. KARASEVSKY and A. Yu. NAUMUK</i>	1385
Electronic Structure and Properties	Impact Structural-Impurity State on the Electrophysical Properties of Fe/ <i>n</i> -Si Junction <i>V. O. BURLAKOV, Ye. I. BOGDANOV, O. V. FILATOV, O. Ye. POGORELOV, and S. Ye. BOGDANOV</i>	1401
Crystal-Lattice Defects	Selection of the Heating Temperature of Microalloyed Steel for Hardening Heat Treatment of Railway Wheels <i>O. I. BABACHENKO, G. A. KONONENKO, R. V. PODOLSKYI, O. A. SAFRONOVA, and O. A. SHPAK</i>	1413
	Globularization of Phases in the Structure of a Cu–Fe Alloy Smelted in an Induction Furnace and Poured into a Roll Crystallizer <i>O. V. NOGOVITSYN, V. O. SEREDENKO, O. V. SEREDENKO, A. S. NURADINOV, and I. R. BARANOV</i>	1431
Physics of Strength and Plasticity	Improvement of Quality Parameters of Surface Layers of Steel Parts after Aluminizing by Electrospark Alloying. Pt. 1. Features of the Structural State of Steel Surfaces after Aluminizing <i>O. P. HAPONOVA, V. B. TARELNYK, T. I. ZHYLENKO, N. V. TAREL'NYK, O. A. SARZHANOV, V. I. MEL'NYK, V. M. VLASOVETS', S. V. PAVLOVSKYY,</i>	

	<i>V. O. OKHRIMENKO, and A. V. TKACHENKO</i>	1449
	Effect of Niobium Carbide on Corrosion Resistance and High-Temperature Oxidation Resistance of Copper-Based Materials Cu–NbC	
	<i>V. H. HRECHANYUK, M. I. HRECHANYUK, V. O. SHAPOVALOV, A. V. KOZYRYEV, I. M. HRECHANYUK, Yu. I. KOVAL'CHUK, O. V. MATSENKO, and T. V. VITOVETS'KA</i>	1473
Metallic Surfaces and Films	Study of the Processes of Forming a Metal Coating by Cold Gas-Dynamic Sputtering and Development of a Technique for Calculating Sputtering Modes	
	<i>O. L. HAYDAMAK and V. F. HRANIAK</i>	1485

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

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

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

The artwork for direct reproduction is made by computer group of EPD of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office Address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, EPD—'MNT',

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4249042. Fax: +380 44 4242561. E-mail: mfint@imp.kiev.ua

Registration Certificate of the Publishing Subject: ДК № 5875 on 13.12.2017

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: KB № 23232-13072 ПП on 23.02.2018.

Approved for publication by the Academic Council of the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine

Published in English or Ukrainian languages according to resolution of Editorial Board of the journal

Printed by Publishing House 'Akademperiodyka', of the N.A.S. of Ukraine

4 Tereshchenkivs'ka Str., UA-01024 Kyiv, Ukraine

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

Journal website: <http://mfint.imp.kiev.ua>

Journal DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint>

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.12>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 12; грудень, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Калоричні ефекти у нанорозмірних системах <i>А. І. КАРАСЕВСЬКИЙ, А. Ю. НАУМУК</i>	1385
Електронні структура та властивості	Вплив структурно-домішкового стану на електрофізичні властивості переходу Fe/ <i>n</i> -Si <i>В. О. БУРЛАКОВ, Є. І. БОГДАНОВ, О. В. ФІЛАТОВ, О. Є. ПОГОРЕЛОВ, С. Є. БОГДАНОВ</i>	1401
Дефекти кристалічної ґратниці	Вибір температури нагрівання мікролегованої криці під зміцнювальне термооброблення залізничних коліс <i>О. І. БАБАЧЕНКО, Г. А. КОНОНЕНКО, Р. В. ПОДОЛЬСЬКИЙ, О. А. САФРОНОВА, О. А. ШПАК</i>	1413
	Глобуляризація фаз у структурі стопу Cu–Fe, витопленого в індукційній печі та розлитого у валковий кристалізатор <i>О. В. НОГОВІЦИН, В. О. СЕРЕДЕНКО, О. В. СЕРЕДЕНКО, А. С. НУРАДИНОВ, І. Р. БАРАНОВ</i>	1431
Фізика міцності та пластичності	Удосконалення параметрів якості поверхневих шарів деталей з криці після алітування методом електроіскрового легування. Ч. 1. Особливості структурного стану крицевих поверхонь після алітування <i>О. П. ГАПОНОВА, В. Б. ТАРЕЛЬНИК, Т. І. ЖИЛЕНКО, Н. В. ТАРЕЛЬНИК, О. А. САРЖАНОВ, В. І. МЕЛЬНИК, В. М. ВЛАСОВЕЦЬ, С. В. ПАВЛОВСКИЙ, В. О. ОХРІМЕНКО, А. В. ТКАЧЕНКО</i>	1449
	Вплив карбіду Ніобію на корозійну стійкість і стійкість щодо високотемпературного окиснення матеріалів на	

Металічні поверхні та плівки	основі міді Cu–NbC <i>В. Г. ГРЕЧАНЮК, М. І. ГРЕЧАНЮК, В. О. ШАПОВАЛОВ, А. В. КОЗИРЄВ, І. М. ГРЕЧАНЮК, Ю. І. КОВАЛЬЧУК, О. В. МАЦЕНКО, Т. В. ВІТОВЕЦЬКА</i>	1473
	Дослідження процесів формування металевого покрива методом холодного газодинамічного напорошення та розроблення методики розрахунку режимів напорошення <i>О. Л. ГАЙДАМАК, В. Ф. ГРАНЯК</i>	1485

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

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

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

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

Адреса редакції:

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

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: КВ № 23232-13072 ПР
від 23.02.2018 р.

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

Підписано до друку 28.12.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 9,91. Обл.-вид. арк. 9,12.

Тираж 50 пр. Зам. № 0000 від 28.12.2023 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

Сайт журналу: <http://mfint.imp.kiev.ua>

DOI (журналу): <https://doi.org/10.15407/mfint>

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.45.12>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____
Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelny, 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: 05.70.Ce, 63.22.-m, 64.70.Nd, 64.75.Jk, 65.80.-g, 82.60.Fa, 82.60.Qr

Калоричні ефекти у нанорозмірних системах

А. І. Карасевський, А. Ю. Наумук

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

Показано, що розмірна залежність термодинамічних характеристик нанокристалів може бути зумовленою, зокрема, розмірним квантуванням коливних мод нанокристалів і приводить до розмірнакалоричного ефекту в нанокристалах. Цей ефект проявляється в надлишковому тиску фононного газу, зростанні теплоємності, зменшенні температури топлення та поглинання тепла нанокристалом зі зменшенням їхнього розміру. Наслідком цих розмірозалежних ефектів у нанокристалах є неадитивність енергії, що може реалізуватися в зворотньому перенесенні тепла від холодного до гарячого тіла.

Ключові слова: термодинаміка нанокристалу, спектр власних коливань атомів нанокристалу, вільна енергія нанокристалу, ізобарична теплоємність, поглинання тепла, розмірнакалоричні ефекти в нанокристалах.

As shown, the dimensional dependence of the thermodynamic characteristics of nanocrystals is due to the dimensional quantization of vibrational modes of nanocrystals and leads to the dimensional caloric effect in nanocrystals. This effect manifests itself in the excess pressure of the phonon gas, an increase in the heat capacity, a decrease in the melting temperature, and heat absorption by nanocrystals as their size decreases. The consequence of these size-dependent effects in nanocrystals is the non-additivity of energy, which can be realized in the reverse transfer of heat from a cold body to a hot one.

Key words: thermodynamics of a nanocrystal, spectrum of natural oscilla-

Corresponding author: Anatoliy Illich Karasevsky
E-mail: akarasevskii@gmail.com

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

Citation: A. I. Karasevsky and A. Yu. Naumuk, Caloric Effects in Nanoscale Systems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 12: 1385–1399 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.12.1385](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1385)

tions of atoms of a nanocrystal, free energy of a nanocrystal, isobaric heat capacity, heat absorption, size-caloric effects in nanocrystals.

(Отримано 12 листопада 2023 р.; остаточн. варіант — 13 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Магнетокалоричний [1], електрокалоричний [2] та еластокалоричний [3] ефекти пов'язані зі зміною температури або ентропії середовища під дією магнетного, електричного чи то пружного полів. Достатньо часто розглядаються також мультикалоричні ефекти, які є результатом одночасної дії на зразок декількох типів силових полів [4]. Незважаючи на достатньо солідний термін проведення калоричних досліджень [5], інтерес до дослідження калоричних ефектів в останні роки значно зріс, що зумовлено можливістю створення на основі калоричного ефекту систем охолодження для сучасної мікроелектроніки. Очевидно, що в цьому випадку розмір активної частини охолоджувальної системи має становити декілька нанометрів. В зв'язку з цим необхідно дослідити фізичні процеси, які відбуваються в нанокристалічних системах зі зміною їхнього розміру, температури та зовнішнього тиску.

Відомо [6], що нанокристалічним системам притаманна сильна залежність їхніх фізичних і термодинамічних властивостей від форми та розміру нанокристалів, що пов'язано, головним чином, з розмірною залежністю спектру власних коливань атомів нанокристалів. Було встановлено [6], що ентропія, ізобарна й ізохорна теплоємності, Дебайова температура, температура топлення й інші термодинамічні характеристики нанокристалів залежать від розміру нанокристалів. Тобто форма та розмір нанокристалу є додатковими чинниками, які істотно впливають на термодинамічні характеристики системи.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

2.1. Фазові переходи у нанокристалах

Описуючи фазову рівновагу в нанокристалічних системах, будемо виходити з того, що фазовий стан однокомпонентної речовини визначається двома термодинамічними величинами — тиском P і температурою T . Тому зміна $\Delta T = T - T_m$ температури фазового переходу T_m однокомпонентного нанокристалу може відбуватися тільки внаслідок зміни тиску $\Delta P = P - P_m$, що слідує, наприклад, з рівняння Клапейрона–Клаузіуса [7], яке пов'язує зміну температури фазового переходу ΔT зі зміною тиску в системі ΔP :

$$\Delta T = \frac{T_m (v_l - v_s)}{q_m} \Delta P. \quad (1)$$

У випадку топлення $q_m = T_m(s_l - s_s)$ є питома теплота топлення, v_s , v_l , s_s і s_l — молекулярні об'єми й ентропії твердої та рідкої фаз. На кривій топлення q_m дорівнює різниці питомих ентальпій твердої ($j = S$) і рідкої ($j = l$) фаз $w_j = \varepsilon_j + P_j v_j + \sigma_j^* S_j / (\rho_j V_j)$,

$$q_m = q_{m,0} + \Delta P_l v_l - \Delta P_s v_s + \frac{\sigma_l^* S_l}{\rho_l V_l} - \frac{\sigma_s^* S_s}{\rho_s V_s} \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right), \quad (2)$$

де ε_j — молекулярна енергія j -ї фази, $\Delta P_j = P_j - P_0$ — додатковий тиск у наночастинці, що знаходиться в j -му стані, σ_j — поверхневий натяг міжфазної межі, S_j , V_j — площа поверхні й об'єм нанокристалу, $\rho_s V_s$ — число атомів (молекул) у нанокристалі, $\sigma_j^* = \sigma_j - T d\sigma_j/dT$ — ефективна поверхнева енергія наночастинки. Якщо знехтувати в (2) різницею ε_j і v_j для масивної та нанокристалічної фаз, то $q_{m,0} = (\varepsilon_l - \varepsilon_s) + P_0(v_l - v_s)$ — питома теплота фазового перетворення в масивній фазі. Одержаний вираз (2) для q_m явно вказує на залежність питомої теплоти топлення нанокристалів від їхніх розмірів, що пов'язане зі зміною поверхневої енергії під час топлення нанокристалу та зміною внутрішнього тиску через зміну розміру та фазового стану нанокристалу.

Наприклад, прийнято вважати, що кристал топиться, коли внаслідок зміни температури та тиску в кристалі досягається стан ангармонічної нестійкості [8]. З наближенням до точки нестійкості аномально зростають теплоємність, теплове розширення ґратниці, середньоквадратичні зміщення атомів (Ліндеманий критерій) тощо. Водночас різко спадає енергія утворення структурних дефектів ґратниці [8], внаслідок чого зростає концентрація дефектів і руйнується кристалічний порядок, що і стає причиною топлення (структурного розупорядкування) кристалу. Саме така картина топлення дає змогу обґрунтувати застосовність однофазних моделей топлення (для дослідження точки ангармонічної нестійкості ґратниці) — Ліндеманий критерій, Борнового критерій тощо.

Як впливає з (1), причиною зміни температури топлення у випадку наночастинок є розмірозалежна зміна тиску ΔP у наночастинці, яка переводить кристалічну фазу в ангармонічно нестійкий стан. Перехід між кристалічною та рідкою фазами наночастинок супроводжується зміною енергії їхніх атомів, стрибком тиску між твердою та рідкою фазами та зміною поверхневого натягу на межі наночастинок. Саме ці зміни і дають внесок до теплоти топлення нанокристалів (2).

Існує проблема у визначенні поверхневого тиску $P_\sigma(l)$ у наночастинці. Як було показано в [9], причиною розмірозалежної зміни ти-

ску в нанокристалах є розмірне квантування коливних мод (власних значень енергії коливань) кристалу, яке приводить до залежності вільної енергії коливань f_{vibr} від розміру нанокристалу l і, як наслідок, до виникнення розмірозалежного тиску фононного газу $P_{\text{ph}} = -\partial f_{\text{vibr}}/\partial l$ у наночастинці. Сила тиску фононного газу P_{ph} у вільних наночастинках напрямлена назовні кристалу, тобто приводить до зменшення тиску в наночастинці $\Delta P < 0$. У випадку нанокристалів, що містяться у середовищі, ΔP може мати як додатне, так і негативне значення. Негативне значення ΔP зменшує температуру фазового переходу та зсуває термодинамічні характеристики нанокристалу до низькотемпературної області, тоді як додатня зміна ΔP переводить наноречовину в область високих температур.

Таким чином, відмітною особливістю нанокристалічної речовини є наявність у ній надлишкового тиску фононного газу P_{ph} , величина якого залежить від розміру наночастинок й істотно впливає на механічні та термодинамічні характеристики наносистем.

2.2. Тиск фононного газу

Зменшення розміру кристалу супроводжується перебудовою спектру коливань його атомів. У випадку кристалів мезоскопічного розміру найістотніші зміни відбуваються у довгохвильовій частині спектру з хвильовими векторами $k \cong \pi/l$. У цій області коливань, що описуються рівняннями теорії пружності, коливний спектр є дискретним із кроком дискретності $\Delta k \cong \pi/l$, величина якого зростає зі зменшенням розміру наночастинок.

У відповідності зі статистичною механікою [10], за високих температур розподіл ймовірностей для координат атомових зміщень q_j ($j = 1, 2, \dots, N$) у нанокристалі визначається виразом

$$f_N(q_1, q_2, \dots, q_N) = e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} = \prod_{j=1,2,\dots,N} \exp\left[-\frac{\beta_1}{k_B T} \sum_{\alpha=x,y,z} n_{j,\alpha} q_{j,\alpha}^2\right], \quad (3)$$

в якому ΔU — зміна потенціальної енергії атомів нанокристалу через їхні гармонічні зміщення з положень рівноваги, β_1 — параметер квазіпружнього зв'язку між найближчими атомами кристалу, коефіцієнти $n_{j,\alpha}$ визначаються коливним спектром кристалу [10]:

$$n_{j,\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha}(\mathbf{k}) e_{j,\alpha}(\mathbf{k}), \quad (4)$$

де $e_{j,\alpha}(\mathbf{k})$ — α -проекція власного вектора динамічної матриці, $j = 1, 2, \dots, N$ — номер атома, $\tilde{\omega}_{\mathbf{k}} = \sqrt{M/\beta_1} \omega_{\mathbf{k}}$ — зведена частота $\mathbf{k}$ -моди коливань.

У обчисленні $n_{j,\alpha}$ для нанокристалів мезоскопічного розміру вра-

ховувалося [6], що в нанокристалах не можуть збуджуватися коливання з довжиною хвилі $\lambda > 2l$ ($k_{\min} \geq \pi/l$) і що коливний спектр в області довгих хвиль має квазидискретний характер. Для атомів, що перебувають в об'ємі нанокристалу, розподіл їхніх зміщень поблизу вузлів ґратниці є сферично симетричним ($n_{j,x} = n_{j,y} = n_{j,z} = n(l)$), і з (4) для $n(l)$ було одержано [6, 9]

$$n(l) = n_0 \left(1 + \gamma \frac{R}{l} \right), \quad (5)$$

де n_0 — значення $n(l)$ для масивного кристалу (наприклад, $n_0 = 2$ для ГЦК-кристалу [10]), R — міжатомова віддаль, значення параметра $\gamma \cong 1$ залежить від речовини, форми й оточення наночастинки. Для обчислення рівноважного значення вільної енергії, тиску фоонного газу та термодинамічних властивостей нанокристалів можна скористатися варіаційним підходом, запропонованим у [6, 8] для дослідження термодинамічних властивостей масивних кристалів і використаним у [6, 9] для опису нанокристалів. Потенціал міжатомової взаємодії зручно вибрати у вигляді трипараметричного потенціалу Морзе:

$$u(r) = A \left[e^{-2\alpha(r-R_0)} - 2e^{-\alpha(r-R_0)} \right]. \quad (6)$$

Проста форма потенціалу (6) і три вільних параметри (A, α, R_0), які визначаються за експериментальними даними, забезпечують хорошу апроксимацію потенціального рельєфу поблизу вузлів ґратниці [11], що уможливило успішно використовувати потенціал Морзе для опису термодинамічних властивостей не лише простих кристалів, що перебувають у нормальних умовах [11], але й кристалів під тиском [12]. За високої температури нанокристали мезоскопічного розміру можна описувати функціоналом Гельмгольцової вільної енергії [11]:

$$\begin{aligned} f(\tau, \nu, c, b) = \frac{F}{AN} = & \left\{ \frac{\tau}{3} + 3\tau \log \frac{c\Lambda}{\tau} + \frac{z}{2} \left[e^{-2b + \frac{2\tau}{n(l)c^2}} - 2e^{-b + \frac{\tau}{2n(l)c^2}} \right] - \right. \\ & \left. - \frac{a_3 \tau^2}{c^6} \left[e^{-2b + \frac{2\tau}{n(l)c^2}} - \frac{1}{4} e^{-b + \frac{\tau}{2n(l)c^2}} \right]^2 \right\} + \frac{K}{(\alpha R_0 + b)^2} + \left(\frac{\sigma \nu}{A} \right) \frac{S}{V}, \quad (7) \\ K = & \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m_e^* A}. \end{aligned}$$

У виразі (7) $\tau = k_B T/A$ — зведена температура, $\Lambda = \hbar \alpha (AM)^{-1/2}$ — параметер де Бюра для потенціалу Морзе, $V = N\nu$ — об'єм кристалу, S

— площа поверхні наночастинки. Першим доданком у фігурних дужках визначається ентропійна частина вільної енергії коливань, другим — середнє значення потенціальної енергії міжатомової взаємодії, останнім доданком у фігурних дужках враховано високотемпературну поправку ($\tau > c\Lambda$) до вільної енергії коливань внаслідок кубічного ангармонізму. У випадку простих металів вираз (7) для вільної енергії має включати додатковий (третій) внесок від кінетичної енергії електронного газу

$$\varepsilon_{el} = \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m_e^* (\alpha R_0 + b)^2 A} \quad (8)$$

(m_e^* — ефективна маса електрона).

Значення параметрів для Au наведено в Табл. 1.

Варіаційні параметри $b = \alpha\{R - R_0\}$ і $c = \sqrt{\beta_1/(A\alpha^2)}$, що визначають, відповідно, розширення ґратниці та квазіпружний зв'язок атомів кристалу, одержують з умов мінімуму функціоналу (7):

$$\left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{\tau, c} = 0, \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\tau, b} = 0. \quad (10)$$

Область температур, в якій можна застосовувати вираз (7), визначається нерівністю $\tau > c\Lambda$.

Треба зазначити, що варіаційний підхід, особливо для ангармонічних кристалів зі складним потенціалом міжатомової взаємодії або для кристалів, які зазнають зовнішнього впливу, значно спрощує дослідження їхніх рівноважних властивостей.

На рисунках 1 і 2 представлено рівноважні значення варіаційних параметрів для різних температур в залежності від розміру кристалу. Як випливає з цих рисунків, параметри c_0 і b_0 проявляють найбільшу чутливість до розміру нанокристалу поблизу температури топлення кристалу.

Критична зведена температура, до якої можна нагріти нанокристал, визначається простим виразом

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри потенціалу Морзе (6) для Au.

TABLE 1. Parameters of Morse potential (6) for Au.

A/k_B (K)	R_0 (Å)	α (Å ⁻¹)	a_3	Λ
6965	2,78	2,13	1,86	1,18

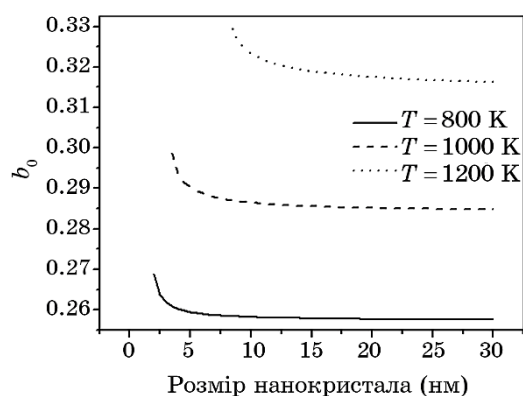


Рис. 1. Зведена міжатомова віддаль $b_0(l)$ в залежності від радіуса нанокристалу золота.

Fig. 1. Reduced interatomic distance $b_0(l)$ as a function of the radius of a gold nanocrystal.

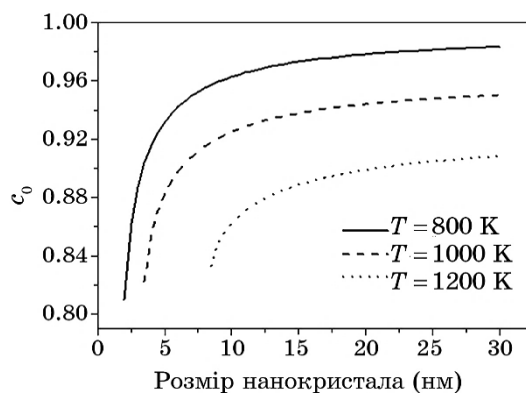


Рис. 2. Залежність параметра квазіпружного зв'язку $c_0(l)$ від розміру нанокристалу золота.

Fig. 2. Dependence of the quasi-elastic parameter $c_0(l)$ on the size of a gold nanocrystal.

$$\tau_c = \frac{4p^3}{qa_3n_0^3\left(1 + \gamma\frac{R_0}{l}\right)^3}, \quad (11)$$

де $q \approx 1$;

$$c_0|_{\tau \rightarrow \tau_c} = \sqrt{\frac{2p}{n(l)}} \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{1 - \frac{\tau}{\tau_c}} \right)^{-1/2}. \quad (12)$$

Як слідує з (12), для $\tau > \tau_c$ $c_0(l)$ стає уявною величиною, і коливна підсистема кристалу втрачає стійкість. Необхідно зазначити, що цю нестійкість зумовлено виключно кубічним ангармонізмом коливань атомів кристалу, причому у безпосередній близькості від τ_c параметер квазіпружнього зв'язку кристалу лишається скінченною величиною. Скінченність величини параметра квазіпружнього зв'язку c_0 вказує на стабільність кристалічної ґратниці у всій температурній області аж до температури топлення кристалу.

В роботах [9, 13] було показано, що зменшення розміру кристалу супроводжується зростанням тиску фононного газу P_{ph} , який напружений зовні нанокристалу, тобто є негативним. Як було відмічено в [9, 13], саме P_{ph} є відповідальним за розмірну залежність як температури фазового перетворення нанокристалів, так і їхніх термодинамічних властивостей.

Якщо нехтувати поверхневим тиском $P_\sigma(l)$, то різниця між нанокристалом і масивним кристалом зводиться до наявності в нанокристалі розмірозалежного тиску фононного газу P_{ph} , який має братися до уваги у дослідженні термодинамічних властивостей нанокристалів. Іншими словами, термодинамічні властивості речовини в нанокристалі еквівалентні властивостям масивного кристалу ($l \rightarrow 0$ або $\gamma \rightarrow 0$), що знаходиться під зовнішнім тиском P_{ph} . В зв'язку з цим, нанокристалічне середовище має описуватися Гіббсовим термодинамічним потенціалом $\Phi = F + P_{ph}V$; водночас умови мінімуму Φ по b дадуть вираз для P_{ph} :

$$P_{ph} = -\frac{A}{\partial v / \partial b} \left\{ \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{b_0, c_0, \gamma=0} - \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{b_0, c_0, \gamma \neq 0} \right\}, \quad (19)$$

де b_0 і c_0 є значеннями рівноважних параметрів нанокристалу; з (19) одержуємо

$$P_{ph} = -4\sqrt{2}\gamma \frac{R_0}{l} \alpha \frac{k_B T}{(R_0 + b_0/\alpha)^2} \varphi_1(c_0, b_0). \quad (20)$$

Функція $\varphi_1(c_0, \tau) \approx 0,5$ і слабо залежить від розміру нанокристалу та температури.

На рисунках 3 і 4 представлено залежності надлишкового тиску фононного газу P_{ph} від розміру нанокристалу та температури відповідно. Залежність P_{ph} від розміру нанокристалу достатньо добре описується гіперболічною функцією від l ; в той же час температурна залежність P_{ph} виявляє ряд специфічних рис.

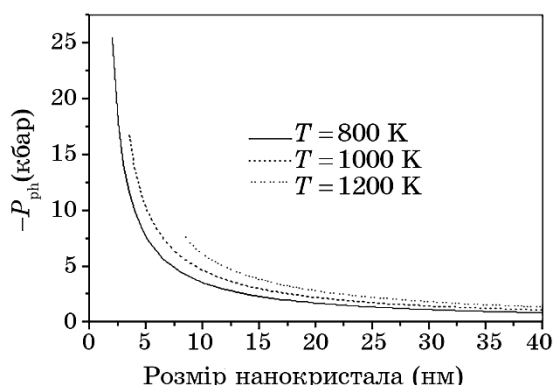


Рис. 3. Розмірна залежність надлишкового тиску P_{ph} фононного газу в нанокристалах Au, обчислена з (20) за різних температур.

Fig. 3. Size dependence of the excess pressure of the phonon gas P_{ph} inside the Au nanocrystals calculated from (20) at different temperatures.

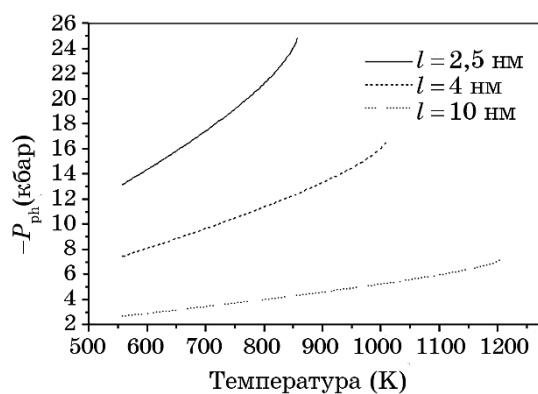


Рис. 4. Температурна залежність надлишкового тиску фононного газу, обчисленого з (20) для різних розмірів нанокристалів.

Fig. 4. Temperature dependence of the excess pressure of the phonon gas calculated from (20) for various sizes of nanocrystals.

Лінійна залежність P_{ph} від температури за низьких температур вказує на ідеальність фононного газу. З наближенням температури до точки топлення ангармонізм коливань приводить до взаємодії між фононами й істотно нелінійної поведінки P_{ph} (рис. 4).

2.3. Топлення нанокристалів

Припустимо, що надлишковий тиск у нанокристалі пов'язаний

тільки з тиском фононного газу (20), тобто будемо вважати, що $P_\sigma = 0$. Використовуючи рівняння (3), яке зв'язує зміну температури фазового перетворення зі зміною тиску в системі, можна одержати явний вираз для залежності температури фазового перетворення від розміру нанокристалу:

$$T_m = \frac{T_{m,b}}{\left(1 + 4\gamma \frac{R_0}{l} \alpha R_0 \frac{k_B T_{m,b}}{q_m} \frac{v_l - v_s}{v_s} \varphi_1\right)}. \quad (21)$$

Область застосовності рівняння (21) визначається умовою $l \gg R_0$ і $q_m = q_{m,b}$. Однак, як слідує з (4) і результатів експерименту, q_m також являється розмірозалежною величиною. Згідно з (4), для сферичної частинки ця залежність записується як

$$q_m = q_{m,b} \left[1 - \frac{(\Delta P_s - \Delta P_l) v_s}{q_{m,b}} - \frac{3(\sigma_s^* - \sigma_l^*)}{q_{m,b} \rho_s} \frac{1}{l} \right]. \quad (22)$$

В рівнянні (22) припускається, що $v_s \approx v_l$ і $\rho_s \approx \rho_l$. Зазвичай, для більшості систем $\sigma_s^* > \sigma_l^*$, і останній доданок в (22) приводить до гіперболічного зменшення q_m зі зменшенням розміру наночастинки. Оскільки $\Delta P_s > \Delta P_l$ і $\Delta P_j \cong 1/l$, то і другий доданок в (22) також приводить до зменшення величини q_m із зменшенням наночастинки.

На рисунку 5 наведено залежність температури топлення сферичних наночастинок золота від їхнього радіуса. Теоретичну криву $T_m(l)$ обчислено за формулою (21) із врахуванням залежності $q_m(l)$ —

$$q_m = q_{m,b} \left(1 - \frac{\beta}{l} \right), \quad (23)$$

де $\beta \cong 1,8$ нм. Для розрахунків використовувалися параметри нанокристалу золота, яких наведено в Табл. 2.

2.4. Неадитивність енергії нанокристалів. Зворотнє перенесення тепла у наносистемах

Розмірний ефект, пов'язаний з квантуванням фононних мод нанокристалів, зумовлює неадитивність термодинамічних величин нанокристалу, зокрема енергії, тобто термодинаміка нанокристалічних систем являється неекстенсивною. Коли така система ділиться на декілька підсистем, то повна енергія системи не дорівнює сумі енергій підсистем. Добре відомим прикладом таких систем є атомо-

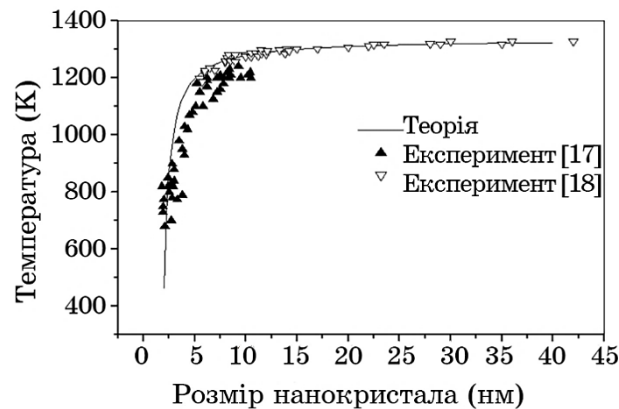


Рис. 5. Розмірна залежність температури топлення сферичної наночастинки золота. Теоретичну криву одержано з (21) із врахуванням залежності $q_m(l)$.

Fig. 5. Size dependence of the melting temperature of a spherical gold nanoparticle. Theoretical curve is obtained from (21) considering the dependence of $q_m(l)$.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри нанокристалу Au, які використовувались у теоретичних розрахунках.

TABLE 2. Parameters of Au nanocrystal used for theoretical calculations.

$q_{m,b}$ (кДж/моль)	σ_s (Дж/м ²)	$d\sigma_s/dT$ (Дж/м ² ·К)	σ_l (Дж/м ²)	$d\sigma_l/dT$ (Дж/м ² ·К)	ρ_s (кг/м ³)	ρ_l (кг/м ³)	$\Delta v/v_s$
12,41	1,38	$-4,33 \cdot 10^{-4}$	1,13	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^4$	$1,728 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^{-2}$

ві ядра й астрономічні системи. В наносистемах ефект неадитивності може привести до негативного значення теплоємності, зумовленого або мікроканонічною природою наночастинок [14–16], або бімодальною енергією розподілу наночастинок поблизу точки фазового переходу.

Розглянемо вільні нанопластины товщиною $l \gg R$. Якщо дві такі нанопластины привести в тісний механічний контакт, коливні моди з довжиною хвиль, більшою, ніж характерна товщина контакту, колективізуються, і їхні частоти стають рівними частотам відповідних мод кристалу товщиною $2l$. Розрив контакту, тобто розділення пластин, приводить до зворотнього перерозподілу їхнього коливного спектру та супроводжується зміною внутрішньої енергії системи $\Delta \varepsilon_l$. Очевидно, що зміна енергії з утворенням контакту між пластинами — $-\Delta \varepsilon_l$. Якщо пластины ізольовані, зміна енергії приводить до зміни температури нанокристалів $\Delta T = \Delta \varepsilon_l / c_V$, де c_V ізохорична теплоємність.

На рисунку 6 представлено величину зміни температури ΔT вна-

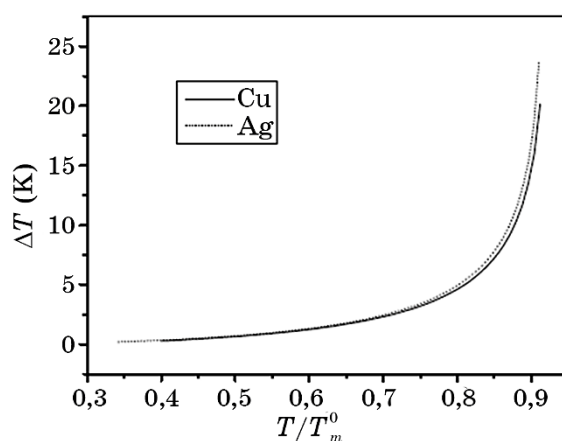


Рис. 6. Зміна температури за механічного контакту нанопластин Cu і Ag ($l = 5,1$ нм).

Fig. 6. Temperature change by the mechanical contact of nanoplates of Cu and Ag ($l = 5.1$ nm).

слідок контакту двох тонких пластин міді та срібла ($l = 5,1$ нм) в залежності від зведеної початкової температури $T/T_{m,b}$. Як слідує з представлених на рис. 6 результатів, максимальна зміна ΔT досягається в тому випадку, коли початковий стан нанопластин наближений до їхньої температури топлення.

Контактна різниця температури ΔT між нанокристалічним кластером і оточуючим середовищем повинна ініціювати перенос тепла від наночастинок до навколишнього середовища. Можна оцінити кількість тепла, яке акумульоване наночастиною маси m і розміром l за температури T :

$$Q = m \int_0^T c_p(t, l) dt, \quad (24)$$

де $c_p(t, l)$ — ізобарична теплоємність. Зазвичай зміни Q пов'язані зі змінами температури в середовищі. Однак у випадку контакту нанокристалів, чия температура близька до температури топлення, $c_p(t, l)$ помітно змінюється; тому

$$\Delta Q = m \int_0^{T_m} [c_p(T, 2l) - c_p(t, l)] dT. \quad (25)$$

Очевидно, величина ΔQ помітно зростає, коли нанокристали наближаються до точки топлення (рис. 7). Так, наприклад, було встановлено, що виділення тепла за контакту двох нанопластин Cu то-

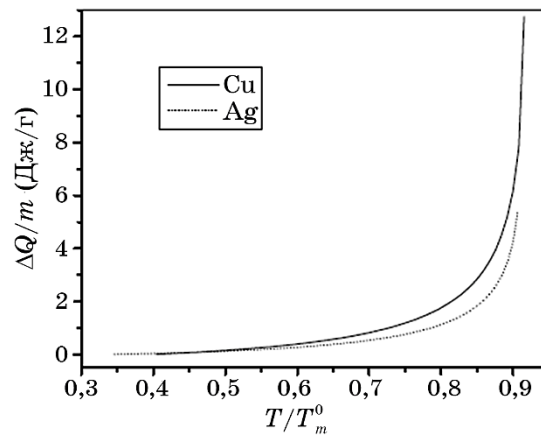


Рис. 7. Кількість перенесеного тепла в залежності від температури.

Fig. 7. Quantity of transferred heat as a function of temperature.

вщиною $l = 5,1$ нм поблизу $T_m(l) = 1310$ К буде порядку 12 Дж/г.

Якщо $\Delta T \cong 10\text{--}100$ К, ефект контактної зміни температури може бути використаний для механічного перенесення тепла від середовища з низькою температурою до середовища з високою температурою. Дійсно, перехід нанокристалів розміру l з середовища 1 з температурою T_1 до середовища 2 з температурою $T_2 > T_1$ і кластеризація їх у середовищі 2 приводить до нагріву нанокристалів і подальшого перенесення тепла від нанокристалів до середовища 2. Наступний крок — це повернення нанокристалічного кластера до середовища 1 і його декластеризація, що приводить до охолодження відокремлених наночастинок і перенесення тепла з середовища 1 на окремі нанокристали. Реалізація такого циклічного процесу привела б до теплового насоса й одержання теплової енергії з низькотемпературних середовищ. Можливість побудови подібних пристроїв активно обговорюється в літературі. Важливо, що така схема включає механічну роботу, тобто не суперечить другому закону термодинаміки, який у трактовці Клаузіуса стверджує: «Тепло, звичайно, не може переноситися спонтанно від тіл з низькою температурою до тіл з високою температурою».

3. ВИСНОВКИ

Розмірне квантування коливних мод у нанокристалах мезоскопічного розміру приводить до виникнення тиску фононного газу в нанокристалах, який зумовлює зміну термодинамічних властивостей нанокристалів, зокрема температури фазових перетворень у нанок-

ристалах.

Розмірну залежність термодинамічних характеристик нанокристалів зумовлено розмірним квантуванням коливних мод нанокристалів; вона приводить до розмірнокалоричного ефекту в нанокристалах. Цей ефект проявляється в надлишковому тиску фононного газу, зростанні теплоємності, зменшенні температури топлення та поглинання тепла нанокристалами зі зменшенням їхнього розміру.

Наслідком розмірозалежних ефектів у нанокристалах є неадитивність енергії, що може реалізуватися в зворотньому перенесенні тепла від холодного до гарячого тіла.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 4494 (1997).
2. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 242912 (2006).
3. M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, *J. Appl. Phys.*, **79**: 1689 (1996).
4. А. С. Старков, И. А. Старков, *ЖЭТФ*, **146**: 297 (2014).
5. W. Thomson, *Phil. Mag.*, **5**, No. 28: 4 (1878).
6. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Eur. Phys. J. B*, **66**: 375 (2008).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1976).
8. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **71**: 012107 (2005).
9. A. I. Karasevskii, *Solid State Commun.*, **15**, No. 5: 360 (2011).
10. Р. Фейнман, *Статистическая механика* (Москва: Мир: 1978) (пер. з англ.).
11. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **66**: 054302 (2002).
12. A. I. Karasevskii and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, **67**: 224301 (2003).
13. A. I. Karasevskii, *Eur. Phys. J. B*, **86**: 123 (2013).
14. A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 2530 (2000).
15. J. A. Reyes-Nava, I. L. Garzon and K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **67**: 165401 (2003).
16. M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. Issendorff, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 1191 (2001).
17. P. Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
18. J. P. Sumbless, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **324**, No. 1558: 339 (1971).

REFERENCES

1. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 4494 (1997).
2. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 242912 (2006).
3. M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, *J. Appl. Phys.*, **79**: 1689 (1996).
4. A. S. Starkov and I. A. Starkov, *JETP*, **146**: 297 (2014) (in Russian).
5. W. Thomson, *Phil. Mag.*, **5**, No. 28: 4 (1878).

6. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Eur. Phys. J. B*, **66**: 375 (2008).
7. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moskva: Nauka: 1976) (in Russian).
8. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **71**: 012107 (2005).
9. A. I. Karasevskii, *Solid State Commun.*, **15**, No. 5: 360 (2011).
10. R. Feynman, *Statisticheskaya Mekhanika* [Statistical Mechanics] (Moskva: Mir: 1978) (Russian translation).
11. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **66**: 054302 (2002).
12. A. I. Karasevskii and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, **67**: 224301 (2003).
13. A. I. Karasevskii, *Eur. Phys. J. B*, **86**: 123 (2013).
14. A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 2530 (2000).
15. J. A. Reyes-Nava, I. L. Garzon, and K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **67**: 165401 (2003).
16. M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. Issendorff, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 1191 (2001).
17. P. Buffat and J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
18. J. P. Sumbless, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **324**, No. 1558: 339 (1971).

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Yx, 73.40.Qv, 81.30.Mh, 81.40.Rs, 81.70.Eh, 85.40.-e

Вплив структурно-домішкового стану на електрофізичні властивості переходу Fe/*n*-Si

В. О. Бурлаков, Є. І. Богданов, О. В. Філатов, О. Є. Погорєлов,
С. Є. Богданов

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

В роботі представлено результати дослідження електрофізичних властивостей контактів метал–напівпровідник, де істотну роль відіграє структурно-домішковий стан напівпровідникової підкладинки та напорошеної плівки. Розглянуто вплив різних режимів підготовки пластин кремнію, в тому числі термічного гетерування, на час існування неосновних носіїв заряду та концентрацію електрично активних домішкових дефектів у приповерхневій зоні *n*-Si. Представлено результати мірювання вольт-амперних характеристик переходів Fe/*n*-Si і (Fe + C)/*n*-Si та запропоновано кількісну оцінку їхніх випростувальних здатностей. Відображено вплив окисненої поверхні залізної плівки та її легування Карбоном на випростувальні здатності переходів Fe/*n*-Si. Встановлено погіршення випростувальної здатності переходу (Fe + C)/*n*-Si за допомогою унікальної методики мірювання електрофізичних властивостей тонкоплівкових переходів в умовах зростання зовнішнього механічного навантаження.

Ключові слова: контакт метал–напівпровідник, випростувальний контакт, термічне оброблення, гетерування, преципітати, структурно-домішковий стан.

The paper presents the results of study of the electrophysical properties of

Corresponding author: Oleksandr Valentynovych Filatov
E-mail: filatov@imp.kiev.ua

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

Citation: V. O. Burlakov, Ye. I. Bogdanov, O. V. Filatov, O. E. Pogorelov, and S. Ye. Bogdanov, Impact Structural-Impurity State on the Electrophysical Properties of Fe/*n*-Si Junction, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 12: 1401–1412 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1401](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1401)

metal–semiconductor junctions, where the influence of the structural-impurity state of the semiconductor substrate and deposited film is significant. The influence of different preparing modes for the silicon substrate, including the thermal gettering treatment, on minority charge-carrier lifetime and on the concentration of electrically active impurity defects in the surface layer of n -Si is considered. The calculation results of the I – V characteristics of Fe/ n -Si and (Fe + C)/ n -Si junctions are presented with the proposed method for the quantification of their rectifying capabilities. The influence of the Fe film surface oxide and its alloying with carbon on the rectifying capability of the Fe/ n -Si junctions is shown. The decreasing of the rectifying capability of the (Fe + C)/ n -Si junction is established using the unique method for measuring the electrophysical properties of thin-film junction under conditions of an increase in external mechanical load.

Key words: metal-semiconductor, rectifying junction, heat treatment, gettering, precipitates, structural-impurity state.

(Отримано 12 червня 2023 р.; остаточн. варіант — 1 вересня 2023 р.)

1. ВСТУП

Випростувальні контакти метал–напівпровідник знаходять широке застосування в мікроелектроніці: в схемах транзистор-транзисторної логіки для підвищення її швидкодії [1, 2], у ВЧ- та НВЧ-електроніці з можливістю працювати у терагерцовому діапазоні [3], в світловипростувальних пристроях [4]. Застосування контакту метал–напівпровідник у діодах Шотткі зумовлене випростувальною здатністю такого контакту на підвищених частотах, на яких традиційний p – n -перехід вже не працює. Перспективним також є застосування контактів феромагнетний метал–напівпровідник у спінтроніці [5, 6]. Тому дослідження випростувальних контактів метал–напівпровідник з використанням феромагнетних металів є актуальною задачею на сьогодні. В роботі [7] представлено результати реалізації такої можливості за умови контакту заліза, легованого Карбоном, із напівпровідником n -типу провідності. В даній роботі детально розглянуто: вибір режиму термічного оброблення підкладинки монокристалічного кремнію, вольт-амперні характеристики систем Fe/ n -Si/Fe, Fe/ n -Si/(Fe + C), (Fe + C)/ n -Si/(Fe + C), вплив окиснення та дефектності структури на електрофізичні властивості одержаних переходів.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Монокристали кремнію, виготовлені за методом Чохральського [8] для електронної промисловості, мають як дрібні, так і великі структурні дефекти [9, 10], розмір яких співмірний із довжиною екс-

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні й електрофізичні параметри монокристалів кремнію в очищеній зоні після термічного оброблення [16].**TABLE 1.** Structural and electrophysical parameters of silicon single crystals in cleaned zone after the thermal treatment [16].

№	Вихідна концентрація Оксигену, см^{-3}	Температура і час відпалу в середовищі H_2 та N_2	Середнє значення $\tau_{\text{ге}}, \text{с}$	Середня концентрація кластерів SiO_2	Середня концентрація малих дислокаційних петель, см^{-3}
1	$8 \cdot 10^{17}$	$\text{H}_2 - 900^\circ\text{C},$ 60 хв. $\text{N}_2 - 1100^\circ\text{C},$ 60 хв.	$3 \cdot 10^{-5}$	$7,298 \cdot 10^{14}$	$0,49 \cdot 10^9$
2	$8 \cdot 10^{17}$	$\text{H}_2 - 850^\circ\text{C},$ 60 хв. $\text{N}_2 - 1150^\circ\text{C},$ 60 хв.	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,345 \cdot 10^{11}$	$4,47 \cdot 10^9$
3	$8 \cdot 10^{17}$	$\text{H}_2 - 900^\circ\text{C},$ 30 хв. $\text{N}_2 - 1100^\circ\text{C},$ 30 хв.	$1 \cdot 10^{-6}$	$5,225 \cdot 10^9$	$4,88 \cdot 10^9$

тинкції Рентгенових променів (дислокаційні петлі, преципітати SiO_2 та ін. [11]). Переважна більшість структурних дефектів є монокристалічному кремнії є електрично активними, внаслідок чого вони негативно впливають на електрофізичні характеристики напівпровідникових приладів, що в кінцевому підсумку скорочує їхній робочий ресурс. Ефективним методом виведення такого типу дефектів з «робочої зони» кристалу є термічне оброблення [12]. Тому одержання оптимальних електрофізичних властивостей кремнійової пластини досягалося шляхом двоступеневого відпалу [13] з подальшим селективним щавленням поверхневого шару пластини [14]. Після першого відпалу у водні в об'ємі монокристалічного кремнію формуються локальні центри скупчення Оксигену з більшою густиною в приповерхневому шарі товщиною у 15–20 мкм, який ефективно гетерує електрично активні мікроефекти з об'єму пластини. Після стравлювання гетерного шару в об'ємі пластини кремнію формується шар товщиною до 100 мкм з поліпшеними електрофізичними властивостями (див. табл. 1).

Аналіза за допомогою растрового електронного мікроскопа поверхні пластин кремнію з застосуванням селективного щавлення після термічного відпалу показує ефективність використаного термічного оброблення (рис. 1).

На рисунку 1, а ямки щавлення на поверхні монокристалічного

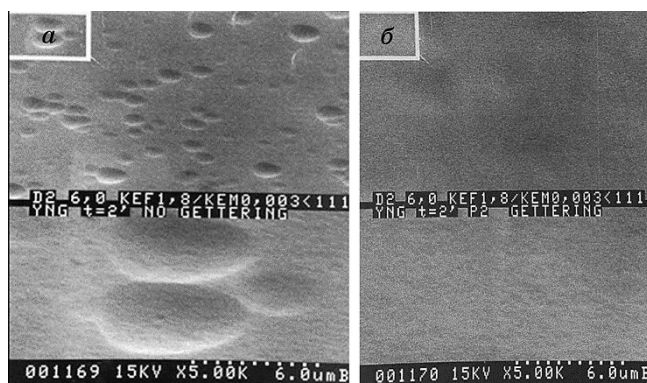


Рис. 1. Морфологія поверхні кремнієвої пластини після селективного щавлення: без гетерувального відпалу (а), з гетерувальним відпалом (б).

Fig. 1. Surface morphology of silicon wafer after selective etching: without getter annealing (a), with getter annealing (b).

кремнію без гетерувального відпалу свідчать про те, що є дефекти типу преципітатів SiO_2 та дислокаційних петель (для яких характерні такі ямки щавлення [14]), і мають різний розмір. На рисунку 1, б відсутність ямок щавлення свідчить про ефективність гетерувального відпалу, який зменшує концентрацію дефектів у приповерхневому шарі монокристалічного кремнію.

Температура та тривалість відпалу впливають на концентрацію та розміри преципітатів SiO_2 та дислокаційних петель [10, 15]. В таблиці 1 показано різні режими термічного оброблення та їхній зв'язок з τ_{ge} (часом існування неосновних носіїв заряду, від якого залежать робочі характеристики елементів мікроелектроніки, сформованих на кремнієвих пластинах [13]).

Глибини формування гетерувального шару залежать від режиму термічного оброблення. Встановлено, що після відпалу за $T = 1150^\circ\text{C}$ преципітати SiO_2 та дислокаційні петлі концентруються всередині пластини, в основному на глибині у 15–20 мкм від робочої поверхні пластини. Для режиму оброблення № 1 глибина очищення приповерхневого шару від мікродефектів може досягати 100 мкм. У сукупності із параметрами, наведеними в табл. 1, видно, що найбільш ефективним з досліджуваних режимів оброблення Si-пластин у якості підкладинок є № 1.

В кремнієвих пластинах дефекти розподілялися нерівномірно по глибині для різних режимів термічного оброблення (рис. 2, а). Преципітати SiO_2 в приповерхневому шарі можуть бути внутрішніми гетерами та сприяти поліпшенню електрофізичних характеристик зразка. Тому пропонується в якості міри ефективного гетерування в шарі прийняти величину відношення об'ємної долі преци-

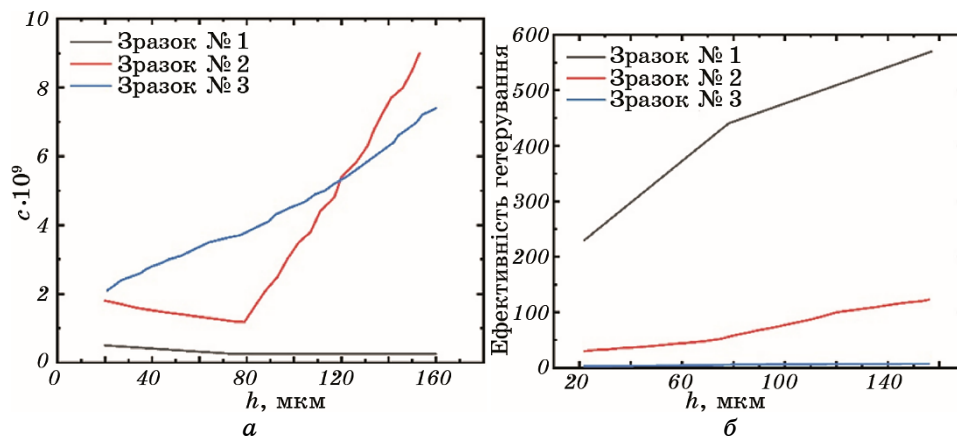


Рис. 2. Профілі розподілу: концентрації малих дислокаційних петель, розрахованих методом повної інтегральної інтенсивності динамічної дифракції Рентгенових променів (а); ефективності гетерування з глибиною для різних режимів термічного оброблення № 1, 2, 3 (табл. 1) [16] (б).

Fig. 2. The distribution profiles: the concentrations of small dislocation loops calculated by the method of the total integrated intensity of dynamical x-ray diffraction (a); gettering efficiency with depth for different regimes of thermal treatment Nos. 1, 2, 3 (Table 1) [16] (b).

підатів до концентрації малих петель у цьому шарі [16]. Розподіл ефективності гетерування з глибиною представлено на рис. 2, б.

Комбінована (рентгенівська й електрофізична) аналіза структури монокристалічного кремнію уможливила підібрати режим термічного оброблення для виготовлення підкладинки з низькою концентрацією дефектів і високим часом існування неосновних носіїв заряду τ_{ge} . Це потрібно для зменшення впливу дефектів напівпровідника на результати електрофізичних властивостей переходу в системі метал–напівпровідник.

Тонкоплівкові контакти заліза (Fe) та заліза, легованого Карбоном (Fe + C), формувалися в процесі електронно-променевого розпорошення в системі ВУП-5М на підкладинку монокристалічного кремнію, термічно оброблену за режимом № 1. Перед напорошенням з поверхні підкладинки видалявся окисний шар SiO_2 за допомогою 90%-розчину плавикової кислоти (HF). На першому етапі виготовлення переходів розпорошувався тонкий шар вуглецю через відповідну маску (рис. 3, а) із закритими крайніми отворами (зліва та справа). На наступному етапі поверх вуглецю напорошували шар заліза товщиною у 20–30 нм через аналогічну маску з подальшим відпалом тривалістю у 30 хв. за температури у 600 К для забезпечення дифузії Карбону у залізо. В кремній Карбон дифундує за механіз-

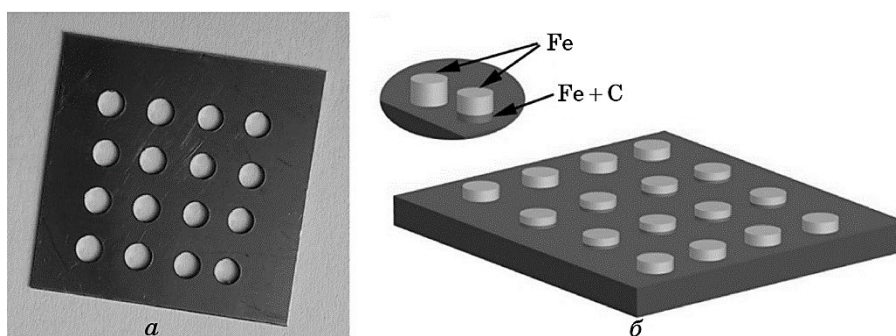


Рис. 3. Маска для напорошення (а), схема розташування контактних площинок із заліза та заліза, легованого Карбоном, на кремнійовій підкладинці (б).

Fig. 3. The mask for spraying (a), scheme of the arrangement of the contacts of Fe and Fe doped with carbon on silicon substrate (b).

мом заміщення з коефіцієнтом дифузії близько $10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ за температури у 1300 К [17]. Натомість, коефіцієнт дифузії Карбону в залізі, розрахований за формулою з [18], для такої ж температури на 7 порядків вищий, аніж у кремнії. Тому можна вважати, що за час відпалу Карбон проникає переважно в залізо. На останньому етапі виготовлення переходів відбувалося напорошення заліза товщиною у 80–100 нм. Схематично одержаний зразок мав вигляд, зображений на рис. 3, б.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Контакт метал–напівпровідник може бути випростувальним, якщо між металом і напівпровідником утворюється потенціальний бар'єр, або омічним, якщо потенціальний бар'єр відсутній або з високим коефіцієнтом прозорості для електронів [19]. Для напівпровідника *n*-типу провідності утворення випростувального контакту можливе з металом, у якого робота виходу електронів вища, ніж у напівпровідника [20].

На рисунку 4, а представлено результати мірювання вольтамперних характеристик контактів заліза (Fe) та заліза, легованого Карбоном (Fe + C), з кремнієм (*n*-Si), легованим Фосфором. Вольтамперна характеристика системи Fe/*n*-Si/Fe має симетричний і майже лінійний характер (крива 1 на рис. 4, а), що відповідає омічному типу провідності контакту метал–напівпровідник.

Вольтамперна характеристика системи Fe/*n*-Si/(Fe + C) має асиметричний характер (крива 2 на рис. 4, а), що свідчить про утворення потенціального бар'єру на межі метал–напівпровідник

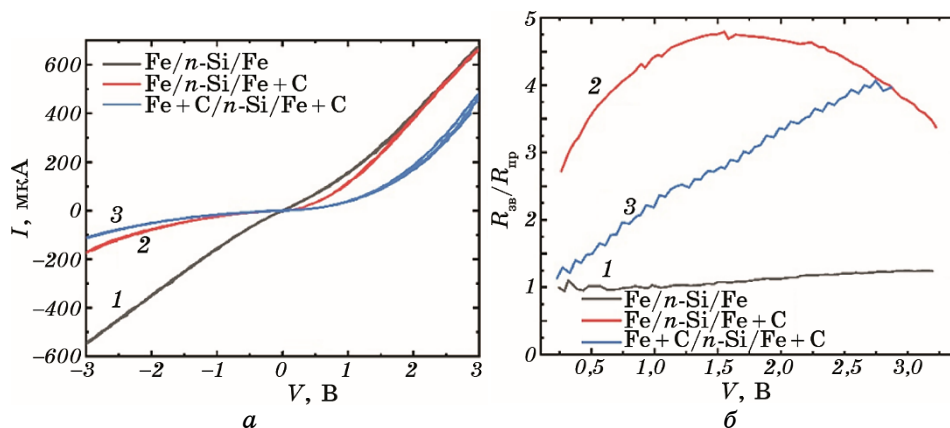


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики (а), відношення опору $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (б).

Fig. 4. I - V characteristics (a), the resistance ratio $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (б).

(Fe + C)/ n -Si. Для характеристики випростувальної здатності можна використати відношення опорів за прямого включення $R_{\text{пр}}$ (вольт-амперна характеристика в першій чверті) до опору за зворотнього включення $R_{\text{зв}}$ (вольт-амперна характеристика у третій чверті). Опір системи за прямого включення $R_{\text{пр}}$ істотно зменшується в діапазоні напруги 0,3–1,5 В — від 20 кОм до 5,5 кОм. За зворотнього включення опір системи $R_{\text{зв}}$ зменшується від 60 кОм за напруги у 0,3 В до 20 кОм за напруги у 3 В. Залежність відношення $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ від напруги має параболічний характер, що досягає максимуму у 4,8 за напруги у 1,5 В (рис. 4, б).

Система (Fe + C)/ n -Si/(Fe + C) має два потенціальні бар'єри на межі метал-напівпровідник з різним опором, що можна пов'язати з різною концентрацією Карбону для лівого та правого контактів. Опір системи за прямого включення $R_{\text{пр}}$ зменшується з 64 кОм за напруги у 0,3 В до 7 кОм за напруги у 3 В. За зворотнього включення опір системи $R_{\text{зв}}$ зменшується від 80 кОм за напруги у 0,3 В до 30 кОм за напруги у 3 В, і відношення $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ лінійно зростає, сягаючи максимального значення у 4 за напруги у 2,75 В (рис. 4, б).

Через 3 доби знаходження зразка в атмосфері за кімнатної температури (за н.у.) вольт-амперна характеристика системи Fe/ n -Si/Fe втратила лінійний характер за напруги до 1,5 В (рис. 5, а), однак залишилася симетричною, про що свідчить відношення $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (крива 1 рис. 5, б). Опір даного контакту зріс на порядок до 60 кОм за напруги у 0,3 В та нелінійно зменшувався до 20 кОм за напруги у 3 В.

Така зміна опору контактів з часом може бути пов'язана з окисненням плівок заліза. Згідно з [21], за н.у. утворюється тонкий $\cong 2,5$ нм шар оксидів FeO, який має властивості напівпровідника p -

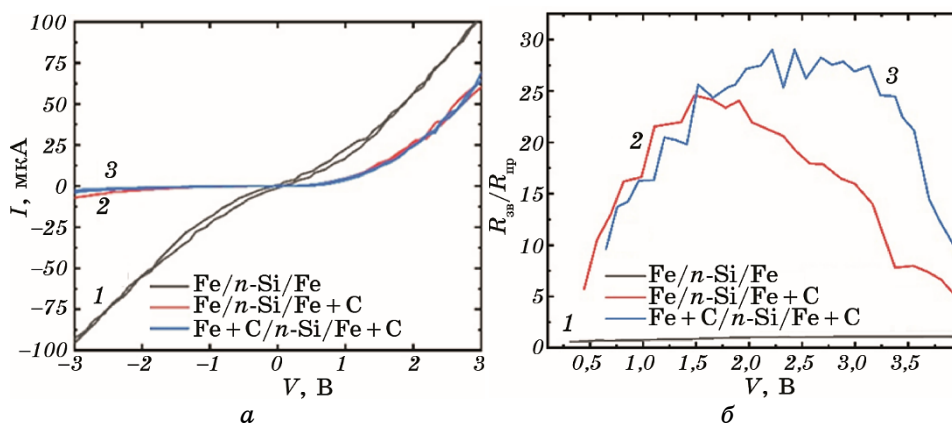


Рис. 5. Вольт-амперні характеристики (а), відношення опору $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (б).

Fig. 5. I - V characteristics (a), the resistance ratio $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (б).

типу провідності [22], та Fe_2O_3 , який має властивості напівпровідника n -типу провідності [23]. В результаті на поверхні плівки заліза утворюється перехід між FeO - Fe_2O_3 - Fe , що має напівпровідниковий тип провідності. Можливу еквівалентну схему досліджуваних контактів запропоновано на рис. 6.

Внаслідок утворення окисного шару на поверхні плівок заліза та заліза, легованого Карбоном, також зростає загальний опір систем $\text{Fe}/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$ та $(\text{Fe} + \text{C})/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$. Оскільки утворений окисний шар має опір, зіставний за величиною з опором на переході $n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$, і нелінійний характер провідності, то спостерігається поліпшення випростувальної здатності. Про це свідчить збільшення співвідношення $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (рис. 5, б) у порівнянні з аналогічним співвідношенням $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ (рис. 6, б). Для контактів $\text{Fe}/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$ максимальне значення випростувальної здатності досягається за напру-

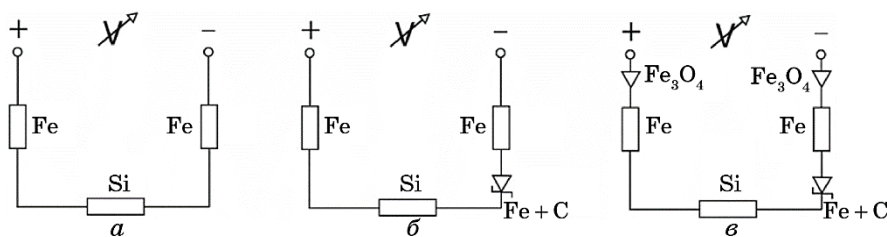


Рис. 6. Еквівалентна схема: системи $\text{Fe}/n\text{-Si}/\text{Fe}$ (а), системи $\text{Fe}/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$ (б), системи $\text{Fe}/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$ після окиснення поверхні заліза (в).

Fig. 6. The equivalent scheme of: $\text{Fe}/n\text{-Si}/\text{Fe}$ system (a), $\text{Fe}/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$ system (б), $\text{Fe}/n\text{-Si}/(\text{Fe} + \text{C})$ system after oxidation of the Fe surface (в).

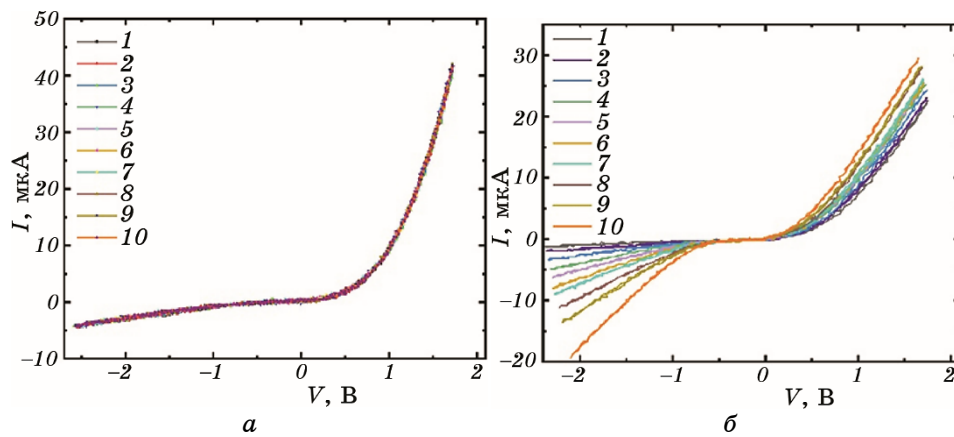


Рис. 7. Вольт-амперна характеристика системи Fe/*n*-Si/(Fe + C) за: контакту зонда з поверхнею плівки (Fe + C) (а), покрокового збільшення механічного навантаження (б).

Fig. 7. *I*–*V* characteristic of Fe/*n*-Si/(Fe + C) system with: the probe contact with surface film (Fe + C) (a), step-by-step increasing of mechanical loading (b).

ги у 1,5 В (крива 2 рис. 5, б), тоді як для системи (Fe + C)/*n*-Si/(Fe + C) максимум спостерігається за напруги у 2,5 В (крива 3 рис. 5, б). Це вказує на можливість керувати положенням максимуму випростувальних здатностей за рахунок зміни концентрації Карбону в плівці заліза.

За методикою, описаною в роботі [24], проводилося 10-разове мірвання вольт-амперної характеристики системи Fe/*n*-Si/(Fe + C) за контакту з поверхнею плівки зонда у вигляді залізної голки з діаметром вістря у 20 мкм (рис. 7, а) та за покрокового збільшення механічного навантаження зонда (рис. 7, б).

Одержана серія вольт-амперних характеристик системи Fe/*n*-Si/(Fe + C) демонструє повторюваність результатів і відсутність гістерези (рис. 7, а). Натомість, поступове збільшення навантаження приводить до зростання струму за зворотнього включення на кожному кроці збільшення навантаження (рис. 7, б), що, в свою чергу, погіршує випростувальну здатність контакту. Це може бути пов'язане зі зростанням концентрації дефектів в області контакту метал-напівпровідник, спричиненим збільшенням механічного напруження внаслідок тиску зонда під час заглиблення у плівку.

Погіршення випростувальних властивостей між 1-м і 10-м мірваннями (рис. 7, б) свідчить про важливість створення приповерхневої бездефектної області в кремнійовій підкладці за рахунок термічного відпалу.

4. ВИСНОВКИ

Комплексне дослідження поверхні монокристалічного кремнію методом сканівної мікроскопії та глибинних шарів підкладинок із застосуванням сучасних методів рентгенівської діагностики дало змогу підібрати та здійснити режим термічного оброблення підкладинки n -Si для одержання низької концентрації дефектів і збільшеного часу існування неосновних носіїв заряду, що поліпшують функціональні властивості підкладинки.

За результатами дослідження вольт-амперних характеристик переходів Fe/ n -Si та (Fe + C)/ n -S, одержаних на n -Si-підкладинках, запропоновано кількісну оцінку їхніх випростувальних здатностей із залежності відношення $R_{\text{пр}}/R_{\text{зв}}$ від напруги. Показано можливість керувати положенням максимуму випростувальних здатностей за рахунок зміни концентрації Карбону в плівці заліза.

Встановлено, що тонкий окисний шар, сформований на поверхні плівки Fe та (Fe + C), поліпшує випростувальні здатності систем Fe/ n -Si/(Fe + C) та (Fe + C)/ n -Si/(Fe + C).

З прикладанням механічного навантаження до переходу (Fe + C)/ n -Si спостерігається погіршення випростувальної здатності системи, що може бути пов'язане зі зростанням концентрації структурних дефектів в області переходу метал-напівпровідник.

Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 0122U002366 «Нерівноважні транспортні явища у матеріалах із шаруватою структурою».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. A. Al-Ahmadi, *Mater. Res. Express*, **7**, No. 3: 032001 (2020).
2. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 013504 (2012).
3. W. Kou, S. Liang, H. Zhou, Y. Dong, S. Gong, Z. Yang, and H. Zeng, *Chin. J. Electron.*, **31**: 467 (2022).
4. H. I. Hussein, A. H. Shaban, and I. H. Khudayer, *Energy Proc.*, **157**: 150 (2019).
5. N. Lebedeva and P. Kuivalainen, *J. Appl. Phys.*, **93**: 9845 (2003).
6. M. Holub and P. Bhattacharya, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**: R179 (2007).
7. В. О. Бурлаков, О. Є. Погорелов, О. В. Філатов, *Металофіз. новітні техн.*, **42**, № 9: 1207 (2020).
8. J. Czochralski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **92U**, Iss. 1: 219 (1918).
9. R. G. Rhodes, *Imperfections and Active Centres in Semiconductors* (Oxford–London: Pergamon Press: 1964).
10. K. V. Ravi, *Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon* (New York: Wiley: 1981).
11. T. Y. Tan, E. E. Gardner, and K. W. Tice, *Appl. Phys. Lett.*, **30**: 175 (1977).
12. Я. Таруи, *Основы технологии сверхбольших интегральных схем* (Москва: Радио и связь: 1985) (пер. з япон.).

13. И. В. Кутовой, Б. К. Шурдук, М. Д. Живов, Е. И. Богданов, *Материалы IV Всесоюзной конференции аналитических методов исследования электронной техники* (Кишинёв: 1991), с. 109.
14. K. Sangwal, *Etching of Crystals. Theory, Experiment and Application* (Amsterdam: North-Holland: 1987).
15. S. M. Sze, *VLSI Technology* (New York: McGraw-Hill Book Company: 1983).
16. В. Б. Молодкин, А. И. Низкова, С. И. Олиховский, И. А. Московка, Е. И. Богданов, С. Е. Богданов, М. М. Белова, С. В. Дмитриев, В. М. Попов, И. И. Рудницкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 5: 601 (2006).
17. U. Goesele, P. Laveant, R. Scholz, N. Engler, and P. Werner, *MRS Online Proceedings Library*, **610**: 711 (1999).
18. S. N. Tewari and J. R. Cost, *J. Mater. Sci.*, **17**, No. 6: 1639 (1982).
19. E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal–Semiconductor Contacts* (Oxford: Clarendon Press: 1988).
20. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley: New York: 1981).
21. H. Dawczak-Dębicki, A. Marczyńska, A. Rogowska, M. Wachowiak, M. Nowicki, S. Pacanowski, B. Jabłoński, W. Kowalski, J. Grembowski, R. Czajka, and L. Smardz, *Acta Phys. Pol.*, **132**, No. 4: 1272 (2017).
22. H. K. Bowen, D. Adler, and B. H. Auker, *J. Solid State Chem.*, **12**: 355 (1975).
23. S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, *J. Semicond.*, **32**: 013001 (2011).
24. В. О. Бурлаков, О. Є. Погорелов, О. В. Філатов, *Металлофиз. новітні технол.*, **45**, № 2: 157 (2023).

REFERENCES

1. N. A. Al-Ahmadi, *Mater. Res. Express*, **7**, No. 3: 032001 (2020).
2. M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 013504 (2012).
3. W. Kou, S. Liang, H. Zhou, Y. Dong, S. Gong, Z. Yang, and H. Zeng, *Chin. J. Electron.*, **31**: 467 (2022).
4. H. I. Hussein, A. H. Shaban, and I. H. Khudayer, *Energy Proc.*, **157**: 150 (2019).
5. N. Lebedeva and P. Kuivalainen, *J. Appl. Phys.*, **93**: 9845 (2003).
6. M. Holub and P. Bhattacharya, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**: R179 (2007).
7. V. O. Burlakov, O. Ye. Pohorelov, and O. V. Filatov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1207 (2020) (in Ukrainian).
8. J. Czochralski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **92U**, Iss. 1: 219 (1918).
9. R. G. Rhodes, *Imperfections and Active Centres in Semiconductors* (Oxford–London: Pergamon Press: 1964).
10. K. V. Ravi, *Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon* (New York: Wiley: 1981).
11. T. Y. Tan, E. E. Gardner, and K. W. Tice, *Appl. Phys. Lett.*, **30**: 175 (1977).
12. Ya. Tarui, *Osnovy Tekhnologii Sverkhbol'shikh Integral'nykh Skhem* [Base of Very Large Integrated Circuits Technology] (Moskva: Radio i Svyaz': 1985) (Russian translation).
13. I. V. Kutovoy, B. K. Shurduk, M. D. Zhivov, and E. I. Bogdanov, *Proc. IV Vsesoyuznoy Konferentsii Analiticheskikh Metodov Issledovaniya Ehlektronnoy*

- Tekhniki* (Chişinău: 1991), p. 109 (in Russian).
14. K. Sangwal, *Etching of Crystals. Theory, Experiment and Application* (Amsterdam: North-Holland: 1987).
 15. S. M. Sze, *VLSI Technology* (New York: McGraw-Hill Book Company: 1983).
 16. V. B. Molodkin, A. I. Nizkova, S. I. Olikhovskii, I. A. Moskovka, E. I. Bogdanov, S. E. Bogdanov, M. M. Belova, S. V. Dmitriev, V. M. Popov, and I. I. Rudnitskaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 5: 601 (2006) (in Russian).
 17. U. Goesele, P. Laveant, R. Scholz, N. Engler, and P. Werner, *MRS Online Proceedings Library*, **610**: 711 (1999).
 18. S. N. Tewari and J. R. Cost, *J. Mater. Sci.*, **17**, No. 6: 1639 (1982).
 19. E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal–Semiconductor Contacts* (Oxford: Clarendon Press: 1988).
 20. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley: New York: 1981).
 21. H. Dawczak-Dębicki, A. Marczyńska, A. Rogowska, M. Wachowiak, M. Nowicki, S. Pacanowski, B. Jabłoński, W. Kowalski, J. Grembowski, R. Czajka, and L. Smardz, *Acta Phys. Pol.*, **132**, No. 4: 1272 (2017).
 22. H. K. Bowen, D. Adler, and B. H. Auker, *J. Solid State Chem.*, **12**: 355 (1975).
 23. S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, *J. Semicond.*, **32**: 013001 (2011).
 24. V. O. Burlakov, O. Ye. Pohorelov, and O. V. Filatov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 157 (2023) (in Ukrainian).

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 61.72.Mm, 64.70.kd, 81.05.Bx, 81.30.Hd, 81.40.-z

Вибір температури нагрівання мікролегованої криці під зміцнювальне термооброблення залізничних коліс

О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський,
О. А. Сафронова, О. А. Шпак

*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України,
пл. Академіка Стародубова, 1,
49050 Дніпро, Україна*

Виконано аналітичні дослідження впливу хемічних елементів на механічні властивості криць та впливу на стійкість аустеніту. Проаналізовано досвід зі створення низьколегованих і мікролегованих криць, який уможливив визначити вплив окремих легувальних елементів (Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V та ін.) на структурний стан і комплекс експлуатаційних властивостей коліс. У лабораторних умовах проведено витопплення зливок криць дослідного складу. Показано, що використання для виробництва залізничних коліс криці з легувальними карбідотвірними елементами призводить до необхідності коригування режимів термічного зміцнення з метою одержання найліпшого комплексу механічних властивостей. Для підвищення зносостійкості суцільнокатаних коліс потрібно проводити їхнє термічне оброблення таким чином, щоб у всіх шарах обода були одержані дисперсні пластинчасті продукти розпаду аустеніту і дрібнозерниста будова криці. При здійсненні нагріву коліс під загартування необхідно досягати одержання однорідного аустенітного стану криці, яке забезпечує одержання заданої величини зміцнення обода, задовільних значень ударної в'язкості в диску колеса. Разом з цим від температури нагріву під загартування залежить величина зерна аустеніту, яка істотно впливає на значення в'язкості металу обода. Мета роботи — визначення раціональної температури нагрівання перед зміцнювальним термічним оброблен-

Corresponding author: Rostyslav Vyacheslavovych Podolskyi
E-mail: rostislavpodolskij@gmail.com

*Z. I. Nekrasov Iron and Steel Institute, N.A.S. of Ukraine,
1 Academician Starodubov Sqr., UA-49050 Dnipro, Ukraine*

Citation: O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and O. A. Shpak, Selection of the Heating Temperature of Microalloyed Steel for Hardening Heat Treatment of Railway Wheels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 12: 1413–1429 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1413](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1413)

ням дослідної криці для залізничних коліс, мікролегованої Ванадієм (до 0,11 % мас.) і Молибденом (до 0,15% мас.), з підвищеним вмістом Силіцію (до 0,57% мас), Хрому (до 0,9% мас.) і Ніклю (до 0,7% мас.). Виконано експеримент з визначення температури нагрівання під зміцнювальне термооброблення залізничних коліс із дослідних криць методом загартування від різних температур. За результатами металографічних досліджень встановлено, що для зразків з криць № 1 (порівняльна вуглецева) та № 2 (0,9% Cr та 0,41% Ni) за температури нагріву під загартування у 900°C вже спостерігаються деякі зміни в морфології мікроструктури. Для зразків із криці № 4, що містить 0,89% Cr та 0,11% Ni, за нагрівання до 900°C і наступного загартування структурна неоднорідність сильно виражена. Для зразків із криці № 3, що містить 0,21% Cr та 0,70% Ni, спостерігали формування однорідної дисперсної структури за умов загартуванні від 900°C. Встановлено, що раціональною температурою нагріву під зміцнювальне термічне оброблення для криць складів № 1, № 2 та № 4 є 850°C, а для криці складу № 3 температура нагрівання становить 900°C. Встановлено оптимальні температури нагріву для дослідних криць.

Ключові слова: залізничні колеса, криця, перліт, мікроструктура, витоплення, термічне оброблення.

Analytical studies of both the influence of chemical elements on the mechanical properties of steels and their influence on the stability of austenite are carried out. The experience of creating low-alloyed and microalloyed steels is analysed that made it possible to determine the influence of individual alloying elements (Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V, *etc.*) on the structural condition and set of operational properties of wheels. Smelting of steel ingots of experimental composition is carried out in laboratory conditions. As shown, the use of steel with alloying carbide-forming elements for the production of railway wheels leads to the need to adjust the modes of thermal strengthening in order to obtain the best set of mechanical properties. To increase the wear resistance of solid-rolled wheels, it is necessary to carry out their heat treatment in such a way that, in all layers of the rim, dispersed lamellar products of austenite decomposition and fine-grained structure of steel are obtained. When heating the wheels for hardening, it is necessary to achieve a uniform austenitic state of steel, which ensures the given amount of rim strengthening, satisfactory values of impact viscosity in the wheel disc. At the same time, the size of the austenite grain depends on the heating temperature for hardening, which significantly affects the value of the viscosity of the rim metal. The goal of the work is to determine the rational heating temperature before strengthening heat treatment of experimental steel for railway wheels microalloyed with vanadium (up to 0.11 wt.%) and molybdenum (up to 0.15 wt.%), with an increased content of silicon (up to 0.57 wt.%), chromium (up to 0.9 wt.%) and nickel (up to 0.7 wt.%). An experiment is performed to determine the heating temperature for strengthening heat treatment of railway wheels made of experimental steels by the method of hardening at different temperatures. According to the results of metallographic studies, it is established that, for steel samples No. 1 (comparative carbon steel) and No. 2 (0.9% Cr and 0.41% Ni) at a heating temperature of 900°C, some changes in the morphology of the microstructure are already observed. For samples made of steel No. 4 contain-

ing 0.89% Cr and 0.11% Ni, when heated to 900°C and subsequently quenched, the structural heterogeneity is strongly pronounced. For samples made of steel No. 3 containing 0.21% Cr and 0.70% Ni, the formation of a homogeneous dispersed structure is observed during quenching from 900°C. As established, the rational heating temperature for strengthening heat treatment for steel compositions No. 1, No. 2 and No. 4 is of 850°C; for steel composition No. 3, the heating temperature is of 900°C. The optimal heating temperatures for experimental steels are established.

Key words: railway wheels, steel, pearlite, microstructure, smelting, heat treatment.

(Отримано 6 вересня 2023 р.; остаточн. варіант — 24 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

Рівень фізико-механічних властивостей та експлуатаційних характеристик залізничних коліс докорінно залежить від хемічного складу криці [1]. У світовій практиці було проведено різноманітні дослідження криць для залізничних коліс. Організаціями та підприємствами країн-виробників виконано великий обсяг робіт зі створення низьколегованих і мікролегованих криць, який дав змогу визначити вплив окремих леґувальних елементів (Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V та ін.) на структурний стан і комплекс експлуатаційних властивостей коліс.

Для леґування колісної криці необхідно застосовувати елементи, які забезпечують відповідний комплекс механічних властивостей, а також потрібну деформативність, оброблюваність на металорізальних верстатах, низьку флокеночутливість та ін.

Заключною технологічною операцією виробництва коліс, що істотно впливає на структурний стан і рівень властивостей, є термічне оброблення. Здійсненням нагрівання коліс під загартування досягається одержання однорідного стану аустенітного, яке забезпечує одержання заданої величини зміцнення за пришвидшеного охолодження, задовільних значень ударної в'язкості в диску колеса. Водночас, від температури нагрівання колеса під загартування залежить величина зерна аустеніту в ободі колеса, яка, у свою чергу, має найбільший вплив на рівень його властивостей.

2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

Нині суцільнокатані залізничні колеса у всіх країнах виготовляють із вуглецевої криці звичайної якості, хемічний склад якої наведено у табл. 1; однак, є важливі розбіжності у вимогах до марок залежно від призначення коліс та їхнього термооброблення.

ТАБЛИЦЯ 1. Вимоги до хемічного складу криці та термічного оброблення коліс за стандартом М-107/М-208.**TABLE 1.** Requirements for the chemical composition of steel and heat treatment of wheels according to the standard M-107/M-208.

Марка криці	Вагова частка елементу, %								
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	V
	не більше								
Клас L	< 0,47	0,6–0,9	0,15–1,0	0,03	0,04	0,25	0,25	0,10	0,04
Клас А	0,47–0,57	0,6–0,9	0,15–1,0	0,03	0,04	0,25	0,25	0,10	0,04
Клас В	0,57–0,67	0,6–0,9	0,15–1,0	0,03	0,04	0,25	0,25	0,10	0,04
Клас С	0,67–0,77	0,6–0,9	0,15–1,0	0,03	0,04	0,25	0,25	0,10	0,04

Залежно від умов експлуатації рухомого складу для виготовлення коліс використовується криця з різним хемічним складом. За американським стандартом М-107/М-208 термічно оброблені колеса виготовляються із криці з різним вмістом Карбону (від $\leq 0,47\%$ до $0,8\%$) та призначені для роботи за таких умов:

клас А — високі швидкості, важкі умови гальмування, незначні навантаження;

клас В — високі швидкості, важкі умови гальмування та великі навантаження;

клас С — легкі умови гальмування та високі навантаження;

клас L — високошвидкісний рух із більш важкими умовами гальмування, ніж для інших класів, та невеликим осьовим навантаженням;

клас D — легкі умови гальмування та високі навантаження з підвищеною стійкістю до зношування.

Водночас, відповідно до вимог стосовно хемічного складу колеса класу D з легованої криці, він має відповідати всім вимогам щодо хемічного складу для коліс класу С за вимогами стандарту М-107/М-208 «Колеса з вуглецевої криці». Водночас, допускається відхил за вмістом Нікелю, Хрому, Молібдену та Ванадію у разі виконання наступної умови:

$$930 - [570 \times \%C] - [80 \times \%Mn] - [20 \times \%Si] - [50 \times \%Cr] - [30 \times \%Ni] - [20 \times \%Mo + \%V] > 390. \quad (1)$$

Крім того, колеса класу D мають відзначатися підвищеною міцністю та зносостійкістю відносно коліс класу С, та мати достатню пластичність. Необхідний комплекс властивостей може бути досягнутий поєднанням легування та відповідного термічного оброблення, що сприяє одержанню сприятливого структурного стану криці.

У виборі хемічного складу для коліс зазвичай керуються такими міркуваннями. Карбон — найбільш важливий і найдешевший елемент криці. Регулюючи його вміст у криці, можна домогтися різних властивостей у готових виробах. З підвищенням вмісту С збільшується міцність металу, його зносостійкість, що є дуже важливим для залізничних коліс; підвищується контактна міцність. Карбон є головним елементом, що зміцнює. Зміцнювальний ефект Карбону складається зі зміцнення твердим розчином і зміцнення за рахунок дисперсійного твердіння внаслідок виділення карбідів. Зі збільшенням вмісту С у криці її міцність збільшується, але пластичність знижується. Карбон має помірну тенденцію до макросегрегації під час кристалізації. Макросегрегація Карбону зазвичай проявляється значно, ніж у всіх інших легувальних елементів. Карбон має сильну тенденцію сегрегувати на дефектах у крицях, таких як межі зерен і дислокації. Карбідотвірні елементи можуть взаємодіяти з Карбоном і утворювати «леговані» карбіди [2, 3].

Манган є практично у всіх крицях у кількості від 0,30% і більше. Він має меншу тенденцію до сегрегації, ніж будь-який інший легувальний елемент. Манган сприятливо впливає на ковкість криць. Він не утворює у крицях свого карбіду, а лише легує цементит. Манган сприяє зсуву $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення до більш низьких температур, що приводить до зменшення дифузійних констант, які визначають кінетику перетворення. Збільшення вмісту Мангану впливає на перетворення так само, як і підвищення швидкості охолодження. Пластичні властивості криці із вмістом Мангану до 1,2–1,6% знаходяться на відносно високому рівні [4].

Силіцій є одним із основних розкиснювачів, яких застосовують під час витоплювання криць. Силіцій повністю розчиняється у фериті із вмістом до 0,30%. Він підвищує міцність фериту, майже не знижуючи його пластичності.

У комбінації з Манганом або Молібденом Силіцій забезпечує більш високу прогартовуваність криці. У термічно зміцнюваних крицях Силіцій є важливим легувальним елементом, підвищує їхню здатність до термічного зміцнення та зносостійкість, збільшує границю пружності та границю плинності. Силіцій не утворює власних простих карбідів [5].

Хром у поєднанні з Карбоном у криці має тенденцію до утворення карбідів. За низького відношення Cr/C утворюється цементит виду $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$. Зі збільшенням відношення Cr/C у криці з'являються складні карбіди типу $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ або $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$. Cr підвищує здатність криць до термічного зміцнення, їхню стійкість до корозії та окиснення, забезпечує підвищення міцності за підвищених температур, а також підвищує опір абразивному зношуванню високовуглецевих криць. Карбіди Хрому є зносостійкими. Складні карбіди Хрому входять у твердий розчин аустеніту дуже повільно; тому за нагрівання

таких криць під зміцнювальне термооброблення потрібна триваліша витримка за температури нагрівання. Пониження пластичности криці під дією Cr не відбувається до його вмісту у 0,9% [4].

Нікель не утворює у крицях карбідів. У крицях він є елементом, що сприяє стабільності аустеніту. Нікель підвищує зміцнення криць під час термічного оброблення. У комбінації з Хромом і Молібденом Нікель ще більше підвищує здатність криць до термічного зміцнення, сприяє підвищенню в'язкості та втомної міцности криць. Розчиняючись у фериті, Нікель підвищує його в'язкість.

Молібден утворює у крицях карбіди, як тільки вміст Карбону у криці стає достатньо високим. Молібден здатний забезпечувати додаткове термічне зміцнення під час відпуску загартованих криць за допомогою виділення дисперсних карбідів. Він підвищує опір низьколегованих криць плазучості за високих температур. Додатки Мо сприяють подрібненню зерна криць, підвищують зміцнення криць термічним обробленням, збільшують її міцність втоми.

Основні особливості впливу Молібдену та Ванадію на властивості криці зумовлені процесами карбідоутворення. Вони, будучи сильними карбідотвірними елементами, утворюють в криці власні карбіди. Утворення дисперсних карбідів викликає дисперсійне твердіння (зміцнення) криць. Крім того, наявність тяжкотопких часточок сприяє одержанню дрібнозернистої структури, зменшенню схильності до перегріву та знеміцнення за відпуску, підвищенню зносостійкості.

За результатами аналітичного дослідження було розроблено три дослідних хемічних склади криці та виготовлено зливки малого об'єму (до 10 кг) у лабораторних умовах. Дослідні криці містять до 1% Cr, Ni, Mn, мають підвищений вміст Si, V порівняно зі складом криці класу C та модифіковані Мо.

Світова практика виробництва й експлуатації суцільнокатаних коліс свідчить, що практично у всіх країнах-виробниках коліс останні піддаються термічному обробленню з метою зміцнення їх і, отже, підвищення експлуатаційної надійності як коліс, так і рухомого складу в цілому.

За термічного зміцнення підвищення міцности відбувається внаслідок подрібнення зерна у криці та підвищення ступеня дисперсности карбідів. Підвищення опору пластичній деформації досягають також шляхом одержання в процесі термооброблення структур з пластинчастими карбідами. З цього випливає, що для підвищення зносостійкості суцільнокатаних коліс потрібно проводити термічне оброблення їх таким чином, щоб у всіх шарах обода були одержані дисперсні пластинчасті продукти розпаду аустеніту та дрібнозерниста будова криці.

З нагріванням вище температури евтектоїдної рівноваги відбувається аустенізація перліту. Утворення перших зерен аустеніту у ву-

глицевій криці відбувається шляхом виникнення його зародків на межах поділу фаз ферит/цементит і подальшого зростання їх за рахунок цих фаз. У процесі перетворення спочатку зникає ферит перліту, а потім — вже цементит. Оскільки ця міжфазна межа є достатньо розгалуженою, перетворення починається з утворення безлічі дрібних зерен. Після розчинення цементитних частинок концентрація Карбону в різних ділянках аустеніту стає неоднаковою: у місцях, де був ферит, вона понижена, а в ділянках, де знаходився цементит, вона підвищена. Під час нагрівання до температури A_{C3} ферит в результаті поліморфного перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворюється у аустеніт. З підвищенням температури нагріву вище A_{C3} процес аустенізації в доєвтектоїдній криці повністю завершується.

Оскільки кількість зародків аустеніту завжди є великою, до моменту закінчення аустенізації криця має дрібнозернисту структуру. Розмір цих зерен характеризує так звану величину початкового зерна аустеніту (рис. 1). Негайно слідом за утворенням аустеніту починається ріст його зерен («грануляція» — термін Д. К. Чернова), що полягає у злитті та поглинанні дрібних зерен більш великими, тобто настає збиральна рекристалізація аустеніту. Із зростанням зерна зменшується сумарна поверхня меж зерен (зменшується поверхнева енергія), а висока температура забезпечує лише достатню його швидкість. Розглядуваний зазвичай дійсний розмір зерна

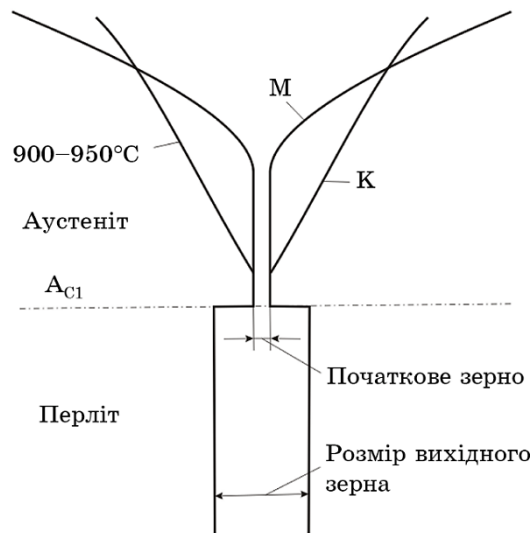


Рис. 1. Схема росту зерна у спадково грубозернистій криці (К) та дрібнозернистій криці (М).

Fig. 1. Scheme of grain growth in hereditary coarse-grained steel (K) and fine-grained steel (M).

аустеніту виявляється більшим за більш високої температури.

Подальше підвищення температури приводить до швидкого зростання зерна (грубозерниста криця). У тому випадку, коли криця містить важкорозчинні домішки типу стійких карбідів (Ti, V, Ta, Zr, Nb, меншою мірою W і Mo), нерозчинні в аустеніті оксиди та сульфіді (Оксиген і Сульфур) або домішки, що сприяють виділенню графіту (Si, Ni і Co) і структурно вільної складової (Cu), розмір зерна аустеніту зберігається до температур розчинення цих включень, після чого починається швидке зростання (дрібнозерниста криця). Елементи, що дають відносно легкорозчинні карбіди (наприклад Cr), слабо впливають на розмір зерна, а Mn і P збільшують схильність до зростання [6–8].

Розміри перлітних зерен залежать від розмірів аустенітних, з яких вони утворилися. Чим більші зерна аустеніту, тим, як правило, більшого розміру перлітні зерна, які утворюються з них, і, навпаки, чим дрібніше аустенітні зерна, тим більш дрібнозернистою й однорідною утворюється кінцева структура, що забезпечує високий рівень механічних властивостей і експлуатаційних характеристик (рис. 2).

Аустенітні зерна ростуть тільки під час нагрівання (за наступного охолодження вони не подрібнюються); тому максимальна температура нагріву криці в аустенітному стані та її спадкова зернистість визначають остаточний розмір зерна. Після закінчення аустенізації зерна аустеніту здатні до зростання, рушійною силою якого є зерномежова енергія. З підвищенням температури ріст зерна аустеніту пришвидшується. Зерно може рости рівномірно, як за збірної рек-

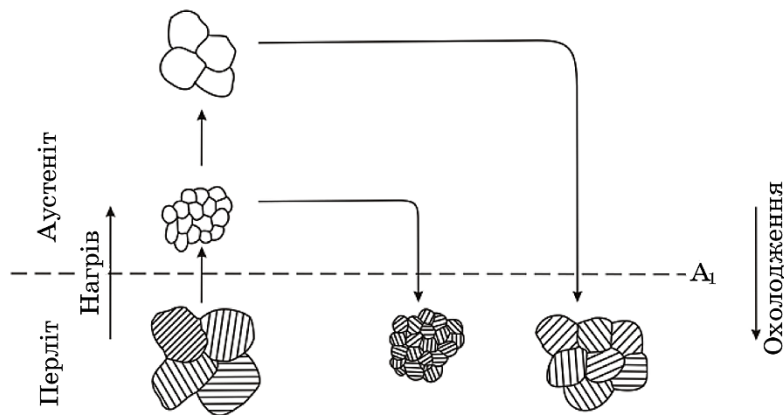


Рис. 2. Схема зміни розміру зерна залежно від нагрівання в аустенітній області [6].

Fig. 2. Scheme of grain size changes depending on heating in the austenitic region [6].

ристалізації, але може спостерігатися і нерівномірний ріст, коли невелика кількість великих зерен аустеніту зростає за рахунок безлічі дрібних, поки вони не зникнуть. Цей процес по суті є вторинною рекристалізацією. Дрібні зерна аустеніту можуть бути стабілізовані проти зростання дисперсними частинками [9].

Для криць, що містять підвищений вміст леґувальних хемічних елементів, внаслідок нерівномірного розподілу їх виникає хемічна неоднорідність — ліквация, яка є однією з причин виникнення різнозернистості. Ліквация може також приводити до макро- та мікронеоднорідностей за структурним станом, оскільки в ділянках різного складу з різною швидкістю перебігають первинна, збиральна та вторинна рекристалізації, викликаючи зональну й острівну різнозернистість в готовому виробі.

Здійсненням нагріву коліс під загартування потрібно досягати одержання однорідного аустенітного стану криці, яке забезпечує одержання заданої величини зміцнення обода, задовільних значень ударної в'язкості в диску колеса. Разом з цим від температури нагріву під загартування залежить величина зерна аустеніту, яка істотно впливає на значення в'язкості металу обода [1].

Вибір режимів нагріву коліс під загартування (температури та тривалості нагріву, в тому числі і по зонах печі) слід здійснювати з урахуванням хемічного складу криці, конструктивних особливостей коліс (їхньої маси) та забезпечення заданих вимог стосовно властивостей обода та диска.

Основні причини уповільнення процесів рекристалізації аустеніту за мікролегування полягають у тому, що рух дислокацій і меж сильно гальмується розчиненими атомами і ще більшою мірою — дисперсною фазою, що утворюється в цьому температурному інтервалі [10].

Леґувальні елементи в разі недостатньо високої температури нагріву під загартування не тільки не збільшують прогартуваність криці, а навпаки, понижують її [11–15]. Так, наприклад, нерозчинені карбіди відіграють роль зародків, які сприяють пришвидшеному перетворенню аустеніту в перлітній області. Крім цього, зв'язуючи Карбон у стійкі карбіди, які не беруть участі в будові евтектоїда, аустеніт, збіднений Карбоном, стає менш стійким. Пониженню прогартуваності сприяє також подрібнення зерна [12]. Тому позитивний вплив Ванадію та Молібдену спостерігається за підвищення температури нагріву під загартування, коли основна кількість леґувальних елементів переходить у розчин. Таким чином, вплив карбідотвірних елементів на прогартуваність криці неоднозначний і визначається температурою аустенізації.

Під час загартування від високих температур нагрівання в криці з Ванадієм спостерігається вторинне підвищення твердості, що викликається утворенням карбіду Ванадію в перлітній області. Сту-

пінь подрібнення зерна аустеніту залежить як від кількості Ванадію в криці, так і від температури нагріву. За високих до 1050°C температур аустенізації дрібнозерниста структура зберігається лише в криці з максимальним вмістом легувальної добавки. Процеси твердіння перебігають упродовж відпуску криці за температури у 500°C. Чим вищий вміст Ванадію та температура гарту, тим більш високі значення характеристик міцності криці [4].

Одержання рівномірно дрібного зерна для залізничних коліс особливо важливе. Аналіза результатів дослідження [16–19] показує, що подрібнення дійсного зерна в криці практично не впливає на характеристики міцності дослідженої криці та чинить позитивний вплив на її пластичність. Дрібне зерно зменшує неоднорідність розподілу деформацій у мікрооб'ємах структурних складових.

Зі сказаного випливає, що використання для виробництва залізничних коліс криці з карбідотвірними легувальними елементами приводить до необхідності коригування режимів термічного зміцнення з метою одержання найліпшого комплексу механічних властивостей.

3. МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета роботи — визначення раціональної температури нагрівання перед зміцнювальним термічним обробленням дослідної криці для залізничних коліс, мікролегованої Ванадієм і Молібденом, з підвищеним вмістом Силіцію, Хрому та Ніклю.

4. МАТЕРІЯЛ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Витопку робили за допомогою комплексної установки, що складається з топильного агрегату ІТПЕ-0,01 закритого типу та високочастотного джерела струму ВТГ-20-22, який має вбудовану станцію автономного охолодження. Ця установка дає змогу витоплювати в лабораторних умовах дослідні марки криці, зокрема спеціально леговані Манганом, Силіційом, Хромом, Молібденом та ін. Загальний вид установки представлено на рис. 3.

За результатами аналітичних досліджень впливу хемічних елементів на механічні властивості конструкційних криць було розроблено три варіанти дослідних криць — варіанти 2, 3 та 4 (табл. 2). Криця варіанта 1 була порівняльною (базовою), яка за хемічним складом відповідає марці С за вимогами стандарту М-107/М-208.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За типовою технологією виробництва суцільнокатаних коліс із



Рис. 3. Загальний вигляд експериментального комплексу.

Fig. 3. General view of the experimental complex.

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад дослідних топок, % ваг.

TABLE 2. The chemical composition of the experimental melts, % wt.

№ зливка	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
1	0,69	0,36	0,82	0,28	0,14	0,21	0,055
2	0,70	0,57	0,80	0,90	0,15	0,41	0,110
3	0,68	0,52	0,72	0,21	0,10	0,70	0,110
4	0,71	0,55	0,83	0,89	0,09	0,11	0,100

криці марки 2, що також, як і колеса з марки Т, використовуються для вантажних вагонів, але не є легованою Ванадієм, температура нагріву під загартування визначається як температура $A_{c3} + 50^{\circ}\text{C}$ і становить не більше 850°C внаслідок небезпеки початку рекристалізації зерна аустеніту.

У разі використання легування криці карбідотвірними елементами температура нагріву під гартування має бути скоригована. Температура аустенізації для криць має надійно забезпечувати формування гомогенного γ -твердого розчину перед пришвидшеним охолодженням.

Неповне розчинення карбідних і нітридних включень негативно впливає на прогартуваність криці, що зумовлює пошук температури нагріву під гартування, за якої система переводиться в одно-

фазну замкнену область стійкості аустеніту.

Також потрібно враховувати, що добавки Ванадію у крицю затримують аномальний ріст зерна до 1000–1100°C [15]. У разі використання легованої Ванадієм криці колеса мають бути нагріті під загартування до більш високої температури.

Підвищення температури нагріву сприяє підвищенню стійкості переохолодженого аустеніту за пришвидшеного охолодження, особливо в районі температур перлітного перетворення, зменшенню критичної швидкості охолодження та збільшенню прогартуваності криці.

Певний внесок вносить підвищення стійкості аустеніту і в одержання більш дисперсних продуктів його розпаду. Границя плинності криць із структурою платівчастих карбідів зростає обернено пропорційно кореню квадратному з віддалі між частинками [20–22].

Для оцінки впливу температури нагріву на кінцеву структуру криць дослідних складів було проведено термічне оброблення за режимами, що є охолодженням у воді від різних температур нагріву: 800, 850, 900, 950°C після витримки протягом 10 хв. Даний метод ґрунтується на тому, що, починаючи з деякої температури, відбувається зміна морфології структурних складових мікроструктури зразків.

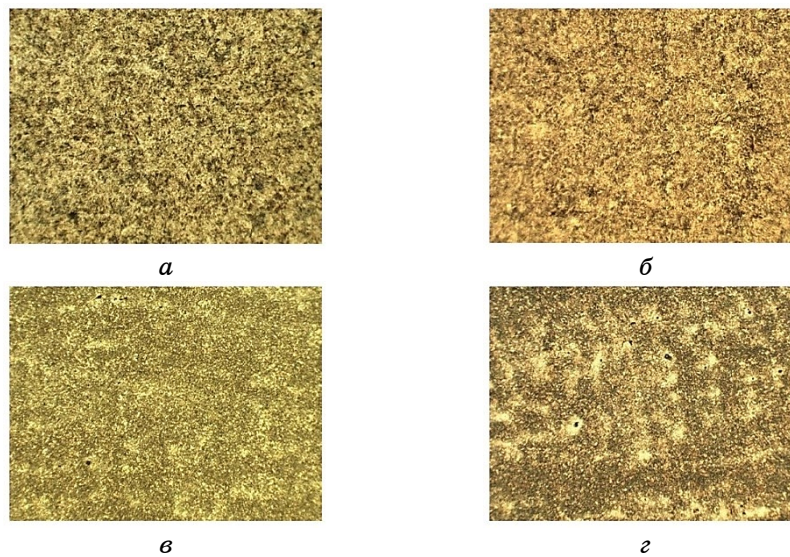


Рис. 4. Мікроструктура дослідного зливка № 1 після загартування від: 800°C (а), 850°C (б), 900°C (в), 950°C (г). $\times 100$.

Fig. 4. Microstructure of experimental ingot No. 1 after quenching from: 800°C (a), 850°C (б), 900°C (в), 950°C (г). $\times 100$.

Це опосередковано вказує на те, що за таких температур нагріву та вище відбувається зростання аустенітних зерен і посилюється неоднорідність за хімічним складом, що підвищує стійкість аустеніту до розпаду в ділянці дифузійного та проміжного перетворень, а через ліквідаційні явища проявляється структурна неоднорідність у всьому об'ємі криці (рис. 4–7).

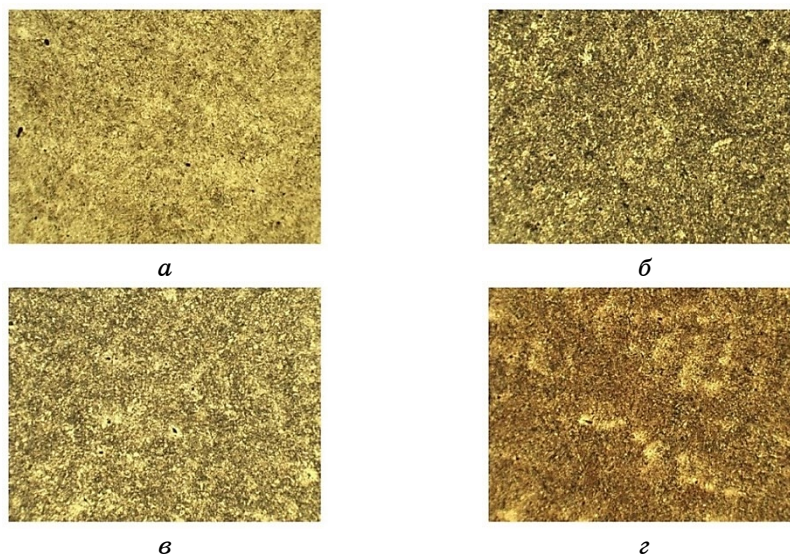


Рис. 5. Мікроструктура дослідного зливка № 2 після загартування від: 800°C (*a*), 850°C (*б*), 900°C (*в*), 950°C (*г*). $\times 100$.

Fig. 5. Microstructure of experimental ingot No. 2 after quenching from: 800°C (*a*), 850°C (*б*), 900°C (*в*), 950°C (*г*). $\times 100$.



Рис. 6. Мікроструктура дослідного зливка № 3 після загартування від: 800°C (*a*), 850°C (*б*), 900°C (*в*), 950°C (*г*). $\times 100$.

Fig. 6. Microstructure of experimental ingot No. 3 after quenching from: 800°C (*a*), 850°C (*б*), 900°C (*в*), 950°C (*г*). $\times 100$.



Продовження рис. 6.
Continuation Fig. 6.

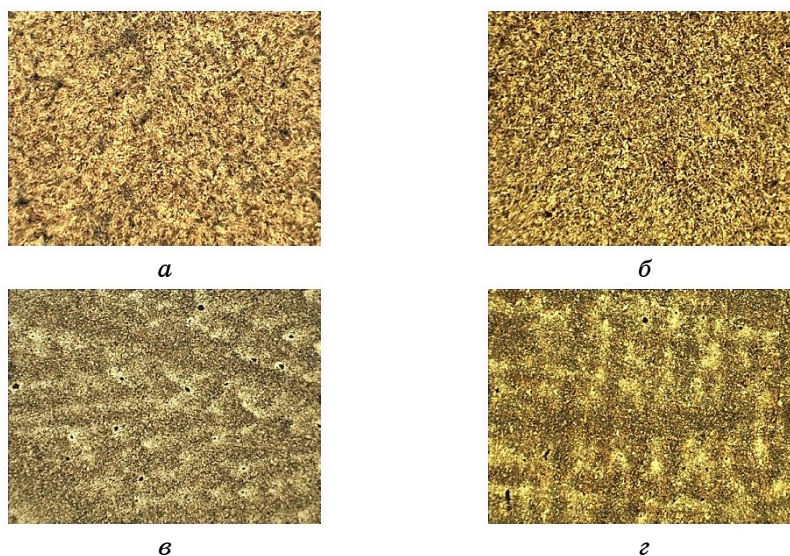


Рис. 7. Мікроструктура дослідного зливка № 4 після загартування від: 800°C (а), 850°C (б), 900°C (в), 950°C (г). $\times 100$.

Fig. 7. Microstructure of experimental ingot No. 4 after quenching from: 800°C (a), 850°C (b), 900°C (v), 950°C (g). $\times 100$.

В результаті мікроструктурної аналізи було встановлено, що для зразків із криць № 1 (порівняльної) та № 2 (0,9% Cr та 0,41% Ni) за температури нагріву під загартування у 900°C вже спостерігаються деякі зміни в морфології мікроструктури. Для зразків із криці № 4, що містить 0,89% Cr та 0,11% Ni, за нагрівання до 900°C та наступного загартування структурна неоднорідність є сильно вираженою. Для зразків із криці № 3, що містить 0,21% Cr і 0,70% Ni, спостерігали формування однорідної дисперсної структури та за загартування

від 900°C.

За результатами дослідження було встановлено раціональну температуру аустенізації дослідних криць для залізничних коліс під пришвидшене охолодження, яка забезпечує ефективне розчинення карбідів і нітридів, але, разом з цим, не стимулює початок рекристалізації аустеніту та підсилення проявів хемічної ліквідації.

6. ВИСНОВКИ

1. За результатами аналітичних досліджень обґрунтовано систему легування криць для виробництва залізничних коліс з високим комплексом властивостей, що відповідають вимогам до класу D за стандартом М-107/М-208.
2. Розроблено рекомендації щодо хемічного складу дослідних криць, проведено витопку зливків масою до 10 кг у лабораторних умовах.
3. Встановлено, що раціональною температурою нагріву під зміцнювальне термічне оброблення для криць складів № 1, № 2 та № 4 є 850°C, а для криці складу № 3 температура нагрівання становить 900°C.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Козловский, И. Г. Узлов, *Металлургическая и горная промышленность*, 7: 66 (2001).
2. *Металловедение и термическая обработка стали: Справочник в 3 т.* (Ред. М. Л. Бернштейн, А. Г. Рахштадт) (Москва: Металлургия: 1983).
3. М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер, *Специальные стали* (Москва: Металлургия: 1985).
4. И. Г. Узлов, М. И. Гасик, А. Т. Есаулов, Н. Г. Мирошниченко, Ю. С. Пройдак, *Колесная сталь* (Київ: Техніка: 1985).
5. С. С. Штейнберг, *Металловедение. Том III. Специальные стали* (Москва: ОНТИ-НКТП-СССР: 1935).
6. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1977).
7. О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, А. О. Тараненко, *Металофіз. новітні технол.*, 44, № 12: 1661 (2022).
8. О. І. Бабаченко, Г. А. Кононенко, Р. В. Подольський, О. А. Сафронова, О. С. Баскевіч, *Металофіз. новітні технол.*, 45, № 1: 136 (2023).
9. И. И. Новиков, *Теория термической обработки металлов* (Москва: Металлургия: 1986).
10. Ф. Хастеркомп, К. Хунна, Ю. И. Матросов, *Ниобийсодержащие низколегированные стали* (Санкт-Петербург: Интермет Инжиниринг: 1999).
11. Г. Т. Фомин, *Известия ВУЗ. Черная металлургия*, 6:15 (1958).
12. Э. Бейн, *Влияние легирующих элементов на свойства стали* (Москва: Металлургиздат: 1945) (пер. з англ.).
13. М. П. Браун, *Влияние легирующих элементов на свойства стали* (Київ:

- Изд-во АН УССР: 1962).
14. Р. И. Энтин, *Превращения аустенита в стали* (Москва: Металлургиздат: 1960).
 15. М. П. Браун, *Легированные сплавы* (Киев: Изд-во АН УССР: 1963).
 16. И. Г. Узлов, А. И. Бабаченко, Ж. А. Дементьева, *Металлургическая и горная промышленность*, **5**: 21 (2002).
 17. V. A. Lutsenko, E. V. Parusov, S. A. Vorobey, and T. M. Golubenko, *Chernyye Metally*, **10**: 47 (2019).
 18. V. A. Lutsenko, E. V. Parusov, T. N. Golubenko, and O. V. Lutsenko, *Chernyye Metally*, **11**: 31 (2019).
 19. E. V. Parusov, V. A. Lutsenko, I. N. Chuiko, and O. V. Parusov, *Chernyye Metally*, **9**: 39 (2020).
 20. Г. С. Анселл, *Механические свойства двухфазных сплавов. Физическое металловедение. Вып. 3. Дефекты кристаллического строения, механические свойства металлов и сплавов* (Москва: Мир: 1968) (пер. з англ.).
 21. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Sci. Innov.*, **17**, No. 4: (2021).
 22. O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, and O. A. Safronova, *Master Sci.*, **56**: 814 (2021).

REFERENCES

1. A. I. Kozlovsky and I. G. Uzlov, *Metallurgicheskaya i Gornaya Promyshlennost'*, **7**: 66 (2001) (in Russian).
2. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Stali: Spravochnik* [Metals Science and Heat Treatment of Steel: Handbook] (Eds. M. L. Bernshtein and A. G. Rakhshadt) (Moskva: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
3. M. I. Gol'dshtein, S. V. Grachev and Yu. G. Veksler, *Spetsial'nyye Stali* [Special Steels] (Moskva: Metallurgiya: 1985) (in Russian).
4. I. G. Uzlov, M. I. Gasik, A. T. Esaulov, N. G. Miroshnichenko, and Yu. S. Projdak, *Kolesnaya Stal'* [Wheel Steel] (Kyiv: Tekhnika: 1985) (in Russian).
5. S. S. Shteinberg, *Metallovedenie. Tom III. Spetsial'nyye Stali* [Metals Science. Volume III. Special Steels] (Moskva: ONTI–NKTP–SSSR: 935) (in Russian).
6. A. P. Gulyayev, *Metallovedenie* [Metals Science] (Moskva: Metallurgiya: 1977) (in Russian).
7. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and A. O. Taranenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 12: 1661 (2022) (in Ukrainian).
8. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and O. S. Baskevich, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 137 (2023) (in Ukrainian).
9. I. I. Novikov, *Teoriya Termicheskoy Obrabotki Metallov* [Theory of Heat Treatment of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
10. F. Khaisterkamp, K. Khulka, and Yu. I. Matrosov, *Niobiysoderzhashchie Nizkolegirovannyye Stali* [Niobium-Bearing Low-Alloy Steels] (St. Petersburg: Intermet Engineering: 1999) (in Russian).
11. G. T. Fomin, *Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya*, **6**: 15 (1958) (in Russian).
12. E. Bain, *Vliyanie Legiruyushchikh Ehlementov na Svoistva Stali* [Influence of

- Alloying Elements on the Properties of Steel] (Moskva: Metallurgizdat: 1945) (Russian translation).
13. M. P. Braun, *Vliyanie Legiruyushchikh Ehlementov na Svoistva Stali* [Influence of Alloying Elements on the Properties of Steel] (Kiev: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR: 1962) (in Russian).
 14. R. I. Entin, *Prevrashcheniya Austenita v Stali* [Transformations of Austenite in Steel] (Moskva: Metallurgizdat: 1960) (in Russian).
 15. M. P. Braun, *Legirovannyye Splavy* [Alloyed Alloys] (Kiev: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR: 1963) (in Russian).
 16. I. G. Uzlov, A. I. Babachenko, and Zh. A. Dementieva, *Metallurgicheskaya i Gornaya Promyshlennost'*, **5**: 21 (2002) (in Russian).
 17. V. A. Lutsenko, E. V. Parusov, S. A. Vorobey, and T. M. Golubenko, *Chernyye Metally*, **10**: 47 (2019).
 18. V. A. Lutsenko, E. V. Parusov, T. N. Golubenko, and O. V. Lutsenko, *Chernyye Metally*, **11**: 31 (2019).
 19. E. V. Parusov, V. A. Lutsenko, I. N. Chuiko, and O. V. Parusov, *Chernyye Metally*, **9**: 39 (2020).
 20. G. S. Ansell, *Mekhanicheskie Svoistva Dvukhfaznykh Splavov. Fizicheskoye Metallovedenie. Vyp. 3. Defekty Kristallicheskogo Stroeniya, Mehanicheskie Svoistva Metallov i Splavov* [Mechanical Properties of Two-Phase Alloys. Physical Metallurgy. Iss. 3. Defects of the Crystalline Structure, Mechanical Properties of Metals and Alloys] (Moskva: Mir: 1968) (Russian translation).
 21. O. I. Babachenko, G. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Sci. Innov.*, **17**, No. 4: 25 (2021).
 22. O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, and O.A. Safronova, *Material Sci.*, **56**: 814 (2021).

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.72.Mm, 68.70.+w, 81.30.Fb, 81.40.Ef, 83.60.Np, 83.80.Iz

Глобуляризація фаз у структурі ступу Cu–Fe, витопленого в індукційній печі та розлитого у валковий кристалізатор

О. В. Ноговіцин, В. О. Середенко, О. В. Середенко, А. С. Нурадинов,
І. Р. Баранов

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

Зону сталого розшарування рідких фаз за витоплення мідного ступу з 20% мас. Fe одержано з використанням криці з 0,2% C, а методику досліджень узгоджено з особливостями діаграм стану Cu–Fe і Cu–Fe–C в зоні низьких концентрацій C. В індукційній бритвальній печі проводилося першочергове топлення криці з поступовим насиченням розтопу міддю невеликими твердими добавками за незначного перегріву розтопу над температурою ліквідусу (до 25 К) і руху металу у ламінарному режимі. Це забезпечило його постійне перебування у стані передрозшарування (зародки емульсії, які безперервно зароджувались і розчинялись), що притаманне розтопам Cu–Fe. В шарах розтопу, які оточували добавки міді в процесі розчинення їх, підвищувався вміст Cu, і вони за концентрацією входили у зону розшарування системи Cu–Fe, леґованої C. Там відбувалося спонтанне емульсування та набуття сталої структури дисперсними фазами. За подальшого переходу їх у зону змішування успадкована сталість структури затримувала процес розчинення глобуляризованих утворень. Охолодження металевої рідини супроводжувало-

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. Nogovitsyn, V. O. Seredenko, O. V. Seredenko, A. S. Nuradinov, and I. R. Baranov, Globularization of Phases in the Structure of a Cu–Fe Alloy Smelted in an Induction Furnace and Poured into a Roll Crystallizer, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 12: 1431–1447 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1431](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1431)

ся конкуренцією процесів глобуляризації й утворення дендритів. Це проявилось в розмірах об'ємів розтопу, які характеризувалися перевагою одного з типів фаз або їхнім паритетом в залежності від температурно-концентраційних і часових умов, а також особливостей їх виникнення та розвитку. В структурі одержаного виливанням у валковий кристалізатор (швидкість охолодження — $\cong 1000$ К/с) листа виявлено 19 типів глобуляризованих утворень (0,2–250 мкм), три з яких (0,2–1,0 мкм) є замороженими мікроемульсіями. Визначено перспективні напрями застосування листових виробів зі стопів мідь–криця з мікроемульсованою структурою (одержання виробів адитивними технологіями для відповідального устаткування, екранів від електромагнетного та теплового впливів, вкладок у підшипники ковзання).

Ключові слова: стоп Cu–Fe, криця, індукційна піч, витоплення, валковий кристалізатор, структура, глобуляризація фаз.

The zone of stable immiscibility of liquid phases during the smelting of a copper alloy with 20% wt. Fe is obtained by using steel with 0.2% C; the research method is agree with the features of the state diagrams of Cu–Fe and Cu–Fe–C systems in the zone of low concentrations of C. In the induction crucible furnace, primary melting of steel is carried out with gradual saturation of the melt with copper with small solid additives in insignificant overheating of the melt above the liquidus temperature (up to 25 K) and laminar motion of metal. This ensures its constant presence in the state of pre-stratification (emulsion nucleuses that continuously nucleate and dissolve), which is characteristic of Cu–Fe melts. In the melt layers that surround the copper additives during their dissolution, the Cu content increases and they enter into the immiscibility zone of the Cu–Fe system alloyed with C. There spontaneous emulsification and acquisition of a stable structure by dispersed phases took place. During their subsequent transition to the mixing zone, the inherited constancy of the structure restrains the dissolution process of globularized formations. The cooling of the metal liquid is accompanied by competition between the processes of globularization and dendrites' formation. This manifests itself in the sizes of the melt volumes, which are characterized by the predominance of one of the types of phases or their parity depending on the temperature, concentration and time conditions, as well as the features of their nucleation and development. In the structure of the sheet obtained by casting in a roll crystallizer (cooling rate of $\cong 1000$ K/s), 19 types of globularized formations (0.2–250 μm) are found, three of which (0.2–1.0 μm) are frozen microemulsions. Prospective directions for the application of sheet products made of copper–steel alloys with a microemulsified structure (manufacture of products by additive technologies for responsible equipment, shields from electromagnetic and thermal influences, and inserts in sliding bearings) are determined.

Key words: Cu–Fe alloy, steel, induction furnace, smelting, roll crystallizer, structure, globularization of phases.

(Отримано 19 березня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

В сучасних умовах науково-технічний прогрес потребує розробки матеріалів зі все більш високими властивостями й оптимізації комплексу фізико-хімічних характеристик (міцності, пластичності, тепло- й електропровідності, корозійної стійкості, інших спеціальних властивостей, зокрема, електромагнетного екранування) [1–3]. Це стимулює безперервний пошук як складів стопів, у тому числі металевих, так і створення новітніх технологій їх оброблення, що безпосередньо пов'язане з вивченням особливостей формування відповідних структур, перед усім, під дією зовнішніх впливів [4–6]. Стопи системи Cu–Fe активно досліджуються в розвинених країнах з використанням нових технологічних підходів і найсучаснішого обладнання. Проведені теоретичні дослідження та комп'ютерне моделювання під егідою Міністерства енергетики США показали, що стопи Cu–Fe можуть мати унікальні властивості, у тому числі під час застосування адитивних технологій категорії формування виробу з листових конструкційних матеріалів [7]. Для вибору та впровадження у виробництво таких технологій у першу чергу визначаються доступність матеріалу за ціною та фізико-механічні властивості [8]. В стопах на основі Cu з додаванням Fe за традиційними технологіями витопплення та лиття формуються структури, що не завжди забезпечують потрібний рівень властивостей [2] і потребують додаткових оброблень (термічних, деформаційних та ін. [9]). Підвищення властивостей ряду металевих стопів забезпечується, зокрема, фазами, що мають глобулярну форму за рахунок впливу модифікаторів на другий компонент [10].

Діаграма рівноважного стану системи Cu–Fe є перитектичною з плоским ліквідусом і ретроградним солідусом. У рідких стопах, які мають таку форму ліквідусу, за незначних перегрівів фіксуються ознаки структур типу «емульсій, що зароджуються» [11]. Такий стан відповідає явищу критичної опалесценції (передрозшарування) в бінарних металевих рідинах [12], що за певних умов може перейти у стале розшарування [13]. В розтопах на основі міді з Ферумом навіть за значних перегрівів до 1773–1873 К можливе розшарування розчинів з утворенням мікроугруповань, збагачених Ферумом, подібних емульсіям, а в розтопах на основі заліза з Купрумом розшарування в масштабі мікроугруповань з розчину Cu у Fe може виникнути безпосередньо поблизу лінії ліквідусу [14].

В останні десятиліття система Cu–Fe активно досліджується з метою одержання структури типу «замороженої емульсії». Основним засобом досягнення цього є перевід системи від рівноважного стану до метастабільного за значного переохолодження [15], але його величина постійно уточнюється [16]. Встановлено, що під плас-

кою частиною ліквідусу виникає зона незмішування рідких фаз на основі Cu і Fe, окреслена бінодаллю, яку остаточно не визначено, і зі сторони міді має тенденцію входження у перитектичну точку [17, 18]. Є дані, що бінодаль перетинає лінію солідусу перед перитектичною точкою, проходить зону твердих розчинів $\varepsilon\text{-Cu} + \gamma\text{-Fe}$ і входить у зону твердих розчинів $\varepsilon\text{-Cu} + \alpha\text{-Fe}$ [19]. Але температуру монотектичного перетворення, на лінію якої на діаграмі стану має замикатися бінодаль, не встановлено. Сучасні дослідники відображають метастабільний стан розтопу на рівноважній діаграмі стану, але в нерівноважних умовах змінюються елементи рівноважної діаграми, зокрема температурно-концентраційні координати зони перитектичного перетворення [20]. Вірогідно, це — теж причина різних даних по розташуванню лінії бінодалі відносно перитектичного перетворення, яке може накладатися на розшарування та конкурувати з ним. Таке припущення підтверджується нетиповою структурою, одержаною в роботі [6].

Для мідних стопів з Fe розробка способів глобуляризації фаз у метастабільних станах з утворенням емульсії знаходиться на початковому етапі, особливо в ливарних технологіях (2–50% мас. Fe) [6, 9]. Емульсований стан досягається шляхом охолодження розтопу зі швидкостями до 10^7 К/с [4, 5, 18]. Але, як показали результати досліджень [18] стопу міді з 20% Феруму, охолодженого зі швидкостями 50–560 К/с, в його структурі за 50–100 К/с утворилися локальні об'єми з емульсованими вкрапленнями (розмір l до 13 мкм) і дрібними дендритами на основі Fe в оточенні крупних розгалужених дендритів, а за більших швидкостей емульсовані вкраплення не виникли, проте відбулася глобуляризація чарунок дендритів. Пригнічення утворення розгалужених дендритів у стопі з 15% Fe і формування лише емульсованих сферичних вкраплень було досягнуто з використанням розпорошення розтопу газом у порошинках з розмірами у 20–180 мкм. Але стан мікроемульсії ($l = 0,15\text{--}0,63$ мкм) був досягнутий у порошинках з розмірами у 30 мкм [21]. В застиглих краплях стопу з 50% Феруму з $l = 100$ мкм виникла емульсована структура, а в порошинках (80 мкм) були дрібні округлі вкраплення та плівкоподібні утворення [6]. Таким чином, однозначних результатів по формуванню структури «замороженої емульсії» в метастабільному стані системи досі не одержано.

Одним із засобів переведення системи Cu–Fe в сталий стан незмішування рідких фаз є перетворення бінарної системи на трикомпонентну, зокрема втіленням вуглецю. Критична точка, де зона розшарування є найбільш наближеною до концентраційної лінії Cu–Fe в системі Cu–Fe–C, відповідає $\cong 50\%$ Cu та 0,05% C і 1703 К. У разі відхилення концентрації Cu від 50% істотно зростає необхідний для розшарування вміст C, зокрема для 11% Cu і 1773 К — це 2% C [22]. З пониженням температури концентрація C у критичній точці

зменшується (це 0,02% для 1398 К і 50% Cu) [23]. Тому доцільне використання дешевої низьколегованої криці, де вміст Карбону дещо перевищує концентрацію в критичних точках.

Стопи Cu–Fe переважно одержували в індукційних бритвальних печах (ІБП) малими масами з чистих компонентів [1, 4, 18]. Під час топлення необхідно враховувати, що процес змішування рідкої міді з залізом характеризується ендотермічним тепловим ефектом з максимальним значенням тепла, яке поглинається, в зоні концентрацій плаского ліквідусу [24]. У випадку витопплення стопу зі значним вмістом Феруму ($\approx 20\%$) із застосуванням лігатури доцільна розробка технологічного способу більш ефективного використання тепла, витраченого на топлення лігатури. Велику масу металу (1500 кг) Cu з 2% Fe одержано в каналній індукційній печі та розлито на машині безперервного лиття заготовок горизонтального типу. З металу було сформовано полосу з розмірами 15×400 мм. За деформації до 2 мм у полосі утворилася волокниста структура без глобулярних фаз. Після тривалої гомогенізації та загартування виникли глобулярні вкраплення на основі заліза, як з оболонкою, так і без неї з розміром у 0,1–2,4 мкм різних складів [9].

Спосіб лиття у валковий кристалізатор в порівнянні з іншими кристалізаторами є перспективним напрямом виробництва тонких металевих листових матеріалів, що уможливорює істотно понизити енерговитрати та забезпечує інтенсивніше охолодження розтопу (до 1000 К/с) [25].

Мета роботи полягала в дослідженні особливостей формування глобулярних фаз, перед усім, мікроемульсованих, у стопі Cu з 20% Fe (криці), за взаємочину першочергово розтопленої в бритвалі індукційної печі криці з твердою міддю, що додавалась у розтоп, за температур, близьких до ліквідусу системи, з фіксацією структур об'ємів розтопу, які поступово насичувалися міддю, литтям листа у валковий кристалізатор.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Методику проведення досліджень було розроблено для визначення особливостей глобуляризації фаз на основі міді або заліза в процесі взаємодії рідкого Fe (криці) з твердою Cu за переходу системи від залізної основи до мідної. Для реалізації поставленої мети було необхідно одержати розтоп, в якому зафіксувалися стадії формування глобулярних фаз як на основі міді, так і заліза, за взаємодії компонентів стопу з послідовним нарощуванням вмісту міді. Методику витопплення такого розтопу було засновано на аналізі зміни температур ліквідусу та солідусу в системі Cu–Fe по рівноважній діаграмі. На етапі зростання вмісту Cu від 0% до 20% температура ліквідусу знижується з темпом 4,25 К/%, що потім до концентра-

ції Cu у 50% зменшується до 1,67 К/%. Далі на майже пласкій ділянці лінії ліквідусу до 72% Cu цей темп близький до 0,01 К/%. З досягненням кінцевого складу стопу (80% Cu) темп зміни температури ліквідусу збільшується до 3,1 К/%.

На етапі зростання вмісту Купруму в розтопі від 0 до 17% темп пониження температури солідусу становить 6,6 К/%. Водночас різниця між температурами ліквідусу та солідусу є вельми незначною і збільшується від 0 до 39 К. Ця різниця різко зростає в зоні концентрації Cu від 17 до 80%, де солідусом є лінія перитектичного перетворення, та змінюється відповідно від 368 К і до 281 К.

З урахуванням особливостей зміни температур ліквідусу та солідусу із збільшенням вмісту Купруму топлення розпочинали з розтоплення всієї кількості заліза з послідовним додаванням порцій твердої міді. З метою збереження етапів взаємодії компонентів і стану передрозшарування перегрів розтопу над ліквідусом підтримувався низьким (до 25 К) із забезпеченням ламінарного руху металеві рідини. Нагрівання високотеплопровідної міді супроводжувалось утворенням на ній крицевої оболонки, що наморожувалась [26], а також пониженням температури всього об'єму розтопу. Оскільки мідь є менш тяжкотопкою, вона розтоплювалася під оболонкою, збільшувалася в об'ємі та проривала її за схемою, розглянутою в роботі [27]. Водночас процес взаємного розчинення компонентів супроводжувався ендотермічним ефектом і переважно перебігав в системі «рідина–рідина», де, як відомо, коефіцієнти дифузії значно перевищують їхні значення в системі «рідина–тверде тіло». Нагрівання та топлення крицевої оболонки знижувало температуру розтопу. В процесі взаємодії міді з розтопленими об'ємами оболонки температура всього розтопу ставала нижче температури топлення криці, і крицева фаза цих об'ємів тверднула.

Для приготування розтопу масою у 1,0 кг з 20% Fe були використані Cu високої чистоти (99,99%) і криця 3 (Fe 98,78%, C 0,20%, решта — домішки). Топлення стопу відбувалося в ІБП високої частоти (44 кГц). Індукційне нагрівання міді й її стопів традиційно здійснюється у графітових бритвалях. Але через значну кількість заліза в стопі (співвідношення мас Феруму до Купруму — 0,25) для запобігання неконтрольованому насиченню заліза Карбоном і ерозії бритваля застосовано алундовий бритваль. Цей бритваль був розташований всередині графітового. Під час проведення топлення розтоп послідовно проходив поетапне насичення Купрумом від стану залізної основи до мідної. Для запобігання надмірному охолодженню розтопу під час перебування в зоні незначної різниці температур між ліквідусом і солідусом перша порція міді (30 г) вводилася дозами по 5 г. З урахуванням того, що максимальний ендотермічний ефект змішування рідкої міді з залізом має місце для 58% Cu в зоні плаского ліквідусу за істотного збільшення різниці між лікві-

дусом і солідусом, друга порція міді (450 г) вводилася в розтоп дозами по 50 г. Третя порція міді (320 г) додавалася дозами по 50 г, а остання з урахуванням пониження різниці між ліквідусом і солідусом становила 20 г.

Взаємодія компонентів супроводжувалась утворенням в розтопі локальних об'ємів з різним складом і, відповідно, різною щільністю, що приводило до їх стратифікації. З метою збереження станів розтопу, через які він проходив, і характеру їх розподілу забезпечено пониження перемішування металу електромагнетною силою, що генерувалася в частині його об'єму, прилеглий до стінки бритваля, куди переважно проникали електромагнетні хвилі. Стінкою графітового бритваля (товщиною у 5 мм) поглиналася більша частина електромагнетної енергії, завдяки чому він розігрівався та передавав тепло алундовому бритвалю. Решта електромагнетної енергії ($\cong 23\%$) проникала в розтоп і викликала його нагрів і перемішування. Питома потужність цієї енергії здебільше передавалася об'єму заліза, що вдесятеро переважало цей показник для міді. Тому нагрівання та топлення добавки міді в залізі переважно здійснювалося теплом, яке було акумульовано розтопом. Через істотне перевищення питомого електроопору рідкого заліза над цією характеристикою твердої міді ($y \cong 30$ разів) і рідкої ($y \cong 5$ разів) в ній відбувалося локальне згущення ліній електроструму, що переважно протікав по речовині з меншим питомим електроопором, аніж у оточувального розтопу [28]. Це посилювало нагрівання міді та викликало електровихрові течії локальних об'ємів розтопу, прилеглих до зон згущення ліній електроструму, що входив і виходив з об'єму міді. Через збільшення об'єму розтопу із додаванням в нього міді питома потужність нагрівання зменшувалась, і температура розтопу упродовж топлення знижувалася від 1833 К до 1673 К.

Після введення останньої дози міді через 5 хв. алундовий бритваль з розтопом виймався з печі. Далі весь розтоп за температури у 1673 К заливався у валковий кристалізатор. Метал застигав у вигляді листа товщиною у 900 мкм. Висока швидкість охолодження фіксувала стратифікацію розтопу й особливості утворення фаз в його об'ємах. Металографічна аналіза проводилася на зразках, вирізаних з початку, середини та кінця листа, полірованих і щавлених водяним розчином HCl і FeCl₃. Фази стопу якісно оцінені згідно з даними [18], одержаними зі стопу аналогічного складу і щавленого подібним реактивом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза показала, що структура зразків листа мала відмінності, пов'язані зі стратифікацією розтопу по концентрації міді та заліза. Мідна матриця містила розшаровані об'єми з чіткими та розмитими

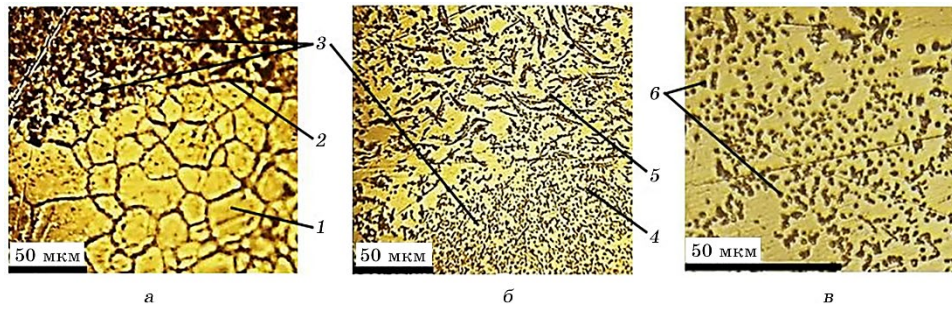


Рис. 1. Зерна та дендрити в стопі Cu–20% Fe: *а*) зерна та скупчення дендритів, *б*) скупчення дендритів, *в*) скупчення глобуляризованих чарунок дендритів; 1 — зерна, 2 — комбінація чітких і розмитих ділянок межі поділу розшарованих об'ємів, 3 — світлі округлі утворення, 4 — скупчення чарункових дендритів, 5 — скупчення дендритів різних форм, 6 — глобуляризовані чарунки дендритів.

Fig. 1. Grains and dendrites in a Cu–20% Fe alloy: *a*) grains and dendrites' agglomeration, *b*) agglomeration of dendrites, *c*) agglomeration of globularized dendrite cells; 1—grains, 2—a combination of the clear and blurred areas of the stratified volumes interface, 3—light rounded formations, 4—agglomeration of cell dendrites, 5—agglomeration of dendrites with various shapes, 6—globularized dendrites cells.

межами (рис. 1). Зерна матриці (рис. 1, *а*) характеризувалися середнім розміром у 15 мкм для початку та кінця листа, а у 17 мкм — для його середини. По довжині листа спостерігалися дендрити на основі Fe розміром до 40 мкм, що утворювали скупчення (див. рис. 1 *а*, *б*; темна фаза). Серед них були дендрити з глобуляризованих чарунок ($l \cong 1,0$ мкм) переважно у вигляді відокремлених крапель, подібних емульсії (рис. 1, *в*). Щільність їхнього розподілу в скупченнях (q [м⁻²]) початку, середини та кінця листа була відповідно $3,1 \cdot 10^9$, $1,9 \cdot 10^9$ і $1,4 \cdot 10^9$ м⁻². Також зафіксовано світлі округлі утворення з чіткою межею $l \cong 3$ мкм (див. рис. 1, *а*) та з нечіткою $l \cong 9$ мкм (див. рис. 1, *б*).

В зернах стопу спостерігалися крапління мікроемульсії з переважним розміром у 0,4 мкм і окремі до 0,8 мкм (рис. 2). В зонах поблизу скупчень дендритів без чіткої межі поділу q таких крапель в середньому становила $1,1 \cdot 10^9$ м⁻², з чіткою межею — $2,0 \cdot 10^9$ м⁻², а в зонах, віддалених від скупчень дендритів, зростала до $2,8 \cdot 10^9$ м⁻². Різниця в кількості крапель, вірогідно, зумовлена формуванням мікронеоднорідного стану та конкуренцією за речовину між дендритами та дисперсними крапліннями. Кількість крапель, поєднаних у ланцюгові та складні форми внаслідок коалесценції, сягала 15% і зменшувалася до 5% у зонах, більш віддалених від скупчень дендритів.

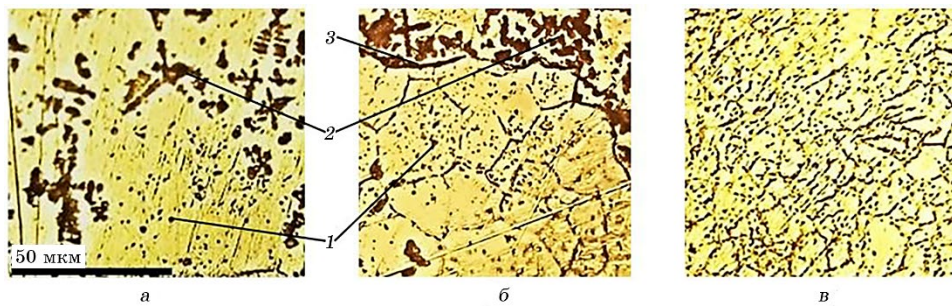


Рис. 2. Зони мікроемульсії: *а*) поблизу скупчення дендритів з розмитою межею поділу, *б*) біля скупчення дендритів з чіткою межею, *в*) мікроемульсія, віддалена від скупчення дендритів; 1 — зона мікроемульсії, 2 — скупчення дендритів, 3 — чітка межа між мікроемульсією та скупченням дендритів.

Fig. 2. Microemulsion zones: *a*) near dendrites' agglomeration with a blurred boundary, *b*) near dendrites agglomeration with a clear boundary, *c*) a microemulsion far from dendrites' agglomeration; 1—microemulsion zone, 2—dendrites' agglomeration, 3—clear boundary between microemulsion and dendrites' agglomeration.

Щільності розподілу чарункових дендритів з $l \cong 1$ мкм і вкраплень у зернах з розміром у 0,4 мкм виявилися близькими, що вказувало на співмірність кількостей зародків цих глобуляризованих фаз. Відмінність їхніх розмірів, вірогідно, пов'язана з різницею концентрацій компонентів в об'ємах, де вони утворилися. Виявилася тенденція подрібнення зерен основи стопу в об'ємах з найбільшою щільністю вкраплень мікроемульсії (див. рис. 2, б, в).

Завдяки розробленій методиці виявлено початкові етапи взаємодії розтопленої криці з міддю. Компактні об'єми криці, які оточені матрицею на основі міді (залишки оболонок, наморожених на твердих добавках міді) розміром до 140 мкм містили вкраплення розчину Купруму в криці, що утворилися в результаті розшарування рідких фаз (рис. 3, *а*, *б*, позиція 1). Частина з них була глобуляризована повністю, а решта — частково, оскільки перебувала у стисненому стані. Деякі глобуляризовані вкраплення (5–9 мкм) були виштовхнуті в оточувальний розтоп. Це відбулося, вірогідно, в результаті «ерупції» та через ефект Маранґоні і мікротечій, що індуковані електромагнетним полем. Певна кількість об'ємів крицевої оболонки з різною насиченістю Купрумом утворила глобуляризовані вкраплення розміром у 24–45 мкм (див. рис. 3, *б*, *в*, позиції 5, 6). Також зафіксовано окремі об'єми зі структурою зворотної емульсії (див. рис. 3, *в*, позиція 7), тобто відбулась інверсія фаз в емульсії.

Емульсовані вкраплення на основі Fe були двох типів: з розміра-

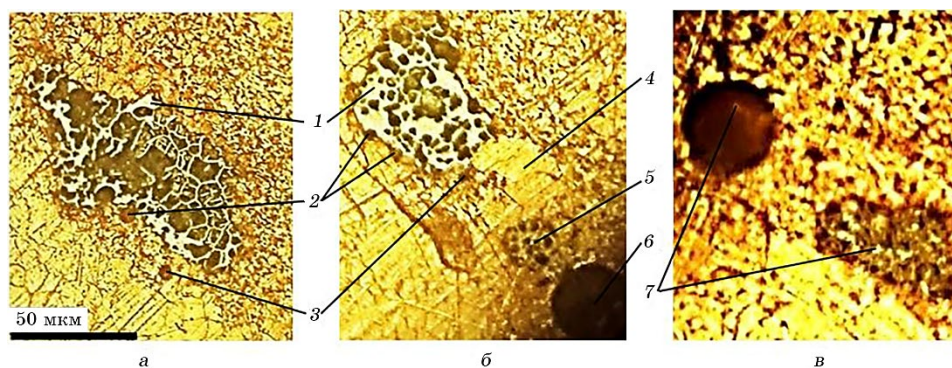


Рис. 3. Глобуляризовані фази на початку листа: *а)* утворення глобуляризованих вкраплень у крицевому об'ємі та вихід їх в оточувальний розтоп, *б)* глобуляризація об'ємів на основі криці з різним вмістом Купруму й об'ємів на основі міді, *в)* зона з об'ємами зворотної емульсії; 1 — криця, 2 — насичені Купрумом глобулярні вкраплення на межі об'єму криці, 3 — вкраплення, відокремлені від об'єму криці, 4 — об'єм на основі міді, що глобуляризується, 5 — глобуляризований об'єм на основі криці з емульсованими вкрапленнями, насиченими Купрумом, 6 — глобуляризований об'єм розчину Купруму в криці, 7 — об'єми зі зворотною емульсією.

Fig. 3. Globularized phases at the sheet beginning: *a)* formation of globularized inclusions in the steel volume and their release into the surrounding melt, *b)* globularization of steel-based volumes with different copper content and copper-based volumes, *c)* a zone with reverse emulsion volume; 1—steel, 2—globular inclusions saturated with copper at the steel volume boundary, 3—inclusions separated from the steel volume, 4—globularizing volume based on copper, 5—globularized volume based on the steel with emulsified inclusions saturated with copper, 6—globularized volume of copper solution in steel, 7—volumes with reverse emulsion.

ми у 12–35 мкм (рис. 4, *а*) і дрібніші — 2–7 мкм (рис. 4, *б*). Також наявні глобуляризовані комбіновані об'єми з фаз на основі Cu і Fe з розмірами у 50–85 мкм, всередині яких відбулося розшарування фаз. Об'єм на основі міді складався з зерен (середній розмір — 12 мкм) і вкраплень мікроемульсії 0,4–0,8 мкм (рис. 4, *в*).

Всередині листа зафіксовано дрібні емульсовані вкраплення на основі Fe, аналогічні початку (див. рис. 4, *б*). Спостерігалися частково глобуляризовані утворення на межі поділу з локальним об'ємом мідної фази. Вони складалися зі скупчення чарункових ($l \cong 1$ мкм) дендритів (рис. 5, *а*). Виявлено округлі оболонкові утворення з осердя на основі Cu та двошарової оболонки на базі Fe (рис. 5, *б*) та глобуляризовані дисперсні утворення (у 5–7 мкм) з чіткими межами, з тенденцією розташування у ланцюжки (рис. 5, *в*).

У кінці листа зафіксовано глобуляризовані об'єми з осердям зі скупчення чарункових дендритів, оточених фазою на основі міді з

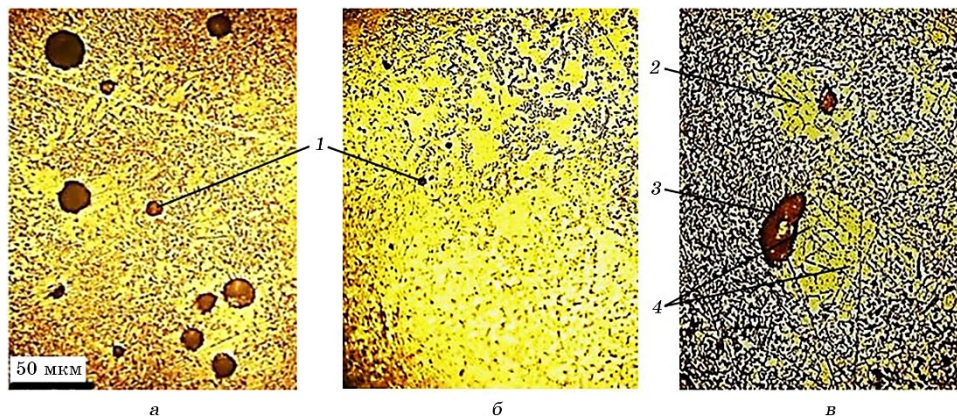


Рис. 4. Глобуляризовані вкраплення на основі Fe та комбіновані з фаз на основі Cu і Fe на початку листа: а) крупні емульсовані вкраплення, б) дрібні емульсовані вкраплення; в) комбіновані вкраплення з фаз на основі Cu і Fe, 1 — вкраплення емульсії на основі Fe, 2 — фаза на основі Cu, 3 — фаза на основі Fe, 4 — мікроемульсія.

Fig. 4. Globularized inclusions based on Fe and combined ones with phases based on Cu and Fe at the sheet beginning: а) large emulsified inclusions, б) small emulsified inclusions, в) combined inclusions of Cu- and Fe-based phases, 1—Fe-based emulsion inclusions, 2—Cu-based phase, 3—Fe-based phase, 4—microemulsion.

розмірами $y \cong 250$ мкм (рис. 6, а). Присутні глобуляризовані об'єми на основі міді без чіткої межі поділу між ними та зі зкупченням дендритів (рис. 6, б) і з чіткою межею (рис. 6, в) з розмірами від 50 до 230 мкм. У вказаних мідних об'ємах виявлено мікроемульсію. В об'ємах без чіткої межі поділу вкраплення мікроемульсії мали переважний розмір y 0,4 мкм і $q = 6,5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-2}$ (див. рис. 6, а, б). Вкраплення в об'ємі на основі міді з чіткою лінією поділу (рис. 6, в) були меншими ($l = 0,2\text{--}0,4$ мкм); найбільші з них (до 0,8 мкм) утворені через коалесценцію, а q становила $1,0 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$.

Топлення в ІБП за безперервної зміни температурних і концентраційних параметрів, макро- та мікронеоднорідного стану розтопу, інверсії фаз в умовах ламінарного руху й електромагнетного впливу сприяло появі та збереженню в розтопі фаз, що виникали на всіх етапах взаємодії криці і міді та зафіксовані у валковому кристалізаторі. Аналіза структур листа показала, що в періодах топлення, охолодження та твердіння металу відбувалася конкуренція глобуляризації фаз і формування дендритів.

На стратифікацію розтопу вказувало розташування глобуляризованих об'ємів на основі Fe і Cu, притаманних відповідним частинам листа. Спостерігалася тенденція зменшення кількості та роз-

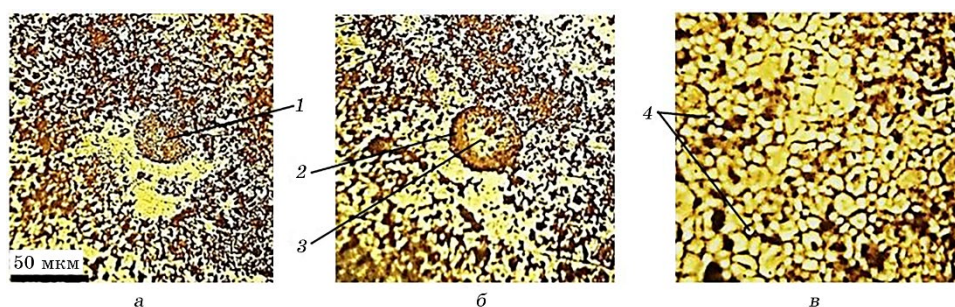


Рис. 5. Глобуляризовані об'єми всередині листа: *а)* глобуляризація об'єму на основі міді з чарунковими дендритами у контакті з мідною фазою, *б)* утворення з осердя на основі Cu з двошаровою оболонкою, *в)* зона дисперсних утворень; 1—утворення зі скупчення чарункових дендритів, 2—оболонка, 3—осердя, 4—дисперсні утворення.

Fig. 5. Globularized volumes in the sheet middle: *a)* globularization of a copper-based volume with cellular dendrites in contact with the copper phase, *b)* formation of a Cu-based core with a two-layer shell, *c)* dispersed formations' zone; 1—formation of a cellular dendrites' agglomeration, 2—shell, 3—core, 4—dispersed formations.

мірів об'ємів на основі Fe від початку до кінця листа та зворотня тенденція для об'ємів на основі Cu, що пов'язане з різною щільністю об'ємів розтопу, чому сприяло його малоінтенсивне електромагнетне перемішування.

В зразках металу з різних зон безперервно литого листа виявлено, як в крицевій, так і в мідній матрицях, 19 типів глобуляризованих утворень (діапазон розмірів — 0,20–250 мкм). Три з них з розмірами у 0,2–1,0 мкм зі щільністю розподілу до $3,1 \cdot 10^9 \text{ м}^{-2}$ можна віднести до заморожених емульсій.

Однією з причин виникнення та розвитку різних фаз у розтопі є конкуренція, заснована на особливостях міжатомових зв'язків компонентів розтопу. Найсильніша взаємодія притаманна Fe з C, потім Fe–Fe і Cu–Cu, а найслабша у Cu–Fe. З цим пов'язують виникнення мікроугруповань заліза у рідкій міді [14, 23]. Вірогідно, поява в стопі об'ємів на основі міді з різними розмірами (від 3 до 250 мкм; див. рис. 1, *а* і 6, *а*), має аналогічну причину.

Розшарування розтопу та виникнення крапель відбулося, вірогідно, в процесі проходження локальними об'ємами рідкої міді концентраційної зони незмішування під час розчинення спочатку у розтоплений криці, а згодом, по мірі накопичення міді у розтопі, вже в розчині на основі Cu. Генерація в різних зонах розтопу об'ємів з глобулярними фазами та включення в цей процес метастабільного стану передрозшарування через вихід цих уособлених фаз із зони сталого існування, вірогідно, забезпечило тривалу релаксацію ему-

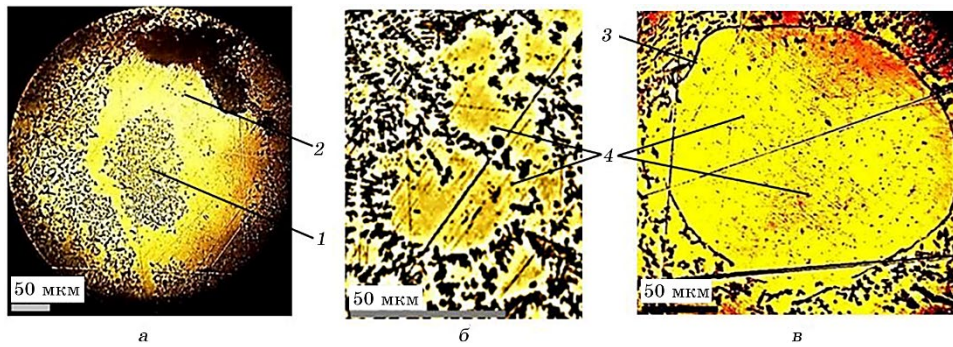


Рис. 6. Глобуляризовані фази у кінці листа: *а)* комбінований об'єм зі скупченням чарункових дендритів, *б)* об'єм на основі Cu без чіткої межі поділу, *в)* об'єм на основі Cu з чіткою межею поділу; 1—скупчення чарункових дендритів, 2—фаза на основі Cu з вкрапленнями мікроемульсії, 3—межа поділу між об'ємом на основі Cu і скупченням дендритів, 4—мікроемульсія.

Fig. 6. Globularized phases at the sheet end: *a)* a combined volume with a cellular dendrites' agglomeration, *b)* a Cu-based volume without a clear interface, *c)* a Cu-based volume with a clear interface; 1—a cellular dendrites' agglomeration, 2—the Cu-based phase with microemulsion inclusions, 3—the interface between the Cu-based volume and the dendrites' agglomeration, 4—microemulsion.

льшованого стану рідкометалевої системи. Тобто затримувався процес розчинення дисперсних фаз після переходу їх зі стабільного стану розшарування в зоні незмішування до зони змішування. Таку затримку можна розглядати як передачу структурної інформації (прояв спадковості). Формування оболонки, навіть двошарових (див. рис. 6, б), на глобулярних утвореннях свідчить про виникнення вираженого структурованого перехідного шару, який сприяє збереженню стабільного стану крапель. Завдяки пришвидшеному охолодженню у валковому кристалізаторі рідкого стопу, з одного боку, зафіксовано неоднорідний макро- та мікростан розтопу в бригвалі печі перед розливанням, а з другого, створено умови для формування ще одного типу мікроемульсії в мідних об'ємах з малою концентрацією Fe, що, можливо, виникла в зоні перитектичного перетворення у метастабільних умовах (див. рис. 6, в).

4. ВИСНОВКИ

Визначено, що мідні стопи із Ферумом всебічно досліджуються з метою ефективного використання у найсучасніших напрямках розвитку техніки. Особливу увагу вчених спрямовано на процес фор-

мування структури стопів Cu–Fe з мікрівкрапленнями, які забезпечують особливі властивості металопродукції. Але умови одержання таких структур у литих виробх остаточно не визначено, що унеможливлює досягти сталих результатів.

Розроблено методику досліджень, засновану на проведенні послідовних операцій, узгоджених з особливостями діаграм стану Cu–Fe та Cu–Fe–C. Її основні стадії включали розтоплення криці (вміст Карбону — 0,2%) в ІБП, поступове насичення розтопу Cu невеликими добавками у твердому стані за незначного перегріву розтопу над температурою ліквідусу (до 25 К) і ламінарного руху рідкого металу. Це забезпечило його постійне перебування у стані передрозшарування. В локальних зонах навкруги мідних добавок, які з розчиненням міді по концентрації входили в зону незмішування рідких фаз, розтоп розшаровувався та відбувалися процеси глобуляризації та надбання структур уособлених утворень. За виходу їх із зони незмішування ця успадкована структура збільшувала час існування таких фаз у зоні змішування з ефектом передрозшарування. Фінальна стадія реалізовувалась у валковому кристалізаторі зі швидкістю охолодження у $\cong 1000$ К/с всього розтопу та формуванням листа товщиною у 900 мкм, в якому були зафіксовані структурні особливості стопоутворення.

Виявлено, що в крицевій і мідній матрицях виникло 19 типів глобуляризованих утворень (діапазон розмірів — 0,2–250 мкм), три з яких з l від 0,2 до 1,0 мкм є замороженими мікроемульсіями. Основні причини виникнення глобулярних фаз — різні енергії міжатомових зв'язків компонентів розтопу (Cu, Fe, C) та наявність у розтопі зон передрозшарування та незмішування рідких фаз. Визначено, що розшарування розтопу з утворенням крапель відбулося завдяки виникненню локальних об'ємів навкруги добавок Cu за розчинення їх у розтопі, які за концентрацією та температурою відповідали зоні незмішування. Встановлено, що за швидкого охолодження у валковому кристалізаторі створено умови формування одного з типів мікроемульсії в мідних об'ємах з малою концентрацією Феруму, яка могла виникнути в зоні перитектичного перетворення у метастабільному стані розтопу.

Показано, що під час топлення в ІБП мідних стопів зі значним вмістом заліза застосування його першочергового розтоплення є ефективнішим, аніж використання твердої лігатури або додавання твердого заліза у розтоплену мідь. Визначено, що зафіксовані в листі мікроемульсовані структури ($l \cong 0,2\text{--}0,4$ мкм) перспективні в листових матеріалах, які використовують для одержання виробів адитивними технологіями для відповідального устаткування. Підвищену міцність листових екранів від теплового або електромагнетного впливу може забезпечити структура з глобуляризованими утвореннями із $l \cong 5,0\text{--}7,0$ мкм. Для листових вкладень у підшип-

ники ковзання, що експлуатуються в умовах високих температур і навантажень, підходить комбінована структура зі скупчень дрібних чарункових дендритів на основі Fe в локальних об'ємах (до 250 мкм) з розчину Fe у Cu, що додатково містять мікроемульсовані вкраплення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. X. Luo, D. Yuan, H. Wang, H. Chen, X. Peng, X. Bao, J. Han, H. Huang, and B. Yang, *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **556**: 15 (2022).
2. M. Wang, R. Zhang, Z. Xiao, S. Gong, Y. Jiang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **820**: 153323 (2020).
3. K. Liu, X. Sheng, Q. Li, M. Zhang, N. Han, G. He, J. Zou, W. Chen, and A. Atrens, *Materials*, **13**: 3464 (2020).
4. Y. Yan, C. Wei, Y. He, C. Li, P. Zhang, J. Li, and J. Wang, *China Foundry Res. and Develop.*, **19**, No. 4: 335 (2022).
5. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **740**: 194 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.007>
6. X. Y. Lu, C. D. Cao, and B. Wei, *Mater. Sci. and Eng. A*, **313**, Iss.1: 198 (2001).
7. A. Chatterjee, D. Popov, N. Velisavljevic, and A. Misra, *Nanomater.*, **12**: 1514 (2022).
8. L. Yang, K. Hsu, B. Baughman, D. Godfrey, F. Medina, M. Menon, and S. Wiener, *Additive Manufacturing of Metals. The Technology, Materials, Design and Production* (New York: Springer International Publishing AG: 2017).
9. Z. M. Rdzawski, J. Stobrawa, and W. Chuchavski, *J. of Achiev. in Mater. and Manuf. Eng.*, **33**, Iss. 1: 7 (2009).
10. X. Liang, Y. Wang, X. Guo, L. Zhang, and H. Li, *J. Metals*, **12**, Iss. 3: 337 (2022).
11. Д. Р. Вилсон, *Структура жидких металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1972) (пер. з англ.).
12. G. Wignall and P. Egelstaff, *J. of Phys. C: Solid State Phys.*, **1**, No. 4: 1088 (2002).
13. А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, *Труды XVI совещания по теории литейных процессов* (1974), с. 15.
14. В. М. Чурсин, *Плавка медных сплавов (Физико-химические и технологические основы)* (Москва: Металлургия: 1982).
15. Y. Nakagawa, *Acta Metallurgica*, **6**, Iss. 11: 704 (1958).
16. Y. Chen, F. Liu, G. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. of Alloys and Comp.*, **1–2**: 427 (2006).
17. R. Shi, Y. Wang, and D. Whuler, *Acta Materiala*, **61**: 1229 (2013).
18. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **742**: 99 (2018).
19. L. Soldi, A. Laplace, M. Roskosz, and S. Gosse, *J. of Alloys and Comp.*, **803**: 61 (2019).
20. М. В. Пикунов, *Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок* (Москва: МИСиС: 1977).
21. J. He and J. Zhao, *Mater. Sci. and Eng. A*, **404**: 85 (2005).
22. V. K. Löhberg und K. Röhring, *Giesserei*, Heft 3, Jahr.17: 92 (1965).

23. А. С. Затуловський, В. О. Щерецький, О. А. Каранда, *Процеси лиття*, № 6: 59 (2019).
24. А. Котб, А. А. Вертман, А. М. Самарин, *Изв. Акад. наук СССР. Металлы*, № 3: 23 (1966).
25. О. В. Ноговіцин, В. Л. Лахненко, І. Р. Баранов, *Металознавство та обробка металів*, 1: 3 (2021).
26. В. О. Середенко, *Металознавство та обробка металів*, 2: 14 (2006).
27. В. О. Середенко, *Металознавство та обробка металів*, 1: 35 (2004).
28. В. А. Середенко, *Процессы литья*, 2: 7 (2003).

REFERENCES

1. X. Luo, D. Yuan, H. Wang, H. Chen, X. Peng, X. Bao, J. Han, H. Huang, and B. Yang, *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **556**: 15 (2022).
2. M. Wang, R. Zhang, Z. Xiao, S. Gong, Y. Jiang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **820**: 153323 (2020).
3. K. Liu, X. Sheng, Q. Li, M. Zhang, N. Han, G. He, J. Zou, W. Chen, and A. Atrens, *Materials*, **13**: 3464 (2020).
4. Y. Yan, C. Wei, Y. He, C. Li, P. Zhang, J. Li, and J. Wang, *China Foundry Res. and develop.*, **19**, No. 4: 335 (2022).
5. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **740**: 194 (2018).
6. X. Y. Lu, C. D. Cao, and B. Wei, *Mater. Sci. and Eng. A*, **313**, Iss. 1: 198 (2001).
7. A. Chatterjee, D. Popov, N. Velisavljevic, and A. Misra, *Nanomater.*, **12**: 1514 (2022).
8. L. Yang, K. Hsu, B. Baughman, D. Godfrey, F. Medina, M. Menon, and S. Wiener, *Additive Manufacturing of Metals. The Technology, Materials, Design and Production* (New York: Springer International Publishing AG: 2017).
9. Z. M. Rdzawski, J. Stobrawa, and W. Chuchavski, *J. of Achiev. in Mater. and Manuf. Eng.*, **33**, Iss. 1: 7 (2009).
10. X. Liang, Y. Wang, X. Guo, L. Zhang, and H. Li, *J. Metals*, **12**, Iss. 3: 337 (2022).
11. J. R. Wilson, *Struktura Zhidkikh Metallov i Splavov* [Structure of Liquid Metals and Alloys] (Moskva: Metallurgiya: 1972) (Russian translation).
12. G. Wignall and P. Egelstaff, *J. of Phys. C: Solid State Phys.*, **1**, No. 4: 1088 (2002).
13. A. A. Zhukov and R. L. Snezhnuy, *Trudy XVI Soveshchaniya po Teorii Liteynykh Protseessov* [Proceedings of the XVI Meeting on the Theory of Foundry Processes] (1974), p. 15 (in Russian).
14. V. M. Chursin, *Plavka Mednykh Splavov (Fiziko-Khimicheskie i Tekhnologicheskie Osnovy)* [Melting of Copper Alloys (Physical-Chemical and Technological Bases)] (Moskva: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
15. Y. Nakagawa, *Acta Metallurgica*, **6**, Iss. 11: 704 (1958).
16. Y. Chen, F. Liu, G. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. of Alloys and Comp.*, **1–2**: 427 (2006).
17. R. Shi, Y. Wang, and D. Whuler, *Acta Materialia*, **61**: 1229 (2013).
18. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li, *J. of Alloys and Comp.*, **742**: 99 (2018).
19. L. Soldi, A. Laplace, M. Roskosz, and S. Gosse, *J. of Alloys and Comp.*, **803**: 61

- (2019).
20. M. V. Pikunov, *Plavka Metallov, Kristallizatsiya Splavov, Zatverdevanie Otlivok* [Melting of Metals, Crystallization of Alloys, Solidification of Castings] (Moskva: MISiS: 1977) (in Russian).
 21. J. He and J. Zhao, *Mater. Scien. and Eng. A*, **404**: 85 (2005).
 22. V. K. Löhberg und K. Röhring, *Giesserei*, Heft 3, Jahr. 17: 92 (1965) (in German).
 23. A. S. Zatulovskyi, V. O. Shcheretskyi, and O. A. Karanda, *Protsesyy Lyttya*, No. 6: 59 (2019) (in Ukrainian).
 24. A. Kotb, A. A. Vertman, and A. M. Samarin, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally*, No. 3: 23 (1966) (in Russian).
 25. A. V. Nogovitsyn, V. L. Lakhnenko, and I. R. Baranov, *Metalozn. Obrobka Met.*, **1**: 3 (2021) (in Ukrainian).
 26. V. O. Seredenko, *Metalozn. Obrobka Met.*, **2**: 14 (2006) (in Ukrainian).
 27. V. O. Seredenko, *Metalozn. Obrobka Met.*, **1**: 35 (2004) (in Ukrainian).
 28. V. A. Seredenko, *Protsessy Lit'ya*, **2**: 7 (2003) (in Russian).

PACS numbers: 52.80.Mg, 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.55.Ln, 81.15.Rs, 81.65.Lp, 82.33.Xj

**Удосконалення параметрів якості поверхневих шарів деталей
з криці після алітування методом електроіскрового легування.
Ч. 1. Особливості структурного стану крицевих поверхонь після
алітування**

О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник*, Т. І. Жиленко, Н. В. Тарельник*,
О. А. Саржанов*, В. І. Мельник**, В. М. Власовець***,
С. В. Павловський*, В. О. Охріменко, А. В. Ткаченко*

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

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

***Державний біотехнологічний університет,
вул. Алчевських, 44,
61002 Харків, Україна*

****Львівський національний університет природокористування,
вул. Володимира Великого, 1,
30831 Дубляни, Україна*

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

*Sumy State University,
2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

**Sumy National Agrarian University,
160 Gerasym Kondratiev Str., UA-40021 Sumy, Ukraine*

***State Biotechnological University,
44 Alchevskikh Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

****Lviv National Environmental University,
1 Volodymyra Velykoho Str., UA-30831 Dublyany, Ukraine*

Citation: O. P. Haponova, V. B. Tarel'nyk, T. I. Zhylenko, N. V. Tarel'nyk, O. A. Sarzhanov, V. I. Mel'nyk, V. M. Vlasovets', S. V. Pavlovskyy, V. O. Okhrimenko, and A. V. Tkachenko, Improvement of Quality Parameters of Surface Layers of Steel Parts after Aluminizing by Electrospark Alloying. Pt. 1. Features of the Structural State of Steel Surfaces after Aluminizing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 12: 1449–1472 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1449](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1449)

В статті проведено аналізу структуроутворення та властивостей поверхневих шарів деталей з криці після алітування традиційними технологіями та методом електроіскрового легування (ЕІЛ). В результаті дослідження продуктивності процесу ЕІЛ алюмінійовою електродою-інструментом, яка є одним з важливих параметрів технології ЕІЛ, виявлено резерви для підвищення якості поверхневих шарів деталей з криці за алітування. Досліджували два варіанти зменшення продуктивності по відношенню до традиційної: перший, коли продуктивність було зменшено $\cong$ в два рази; другий, коли продуктивність було зменшено $\cong$ в чотири рази. Встановлено, що в першому варіанті із зростанням енергії розряду з 0,52 до 6,8 Дж на першому етапі алітування криці 20 і криці 40 товщина «білого» шару збільшується з 20 до 75 і з 25 до 110 мкм відповідно, а дифузійної зони — з 35 до 120 і з 40 до 140 мкм відповідно; мікротвердість «білого шару» зростає з 2200 до 7400 і з 2400 до 7450 МПа відповідно; шерсткість поверхні Ra зростає з 1,1 до 9,0 і з 1,0 до 8,1 мкм відповідно, а суцільність зростає з 80 до 100% починаючи з $Wp = 4,6$ Дж і з 60 до 100% із $Wp = 6,8$ Дж. В другому варіанті із зростанням енергії розряду з 0,52 до 6,8 Дж на першому етапі оброблення криці 20 і криці 40 товщина «білого» шару збільшується для криці 20 з 25 до 60 мкм із $Wp = 4,6$ Дж, а потім не змінюється і для криці 40 з 30 до 100 мкм; товщина дифузійної зони зростає з 45 до 130 мкм відповідно; мікротвердість «білого шару» зростає з 2250 до 7300 і з 2450 до 7300 МПа відповідно; шерсткість поверхні Ra зростає з 1,3 до 9,0 і з 1,6 до 8,1 мкм відповідно, а суцільність, як для криці 20, так і для криці 40 із $Wp = 0,52$ Дж складає 95%, а далі підвищується до 100%.

Ключові слова: електроіскрове легування, алітування, продуктивність, поверхневий шар, структура, шерсткість, мікротвердість, товщина «білого шару», суцільність покриття.

The structure formation and properties of the surface layers of steel parts after alloying by traditional technologies and the method of electrospark alloying (ESA) is analysed in the article. As a result of the study of the productivity of the ESA process by aluminium electrode-tool, which is one of the important parameters of the ESA technology, reserves are revealed for improving the quality of the surface layers of steel parts during aluminizing. Two options for reducing productivity in relation to the traditional are studied: the first one, when productivity is reduced by $\cong 2$ times; the second one, when performance is reduced by $\cong 4$ times. As established, in the first variant, when the discharge energy increases from 0.52 to 6.8 J, at the first stage of aluminizing of steel 20 and steel 40, the thickness of the 'white' layer from 20 to 75 and from 25 to 110 μm , respectively; the thickness of the diffusion zone increases from 35 to 120 and from 40 to 140 μm , respectively; the microhardness of the 'white layer' increases from 2200 to 7400 and from 2400 to 7450 MPa, respectively; the surface roughness Ra increases from 1.1 to 9.0 and from 1.0 to 8.1 μm , respectively, and the continuity increases from 80 to 100% starting with $Wp = 4.6$ J and from 60 to 100% at $Wp = 6.8$ J. In the second variant, when the discharge energy increases from 0.52 to 6.8 J, at the first stage of processing steel 20 and steel 40, the thickness of the 'white' layer increases for steel 20 from 25 to 60 μm at $Wp = 4.6$ J, and then it doesn't change for steel 40 from 30 to 100 μm ; the thickness of the diffusion

zone increases from 45 to 130, respectively; the microhardness of the 'white layer' increases from 2250 to 7300 and from 2450 to 7300 MPa, respectively; the surface roughness Ra increases from 1.3 to 9.0 and from 1.6 to 8.1 μm , respectively, and the continuity for both steel 20 and steel 40 at $Wp = 0.52 \text{ J}$ is of 95% and further increases to 100%.

Key words: electrospark alloying, aluminizing, productivity, surface layer, structure, roughness, microhardness, thickness of the 'white layer', coating continuity.

(Отримано 30 травня 2023 р.; остаточн. варіант — 25 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

Однією з найважливіших проблем, які стоять перед конструкторами та технологами під час створення нових машин і механізмів, є знос їхніх деталей. До певного часу виготовлення відповідальних деталей, від стану поверхневого шару яких залежала працездатність усієї машини, використовували цілісні тверді зносостійкі матеріали [1, 2]. З часом, завдяки розвитку багатьох галузей машинобудування та появи сучасних, більш досконалих машин, зростають вимоги до їхніх деталей, які працюють в екстремальних умовах довілля та постійно зростаючих робочих параметрів (тиску, температури, швидкості, радіаційного впливу та ін.). Вирішення завдання підвищення їхніх надійності та довговічності шляхом вибору твердих високолегованих та важкооброблюваних матеріалів частково вичерпало себе. Триботехнологи з огляду на те, що руйнування деталі починається з поверхні, більше уваги стали приділяти поверхневим шарам деталі, де якраз і відбуваються процеси, пов'язані зі зношуванням. У літературних і патентних джерелах з'являється все більше праць, пов'язаних з дослідженням процесів, що відбуваються в поверхнях деталей [3–5], удосконаленням відомих [6, 7] та розробкою нових технологій [8–10], що уможливають керувати параметрами якості поверхневих шарів деталей у необхідному напрямі. Нові композиційні матеріали, що складаються з більш дешевого та легкооброблюваного матеріалу основи і мають поверхневий шар, сформований за рахунок застосування прогресивної, мало енергоємної й екологічно безпечної технології, не поступаються, а за окремими показниками (довговічність, вартість, витрата металорізального інструмента й оснащення, наявність легувальних елементів та ін.) перевершують деталі, виготовлені з суцільного матеріалу.

Таким чином, дослідження зі створення нових матеріалів, що мають підвищену поверхневу зносостійкість, відносно високу міцність і в'язкість, є актуальними та своєчасними [11–13].

2. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

В даний час у конструкторів і технологів є дуже великий запас технологій, призначених для надання поверхневому шару деталі необхідних фізичних, хемічних, трибологічних та експлуатаційних властивостей. Для захисту поверхонь деталей від різних видів зношування та негативного впливу навколишнього середовища їх піддають різним видам зміцнення. Це — різні способи напорошення металокерамічних покриттів [14, 15], натоплення покриття з композиційних матеріалів [16, 17], армування поверхневих шарів криці частинками карбіду Вольфраму [18], покриття з шарами оксиду Алюмінію [19, 20], електрохемічне хромування в електроліті [21]. Однією з найбільш широко застосовуваних технологій підвищення якості поверхонь деталей є хеміко-термічне оброблення (ХТО) [22–24], яке поєднує в собі цементацію, азотування, нітроцементацію та ряд інших методів. Одним із затребуваних методів ХТО є алітування, яке використовують з метою надання залізовуглецевим стопам підвищеної циндростійкості, опору атмосферній корозії та ряду інших властивостей. Комплексні покриття після алітування [25] характеризуються високою температурою топлення, низькою густиною, високим модулем пружності, жароміцністю, стійкістю до окиснення та займання. Останнім часом їх використовують також для створення захисних і зносостійких покриттів.

За класичною технологією алітування полягає у насиченні поверхні деталі з криці у розтопі алюмінію. В галузі цієї технології досліджували структуру та фазовий склад покриття [26, 27], його вплив на структуру та властивості виробів після алітування конструкційних криць у розтопленому алюмінії [28]. Незважаючи на позитивні результати, класична технологія алітування у розтопах має ряд недоліків, притаманних ХТО [9].

Особливе місце серед зміцнювальних технологій займають технології, що використовують для оброблення матеріалу концентровані потоки енергії (КПЕ), за яких складаються нерівноважні умови нагріву й охолодження, що тягне за собою формування принципово інших, аніж за традиційних методів оброблення, структур поверхневого шару. Це — плазмові технології: напорошення [29–31] та плазмове оброблення [32, 33], лазерне оброблення [34–36]. Сюди слід віднести одну з найбільш перспективних сучасних технологій, застосування якої уможливило управляти параметрами якості поверхонь деталей — електроіскрове легування (ЕІЛ). Завдяки технології ЕІЛ у поверхневих шарах деталей формуються структури, що мають унікальні фізико-механічні та трибологічні властивості на нанорівні [37]. Серед основних переваг технології ЕІЛ порівняно з традиційними методами поверхневого оброблення можна відзначити: екологічну та техногенну безпеку, застосування в локальних

місцях, що не потребує захисту сусідніх поверхонь від негативного впливу процесу, високий ступінь адгезії металу, що наноситься, відсутність жолоблення та деформацій, здатність вбудовуватися в будь-який технологічний процес [38–40].

До недоліків ЕІЛ відносять: підвищення шерсткості та нерівномірності поверхні, виникнення в поверхневому шарі пор, залишкових розтягувальних напружень, пониження втомної міцності [41, 42]. Зазначимо, що в результаті подальшого оброблення поверхневим пластичним деформуванням усі ці недоліки усуваються, а втомна міцність стає вищою, ніж була до оброблення ЕІЛ [43, 44].

До недоліків методу ЕІЛ іноді відносять обмеження формування поверхневих шарів за товщиною, хоча є технології, за використання яких можна одержати зносостійкі покриття високої якості (100% суцільності та товщиною до 1,0 мм і навіть більше) [45].

Що стосується наявності в покритті пор, то це також є перевагою методу ЕІЛ. Технологи упродовж багатьох років шукають шляхи до створення такої структури поверхневого шару, в порах якого могло б утримуватися мастило в парах тертя [46], наприклад в підшипникових шийках валів [47, 48].

Як показано [49, 50], електроіскрові алюмінієві покриття надійно захищають крицю в фосфорнокислих і водно-сольових середовищах.

Аналіза відповідної літератури та патентних джерел, а також низка досліджень, проведених авторами цієї роботи [51–53], показали, що для з'ясування параметрів роботи обладнання установок ЕІЛ в широкому діапазоні досліджувалась енергія розряду W_p , а продуктивність бралася згідно з рекомендаціями табл. 1.

Слід відмітити, що параметри продуктивності, представлені в табл. 1, більш підходять за використання в якості матеріалу електроди-інструмента твердих зносостійких металів (ванадій, титан, вольфрам та ін.); тому є наукова та практична доцільність у проведенні досліджень впливу продуктивності ЕІЛ в більшому діапазоні часу легування на параметри якості сформованого поверхневого шару за використання електроди-інструмента з алюмінію.

Таким чином, метою роботи є: дослідження впливу продуктивності процесу електроіскрового легування поверхонь з криці алюмінієвою електродою-інструментом на структуроутворення та параметри якості поверхневого шару криці 20 і криці 40 після аліту-

ТАБЛИЦЯ 1. Залежність продуктивності ЕІЛ від енергії розряду.

TABLE 1. Dependence of ESA performance on discharge energy.

Енергія розряду W_p , Дж	0,52	1,3	2,6	4,6	6,8
Продуктивність, см ² /хв.	1,0–1,3	1,3–1,5	1,5–2,0	2,0–2,5	2,5–3,0

вання; дослідження впливу спеціальних насичувальних середовищ, в склад яких входять леґувальні елементи, що поліпшують властивості поверхневих шарів деталей з криці.

3. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі для дослідження впливу продуктивності процесу ЕІЛ зразків із криці 20 і криці 40 під час формування поверхневого шару після оброблення алюмінійовою електродою-інструментом (алітування) використовували два варіанти зменшення продуктивності по відношенню до вказаної у табл. 1. В таблиці 2 представлено дані цих варіантів: перший, коли продуктивність було зменшено $\cong$ в два рази; другий, коли продуктивність було зменшено $\cong$ в чотири рази.

Кожен з варіантів виконували в два етапи: 1-й етап — оброблення проводять алюмінійовою електродою за енергії розряду $W_p = 0,52\text{--}6,8$ Дж і продуктивності згідно з табл. 2; 2-й етап — на поверхню, що зазнала алітування на 1-му етапі перед подальшим ЕІЛ алюмінійовою електродою наносили консистентну речовину, яка містить алюмінійову пудру, або графітовий порошок і алюмінійову пудру, після чого, не чекаючи висихання консистентної речовини, проводили процес алітування за енергії розряду у $0,52\text{--}2,6$ Дж і продуктивності у $0,2\text{--}0,4$ см²/хв.; енергію розряду та продуктивність обирали такі, за яких шерсткість поверхні зменшується в 4 рази. Для визначення впливу енергетичних параметрів обладнання ЕІЛ на якісні параметри покриттів виготовляли зразки з криць 20 і 40 розміром $15 \times 15 \times 8$ мм, на які на першому етапі (обох варіантів) наносили покриття алюмінійовою електродою на установці моделю «Елітрон 52А» з використанням різних режимів; кожному режиму ЕІЛ відповідала своя енергія розряду та продуктивність — площа сформованого покриття в одиницю часу.

На сформоване на 1-му етапі алюмінійове покриття наносили консистентну речовину, яка складалася з вазеліну (10%) і алюмінійової пудри (90%) або алюмінійової пудри (45%) та порошку графіту (45%).

З метою пониження шерсткості поверхні після ЕІЛ алюмінієм на 1-му етапі проводили алітування тією ж алюмінійовою електродою, не чекаючи висихання консистентної речовини з вазеліну й алюмі-

ТАБЛИЦЯ 2. Залежність продуктивності ЕІЛ від енергії розряду.

TABLE 2. Dependence of ESA productivity on discharge energy.

Енергія розряду W_p , Дж	0,52	1,3	2,6	4,6	6,8
Продуктивність, Перший варіант см ² /хв.	0,5–0,6	0,6–0,7	0,7–1,0	1,0–1,2	1,2–1,5
Другий варіант	0,2–0,3	0,3–0,4	0,4–0,5	0,5–0,6	0,6–0,7

нійової пудри, але на менших режимах. З метою пониження шерсткості поверхні та підвищення мікротвердості в поверхневому шарі після ЕІЛ алюмінієм на 1-му етапі проводили алітування тією ж електродою, не чекаючи висихання консистентної речовини з алюмінійової пудри та порошку графіту, та також на менших режимах.

Шерсткість поверхні визначали на приладі профілограф-профілометр мод. 201 заводу «Калібр» шляхом зняття й обробки профілограм. Структури поверхневого шару вивчали на оптичному мікроскопі «Неофот-2», за допомогою якого проводили оцінку якості шару, його суцільності, товщини «білого» шару та будови зон підшару. На мікротвердомірі ПМТ-3 проводили дюрOMETричну аналізу на розподіл мікротвердості в поверхневому шарі та по глибині шліфу від поверхні.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Перший варіант. На рисунку 1 зображено різні ділянки структури поверхневого шару зразка криці 20 після ЕІЛ алюмінійовою електродою з енергією розряду $Wp = 0,52$ Дж (а), 1,3 Дж (б), 2,6 Дж (в), 4,6 Дж (г), 6,8 Дж (д). В результаті аналізу структури сформованого поверхневого шару слід зазначити, що його суцільність зі збільшенням енергії розряду зростає та, починаючи з $Wp = 2,6$ Дж, прагне до 100%. Товщина «білого» шару та дифузійної зони у міру збільшення енергії розряду збільшується з 20 до 75 мкм і з 35 до 120 мкм відповідно із зміною Wp з 0,52 до 6,8 Дж.

Шерсткість поверхні зі зменшенням продуктивності ЕІЛ (з використанням 1-го варіанту досліджень) зменшилася по відношенню до величини шерсткості, яка відповідає продуктивності, вказаній у табл. 1. Це, скоріше за все, відбувається в зв'язку з тим, що зі зменшенням продуктивності процесу ЕІЛ збільшується час оброблення 1 см^2 площі поверхні. Водночас по одній ділянці поверхні перебігає декілька «проходів» електроди-інструмента з алюмінію та чим більше цих «проходів», тим менше матеріалу основи (криці) знаходиться в поверхневому шарі. В результаті, зі збільшенням часу оброблення 1 см^2 площі поверхні (зменшенням продуктивності), леґувальна алюмінійова електрода-інструмент контактує з більшою кількістю алюмінію, що знаходиться в поверхневому шарі.

Даний порядок формування шарів за нанесення декількох наступних шарів сприяє розтопленню спочатку нанесеного покриття з більш легкоtopкого металу (алюмінію), заповненню ним шерсткості та пор покриття, що формується. Кристалізація кожного наступного шару відбувається повільніше за рахунок акумулювання тепла розтопом легкоtopкого металу (алюмінію), якого з кожним наступним «проходом» електроди-інструмента з алюмінію стає більше в покритті, ніж криці.

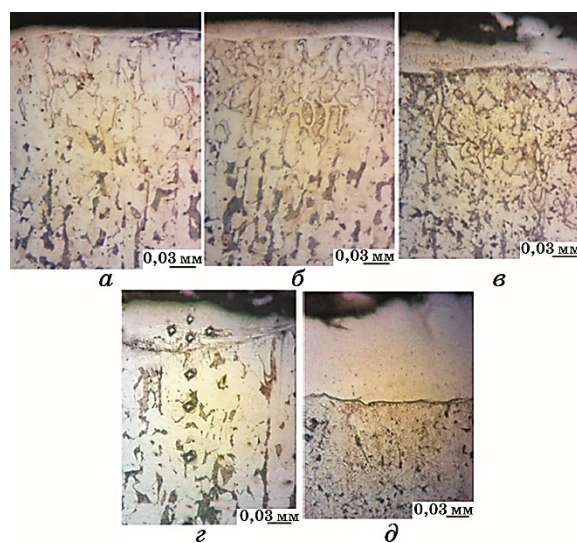


Рис. 1. Ділянки структури поверхневого шару криці 20 після ЕІЛ алюмінійовою електродою за $Wp = 0,52$ Дж (а), 1,3 Дж (б), 2,6 Дж (в), 4,6 Дж (г) і 6,8 Дж (д).

Fig. 1. Areas of the structure of the surface layer of steel 20 after ESA with an aluminium electrode at $Wp = 0.52$ J (a), 1.3 J (б), 2.6 J (в), 4.6 J (г), and 6.8 J (д).

ТАБЛИЦЯ 3. Результати дюрOMETричної аналізи поверхневих шарів криці 20 і криці 40.

TABLE 3. Results of durometric analysis of the surface layers of steel 20 and steel 40.

Енергія розряду, Дж	Розподіл мікротвердості H_{μ} в поверхневому шарі у міру поглиблення із кроком міряння у 30 мкм							
	30	60	90	120	150	180	210	240
Криця 20								
0,52	2200±20	1800±50	1700±50					
1,30	2250±20	1900±50	1800±50	1700±50				
2,60	2900±20	2570±50	2250±50	2000±70	1700±50			
4,60	5300±20	4800±50	4100±50	3100±70	2550±90	1800±90	1700±80	
6,8	7400±20	5700±50	4800±50	3550±70	2790±90	2530±90	1950±80	1700±70
Криця 40								
0,52	2400±20	2100±50	1700±50					
2,60	3650±20	2620±50	2350±50	1900±70	1700±50			
6,8	7450±20	5750±50	4870±50	3600±70	2890±90	2550±90	2000±80	1700±70

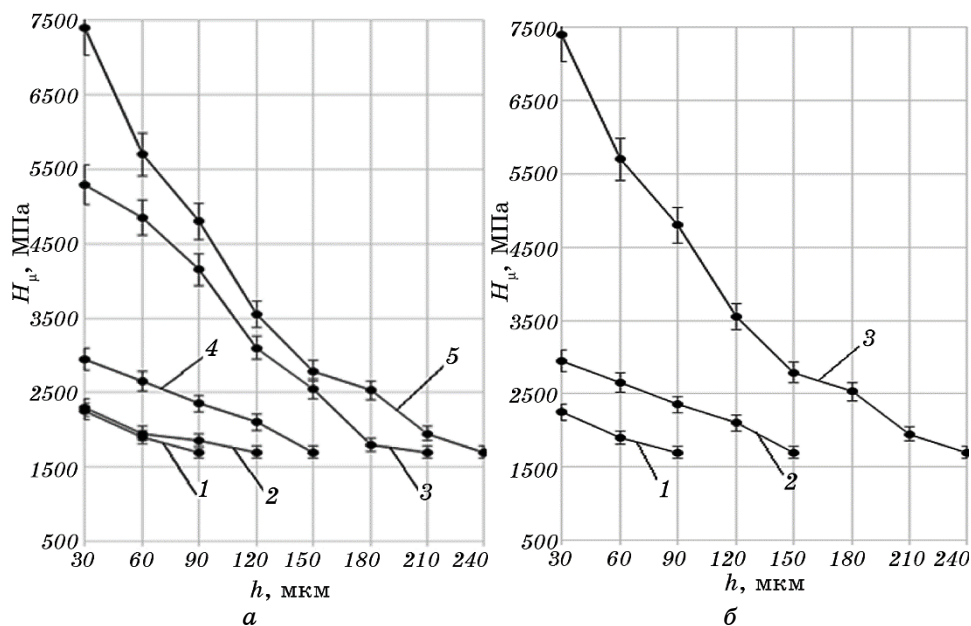


Рис. 2. Розподіл мікротвердості в поверхневому шарі криці 20 (а) і криці 40 (б) за ЕІЛ алюмінійовою електродою відповідно до першого варіанта: залежності 1–5 відповідають енергіям розряду $W_p = 0,52$ Дж, 1,3 Дж, 2,6 Дж, 4,6 Дж і 6,8 Дж відповідно.

Fig. 2. Distribution of microhardness in the surface layer of steel 20 (a) and steel 40 (б) during ESA with an aluminium electrode according to the first option: dependences 1–5 correspond to discharge energies $W_p = 0.52$ J, 1.3 J, 2.6 J, 4.6 J, 6.8 J, respectively.

Результати дюрOMETричної аналізи поверхневих шарів, структури яких представлено на рис. 1, зведено в табл. 3 і представлено на рис. 2. В результаті аналізу табл. 3 та рис. 2 встановлено, що зі збільшенням енергії розряду збільшується мікротвердість поверхневого шару, як в «білому» шарі, так і в перехідній (дифузійній) зоні. Таким чином, зі збільшенням енергії розряду зростає зона підвищеної мікротвердості. Максимальна мікротвердість знаходиться на поверхні сформованих шарів і у міру поглиблення плавно понижується до мікротвердості основи.

Із заміною криці 20 на крицю 40 відбуваються незначні зміни з боку підвищення мікротвердості, як в білому шарі, так і в перехідній (дифузійній) зоні (див. табл. 3).

Другий варіант. На рисунку 3 зображено різні ділянки структури поверхневого шару зразка криці 20 після ЕІЛ алюмінійовою електродою з енергією розряду $W_p = 0,52$ Дж (а), 1,3 Дж (б), 2,6 Дж (в), 4,6 Дж (г), 6,8 Дж (д).

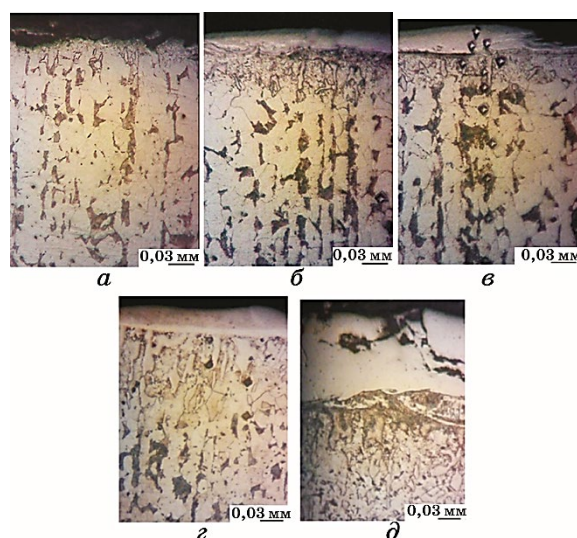


Рис. 3. Ділянки структури поверхневого шару криці 20 після ЕІЛ алюмінійовою електродою-інструментом за $Wp = 0,52$ Дж (а), 1,3 Дж (б), 2,6 Дж (в), 4,6 Дж (г) і 6,8 Дж (д).

Fig. 3. Areas of the structure of the surface layer of steel 20 after ESA with an aluminium electrode at $Wp = 0.52$ J (a), 1.3 J (б), 2.6 J (в), 4.6 J (г), and 6.8 J (д).

ТАБЛИЦЯ 4. Результати дюриметричної аналізи поверхневих шарів криці 20 і криці 40, структури яких представлено на рис. 3.

TABLE 4. Results of durometric analysis of the surface layers of steel 20 and steel 40, the structures of which are presented in Fig. 3.

Енергія розряду, Дж	Розподіл мікротвердості H_μ в поверхневому шарі у міру поглиблення із кроком міряння у 30 мкм							
	30	60	90	120	150	180	210	240
Криця 20								
0,52	2250 ± 20	1900 ± 50	1700 ± 50					
1,30	2300 ± 20	1950 ± 50	1850 ± 50	1700 ± 50				
2,60	2950 ± 20	2650 ± 50	2350 ± 50	2100 ± 70	1700 ± 50			
4,60	5300 ± 20	4850 ± 50	4150 ± 50	3100 ± 70	2550 ± 90	1800 ± 90	1700 ± 80	
6,8	7300 ± 20	5700 ± 50	4850 ± 50	3600 ± 70	2820 ± 90	2550 ± 90	1950 ± 80	1700 ± 70
Криця 40								
0,52	2450 ± 20	2150 ± 50	1700 ± 50					
2,60	3650 ± 20	2750 ± 50	2400 ± 50	1950 ± 70	1700 ± 50			
6,8	7300 ± 20	5600 ± 50	4500 ± 50	3500 ± 70	2900 ± 90	2650 ± 90	1950 ± 80	1700 ± 70

В результаті аналізу структури сформованого поверхневого шару, структура якого змінилася, слід зазначити, що його суцільність практично за кожної енергії розряду зростає до 100%, за винятком $W_p = 0,52$ Дж, для якої суцільність переважно складає до 95%.

Товщини «білого» шару та дифузійної зони у міру збільшення енергії розряду збільшується з 25 до 60 і з 40 до 60 мкм відповідно зі збільшенням W_p з 0,52 до 2,6 Дж, а потім практично не змінюються за $W_p = 4,6$ Дж і навіть зменшується для $W_p = 6,8$ Дж.

Шерсткість поверхні зі зменшенням продуктивності ЕІЛ (за використання 2-го варіанту досліджень) незначно зменшилася по відношенню до величини шерсткості, яка відповідає продуктивності, вказаній у табл. 2 по 1-му варіанту. Тут також, як і в 1-му варіанті, зі зменшенням продуктивності процесу ЕІЛ збільшується час оброблення 1 см² площі поверхні. Водночас, як і в 1-му варіанті, кристалізація кожного наступного шару відбувається повільніше за рахунок акумулювання тепла розтопом легкоплавкого металу (алюмінію), але процес зменшення шерсткості не такий інтенсивний. Це пояснюється тим, що з кожним наступним «проходом» електродо-інструмента з алюмінію різниця між кількостям алюмінію та криці в покритті все менше відрізняється від попереднього варіанту.

Результати дюрOMETричної аналізу поверхневих шарів, структури яких представлено на рис. 3, зведено в табл. 4 та представлено на рис. 4. Із заміною криці 20 на крицю 40 відбуваються незначні зміни з боку підвищення мікротвердості, як в білому шарі, так і в перехідній (дифузійній) зоні (див. табл. 4).

В таблицях 5 і 6 представлено зведені дані результатів стосовно параметрів якості поверхневих шарів криці 20 і криці 40 після ЕІЛ алюмінійовою електродою-інструментом із зміною енергії розряду з 0,52 до 6,8 Дж і продуктивності з 0,2–1,3 см²/хв. за $W_p = 0,52$ Дж до 0,6–3,0 см²/хв. за $W_p = 6,8$ Дж.

На рисунках 5 і 6 представлено залежності параметрів якості поверхневих шарів криці 20 в залежності від енергії розряду та продуктивності ЕІЛ за першим і другим варіантами відповідно.

На рисунках 7 і 8 представлено залежності параметрів якості поверхневих шарів криці 40 в залежності від енергії розряду та продуктивності ЕІЛ за першим і другим варіантами відповідно.

5. ВИСНОВКИ

1. Проведено аналізу структуроутворення та властивостей поверхневих шарів деталей з криці після алітування традиційними технологіями та методом ЕІЛ.
2. Виявлено резерви для підвищення параметрів якості поверхневих шарів деталей з криці через алітування за рахунок більш досконалого дослідження продуктивності процесу ЕІЛ алюмінійо-

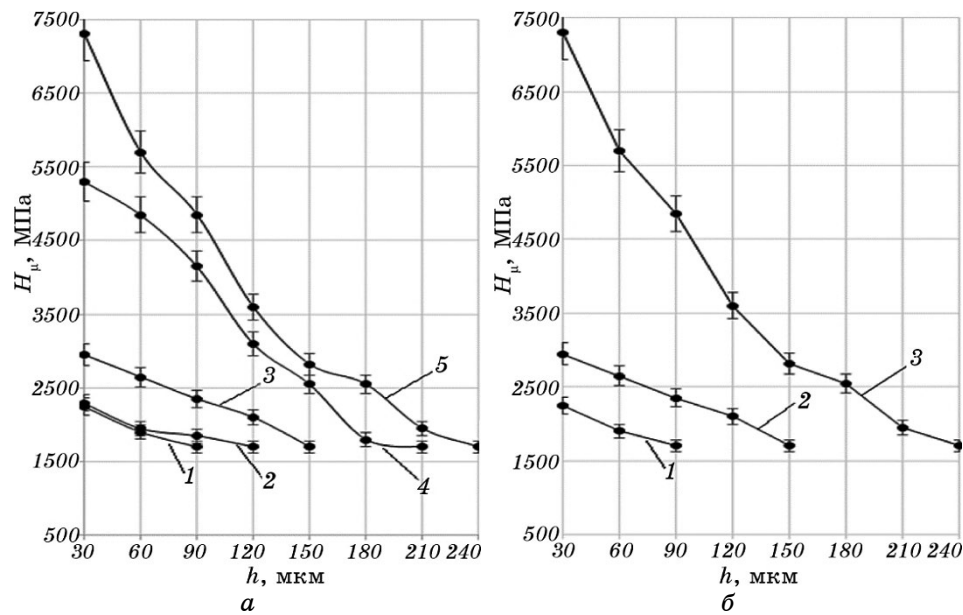


Рис. 4. Розподіл мікротвердості в поверхневому шарі криці 20 (а) і криці 40 (б) за ЕІЛ алюмінійовою електродою по другому варіанту.

Fig. 4. Distribution of microhardness in the surface layer of steel 20 (a) and steel 40 (б) during ESA with an Al-electrode according to the second option.

вою електродою-інструментом, що є одним з важливих режимів технології алітування.

3. В 1-му варіанті зі зростанням енергії розряду з 0,52 до 6,8 Дж на 1-му етапі алітування криці 20 і криці 40, відповідно: товщина «білого» шару збільшується з 20 до 75 і з 25 до 110 мкм, а дифузійної зони з 35 до 120 і з 40 до 140 мкм; мікротвердість «білого шару» зростає з 2200 до 7400 і з 2400 до 7450 МПа; шерсткість поверхні зростає з 1,1 до 9,0 і з 1,0 до 8,1 мкм, а суцільність зростає з 80 до 100%, починаючи з $Wp = 4,6$ Дж, і з 60 до 100% за $Wp = 6,8$ Дж.

4. В 2-му варіанті зі зростанням енергії розряду з 0,52 до 6,8 Дж на 1-му етапі оброблення криці 20 і криці 40: товщина «білого» шару збільшується для криці 20 з 25 до 60 мкм за $Wp = 4,6$ Дж і потім не змінюється, а для криці 40 — з 30 до 100 мкм; товщина дифузійної зони збільшується з 45 до 130; мікротвердість «білого шару» зростає з 2250 до 7300 і з 2450 до 7300 МПа відповідно; шерсткість поверхні Ra зростає з 1,3 до 9,0 і з 1,6 до 8,1 мкм відповідно, а суцільність, як для криці 20, так і для криці 40, за $Wp = 0,52$ Дж складає 95%, а далі підвищується до 100%.

5. Зменшення продуктивності процесу ЕІЛ сприяє погіршенню параметрів якості покриттів.

ТАБЛИЦЯ 5. Якісні параметри поверхневих шарів криці 20 зразків після ЕІЛ алюмінійовою електродою.**TABLE 5.** Qualitative parameters of the surface layers of steel of 20 samples after ESA with an aluminium electrode.

Енергія розряду, Дж	Продуктивність, см ² /хв.	Товщина, мкм		Максимальна мікротвердість, МПа		Шерсткість, мкм			Суцільність, %
		«білого» шару	перехідної зони	«білого» шару	перехідної зони	Ra	Rz	R _{max}	
Криця 20 (за продуктивністю згідно з табл. 1)									
0,52	1,0–1,3	до 12	до 30	2000 ± 20	1900 ± 50	1,3	2,3	9,3	60
1,30	1,3–1,5	до 45	до 40	2050 ± 20	1850 ± 80	2,1	6,2	21,6	80
2,60	1,5–2,0	до 55	до 50	2700 ± 20	2000 ± 200	3,9	9,3	23,2	87
4,60	2,0–2,5	до 70	до 60	5010 ± 20	2250 ± 200	6,2	16,3	40,6	95
6,8	2,5–3,0	до 70	до 130	7270 ± 20	2370 ± 70	9,0	18,1	58,3	100
Криця 20 (перший варіант)									
0,52	0,5–0,6	до 20	до 35	2200 ± 20	1950 ± 50	1,1	2,1	8,7	80
1,30	0,6–0,7	до 50	до 50	2250 ± 20	1950 ± 80	2	5,1	16,3	90
2,60	0,7–1,0	до 60	до 55	2900 ± 20	2100 ± 200	3,8	6,3	19,6	95
4,60	1,0–1,2	до 70	до 70	5300 ± 20	2350 ± 200	6,2	12,1	33,1	100
6,8	1,2–1,5	до 75	до 120	7400 ± 20	2400 ± 70	9,0	15,4	45,2	100
Криця 20 (другий варіант)									
0,52	0,2–0,3	до 25	до 40	2250 ± 20	1980 ± 50	1,3	2,0	8,5	до 95
1,30	0,3–0,4	до 50	до 55	2300 ± 20	2000 ± 80	2	6,1	15,6	100
2,60	0,4–0,5	до 57	до 60	2950 ± 20	2050 ± 50	3,8	9,1	18,1	100
4,60	0,5–0,6	до 60	до 80	5300 ± 20	2000 ± 50	6,2	16,0	31,2	100
6,8	0,6–0,7	до 60	до 100	7300 ± 20	2150 ± 50	9,0	18,1	43,3	100

ТАБЛИЦЯ 6. Якісні параметри поверхневих шарів криці 40 зразків після ЕІЛ алюмінійовою електродою.

TABLE 6. Qualitative parameters of the surface layers of steel of 40 samples after ESA with an aluminium electrode.

Енергія розряду, Дж	Продуктивність, $\text{см}^2/\text{хв.}$	Товщина, мкм		Максимальна мікротвердість, МПа		Шерсткість, мкм			Суцільність, %
		«білого» шару	перехідної зони	«білого» шару	перехідної зони	Ra	Rz	R_{max}	
Криця 40 (за продуктивністю згідно з табл. 1)									
0,52	1,0–1,3	до 15	до 35	2350 ± 20	2000 ± 50	1,2	3,0	8,1	50
2,60	1,5–2,0	до 60	до 70	3500 ± 20	4500 ± 50	1,9	4,1	11,6	70
6,8	2,5–3,0	до 130	до 150	7400 ± 20	2390 ± 70	8,1	17,3	49,0	100
Криця 40 (перший варіант)									
0,52	0,5–0,6	до 25	до 40	2400 ± 20	2100 ± 50	1,0	3,0	6,2	60
2,60	0,7–1,0	до 70	до 80	3650 ± 20	4600 ± 50	1,9	4,1	8,6	90
6,8	1,2–1,5	до 110	до 140	7450 ± 20	2490 ± 70	8,1	17,3	42,1	100
Криця 40 (другий варіант)									
0,52	0,2–0,3	до 30	до 45	2450 ± 20	2130 ± 50	1,6	3,0	6,1	95
2,60	0,4–0,5	до 70	до 80	3650 ± 20	4650 ± 50	1,9	4,1	7,7	100
6,8	0,6–0,7	до 100	до 130	7300 ± 20	2030 ± 70	8,1	17,3	39,1	100

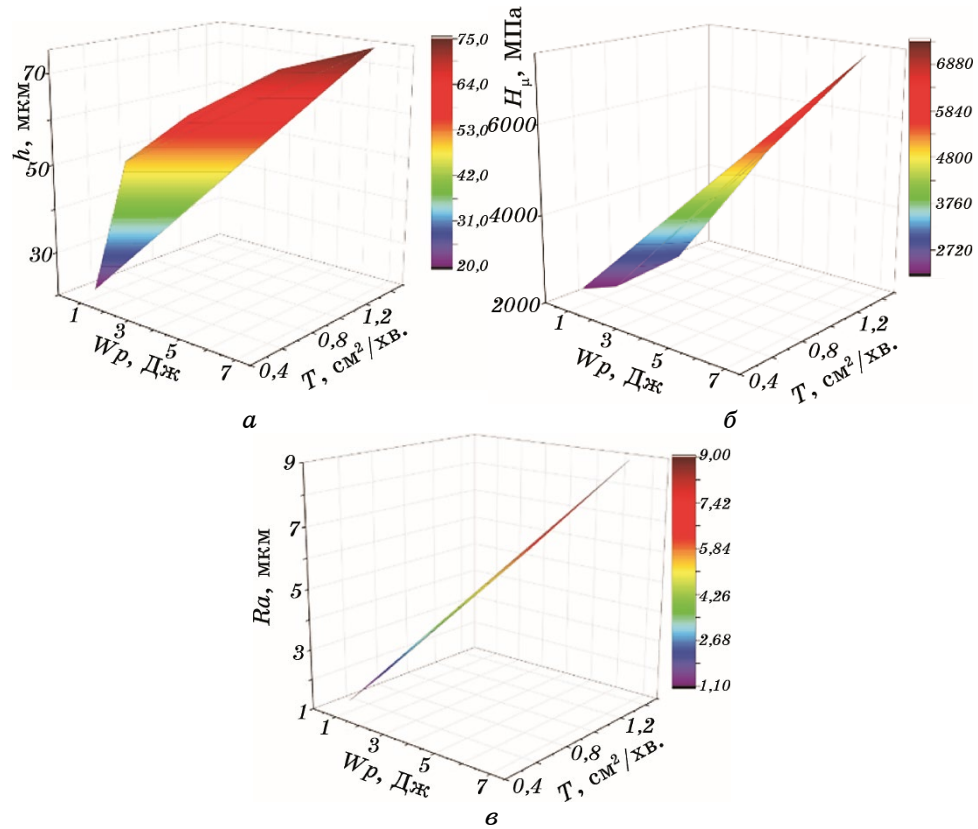


Рис. 5. Зміна параметрів якості: товщини «білого шару» (а), мікротвердості (б) та шерсткості (в) поверхневих шарів криці 20 в залежності від енергії розряду та продуктивності ЕІЛ (за першим варіантом).

Fig. 5. Change in quality parameters: thickness of the 'white layer' (а), microhardness (б), and roughness (в) of the surface layers of steel 20 depending on the discharge energy and ESA productivity (according to the first option).

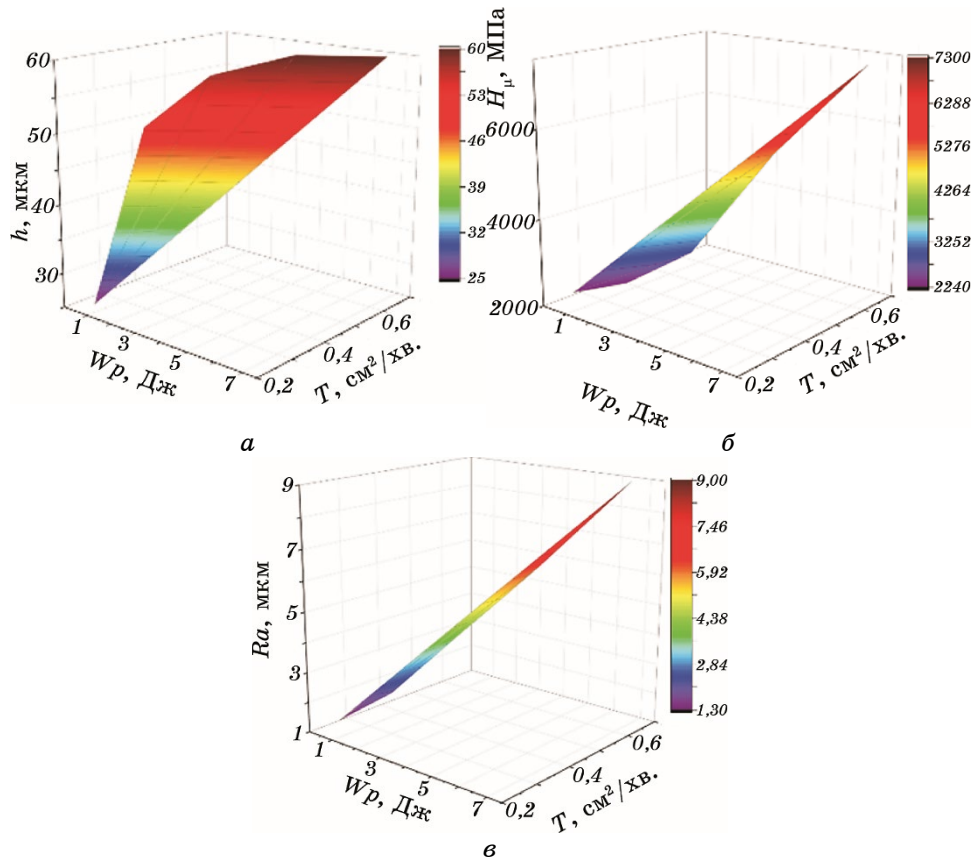


Рис. 6. Зміна параметрів якості: товщини «білого шару» (а), мікротвердості (б) та шерсткості (в, з) поверхневих шарів криці 20 в залежності від енергії розряду та продуктивності ЕІЛ (за другим варіантом).

Fig. 6. Change in quality parameters: thickness of the 'white layer' (a), microhardness (б), and roughness (в, з) of the surface layers of steel 20 depending on the discharge energy and ESA productivity (according to the second option).

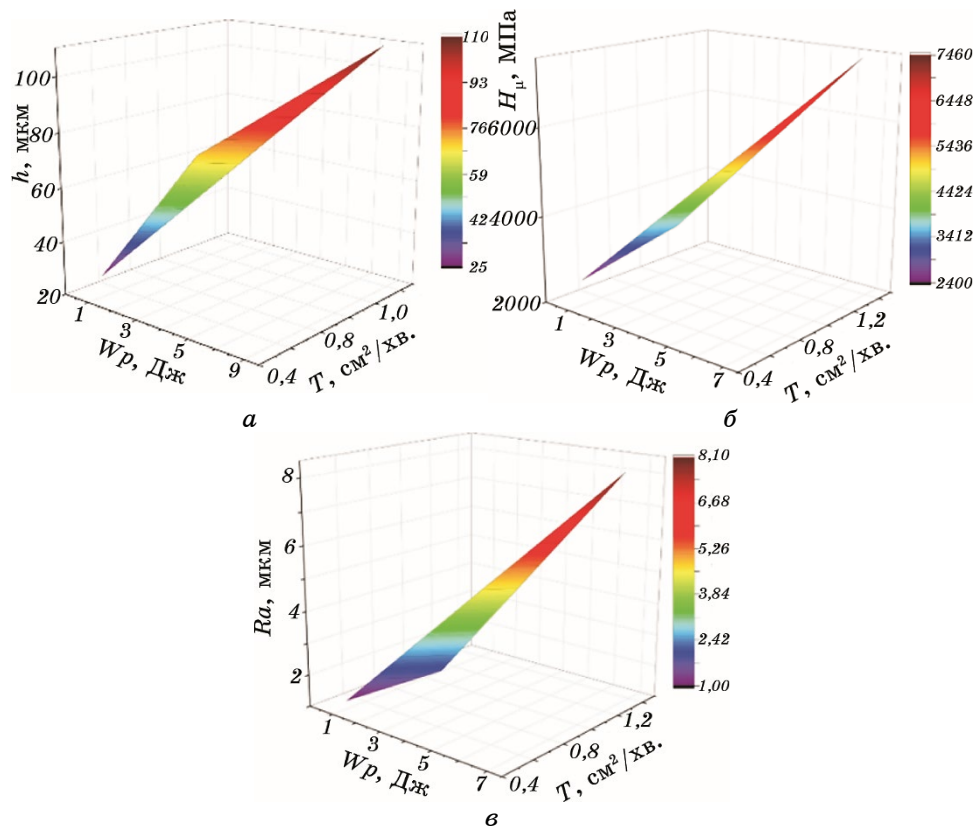


Рис. 7. Зміна параметрів якості: товщини «білого шару» (а), мікротвердості (б) та шерсткості (в, з) поверхневих шарів криці 40 в залежності від енергії розряду та продуктивності ЕІЛ (за першим варіантом).

Fig. 7. Change in quality parameters: thickness of the 'white layer' (а), microhardness (б), and roughness (в, з) of the surface layers of steel 40 depending on the discharge energy and ESA productivity (according to the first option).

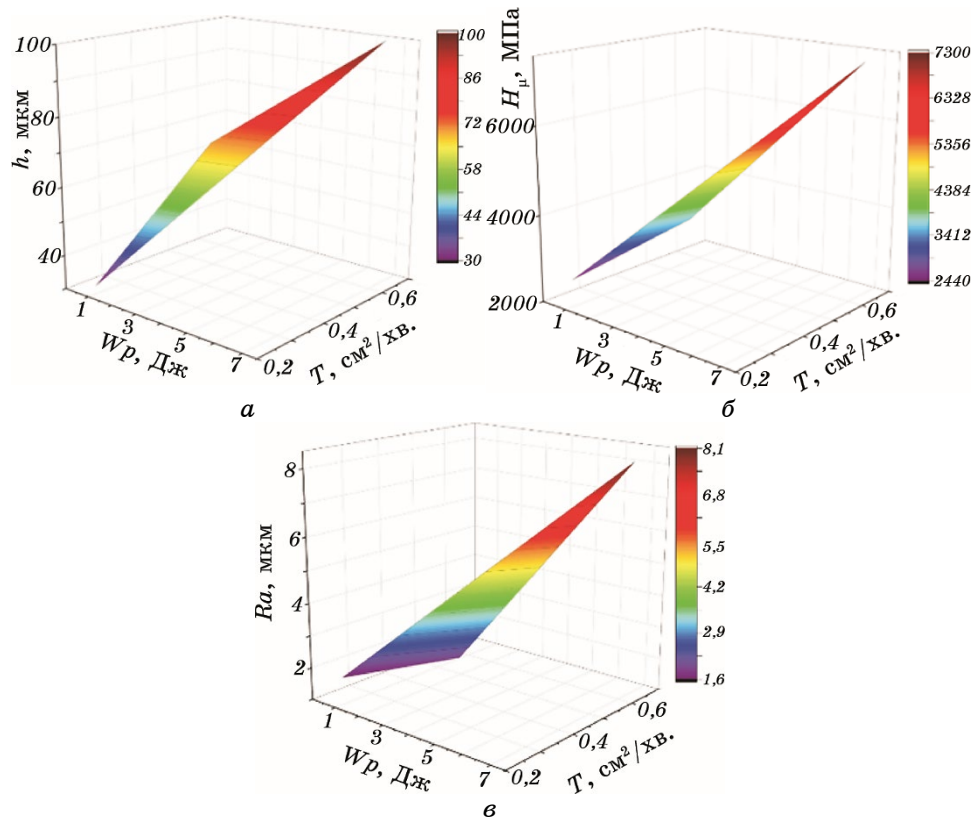


Рис. 8. Зміна параметрів якості: товщини «білого шару» (а), мікротвердості (б) та шерсткості (в, з) поверхневих шарів криці 40 в залежності від енергії розряду та продуктивності ЕІЛ (за другим варіантом).

Fig. 8. Change of quality parameters: thickness of the 'white layer' (а), microhardness (б), and roughness (в, з) of the surface layers of steel 40 depending on the discharge energy and ESA productivity (according to the second option).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. Martsynkovskyy, V. Tarel'nyk, V. Martsynkovskyy, I. Konoplianchenko, A. Zhukov, P. Kurp, P. Furmańczyk, and N. Tarel'nyk, *AIP Conf. Proc.*, **2017**: 020017 (2018).
2. V. Tarel'nyk, I. Konoplianchenko, V. Martsynkovskyy, A. Zhukov, and P. Kurp, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing* (Eds. V. Ivanov, Y. Rong, J. Trojanowska, J. Venus, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2019), p. 382.
3. T. Kresan, S. Pylypaka, T. Volina, I. Rybenko, and O. Tatsenko, *Advanced Manufacturing Processes IV* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, and I. Pavlenko) (Springer: 2023), p. 44.
4. T. Volina, S. Pylypaka, V. Babka, O. Zalevska, and A. Rebrii, *Advanced Manufacturing Processes IV* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, and I. Pavlenko) (Springer: 2023), p. 506 (2023).
5. S. Pylypaka, T. Volina, I. Hryshchenko, S. Dieniezhnikov, and I. Rybenko, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing V* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2022), p. 112.
6. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**, Nos. 3–4: 266 (2017).
7. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**, Nos. 5–6: 385 (2017).
8. O. P. Umanskyi, M. S. Storozhenko, V. B. Tarel'nyk, O. Y. Koval, Y. V. Gubin, N. V. Tarel'nyk, and T. V. Kurinna, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**, Nos. 1–2: 57 (2020).
9. V. B. Tarel'nyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Yu. I. Semirnenko, N. V. Tarel'nyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **57**: 173 (2021).
10. О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник, В. С. Марцинковський, Є. В. Конопляченко, В. І. Мельник, В. М. Власовець, О. А. Саржанов, Н. В. Тарельник, М. О. Мікуліна, А. Д. Поливаний, Г. В. Кирик, А. Б. Баталова, *Металофіз. новітні технол.*, **43**, № 8: 1121 (2021).
11. Т. В. Мосина, *Новые огнеупоры*, **9**: 61 (2013).
12. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, **233**: 012039 (2017).
13. І. П. Шацький, В. В. Перепічка, Л. Я. Роп'як, *Металофіз. новітні технол.*, **42**, № 1: 69 (2020).
14. M. S. Storozhenko, A. P. Umanskii, A. E. Terentiev, and I. M. Zakiev, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, No. 2: 60 (2017).
15. O. Umanskyi, M. Storozhenko, G. Baglyuk, O. Melnyk, V. Brazhevsky, O. Chernyshov, O. Terentiev, Yu. Gubin, and O. Kostenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**, Nos. 7–8: 434 (2020).
16. M. Bembenek, P. Pryszyzhnyuk, T. Shihab, R. Machnik, O. Ivanov, and L. Ropyak, *Materials*, **15**, No. 14: 5074 (2022).
17. B. O. Trembach, M. G. Sukov, V. A. Vynar, I. O. Trembach, V. V. Subbotina, O. Yu. Rebrov, O. M. Rebrova, and V. I. Zakiev, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 4: 493 (2022).
18. L. Ropyak, I. Schuliar, and O. Bohachenko, *Eastern-European J. Enterprise*

- Technologies*, **1**, No. 5: 53 (2016).
19. I. Ivashenko, V. Posuvailo, H. Veselivska, and V. Vynar, *15th International Conference on Computer Sciences and Information Technologies (CSIT) (Sept. 23–26, 2020, Zbarazh)* (IEEE: 2021), p. 50.
 20. M. Bembenek, M. Makoviichuk, I. Shatskyi, L. Ropyak, I. Pritula, L. Gryn, and V. Belyakovskiy, *Sensors*, **22**, No. 21: 8105 (2022).
 21. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskiy, *Energies*, **15**, No. 1: 83 (2022).
 22. F. A. P. Fernandes, S. C. Heck, R. G. Pereira, and A. Lombardi-Neto, *J. Achievements Mater. Manufacturing Eng.*, **40**: 175 (2010).
 23. Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, and Heng Chang, *Engineering*, **3**, No. 9: 942 (2011).
 24. S. Ben Slima, *Mater. Sci. Applications*, **3**, No. 9: 640 (2012).
 25. M. Brochu, J. G. Portillo, J. Milligan, and D. W. Heard, *Open Surf. Sci. J.*, No. 3: 105 (2011).
 26. И. Г. Бродова, И. Г. Ширинкина, Ю. П. Зайков, *Физ. мет. металловед.*, **116**, № 9: 928 (2015).
 27. В. Ф. Даненко, Л. М. Гуревич, Г. В. Понкратова, *Известия ВолгГТУ*, **9**, № 10: 30 (2014).
 28. В. И. Муравьев, П. В. Бахматов, Н. Г. Лончаков, С. З. Чинилов, *Упрочняющие технологии и покрытия*, **11**: 25 (2013).
 29. V. I. Kuzmin, A. A. Mikhal'chenko, O. B. Kovalev, and E. V. Kartaev, *J. Thermal Spray Technology*, **21**, No. 1: 159 (2012).
 30. A. D. Pogrebnjak, V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskiy, O. V. Bondar, P. Konarski, K. Zaleski, S. Jurga, and E. Coy, *Composites Part B: Eng.*, **142**: 85 (2018).
 31. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, P. Horodek, V. B. Tarelnyk, V. V. Buranich, H. Amekura, N. Okubo, N. Ishikawa, and V. M. Beresnev, *Mater. Lett.*, **303**: 130548 (2021).
 32. G. Morand, P. Chevallier, L. Bonilla-Gameros, S. Turgeon, M. Cloutier, M. Da Silva Pires, A. Sarkissian, M. Tatouliau, L. Houssiau, and D. Mantovani, *Surf. Interface Analysis*, **53**, No. 7: 658 (2021).
 33. G. Maistro, S. Kante, L. Nyborg, and Y. Cao, *Surf. Interfaces*, **24**: 101093 (2021).
 34. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARN J. Eng. Appl. Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
 35. B. Antoszewski, S. Tofil, M. Scendo, and V. Tarelnik, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **233**: 012036 (2017).
 36. I. Pliszka and N. Radek, *Proc. Eng.*, **192**: 707 (2017).
 37. B. Antoszewski, O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, O. M. Myslyvchenko, P. Kurp, T. I. Zhylenko, and I. Konoplianchenko, *Materials*, **14**: 739 (2021).
 38. Д. Н. Коротаев, *Технологические возможности формирования износостойких наноструктур электроискровым легированием* (Омск: СибАДИ: 2009).
 39. А. Д. Верхотуров, *Формирование поверхностного слоя металла при электроискровом легировании* (Владивосток: Дальнаука: 1995).
 40. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martynkovskiy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
 41. V. Martynkovskiy, V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, and

- M. Dumanchuk, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, J. Machado, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2020), p. 216.
42. V. B. Tarel'nik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **53**: 285 (2017).
 43. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 2: 173 (2019).
 44. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 313 (2019).
 45. V. B. Tarel'nik, E. V. Konoplyanchenko, P. V. Kosenko, and V. S. Martsinkovskii, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**, Nos. 7–8: 540 (2017).
 46. В. С. Марцинковский, *Способ обработки вкладышей подшипников ковзання*, Патент України № 77906 (Опубліковано 2007 р.).
 47. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Yu. Filonenko, *Proc. Eng.*, **39**: 148 (2012).
 48. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Yu. Filonenko, *Proc. Eng.*, **39**: 157 (2012).
 49. С. Ф. Вдовин, Е. С. Махнев, Н. Л. Минеева, В. В. Тарасов, А. П. Андреев, *Электронная обработка материалов*, **6**: 15 (1988).
 50. С. М. Решетников, С. Ф. Вдовин, *Электронная обработка материалов*, **3**: 33 (1977).
 51. O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnjak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
 52. G. V. Kirik, O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, O. M. Myslyvchenko, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Nos. 11–12: 688 (2018).
 53. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, О. М. Мисливченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 10: 1377 (2019).

REFERENCES

1. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, I. Konoplianchenko, A. Zhukov, P. Kurp, P. Furmańczyk, and N. Tarelnyk, *AIP Conf. Proc.*, **2017**: 020017 (2018).
2. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, V. Martsynkovskyy, A. Zhukov, and P. Kurp, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing* (Eds. V. Ivanov, Y. Rong, J. Trojanowska, J. Venus, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2019), p. 382.
3. T. Kresan, S. Pylypaka, T. Volina, I. Rybenko, and O. Tatsenko, *Advanced Manufacturing Processes IV* (Eds. V. Tonkonogiyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, and I. Pavlenko) (Springer: 2023), p. 44.
4. T. Volina, S. Pylypaka, V. Babka, O. Zalevska, and A. Rebrii, *Advanced Manufacturing Processes IV* (Eds. V. Tonkonogiyi, V. Ivanov, J. Trojanowska,

- G. Oborskyi, and I. Pavlenko) (Springer: 2023), p. 506 (2023).
5. S. Pylypaka, T. Volina, I. Hryshchenko, S. Dieniezhnikov, and I. Rybenko, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing V* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2022), p. 112.
6. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**, Nos. 3–4: 266 (2017).
7. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**, Nos. 5–6: 385 (2017).
8. O. P. Umanskyi, M. S. Storozhenko, V. B. Tarelnyk, O. Y. Koval, Y. V. Gubin, N. V. Tarelnyk, and T. V. Kurinna, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**, Nos. 1–2: 57 (2020).
9. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. B. Loboda, E. V. Konoplyanchenko, V. S. Martsinkovskii, Yu. I. Semirnenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, and B. A. Sarzhanov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **57**: 173 (2021).
10. O. P. Haponova, V. B. Tarel'nyk, V. S. Martsynkovskyy, Ye. V. Konoplyanchenko, V. I. Mel'nyk, V. M. Vlasovets', O. A. Sarzhanov, N. V. Tarel'nyk, M. O. Mikulina, A. D. Polyvanyy, H. V. Kyryk, and A. B. Batalova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1121 (2021) (in Ukrainian).
11. T. V. Mosina, *Novyye Ogneupory*, **9**: 61 (2013) (in Russian).
12. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, **233**: 012039 (2017).
13. I. P. Shats'kyi, V. V. Perepichka, and L. Ya. Rop'yak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 69 (2020) (in Ukrainian).
14. M. S. Storozhenko, A. P. Umanskii, A. E. Terentiev, and I. M. Zakiev, *Powder metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, No. 2: 60 (2017).
15. O. Umanskyi, M. Storozhenko, G. Baglyuk, O. Melnyk, V. Brazhevsky, O. Chernyshov, O. Terentiev, Yu. Gubin, and O Kostenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **59**, Nos. 7–8: 434 (2020).
16. M. Bembenek, P. Prysyazhnyuk, T. Shihab, R. Machnik, O. Ivanov, and L. Ropyak, *Materials*, **15**, No. 14: 5074 (2022).
17. B. O. Trembach, M. G. Sukov, V. A. Vynar, I. O. Trembach, V. V. Subbotina, O. Yu. Rebrov, O. M. Rebrova, and V. I. Zakiev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 493 (2022).
18. L. Ropyak, I. Schuliar, and O. Bohachenko, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, **1**, No. 5: 53 (2016).
19. I. Ivasenko, V. Posuvailo, H. Veselivska, and V. Vynar, *15th International Conference on Computer Sciences and Information Technologies (CSIT) (Sept. 23–26, 2020, Zbarazh)* (IEEE: 2021), p. 50.
20. M. Bembenek, M. Makoviichuk, I. Shatskyi, L. Ropyak, I. Pritula, L. Gryn, and V. Belyakovskiy, *Sensors*, **22**, No. 21: 8105 (2022).
21. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskiy, *Energies*, **15**, No. 1: 83 (2022).
22. F. A. P. Fernandes, S. C. Heck, R. G. Pereira, and A. Lombardi-Neto, *J. Achievements Mater. Manufacturing Eng.*, **40**: 175 (2010).
23. Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, and Heng Chang, *Engineering*, **3**, No. 9: 942 (2011).
24. S. Ben Slima, *Mater. Sci. Applications*, **3**, No. 9: 640 (2012).
25. M. Brochu, J. G. Portillo, J. Milligan, and D. W. Heard, *Open Surf. Sci. J.*,

- No. 3: 105 (2011).
26. I. G. Brodova, I. G. Shirinkina, and Yu. P. Zaikov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **116**, No. 9: 928 (2015) (in Russian).
 27. V. F. Danenko, L. M. Gurevich, and G. V. Ponkratova, *Izvestiya VolgGTU*, **9**, No. 10: 30 (2014) (in Russian).
 28. V. I. Murav'ev, P. V. Bahmatov, N. G. Lonchakov, and S. Z. Chinilov, *Upr-rochnyayushchie Tekhnologii i Pokrytiya*, **11**: 25 (2013) (in Russian).
 29. V. I. Kuzmin, A. A. Mikhal'chenko, O. B. Kovalev, and E. V. Kartaev, *J. Thermal Spray Technology*, **21**, No. 1: 159 (2012).
 30. A. D. Pogrebnjak, V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynsky, O. V. Bondar, P. Konarski, K. Zaleski, S. Jurga, and E. Coy, *Composites Part B: Eng.*, **142**: 85 (2018).
 31. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, P. Horodek, V. B. Tarelnyk, V. V. Buranich, H. Amekura, N. Okubo, N. Ishikawa, and V. M. Beresnev, *Ma-ter. Lett.*, **303**: 130548 (2021).
 32. G. Morand, P. Chevallier, L. Bonilla-Gameros, S. Turgeon, M. Cloutier, M. Da Silva Pires, A. Sarkissian, M. Tatouliau, L. Houssiau, and D. Mantovani, *Surf. Interface Analysis*, **53**, No. 7: 658 (2021).
 33. G. Maistro, S. Kante, L. Nyborg, and Y. Cao, *Surf. Interfaces*, **24**: 101093 (2021).
 34. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARPJ. Eng. Appl. Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
 35. B. Antoszewski, S. Tofil, M. Scendo, and V. Tarelnik, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **233**: 012036 (2017).
 36. I. Pliszka and N. Radek, *Proc. Eng.*, **192**: 707 (2017).
 37. B. Antoszewski, O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, O. M. Myslyvchenko, P. Kurp, T. I. Zhylenko, and I. Konoplianchenko, *Materials*, **14**: 739 (2021).
 38. D. N. Korotaev, *Tekhnologicheskie Vozmozhnosti Formirovaniya Iznosostoi-kikh Nanostruktur Ehlektroiskrovym Legirovaniem* [Technological Possibilities of Wear-Resistant Nanostructure Formation by Electric-Spark Alloying] (Omsk: SibADI: 2009) (in Russian).
 39. A. D. Verhoturov, *Formirovanie Poverkhnostnogo Sloya Metalla pri Ehlek-troiskrovom Legirovanii* [Formation of the Metal Surface Layer by Electrospark Alloying] (Vladivostok: Dal'nauka: 1995) (in Russian).
 40. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskiy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ce-ramics*, **55**: 585 (2017).
 41. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, and M. Dumanchuk, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II* (Eds. V. Ivanov, J. Trojanowska, J. Machado, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, and D. Perakovic) (Springer: 2020), p. 216.
 42. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsynkovskii, E. V. Konoplianchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **53**: 285 (2017).
 43. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. O. Vasylenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 2: 173 (2019) (in Russian).
 44. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. O. Vasylenko, *Metallofiz.*

- Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 313 (2019) (in Russian).
45. V. B. Tarel'nik, E. V. Konoplyanchenko, P. V. Kosenko, and V. S. Martsinkovskii, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**, Nos. 7–8: 540 (2017).
 46. V. S. Martsynkovskyy, *Sposib Obrobky Vkladyshiv Pidshypnykiv Kovzannya* [The Method of Processing the Liners of Sliding Bearings], Patent of Ukraine No. 77906 (Published 2007) (in Ukrainian).
 47. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Yu. Filonenko, *Proc. Eng.*, **39**: 148 (2012).
 48. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Yu. Filonenko, *Proc. Eng.*, **39**: 157 (2012).
 49. S. F. Vdovin, E. S. Mahnev, N. L. Mineeva, V. V. Tarasov, and A. P. Andreev, *Ehlektronnaya Obrabotka Materialov*, **6**: 15 (1988) (in Russian).
 50. S. M. Reshetnikov and S. F. Vdovin, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, **3**: 33 (1977) (in Russian).
 51. O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnyak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
 52. G. V. Kirik, O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, O. M. Myslyvchenko, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Nos. 11–12: 688 (2018).
 53. V. B. Tarel'nyk, O. P. Haponova, and O. M. Myslyvchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 10: 1377 (2019) (in Ukrainian).

PACS numbers: 68.43.-h, 81.05.Ni, 81.40.Np, 81.65.Kn, 81.65.Mq, 81.70.Pg, 82.45.Bb

Вплив карбіду Ніобію на корозійну стійкість і стійкість щодо високотемпературного окиснення матеріалів на основі міді Cu–NbC

В. Г. Гречанюк, М. І. Гречанюк*, В. О. Шаповалов**, А. В. Козирев,
І. М. Гречанюк, Ю. І. Ковальчук, О. В. Маценко, Т. В. Вітовецька

*Київський національний університет будівництва та архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна*

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Прицака, 3,
03142 Київ, Україна*

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

Проведено комплексне дослідження корозійної стійкості у водному середовищі та в умовах високотемпературного окиснення композиційних матеріалів на основі міді з добавками NbC (до 6,22% мас.), що були виготовлені методом випаровування із двох незалежних бритвалів міді та карбіду у вакуумі з подальшою конденсацією змішаного парового потоку на підкладинку з криці. Методом ґравіметричної аналізи встановлено, що добавка NbC у понад 1% мас. має позитивний вплив на збільшення корозійної стійкості матеріалу на основі міді у дистильованій і водопровідній воді;

Corresponding author: Artem V'yacheslavovych Kozryrev
E-mail: artem.v.kozyrev@gmail.com

*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31 Povitroflots'kyi Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*

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

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

Citation: V. H. Hrechanyuk, M. I. Hrechanyuk, V. O. Shapovalov, A. V. Kozryrev, I. M. Hrechanyuk, Yu. I. Koval'chuk, O. V. Matsenko, and T. V. Vitovets'ka, Effect of Niobium Carbide on Corrosion Resistance and High-Temperature Oxidation Resistance of Copper-Based Materials Cu–NbC, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 12: 1473–1484 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1473](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1473)

проте збільшення його частки до 6,22% мас. приводить до формування більш дрібнозернистої структури через уповільнення процесів рекристалізації, що негативно позначається на механічних властивостях матеріалу. Дані хемічної аналізи корозійних середовищ після випробувань свідчать про високу корозійну стійкість матеріалів Cu–NbC. Зразки із 1,36–6,22% NbC зазнають незначних корозійних руйнувань у статичному режимі випробувань; проте у динамічному режимі із 6,22% мас. NbC концентрація йонів у корозійному середовищі помітно зростає, ймовірно, через збільшення крихкості матеріалу. За умов високотемпературного окиснення за 370–700°C додавання 1,36–6,22% мас. NbC зменшує швидкість корозії вдвічі та підвищує температуру початку окиснення на 10–20°C у порівнянні з чистою конденсованою міддю. Електрохімічні дослідження методом зняття анодних і катодних поляризаційних кривих показали, що в області низьких значень потенціалів анодний процес описується залежністю Тафеля. Введення в мідну матрицю карбід Ніобію приводить до підвищення перенапруги перебігу анодної реакції; водночас зберігаються кути нахилу прямих, що підтверджує припущення про захисний характер дисперсної фази NbC, яка розташовується по межах зерен міді.

Ключові слова: композиційний матеріал, карбід Ніобію, мідь, кінетика випаровування–конденсація, високотемпературне окиснення, корозійна стійкість.

It is produced a comprehensive study of corrosion resistance in an aqueous environment and under high-temperature oxidation of copper-based composite materials with NbC dopants (up to 6.22% wt.), which are fabricated by evaporation from two separate crucibles of copper and carbide in a vacuum with subsequent condensation of the mixed vapour stream on a steel substrate. By the method of gravimetric analysis, it is found that the addition of NbC over 1% wt. has a positive effect on increasing the corrosion resistance of the copper-based material in the distilled and tap waters; however, increasing its amount to 6.22% wt. leads to the formation of a more fine-grained structure of the composite material due to a decrease in the rate of recrystallization processes that negatively affects the mechanical properties of the material. The data of chemical analysis of corrosive environments after corrosion tests show high corrosion resistance of Cu–NbC materials. Samples with 1.36–6.22% NbC suffer minor corrosion damage in the static test mode, but in the dynamic mode at 6.22% wt. NbC, the concentration of ions in the corrosion environments increases significantly, probably, due to an increase in the brittleness of the material. At high-temperature oxidation at 370–700°C, the addition of 1.36–6.22% wt. NbC reduces the corrosion rate by half and increases the temperature of the beginning of oxidation by 10–20°C compared to pure condensed copper. Electrochemical studies using the method of removing anodic and cathodic polarization curves show that, in the region of low potential values, the anodic process is described by the Tafel dependence. The addition of niobium carbide to the copper matrix leads to an increase in the overvoltage of the anodic reaction, while the angles of inclination of the straight lines are preserved that confirms the assumption about the protective effect of the NbC-dispersed phase located along the boundaries of the copper grains.

Key words: composite material, niobium carbide, copper, evaporation–condensation kinetics, high-temperature oxidation, corrosion resistance.

(Отримано 30 липня 2023 р.; остаточн. варіант — 15 вересня 2023 р.)

1. ВСТУП

Всі галузі промисловости, що пов’язані з одержанням і застосуванням нових матеріалів, враховують дослідження та рекомендації щодо корозійної стійкості. Найбільший інтерес представляє стійкість за параметрів, що близькі до умов експлуатації матеріалу. Для композитних матеріалів Cu–NbC, тобто матеріалів на основі міді з добавками карбіду Ніобію [1, 2], що використовуються для нанесення спеціальних оптичних покриттів у мікроелектроніці, а також для виготовлення зносостійких покриттів, що підвищують термін служби різального інструменту, важливими є значення корозійної стійкості та стійкості до окиснення в умовах високих температур.

Відомо, що NbC характеризується високою стійкістю до корозії в нейтральних і слабких окисних середовищах. В останніх значні швидкості окиснення спостерігаються лише за більш позитивних електрохімічних потенціалів, аніж 1,4 В.

Попередні дослідження показали, що зі збільшенням вмісту карбіду Ніобію в композиційних матеріалах електродний потенціал змінюється в бік більших позитивних значень, що свідчить про підвищення їхньої корозійної стійкості [3].

2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дану роботу присвячено гравіметричним дослідженням корозії композиційних матеріалів на основі міді з добавками NbC, що були одержані методом конденсації із парової фази. Двофазні матеріали Cu–NbC одержували шляхом одночасного випаровування з двох незалежних бритвалів міді та карбіду Ніобію у вакуумі 10^{-2} – 10^{-3} Па з подальшою конденсацією змішаного парового потоку на нагріту до $700 \pm 15^\circ\text{C}$ підкладку з криці ст.3, яку було завчасно вкрито шаром ZrO_2 товщиною у 10–15 мкм [4, 5].

Як джерело карбіду Ніобію використовували штапики діаметром у 64–68 мм, які формували із порошку карбіду Ніобію (4,5–5 ГПа) з подальшим спіканням за 2200–2350°C в атмосфері водню протягом 3–5 годин.

Зразки конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC одержувались у формі пластин розміром 350×250 мм, товщиною у 0,8–1,2 мм. Вміст NbC в конденсованому матеріалі становив 0% (чиста мідь, конденсована із парової фази), 0,74%, 1,36%, 3,44% і 6,22%

за масою.

Корозійна стійкість одержаних конденсованих композиційних матеріалів досліджувалася методами ґравіметрії, хемічної аналізи корозійного середовища (води) після 100 годин у контакті з досліджуваним матеріалом. Випробування проводились у водопровідній і дистильованій водах у стаціонарному та динамічному режимах. Перебіг корозійних процесів розглядався в рамках електрохімічного механізму [6].

Стійкість конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC щодо високотемпературного окиснення визначали методом диференційно-термічної аналізи (ДТА) до температури у 1000°C [7].

Електрохімічні дослідження проводили методом зняття анодних і катодних поляризаційних кривих. Одержані значення порівнювались із залежністю Тафеля, зокрема із кутами нахилу Тафелевих прямих, що характерні для чистої міді.

Механічні властивості матеріалів після корозії оцінювали за значеннями мікротвердості.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ

ґравіметричні дослідження проводились у середовищі дистильованої (рН 6,81) і водопровідної (рН 7,82) вод у стаціонарному та динамічному режимах (рис. 1, 2, табл. 1). Невеликі кількості високодисперсного NbC, що були введені у мідну матрицю, приводили до

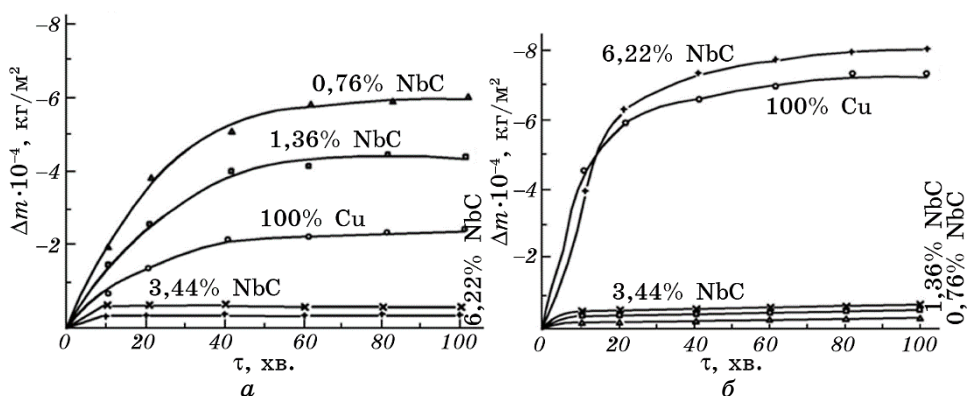


Рис. 1. Залежність зменшення маси (Δm , кг/м²) дослідних зразків Cu–NbC із різним вмістом NbC (0–6,22% мас.) від часу проведення випробувань (τ , хв.) у дистильованій воді в статичному (а) та динамічному режимах (б).

Fig. 1. Dependence of the decrease in mass (Δm , kg/m²) of Cu–NbC test samples with different NbC content (0–6.22% wt.) on the test time (τ , min) in distilled water in static (a) and dynamic mode (b).

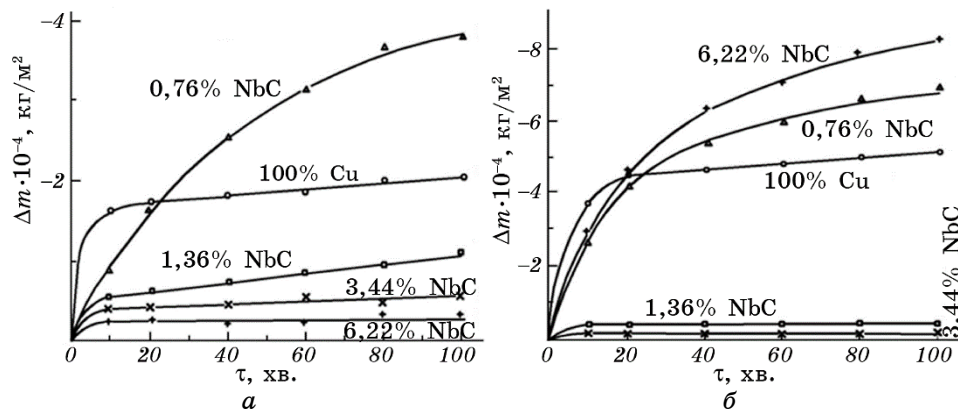


Рис. 2. Залежність зменшення маси (Δm , кг/м²) дослідних зразків Cu–NbC із різним вмістом NbC (0–6,22% мас.) від часу проведення випробувань (τ , хв.) у водопровідній воді в статичному (а) та динамічному режимі (б).

Fig. 2. Dependence of the decrease in mass (Δm , kg/m²) of Cu–NbC test samples with different NbC content (0–6.22% wt.) on the test time (τ , min) in tap water in static (a) and dynamic mode (б).

утворення щільної, безпоруватої гетерогенної структури, що характеризується високим ступенем дисперсності зміцнювальної фази NbC та рівномірним розподілом її. Структурні дослідження показали, що деяка кількість високодисперсних частинок карбіду Ніобію розподіляється по межах кристалітів міді та може виконувати захисні функції від корозії.

За кількості у 0,74% мас. NbC структура композитного матеріалу була дрібнокристалічною: розмір зерна — в середньому 3–4 мкм, тоді як для конденсованої чистої міді — 35–40 мкм. За значного подрібнення зерен міді добавки NbC в невеликих кількостях слабо перешкоджають корозійним процесам. Зокрема, 0,74 й 1,34% мас. NbC було недостатньо для захисту від корозії у дистильованій воді в статичних умовах; проте збільшення кількості добавки до 6,22% мас. мало позитивний ефект. На структурному рівні збільшення кількості NbC від 0,74% мас. до 1,34% мас. та далі до 6,22% мас. слабо впливало на зменшення розмірів зерен міді (до 3–2 мкм); проте кількість високодисперсних частинок карбіду Ніобію на міжкристалітних межах в останньому випадку збільшувалася майже в 5 разів, що приводило до збільшення корозійної стійкості, проте лише в стаціонарних умовах.

Порівняння експериментальних даних, одержаних в стаціонарному та динамічному режимах, навіть у випадку чистої міді (зразки 2 і 7, 13 і 18) свідчить про інтенсифікацію процесів корозії внаслідок дії динамічних чинників.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати хемічної аналізи корозійного середовища (дистильована та водопровідна води: 1–11 і 12–22 відповідно) до випробувань (1, 12), а також після корозії зразка Cu–NbC (з різним % мас. NbC) 100 годин у статичному (2–6, 13–17) та динамічному режимах (7–11, 18–22).

TABLE 1. The results of the chemical analysis of the corrosion environment (distilled and tap waters: 1–11 and 12–22, respectively) before tests (1, 12), as well as after corrosion of the Cu–NbC sample (with different % wt. NbC) for 100 hours in static (2–6, 13–17) and dynamic modes (7–11, 18–22).

№	NbC, % мас.	Cu ²⁺ , мг/л	Nb ⁵⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	pH	α , 10 ⁻³ .См/м
1	–	–	–	–	–	6,81	0,624
2	0	0,121	–	–	–	6,80	0,934
3	0,74	0,132	0,09	–	–	6,64	0,942
4	1,36	0,119	0,10	–	–	6,71	0,913
5	3,44	0,116	0,09	–	–	6,70	0,918
6	6,22	0,100	0,19	–	–	6,74	0,901
7	0	0,186	–	–	–	7,01	0,122
8	0,74	0,154	0,11	–	–	6,80	0,114
9	1,36	0,113	0,10	–	–	6,93	0,987
10	3,44	0,118	0,11	–	–	6,91	0,9763
11	6,22	0,163	0,18	–	–	6,78	0,129
12	–	–	–	92,37	10,74	7,82	56,45
13	0	0,113	–	86,90	10,24	7,78	56,72
14	0,74	0,122	0,06	86,98	9,48	7,71	56,91
15	1,36	0,091	0,07	87,01	9,87	7,80	56,35
16	3,44	0,073	0,08	88,35	10,12	7,95	56,87
17	6,22	0,098	0,09	88,09	10,55	7,89	55,72
18	0	0,162	–	88,01	10,73	8,24	56,94
19	0,74	0,174	0,09	88,64	10,81	8,21	57,22
20	1,36	0,097	0,08	88,35	10,32	8,26	56,81
21	3,44	0,088	0,09	89,27	9,74	8,32	56,32
22	6,22	0,196	0,014	88,83	9,92	8,30	58,73

Карбід Ніобію характеризується високими міцністю та модулем пружності, проте високою крихкістю [8, 9]; тому збільшення його кількості у композиційному матеріалі може призводити до значного окрихчення, і, внаслідок цього, до зменшення стійкості під дією динамічного потоку.

Великі значення втрати маси зразків із 0,74% мас. NbC в статичних умовах може бути пояснено тим, що кількість карбіду Ніобію є недостатньою для заповнення меж кристалів міді, що контактують

з корозійним середовищем.

Дані хемічної аналізи корозійних середовищ свідчать про достатньо високу корозійну стійкість конденсатів Cu–NbC до 6,22% мас. NbC. Композитні матеріали, що містять від 1,36 до 6,22% мас. NbC, зазнають незначних корозійних руйнувань у статичних умовах випробувань; проте у динамічних, за умови концентрації NbC у 6,22% мас., концентрація йонів у корозійному середовищі помітно зростає.

Присутність солей твердості у водопровідній воді сприяє зменшенню переходу міді та ніобію в розчин, у порівнянні з дистильованою водою. Деяке збільшення лужности корозійних середовищ в динамічному режимі пов'язане із додатковою аерацією їх Оксигеном повітря.

Визначення електричного опору поверхні зразків у процесі корозійних випробувань показали, що ці значення є близькими для всіх складів конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC і зразків конденсованої чистої міді. Це свідчить про те, що у випадку корозії Cu–NbC склад продуктів є дуже близьким до складу плівок, що утворюються на поверхні чистої міді.

Загальний характер корозії та її рівномірний розподіл на поверхні зразків уможливили виконати розрахунки вагових і глибинних показників корозії та визначити бал корозійної стійкості матеріалів Cu–NbC (табл. 2).

Результати випробувань у рівних умовах і середовищах свідчать про те, що ваговий і глибинний показники корозії в значній мірі залежать від режиму корозійних випробувань. В статичних умовах найвищу корозійну стійкість у дистильованій і водопровідній водах мають конденсати Cu–NbC, що містять 3,44–6,22% NbC; проте у динамічних умовах через окрихнення та збільшення поруватості стійкість цих матеріалів щодо корозії помітно знижується. В таких умовах перевагу мають конденсовані композиційні матеріали з невеликими добавками NbC, зокрема 1,36% мас.

4. ЕЛЕКТРОХЕМІЧНІ І МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Електрохімічні дослідження, проведені методом зняття анодних і катодних поляризаційних кривих, показали, що в області низьких значень потенціалів анодний процес описується залежністю Тафеля (рис. 3). Введення в мідну матрицю карбіду Ніобію приводить до підвищення перенапруги перебігу анодної реакції; водночас, зберігаються кути нахилу Тафелевих прямих, що характерні для міді. Експериментальні дані добре узгоджуються з результатами вивчення структури Cu–NbC та підтверджують припущення про захисний характер дисперсної фази NbC, що розташовується по межах кристалів міді.

ТАБЛИЦЯ 2. Вагові (K , г/(м²·год)) і глибинні (Π , мм/рік) показники корозії в дистильованій (1–11) і водопровідній (12–22) водах в залежності від складу конденсованих композиційних матеріалів (% мас. NbC) в статичному (2–6, 13–17) і динамічному (7–11, 18–22) режимах; бал корозійної стійкості x (де 1 — абсолютно стійкі, 2 — достатньо стійкі, 3 — стійкі).

TABLE 2. Weight (K , g/(m²·hours)) and depth (Π , mm/year) corrosion rates in distilled (2–11) and tap (13–22) waters depending on the composition of condensed composite materials (% wt. NbC) in static (2–6, 13–17) and dynamic (7–11, 18–22) modes; corrosion resistance points x (where 1 is absolutely stable, 2 is highly stable, 3 is stable).

№	NbC, % мас.	K , г/(м ² ·год)	Π , мм/рік	x
2	0	0,0030	0,0029	2
3	0,74	0,0074	0,0076	2
4	1,36	0,0042	0,0042	2
5	3,44	0,001	0,001	1
6	6,22	0,001	0,001	1
7	0	0,008	0,007	3
8	0,74	0,001	0,001	1
9	1,36	0,0015	0,0014	1
10	3,44	0,0045	0,0044	2
11	6,22	0,009	0,009	2
13	0	0,0026	0,0025	2
14	0,74	0,0053	0,0052	3
15	1,36	> 0,001	> 0,001	1
16	3,44	> 0,001	> 0,001	1
17	6,22	> 0,001	> 0,001	1
18	0	0,0062	0,0061	3
19	0,74	0,0076	0,0075	3
20	1,36	0,001	0,001	1
21	3,44	0,001	0,001	1
22	6,22	0,0091	0,0089	3

Як видно з рис. 3, корозійні струми зі збільшенням вмісту NbC в матеріалах зменшуються, що свідчить про значне ускладнення перебігу анодних процесів і підвищення корозійної стійкості.

Значення мікротвердості також знаходяться у прямій залежності від кількості NbC. Водночас значення мікротвердості зразків, що піддавалися корозійним випробуванням у різних середовищах і за різних умов, виявились однаковими по всій товщині зразків. Це

свідчить про високу корозійну стійкість системи Cu–NbC і відсутність корозійних руйнувань на поверхні. Зразки із 6,22% мас. NbC із значною мікротвердістю вирізнялися високою крихкістю.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ДО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ

Стійкість конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC до високотемпературного окиснення визначалася в інтервалі до 1000°C. В результаті досліджень встановлено, що композиційні матеріали Cu–NbC є стійкими до 370–390°C (рис. 4). З подальшим підвищенням температури процес окиснення відбувається з невеликою швидкістю та характеризується двома інтервалами: 370–700°C і 700–1000°C. До 400°C зміни маси практично відсутні, але за більш високих температур процес окиснення стає більш інтенсивним, і маса всіх досліджуваних зразків зростає.

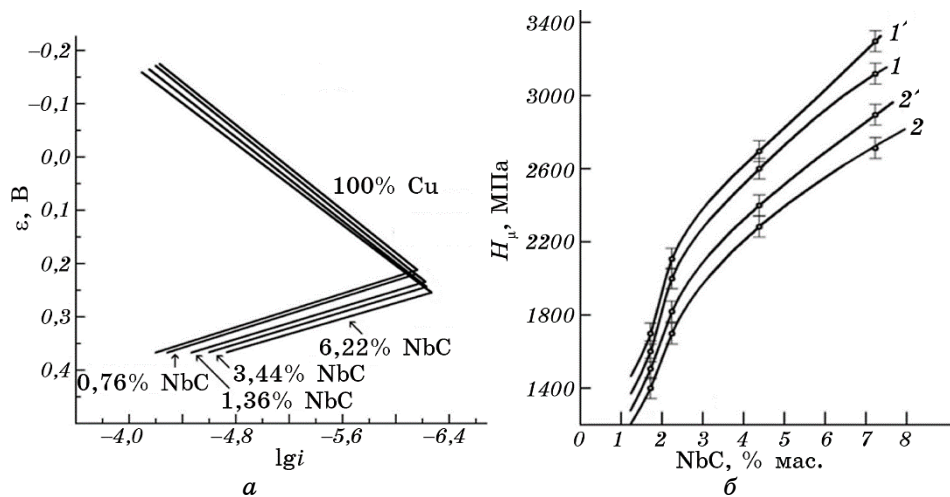


Рис. 3. Корозійні поляризаційні діаграми дослідних зразків Cu–NbC із різним вмістом NbC 0–6,22% мас. в статичних умовах у водопровідній воді (а) та мікротвердість зразків Cu–NbC (МПа) із різним вмістом NbC (% мас.) після 100 годин корозійних випробувань у дистильованій (1, 1') і водопровідній (2, 2') водах у статичних (1, 2) та динамічних (1', 2') умовах випробувань (б).

Fig. 3. Corrosion polarization diagrams of Cu–NbC test samples with different NbC content of 0–6.22% wt. in static conditions in tap water (a) and microhardness of Cu–NbC samples (MPa) with different NbC content (% wt.) after 100 hours of corrosion tests in distilled (1, 1') and tap (2, 2') waters in static (1, 2) and dynamic (1', 2') modes (b).

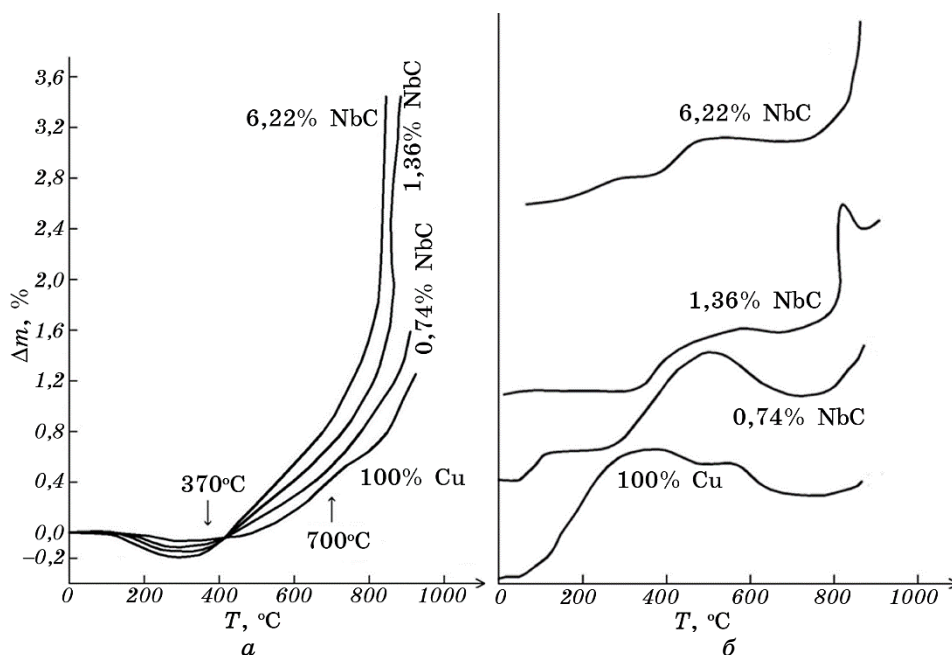


Рис. 4. Криві термогравіметрії (а) і ДТА (б) для зразків конденсованих композиційних матеріалів Cu-NbC.

Fig. 4. Thermogravimetry (a) and DTA (b) data for samples of condensed Cu-NbC composite materials.

Для всіх зразків з NbC характерне пониження маси в області низьких температур, що пов'язане з можливою деструкцією карбіду Ніобію. На користь цього припущення свідчить той факт, що із підвищенням вмісту NbC ці втрати зростають. Деструкція карбіду в подальшому приводить до збільшення зміни маси зразків. Швидкість окиснення в інтервалі 370–700°C найвища для матеріалів з 0,74% мас. NbC. Цьому складу відповідає також і найменша температура початку окиснення (табл. 3).

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що стійкість до високотемпературного окиснення композиційних матеріалів Cu-NbC вища, ніж стійкість конденсованої чистої міді та збільшується із підвищенням вмісту NbC. Невеликі добавки NbC (до 1,0%) мало сприяють підвищенню стійкості системи щодо високотемпературного окиснення; проте зі збільшенням кількості NbC до 6,22% мас. швидкість окиснення знижується в 3 рази та становить 0,07 мг/хв., а температура початку окиснення підвищується на 20°C. Це пояснюється утворенням карбідно-оксидних плівок CuO-NbC, що стримують окисні процеси.

ТАБЛИЦЯ 3. Склад композиційних матеріалів Cu–NbC (% мас.), температури початку першої та другої стадій високотемпературного окиснення (t_1 , t_2 , °C) і швидкість окиснення на першій стадії (v_1 , мг/хв).

TABLE 3. The composition of Cu–NbC composite materials (% wt.), the temperatures of the beginning of the first and second stages of high-temperature oxidation (t_1 , t_2 , °C), and the rate of oxidation at the first stage (v_1 , mg/min).

Cu, % мас.	NbC, % мас.	t_1 , °C	t_2 , °C	v_1 , мг/хв.
100	–	370	698	0,16
99,26	0,74	370	700	0,27
98,64	1,36	380	795	0,08
96,56	3,44	385	800	0,07
93,78	6,22	391	820	0,07

6. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показали, що карбід Ніобію може збільшувати корозійну стійкість міді. Збільшення кількості NbC до 6,22% мас. приводить до формування більш дрібнозернистої структури через уповільнення процесів рекристалізації, що негативно впливає на механічні властивості композиційного матеріалу через високу крихкість.

Стійкість конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC у воді залежить від режиму корозійних випробувань. В статичних умовах найвищу корозійну стійкість у дистильованій і водопровідній водах мають матеріали із 3,44–6,22% мас. NbC, тоді як у статичних умовах — із 1,36% мас. За умов високотемпературного окиснення за 370–700°C додавання 1,36–6,22% мас. NbC зменшує швидкість корозії вдвічі та підвищує температуру початку окиснення на 10–20°C у порівнянні з чистою конденсованою міддю.

Роботу виконано в рамках наукової тематики кафедри хімії Київського національного університету будівництва і архітектури та лабораторії композиційних матеріалів електротехнічного призначення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Woydt and H. Mohrbacher, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **49**: 212 (2015).
2. B. D. Long, M. Umemoto, Y. Todaka, R. Othman, and H. Zuhailawati, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, No. 3: 1750 (2011).
3. В. Г. Гречанюк, І. М. Гречанюк, М. І. Гречанюк, В. І. Гоц, *Збірник праць XVII Міжнародної наукової конференції «Наука та освіта» (15–22 січня*

- 2023) (Хайдусобосло: 2023), с. 99.
4. N. I. Grechanyuk, G. A. Baglyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, and V. G. Grechanyuk, *Powder. Metall. Met. Ceram.*, **56**, No. 1: 113 (2017).
 5. M. Bogdan, H. Marcin, I. N. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, R. V. Minakova, and L. J. Xu, *Adv. Mater. Research*, **875–877**: 1437 (2014).
 6. М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, *Основи теорії корозії та захисту металів* (Харків: ХПІ: 2005).
 7. І. Є. Барчий, Є. Ю. Переш, В. М. Різак, В. О. Худолій, *Гетерогенні рівноваги* (Ужгород: Видавництво «Закарпаття»: 2003).
 8. М. С. Ковальченко, *Енциклопедія сучасної України* (Ред. І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк та ін.) (Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України: 2018), т. 20; <https://esu.com.ua/article-66673>
 9. M. G. D. V. Cuppari and S. F. Santos, *Metals*, **6**, Iss. 10: 250 (2016); doi:10.3390/met6100250

REFERENCES

1. M. Woydt and H. Mohrbacher, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **49**: 212 (2015).
2. B. D. Long, M. Umemoto, Y. Todaka, R. Othman, and H. Zuhailawati, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, No. 3: 1750 (2011).
3. V. H. Hrechanyuk, I. M. Hrechanyuk, M. I. Hrechanyuk, and V. I. Hots, *Proc. XVII Int. Sci. Conf. «Nauka ta Osvita» (Jan. 15–22, 2023)* (Hajdúszoboszló: 2023), p. 99 (in Ukrainian).
4. N. I. Grechanyuk, G. A. Baglyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, and V. G. Grechanyuk, *Powder. Metall. Met. Ceram.*, **56**, No. 1: 113 (2017).
5. M. Bogdan, H. Marcin, I. N. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, R. V. Minakova, and L. J. Xu, *Adv. Mater. Research*, **875–877**: 1437 (2014).
6. М. Д. Сакхненко, М. В. Вед', and Т. П. Ярошок, *Osnovy Teoriyi Koroziyi ta Zakhystu Metaliv* [Fundamentals of the Theory of Corrosion and Protection of Metals] (Kharkiv: KhPI: 2005) (in Ukrainian).
7. І. Є. Барчий, Є. Ю. Переш, В. М. Різак, and В. О. Худолій, *Heterohenni Rivnovahy* [Heterogeneous Equilibria] (Uzhhorod: Vydavnytstvo 'Zakarpattya': 2003) (in Ukrainian).
8. М. С. Ковал'ченко, *Entsyklopediya Suchasnoyi Ukrayiny* [Encyclopaedia of Modern Ukraine] (Eds. І. М. Дзюба, А. І. Жуковс'кyy, М. Н. Зхелезняк et al.) (Kyiv: Instytut Ehntsyklopedychnykh Doslidzhen', N.A.S. of Ukraine: 2018), vol. 20 (in Ukrainian); <https://esu.com.ua/article-66673>
9. M. G. D. V. Cuppari and S. F. Santos, *Metals*, **6**, Iss. 10: 250 (2016); doi:10.3390/met6100250

PACS numbers: 44.90.+c, 81.15.Cd, 81.20.Rg, 81.65.-b, 83.50.Ha, 83.55.Rx

Study of the Processes of Forming a Metal Coating by Cold Gas-Dynamic Sputtering and Development of a Technique for Calculating Sputtering Modes

O. L. Haydamak and V. F. Hraniak

*Vinnytsia National Agrarian University,
3 Sonyachna Str.,
UA-21008 Vinnytsia, Ukraine*

The creation of various functional coatings on the surfaces of parts allows to influence the technical and operational characteristics of the parts and to give to these parts new qualities extrinsic for parts without coating. The principle of creating coatings is based on the effect discovered in the 1980s of the previous century, which consists in the fact that powder particles accelerated to high speeds close to the speed of sound, when they collide with the substrate, enter into molecular bonds with it and are able to form a strong connection both with the latter and between its own dispersed particles themselves. At the same time, the temperature of the powder coating process is significantly lower than the melting point of the powder coating material. The installation for cold-gas-dynamic spraying of metal coatings is designed and manufactured. The main components of this installation are a compressed air heater and a nozzle-accelerator of heated compressed air. In accordance with the ejection effect, finely dispersed metal powder with an average particle size of 60 μm is fed into the nozzle, which accelerates in the nozzle channel and, because of heat exchange with hot air, is heated to a temperature that is significantly lower than the melting point of the powder material. As a result, the part and powder material do not undergo phase transformations and, accordingly, do not change their properties and do not undergo significant thermal deformations. The patterns of sputtering shape formation using powder based on aluminium grade A20-11 are studied. As established, the formation of the sputtering shape profile in the general case can be described in accordance with the Gaussian-distribution law. After ana-

Corresponding author: Oleh Leonidovych Haydamak
E-mail: vntu111@gmail.com

Citation: O. L. Haydamak and V. F. Hraniak, Study of the Processes of Forming a Metal Coating by Cold Gas-Dynamic Sputtering and Development of a Technique for Calculating Sputtering Modes, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 12: 1485–1498 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1485](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1485)

lysing the relative deviation of the Gaussian function from the experimental profile of the sputtering figure, it is established that the largest deviations of the theoretical figure from the experimental one are observed at the periphery of the sputtering figure with a coating thickness not exceeding 0.1 mm; and the smallest deviation occurs in the middle zone on the axis of the sputtering figure, where there is the place of the most intensive formation of the coating. Considering the above, it can be concluded that the Gaussian distribution describes the shape of the sputtering figure profile with great reliability. The average integral relative error of the Gaussian function does not exceed 9%. A methodology for modelling the coating creation process is proposed, which allows predicting the shape of the sprayed figure profile depending on the productivity of the spraying device. This profile enables to establish an optimal interval between adjacent passes of the nozzle-accelerator over the surface of the workpiece. The proposed method allows to calculate the optimal nozzle-accelerator movement speed relative to the workpiece, the rotational speed of the workpiece, the required amount of powder for coating a given workpiece, the spraying time, and reducing unnecessary powder losses to a minimum, considering the productivity of the coating creation process and the powder utilization coefficient.

Key words: gas-dynamic sputtering, sputtering shape, calculation of movement speed.

В основі принципу створення покриттів покладено ефект, який полягає в тому, що порошкові частинки, розігнані до швидкості у понад 360 м/с, за потрапляння на поверхню деталі утворюють з ним зв'язки на молекулярному рівні, що приводить до утворення міцного з'єднання як покриття з деталлю, так і між власне дисперсними частинками порошку, який напорошується. В процесі створення покриття температурний режим, потрібний для реалізації процесу нанесення порошкового покриття, є істотно нижчим за температуру топлення матеріалу порошкового покриття. Спроектовано та виготовлено установку для холодного газодинамічного напорошення металевих покриттів. Основними складовими цієї установки є нагрівач стиснутого повітря та сопло-пришвидшувач нагрітого стиснутого повітря. Встановлено, що формування профілю фігури напорошення у загальному випадку може бути описано у відповідності до закону Гауссового розподілу. Аналізом відносного відхилення Гауссової функції від профілю експериментальної фігури напорошення встановлено, що найбільші відхилення останньої спостерігаються на периферії фігури напорошення з товщиною покриття, що не перевищує 0,1 мм, а найменші відхилення спостерігаються в середній зоні на осі фігури напорошення, в якій має місце найбільш інтенсивне формування покриття. Враховуючи сказане, можна дійти висновку, що розподіл порошкових частинок за формування фігури напорошення у відповідності до Гауссової функції з достатньо великою правдоподібністю описує процес формування фігури газодинамічного напорошення, похибка якої є незначною і не перевищує 9%. Запропоновано методику моделювання процесу створення покриття, яка дає змогу прогнозувати форму профілю фігури напорошення в залежності від продуктивності напорошувального пристрою. Методика уможливіє в залежності від продуктивності процесу створення покриття та коефіціє-

нта використання порошку розрахувати оптимальну швидкість переміщення сопла-пришвидшувача відносно деталю, швидкість обертання деталю, необхідну кількість порошку для покриття заданого деталю, час напорошення та звести до мінімуму нераціональні втрати порошку.

Ключові слова: газодинамічне напорошення, фігура напорошення, розрахунок швидкості переміщення.

(Received 17 September, 2023; in final version, 22 October, 2023)

1. INTRODUCTION

Creation of various functional coatings on surfaces of component parts allows influencing their technical and operational characteristics and confers to them new qualities that are not inherent in component parts without a coating. For example, application of copper- or aluminium-based coatings on the surfaces of steel component parts can protect such surfaces against corrosion and significantly change frictional and conductive properties of coated surfaces.

At the Department of Power Engineering, Electrical Engineering and Electromechanics of Vinnytsia National Agrarian University, an experimental unit for gas-dynamic application of functional coatings was developed and manufactured. The principle of operation of the experimental unit is based on the discovery made in the 1980's of the previous century [1, 2], which consists in the fact that powder particles are accelerated to high velocities close to the sound speed and heated to temperatures significantly lower than their melting temperature, upon contact with the surface, the component parts enter into molecular bonds with it, being able to form a strong connection both with the latter and between adjacent dispersed particles of sprayed powder. At the same time, powder particles' heating temperature is much lower than their melting temperature.

Development of gas-dynamic sputtering technology is becoming increasingly widespread due to the ease of coating formation, the absence of harmful environmental effects, an insignificant thermal effect on the sputtering object, the absence of phase transformations of the material of the component part being coated and the coating itself, the absence of oxidation processes on surfaces of the component part and the coating, the opportunity to change the tribological characteristics of surface layers of the component part, generation of electrically conductive and electrically insulating coatings, and anticorrosion protection of surfaces [3–14].

The purpose of the research paper is the experimental study of sputtered solid and component part surface formation, as well as development of the techniques for calculation of cold-gas-dynamic sputtering modes based on experimental results.

2. RESEARCH OBJECT AND METHODS

Functional coatings were created on the experimental cold gas-dynamic sputtering unit designed and manufactured at the Department of Power Engineering, Electrical Engineering and Electromechanics of Vinnytsia National Agrarian University (Fig. 1).

The unit is connected to the compressor that supplies compressed air to heater 1, which consists of ceramic channels, in the middle of which the heating element (nichrome spiral) is located. Passing around the full-hot spiral, compressed air is heated because of heat exchange to a certain temperature (300–400 °C), which is controlled by the thermocouple built into the heated compressed air accelerator nozzle.

The heated compressed air accelerator nozzle (Fig. 2) consists of housing 1 containing the sputtering channel, compressed air supply channel 2 and channel 3, through which the sputtering powder is supplied. From the heater through channel 2, heated compressed air enters the accelerator nozzle, where it passes through the annular gap between cone 4 and channel 1. Due to cone 4 in the housing channel, the air flow is accelerated and its pressure drops below the atmospheric one, which causes the ejection effect and leads to the sputtering powders' suction through channel 3 and its mixing with the flow of heated compressed air.

Because of heat exchange, the powder is heated and accelerated in the nozzle to supersonic speed depending on the pressure of the compressed air. When powder particles hit the surface of the component part, to which the coating is applied, the powders' molecular bonds

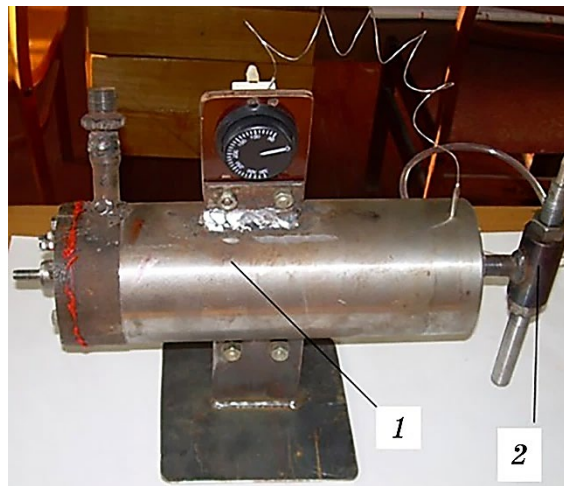


Fig. 1. Experimental unit for gas-dynamic application of functional coatings: compressed air heater (1), heated compressed air accelerator nozzle (2).

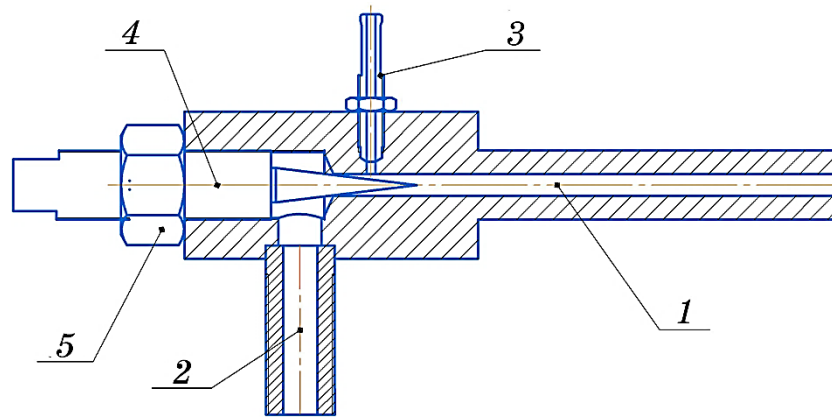


Fig. 2. Nozzle. Housing with the sputtering channel (1), compressed air supply channel (2), sputtered powder material supply channel (3), cone (4), lock nut (5).

arise both with the material of the component part and between neighbouring powder particles, which leads to formation of a continuous coating. The nozzle design allows adjusting the parameters of the gas-powder flow by moving cone 4 relative to cone 1, as a result of which the annular gap between them changes, this, accordingly, leading to a change in the velocity and pressure of the gas-powder flow. Specific features of the design of such a nozzle are detailed in [13].

A20-11 brand powder was used for sputtering. During the experiment, three portions of powder of different weights were formed: the first one—0.11 g, the second one—0.22 g and the third one—0.34 g. The sputtering distance was 25 mm, the temperature of the compressed air was 320–340 °C. Compressed air pressure was of 0.56 MPa.

As a result of the experimental study, three sputtered solids were obtained, the photos of which are shown in Fig. 3.

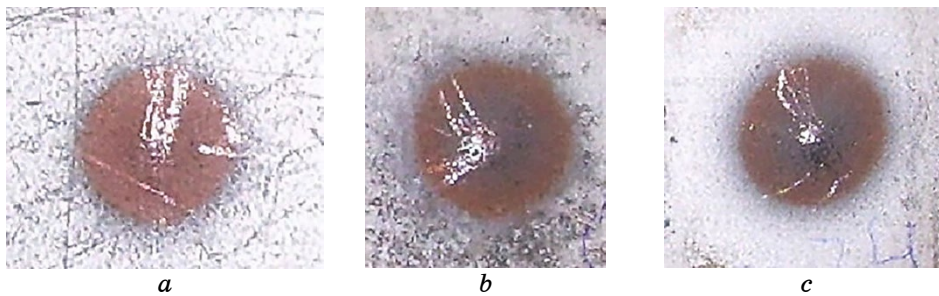


Fig. 3. Sputtered solids the first one—0.11 g (a), the second one—0.22 g (b), the third one—0.34 g (c).



Fig. 4. Measurement of the sputtered solid profile shape.

With the use of a watch-type micrometer and PMT-3 microhardness meter table (Fig. 4), the height of each solid profile was measured in 0.25 mm steps.

3. EXPERIMENT RESULTS AND DISCUSSION THEREOF

Based on the results of the measurements, the profiles of all sputtered solids were constructed, which are shown by dotted lines in Fig. 5.

In the cross-section, obtained sputtered solids are almost symmetrical relative to their axes, and their profile can generally be described in accordance with the Gaussian distribution law. To describe the shape of the cross-section of the sputtered solids, the Gaussian curve was assumed as follows:

$$Y = y_0 e^{-r^2/r_0^2}, \quad (1)$$

where y_0 is the coating thickness on the sputtered solid axis, Y is the height of the profile depending on the distance from the solid r , r_0 axis—scattering radius (chosen empirically to ensure the best match between the Gaussian curve and experimental results). $y_0 = 0.152, 0.41, 0.54$; $r_0 = 1.6, 1.7, 1.55$ for the first and, respectively, the second samples.

Sputtered solid profiles were constructed for sputtered solids according to the Gaussian distribution are shown in Fig. 4 by continuous lines.

Having analysed the relative deviation of the Gaussian function from the experimental profile of the sputtered solid, one can see that the theoretical solid largest deviations from the experimental one is observed on the periphery of the sputtered solid with a coating thickness not exceeding 0.1 mm, and the smallest deviation can be seen in

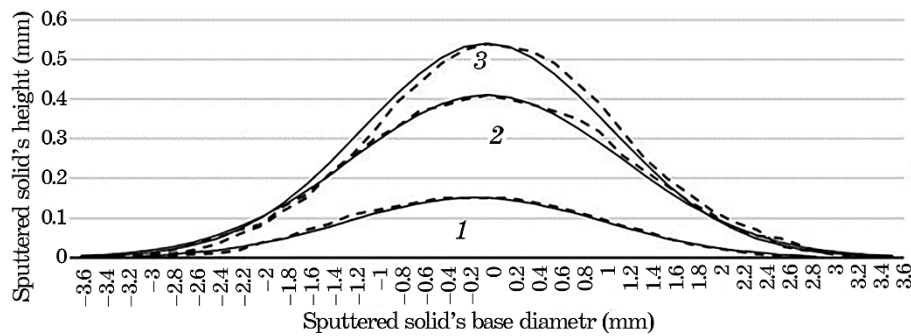


Fig. 5. Comparison of sputtered solid profiles with Gaussian distribution.

the middle zone of the sputtered solid axis, in which the sputtered solid most intensive formation occurs.

Let us compare the obtained Gaussian distributions with the experimental results, for which we impose the theoretical distribution on respective scale on the experimental results (Fig. 5).

Analysing the experimental data, one can note that the Gaussian distribution describes the shape of the sputtered solid profile with a great reliability. The average integral relative error of the Gaussian function does not exceed 9%.

It is worth noting that important factors influencing the powder coating-sputtering mode are the patterns of powder particles' distribution in the airflow during the collision between powder particles with the component part surface. This significantly affects the intensity of the coating build-up. Thus, it can be seen that the intensity of the coating build-up has an uneven character and significantly depends on the distance to the axis of the air-powder flow of the sputtering device. From what has been written follows the technical possibility of forecasting the shape of the sputtered solid and adjusting (changing) the mode of coating creation, which will reduce allowances for further processing and losses of powder material at the stage of designing the technological process of creating the functional coatings by cold-gas-dynamic sputtering.

The main factor that affects the sputtered solid shape is the performance of the coating build-up for different areas of the sputtered solid. Let us determine the coefficient of performance of sputtering particles' flow K_i for each unit cell. This coefficient will determine the coating performance depending on location of the unit cell, *i.e.*, from radius r_i to the sputtering axis, on which the unit cell is located.

$$K_i = Y/H, \quad (2)$$

where Y is the Gaussian function (1), H is the height of the sputtered

solid in the case of a uniform coating formation over the entire area of the sputtered solid (with no regard to the Gaussian distribution).

The weight of the sputtered solid m can be determined from the sputtering unit performance P_y (for example, the unit performance $P_y = 0.1$ g/sec)

$$m = P_y t = V\rho = SH\rho, \quad (3)$$

from which, height H is as follows:

$$H = \frac{P_y t}{S\rho}, \quad (4)$$

y_0 is the sputtered solid height taking into account the Gaussian distribution, ρ —the material sputtered solid density, S —the area of the sputtered solid base, t —the sputtering time.

To determine the sought height, let us analyse the ratio of heights between sputtered solids of the same volume, taking into account the Gaussian distribution and without the same, and namely, when the sputtered solid is formed uniformly as a cylinder. To do this, let us build a 3D model of the sputtered solid in accordance with the Gaussian distribution using Kompas software (Fig. 6) and, using 'Mass-centring characteristics' function, determine this solid volume as in Fig. 7. which, for example, for the sputtered solid shown in Fig. 5, is $V = 5.7138$ mm³.

The comparison of sputtered solids with the same volume taking into account the Gaussian distribution, which has of y_0 height, and the imaginary uniform generation of coating with no regard to the Gaussian distribution is shown in Fig. 8.

Knowing the volume and diameter D_0 of the sputtered solid base, it is not difficult to determine the height of the cylindrical sputtered solid with no regard to the Gaussian distribution:

$$H = \frac{V}{S} = \frac{V}{\pi D_0^2} = \frac{5.7138}{3.1415 \times 7.25^2} = 0.25 \text{ mm.} \quad (5)$$

Hence, the coefficient of performance of sputtering particles' flow K_i will be as follows:

$$K_i = \frac{y_0}{H} e^{-r_i^2/r_0^2}. \quad (6)$$



Fig. 6. 3D model of the sputtered solid.

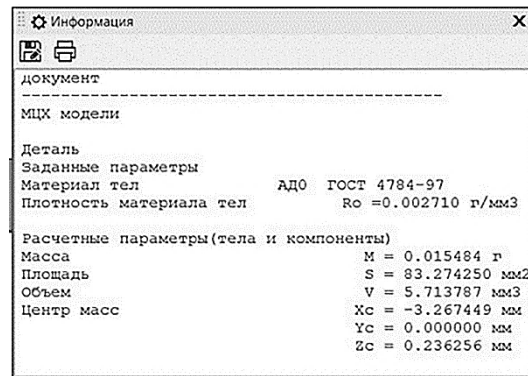


Fig. 7. Mass-centering characteristics of the sputtered solid.

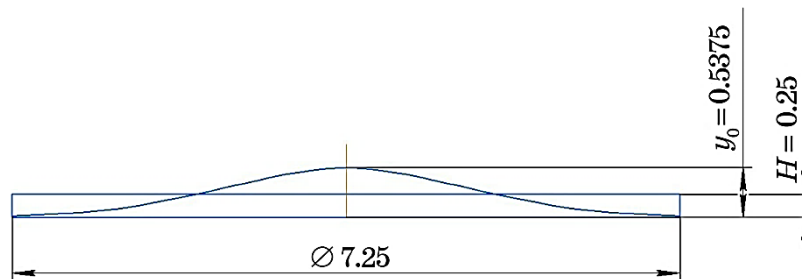


Fig. 8. Comparison of sputtered solids with the same volume taking into account the Gaussian distribution with y_0 height and in the case of an imaginary uniform coating creation with no regard to the Gaussian distribution, having H height.

Let us find out how the performance will change for each elementary cell taking into account the Gaussian distribution.

The performance of sputtering particles' flow into each elementary cell p_i is as follows:

$$p_i = PK_i = \frac{P_y K_i}{S} = \frac{P_y \frac{y_0}{H} e^{-r_i^2/r_0^2}}{S} = \frac{P_y \frac{y_0}{P_y t} \rho S e^{-r_i^2/r_0^2}}{S} = \frac{y_0}{t} \rho e^{-r_i^2/r_0^2}, \quad (7)$$

where $P = P_y/S$ is the average of the sputtering device performance for each unit cell (with no regard to the Gaussian distribution).

Knowing the sputtering device performance and the sputtering time, it is possible to determine the sputtering powder weight for each elementary cell:

$$m_i = p_i t. \quad (8)$$

Let us find out which profile the sputtered solid will have. To do this, we determine height h_i of each cell based on the condition of the elementary cell weight, which is as follows:

$$m_i = s_i h_i \rho. \quad (9)$$

For example, A20-11 powder has the density $\rho = 0.0053 \text{ g/mm}^3$. From (9), we determine the height of each elementary cell:

$$h_i = \frac{m_i}{s_i \rho}. \quad (10)$$

Into (10), we substitute m_i from (8) and obtain:

$$h_i = \frac{p_i t}{s_i \rho}. \quad (11)$$

The area of the unit cell is selected upon the condition of the sputtering particles' average size in accordance with their diameter d (for example, for aluminium A20-11-based powder, the powder particles' diameter d does not exceed 0.060 mm). Accordingly, the elementary cell area will be as follows:

$$s_i = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3.1415 \times 0.06^2}{4} = 0.00282735 \text{ mm}^2. \quad (12)$$

Using the given algorithm, it is possible to simulate the calculated sputtered solids for the given performance of the sputtering device.

4. TECHNIQUES FOR CALCULATION OF TECHNOLOGICAL MODES OF COLD-GAS-DYNAMIC SPUTTERING

The cross-section of simulated sputtered solids can be used to determine the sputtering step between adjacent runs to ensure the most uniform functional coating layer that saves powder materials and reduces post-coating mechanical processing costs.

Let us consider what the most optimal distances (steps) should be between adjacent runs, wherefore we will analyse the designed sputtered solids with different heights and diameters of these solids' bases. (Figs. 9, 10 and 11).

The most uniform coverage can be ensured by providing the distance between adjacent runs, which means the equality of areas of overlap plots 1 and 2, which are shown in Figs. 9, 10 and 11. This distance is for sputtered solid 1 is 3.2 mm, for 2—3.9 mm, for 3—3.5 mm, which, relative to the diameter of the sputtered solid base, for solid 1 is of 56%, for 2—56%, for 3—48%, respectively, that is, with the increase

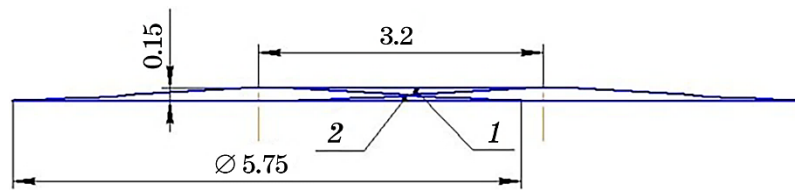


Fig. 9. Adjacent runs of simulated sputtered solids for sample No. 1.

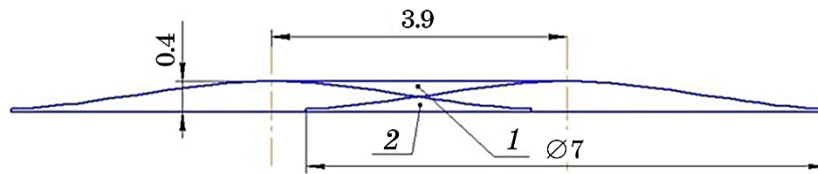


Fig. 10. Adjacent runs of simulated sputtered solids for sample No. 2.

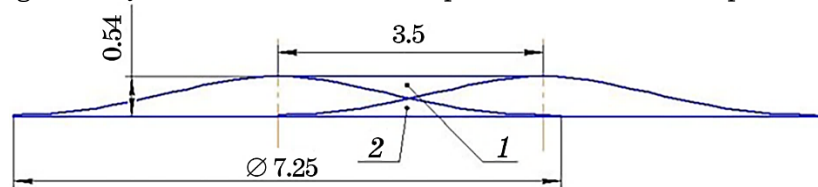


Fig. 11. Adjacent runs of simulated sputtered solids for sample No. 3.

in the sputtered solid height to 0.4 mm, the step of 56% will be optimal accounting for the diameter of the sputtered solid base. As the height increases to 0.54 mm, the optimal step between the run decreases, being 48% of the diameter of the sputtered solid base. Taking into account the obtained results, the technique for calculating the modes of the sputtering device movement relative to the component part being sputtered was proposed.

The technique for calculating the sputtering modes can better be explained on a particular example. Let us perform the calculation for a cylindrical surface, to which applied is the coating with the following dimensions: diameter $D = 39.6$ mm and length $L = 23$ mm. The calculation pattern is shown in Fig. 12 where: V_r is the component parts' rotation velocity during sputtering, V_g is the horizontal velocity of the sputtered solid movement (at point A) along the sputtering device, V is the sputtered solid velocity along the spiral trajectory of the sputtered solid movement, L is the length of the surface, which is processed, k is the step of the spiral trajectory. The diameter of the sputtered solid base is set within $d = 6-12$ mm, assuming $d = 6$ mm. It is necessary to sputter to the size of $D = 40.2$ mm.

Given that the work piece diameter after pre-machining is of 10 mm,

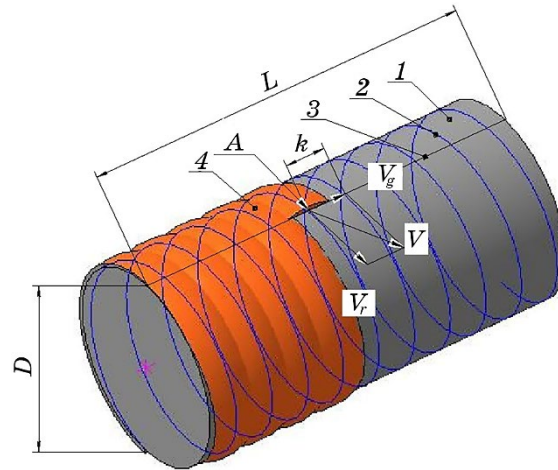


Fig. 12. Calculation pattern: component part to be sputtered (1), spiral trajectory of the sputtered-solid movement (2), a spiral trajectory of the sputtering-device movement along the component part (3), the coating being formed (4).

and the work piece diameter after sputtering, taking into account the allowance for mechanical processing, should be of 40 mm, the sputtering layer per side will be of 15 mm. To ensure the coating greater uniformity, it is advisable to divide this amount into 3 runs, each of which to be equal to 5 mm.

We determine the sputtered solid cross-sectional area S using known formulas or draw the coated solid designed profile, for example, using Kompas software and use the 'Mass-centring characteristics' function to determine the sputtered solid cross-sectional area, which is $S = 0.464 \text{ mm}^2$. The length of the spiral one-turn b shall be determined using the Pythagorean theorem:

$$b = \sqrt{(\pi D)^2 + k^2} = \sqrt{(\pi \times 40)^2 + 5.24^2} = 125.71 \text{ mm}. \quad (13)$$

The number of turns shall be defined as follows:

$$n = \frac{L}{k} = \frac{27}{5.24} = 5.15. \quad (14)$$

The spiral total length shall be as follows:

$$B = nb = 125.71 \times 5.15 = 848.54 \text{ mm}. \quad (15)$$

Let us determine the sputtering-layer weight M . To do this, we multiply the cross-sectional area of sputtered solid S by the total length of spiral B and by the density of powder material ρ :

$$M = SBp = 0.464 \times 848.54 \times 0.0053 = 2.0867 \text{ g} . \quad (16)$$

The weight of total three-layer coating is as follows:

$$M_1 = M \times 3 = 2.0867 \times 3 = 6.26 \text{ g} . \quad (17)$$

The weight of total three-layer coating accounting for the coefficient of powder utilization, equalling for the gas-dynamic sputtering to 0.4 [2] for the entire surface coating, will require the sputtering powder

$$M_2 = \frac{M_1}{0.4} = \frac{6.26}{0.4} = 15.65 \text{ g} . \quad (18)$$

Let us determine the time of the three-layer coating sputtering:

$$t = \frac{M_2}{P} = \frac{15.65}{2} = 7.83 \text{ min} , \quad (19)$$

where $P = 2 \text{ g/min}$ is the sputtering device performance (device characteristics).

The time of one coating layer sputtering is

$$t_1 = \frac{t}{3} = \frac{7.83}{3} = 2.61 \text{ min} . \quad (20)$$

Let us calculate the sputtering device horizontal velocity V_g . To do this, we divide the horizontal movement path length L by the time of one coating layer sputtering, and determine the sputtering device horizontal movement velocity:

$$V_g = \frac{L}{t_1} = \frac{23}{2.61} = 8.81 \text{ mm/min} . \quad (21)$$

Let us determine the solid movement velocity along spiral trajectory:

$$V = \frac{B}{t_1} = \frac{848.54}{2.61} = 352.1 \text{ mm/min} . \quad (22)$$

Let us determine velocity V_l , at which the component part rotates:

$$V_l = \sqrt{V^2 - V_g^2} = \sqrt{352.1^2 - 8.81^2} = 351.99 \text{ mm/min} . \quad (23)$$

Let us determine the number of the component part revolutions per minute:

$$n = \frac{V_l}{b} = \frac{351.99}{125.71} = 2.8 \text{ rev/min} . \quad (24)$$

5. CONCLUSIONS

1. The design of the unit for cold-gas-dynamic sputtering of metal coatings, which allows adjusting the parameters of the gas-powder flow and, respectively, influencing the characteristics of the coating is developed.
2. The regularities of formation of cold-gas-dynamic sputtering solid profile in respect of aluminium-based powder coatings are studied.
3. The technique is proposed for calculating and simulating the profile of the sputtered solid depending on the sputtering device performance.
4. Using the information on the shape of the sputtered solid profile, the technique is developed for determination, depending on the sputtering device performance, of the device speed of movement along the component part, the speed of the component part rotation, the amount of powder required to cover the given surface and the sputtering time, with minimization of irrational loss of powder material having been ensured.

REFERENCES

1. A. I. Kashirin., O. F. Klyuev, and A. V. Shkodin, *Patent 2237746 Russian Federation*, MPK C 23 C 24/04, (2004) (in Russian).
2. A. P. Alhimov, S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, and V. M. Fomin, *Kholodnoye Gazodinamicheskoye Napylenie. Teoriya i Praktika*. [Cold Gas-Dynamic Sputtering. Theory and Practice.] (Moskva: FIZMATLIT: 2010) (in Russian).
3. L. Yaroshenko, V. Bandura, L. Fialkovska, D. Kondratyuk, V. Palamarchuk, and Y. Paladiichuk. *Agraarteadus*, **32**, No. 2: 204 (2021).
4. O. Voznyak, A. Semenov, O. Semenova, A. Rudyk, B. Pinaiev, and R. Kulias, *Proceedings of the 2020 IEEE Ukrainian Microwave Week (UkrMW)*, (Kharkiv: 2020), vol. 2, No. 2, p. 272.
5. O. L. Gaydamak, V. A. Matviychuk, and Yu. V. Kucherenko, *Engineering, Energy, Transport AIC*, **109**, No. 2: 105 (2020) (in Ukrainian).
6. V. Hraniak, V. Matviychuk, and I. Kupchuk, *Electronics*, **26**, No. 1: 69 (2022).
7. V. Matviychuk, O. Gaidamak, and M. Karpiychuk, *Vibration in Engineering and Technology*, **105**, No. 2: 65 (2022).
8. O. Gaidamak, *Engineering, Energy, Transport AIC*, **112**, No. 1: 46 (2021).
9. Yu. G. Vedmitskyi, V. V. Kukharchuk, V. F. Hraniak, I. V. Vishtak, P. Kacejko, and A. Abenov, *Proceedings of the SPIE*, No. 10808 (2018).
10. V. Matviychuk and M. Kolisnyk, *Vibration in Engineering and Technology*, **100**, No. 1: 111 (2021).
11. O. Gaidamak and V. Matviychuk, *Vibration in Engineering and Technology*, **102**, No. 3: 72 (2021).
12. V. A. Matviychuk, O. L. Gaydamak, and M. F. Karpiychuk, *Engineering, Energy, Transport AIC*, **116**, No. 1: 83 (2022) (in Ukrainian).
13. O. L. Gaidamak, *Patent 110552 Ukraine*, MIIK C 23 C 24/00 (2014) (in Ukrainian).
14. A. Shtuts, M. Kolisnyk, A. Vydmysh, O. Voznyak, S. Baraban, and P. Kulakov, *Key Engineering Materials*, **844**: 168 (2020).

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.