

Vol. 45, No. 5
May 2023

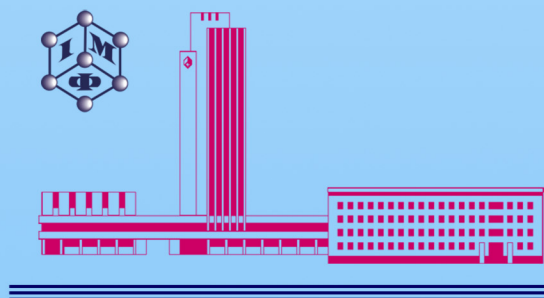
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHOLOGII

Том 45, № 5 (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. БІЛОГОЛОВСЬКИЙ	<i>проф. (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	M. O. BELOGOLOVSKIY	<i>Professor, Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. БРИК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)</i>	T. M. BRYK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), Institute for Condensed Matter Physics, N.A.S.Ukr., Lviv</i>
М. О. ВАСИЛЬСВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	M. O. VASILIEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Г. ГАВРИЛЮК	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. G. GAVRILJUK	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. С. ГАЦЕНКО	<i>відповідальний секретар редколегії, канд. фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. S. GATSENKO	<i>Executive Managing Editor, Ph.D. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Г. С. ГРЕЧНСВ	<i>проф. (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків)</i>	G. E. GRECHNEV	<i>Professor, B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S.Ukr., Kharkiv</i>
Т. В. ЗАПОРОЖЕЦЬ	<i>проф. (Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького МОН України, Черкаси)</i>	T. V. ZAPOROZHETS	<i>Professor, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, M.E.S.Ukr., Cherkasy</i>
О. М. ІВАСИШИН	<i>акад. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. M. IVASISHIN	<i>Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. М. КОВАЛЬ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. M. KOVAL'	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. А. КОРДЮК	<i>акад. НАН України (Київський академічний університет НАН та МОН України, Київ)</i>	O. A. KORDYUK	<i>Member of the N.A.S.Ukr., Kyiv Academic University, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. КОТРЕЧКО	<i>заступник головного редактора, чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	S. O. KOTRECHKO	<i>Deputy Editor-in-Chief, Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Ю. В. КУДРЯВЦЕВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	YU. V. KUDRYAVTSEV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. Г. ЛЕНЬ	<i>заступник головного редактора, проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	E. G. LEN	<i>Deputy Editor-in-Chief, Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. В. ЛІЗУНОВ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. V. LIZUNOV	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. Ф. ЛОСЬ	<i>проф. (Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ)</i>	V. F. LOS	<i>Professor, Institute of Magnetism, N.A.S.Ukr. & M.E.S.Ukr., Kyiv</i>
П. Є. МАРКОВСЬКИЙ	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	P. E. MARKOVSKY	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Б. М. МОРДЮК	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	B. M. MORDYUK	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. НЕСТЕРЕНКОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	V. M. NESTERENKOV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. ПОГРЕБНЯК	<i>проф. (Сумський державний університет, МОН України, Суми)</i>	O. D. POGREBNJAK	<i>Professor, Sumy State University, M.E.S.Ukr., Sumy</i>
Ю. М. ПОДРЕЗОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	YU. M. PODREZOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. М. РАДЧЕНКО	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. M. RADCHENKO	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. Д. РУДЬ	<i>проф. (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. D. RUD'	<i>Professor, G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
В. М. УВАРОВ	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. M. UVAROV	<i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
А. І. УСТИНОВ	<i>проф. (Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ)</i>	A. I. USTINOV	<i>Professor, E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
О. В. ФІЛАТОВ	<i>д-р фіз.-мат. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	O. V. FILATOV	<i>Dr. Sc. (Phys.-Math.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
С. О. ФІРСТОВ	<i>акад. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ)</i>	S. O. FIRSTOV	<i>Member of the N.A.S.Ukr., I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Т. С. ЧЕРЕПОВА	<i>д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	T. S. CHEREPOVA	<i>Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

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

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 45, No. 5; May 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Optical Absorption of a Nanocomposite with Spherical Hybrid Nanoparticles <i>A. V. KOROTUN, N. A. SMYRNOVA, I. M. TITOV, and H. M. SHYLO</i>	569
	Non-Vacuum Design of $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ Films for Solar Energy Applications <i>S. S. KOVACHOV, K. M. TIKHOVOD, M. V. KALENYK, I. T. BOHDANOV, and Ya. O. SYCHIKOVA</i>	593
Physics of Strength and Plasticity	Influence of Magnetron Sputtering Parameters on Mechanical and Tribological Properties of Carbon Nitride Coatings <i>N. V. VIGILIANSKA, O. V. VOLOS, V. G. ZADOYA, V. F. GORBAN, and V. I. ZAKIEV</i>	603
	Comparative Studies of the Properties of Heat-Treated Welded Joints of AA2219 Alloy <i>L. I. NYRKOVA, S. O. OSADCHUK, T. M. LABUR, E. I. SHEVTSOV, O. P. NAZARENKO, and A. V. DOROFEEV</i>	615
	Study of Kinematic and Deformation Parameters of Rolling of Compressor Blade Workpieces <i>V. V. CHIGIRINSKY, Yu. S. KRESANOV, and I. Ye. VOLOKITINA</i>	631
	The Use of Thermocycling Processing to Increase Fatigue Strength of Cemented Parts <i>O. S. DROBOT, S. Ya. PIDHAICHUK, N. M. YAVORSKA, A. A. NESTER, and O. V. BAGRIY</i>	647

	Properties of Surfaces of Steel Parts with Wear-Resistant Coatings of the 1M and 90% BK6 + 10% 1M Composition Applied by the Method of Electrospark Alloying Using Special Technological Media. Pt. 1. Features of the Structural State of Strengthened Surfaces <i>V. B. TARELNYK, O. P. GAPONOVA, V. I. MELNYK, N. V. TARELNYK, V. M. ZUBKO, V. M. VLASOVETS, Ie. V. KONOPLIANCHENKO, S. G. BONDAREV, O. V. RADIONOV, M. M. MAYFAT, V. O. OKHRIMENKO, and A. V. TKACHENKO</i>	663
	Experience of the Hot-Rolled Products Production from High-Strength Steel Grade of Type 32NiCrMoV9 of 5 mm Thickness <i>O. H. KURPE and V. V. KUKHAR</i>	687
Phase Transformations	Martensitic Transformation in Steels and Alloys Based on Fe–Ni Invars <i>I. V. ZOLOTAREVSKY, V. Ju. OL'SHANETSKII, and M. O. SCHETININA</i>	699

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 'Akadempriodyka', 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.45.05>

МЕТАЛОФІЗИКА
ТА
НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 5; травень, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Оптичне поглинання нанокompозитом зі сферичними гібридними наночастинками <i>А. В. КОРОТУН, Н. А. СМІРНОВА, І. М. ТІТОВ, Г. М. ШИЛО</i>	569
	Безвакуумний дизайн плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ для застосування в сонячній енергетиці <i>С. С. КОВАЧОВ, К. М. ТИХОВОД, М. В. КАЛЕНИК, І. Т. БОГДАНОВ, Я. О. СИЧИКОВА</i>	593
Фізика міцності та пластичності	Вплив параметрів магнетронного розпорошення на механічні та трибологічні властивості покриттів з нітриду Карбону <i>Н. В. ВІГІЛЯНСЬКА, О. В. ВОЛОС, В. Г. ЗАДОЯ, В. Ф. ГОРБАНЬ, В. І. ЗАКІЄВ</i>	603
	Порівняльні дослідження властивостей термічно оброблених зварних з'єднань стопу AA2219 <i>Л. І. НИРКОВА, С. О. ОСАДЧУК, Т. М. ЛАБУР, Є. І. ШЕВЦОВ, О. П. НАЗАРЕНКО, А. В. ДОРОФЄЄВ</i>	615
	Дослідження кінематичних і деформаційних параметрів вальцювання заготовок лопатки компресора <i>В. В. ЧИГИРИНСЬКИЙ, Ю. С. КРЕСАНОВ, І. Є. ВОЛОКІТІНА</i>	631
	Використання термоциклічного оброблення для підвищення втомної міцності цементованих деталей <i>О. С. ДРОБОТ, С. Я. ПІДГАЙЧУК, Н. М. ЯВОРСЬКА, А. А. НЕСТЕР, О. В. БАГРІЙ</i>	647
	Властивості поверхонь деталей із криці зі зносостійкими покриттями складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М, нанесеними методом електроіскрового	

Фазові перетворення	легування з використанням спеціальних технологічних середовищ. Ч. 1. Особливості структурного стану зміцнених поверхонь <i>В. Б. ТАРЕЛЬНИК, О. П. ГАПОНОВА, В. І. МЕЛЬНИК, Н. В. ТАРЕЛЬНИК, В. М. ЗУБКО, В. М. ВЛАСОВЕЦЬ, Є. В. КОНОПЛЯНЧЕНКО, С. Г. БОНДАРЕВ, О. В. РАДІОНОВ, М. М. МАЙФАТ, В. О. ОХРИМЕНКО, А. В. ТКАЧЕНКО</i>	663
	Досвід виробництва гарячекатаного прокату товщиною у 5 мм з високоміцної криці марки типу 32NiCrMoV9 <i>О. Г. КУРПЕ, В. В. КУХАР</i>	687
	Мартенситне перетворення в крицях і стопах на основі Fe–Ni-інварів <i>І. В. ЗОЛОТАРЕВСЬКИЙ, В. Ю. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ, М. О. ЩЕТИНІНА</i>	699

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 25.05.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 12,59. Обл.-вид. арк. 11,59.

Тираж 58 пр. Зам. № 7064 від 11.10.2023 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.45.05>

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**; англійськомовна 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: 71.35.Aa, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 78.67.Bf, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Оптичне поглинання нанокompозитом зі сферичними гібридними наночастинками

А. В. Коротун^{*,**}, Н. А. Смирнова^{*}, І. М. Тітов^{***}, Г. М. Шило^{****}

^{*}Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна

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

^{***}UAD Systems,
вул. Олександрівська, 84,
69002 Запоріжжя, Україна

^{****}Запорізький національний університет,
вул. Жуковського, 66,
69600 Запоріжжя, Україна

Досліджено оптичні властивості композитів діелектрична матриця–шарувата частинка-включення зі структурою «металеве ядро–оболонка J-агрегату». Проведено розрахунки частотних залежностей діелектричних функцій шаруватих наночастинок, а також ефективної діелектричної функції та коефіцієнта поглинання композитів у рамках класичного та розмірноскоригованого моделей ефективного середовища Максвелл-Гарнетта. Показано, що в досліджуваних композитних наночастинках

Corresponding author: Andriy Vitaliyovych Korotun
E-mail: andko@zp.edu.ua

^{*}Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhia, Ukraine

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

^{***}UAD Systems,
84 Oleksandriys'ka Str., UA-69002 Zaporizhzhia, Ukraine

^{****}Zaporizhzhya National University,
66 Zhukovsky Str., UA-69600 Zaporizhzhia, Ukraine

Citation: A. V. Korotun, N. A. Smyrnova, I. M. Titov, and H. M. Shylo, Optical Absorption of a Nanocomposite with Spherical Hybrid Nanoparticles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 5: 569–591 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.05.0569](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0569)

збуджуються одна екситонна та дві гібридні плазмон-екситонні моди. Пояснено природу осциляцій дійсної й уявної частин діелектричної функції шаруватих частинок в інфрачервоній області частот. Побудовано наближений аналітичний модель для визначення частот гібридних плазмон-екситонних резонансів і встановлено, що ці частоти істотно залежать від вмісту металу в наночастинці. Знайдено умову, за якої перший максимум уявної частини діелектричної функції наночастинки потрапляє в інфрачервоний діапазон спектру. Показано, що частоти гібридних мод нанокompозиту істотно залежать від розмірів ядра й оболонки, а третій максимум уявної частини ефективної діелектричної функції знаходиться в ультрафіолетовому діапазоні частот. Доведено, що розмірна корекція моделю Максвелл-Гарнетта має сенс лише для дослідження частотних залежностей коефіцієнта поглинання нанокompозиту, а різниця в результатах розрахунку ефективної діелектричної функції є незначною. Простежено зміни амплітуди та положень максимумів уявних частин діелектричних функцій частинок і композиту та коефіцієнта поглинання, а також кількості їх зі зміною розмірів і матеріалів ядра й оболонки частинок-включень. Встановлено, що зі зменшенням вмісту металу в частинці-включенні має місце зближення максимумів коефіцієнта поглинання композиту, а зі збільшенням — навпаки, віддалення.

Ключові слова: наближення ефективного середовища, оптичні властивості нанокompозитів, гібридні плазмон-екситонні резонанси, коефіцієнт поглинання, ефективна діелектрична функція, сферичні гібридні наночастинки, J-агрегат.

The optical properties of composites consisting of inclusion particles of 'metal core-J-aggregate shell' structure within the dielectric matrix are investigated. Calculations of the frequency dependences of the dielectric functions of layered nanoparticles, the effective dielectric function, and the absorption coefficient of composites are carried out by using the classical and dimensionally adjusted Maxwell-Garnett models of effective medium. As shown, one exciton and two hybrid plasmon-exciton modes are excited in the investigated composite nanoparticles. The nature of oscillations of the real and imaginary parts of the dielectric function of layered particles in the infrared frequency range is explained. The approximate analytical model is constructed to determine the frequencies of hybrid plasmon-exciton resonances. As found out, these frequencies are significantly dependent on the metal content in the nanoparticle. The condition is defined, under which the first maximum of the imaginary part of the dielectric function of a nanoparticle falls into the infrared range of the spectrum. As shown, the frequencies of the hybrid modes of the nanocomposite depend significantly on the dimensions of the core and shell. The third maximum of the imaginary part of the effective dielectric function is located in the ultraviolet frequency range. As proved, the dimensional correction of the Maxwell-Garnett model is used, when the frequency dependences of the absorption coefficient of nanocomposite are studied, and the difference in the results of the calculation of the effective dielectric function is insignificant. The changes of the amplitude, the positions and the numbers of maxima of the imaginary parts of the dielectric functions of particles and composite as well as the absorption coefficient are traced, when

the sizes and materials of the core and shell of the inclusion particles are changed. It is represented that, if the metal content is decreased in the inclusion particle, the maxima of the absorption coefficient of the composite are converged, and if the metal content is increased, then the maxima are moved apart.

Key words: effective medium approximations, optical properties of nanocomposites, hybrid plasmon–exciton resonances, absorption coefficient, effective dielectric function, spherical hybrid nanoparticles, J-aggregate.

(Отримано 24 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 28 лютого 2023 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом інтенсивно досліджуються оптичні властивості гібридних наночастинок і різноманітних структур нанометрового масштабу, а також ефекти їх взаємодії зі світловими полями [1–7]. Інтерес до вивчення подібних систем зумовлений як фундаментальними роботами в області нанофотоніки та наноплазмоніки, так і тим, що створені на їх основі наноматеріали активно використовуються в дослідженнях і розробках фотонних, оптоелектронних, світловипромінювальних і світлопоглинальних пристроїв нового покоління [6, 8, 9]. Зокрема, ведуться дослідження і розробки в області напівпровідникових і органічних світловипромінювальних діодів, польових транзисторів, фотовольтаїчних елементів, оптичних перемикачів та елементів пам'яті. Значну увагу приділяють роботам зі створення елементної бази нанофотонних інтегральних схем, нанолазерів і низки інших пристроїв, що працюють на основі ефектів субхвильової оптики, квантово-розмірних, нелінійно-оптичних і плазмонно-індукованих явищ.

Разом із розробкою нових фізичних принципів функціонування фотонних, оптоелектронних і світловипромінювальних пристроїв багато актуальних задач нанофотоніки тісно пов'язані з вивченням і моделюванням оптичних властивостей різноманітних гібридних наноструктур «метал–діелектрик» і «метал–напівпровідник» і створених на їх основі композитних наноматеріалів [10–13]. Типовими прикладами можуть бути лінзи або лінзові матриці, дифракційні і нелінійні оптичні елементи, фотонні кристали і метаповерхні, широко використовувані у фотоніці для маніпулювання світлом [13–15]. Однією з основних переваг світлочутливих наноккомпозитів є можливість створення необхідних оптичних елементів *in situ* в необхідному місці, які також можуть використовуватися як форми для реплікації. Не менш важливою є можливість суміщення функцій таких елементів як необоротня або оборотня оптичні пам'яті, люмінесценція, оптична нелінійність, зчитування різних сигналів. Ці характеристики можуть бути об'єднані в наноккомпозитах шля-

хом вірного вибору компонентів мономеру матриці, ініціаторів, а також різних органічних або неорганічних наночастинок-наповнювачів, що забезпечують необхідну функціональність.

Окремий інтерес становить дослідження наносистем, що складаються з металевих наночастинок і складних молекулярних комплексів, у тому числі впорядкованих молекулярних J-агрегатів барвників. Композитні двошарові наночастинок типу «ядро-оболонка» з металевим ядром і зовнішньою J-агрегатною оболонкою різної форми і розмірів мають унікальні оптичні властивості. Ці властивості значно відрізняються як від властивостей металевієї підсистеми, так і від властивостей окремих молекул або молекулярних J-агрегатів.

В цьому контексті відзначимо, що перспективність застосування композитних наноструктур на основі J-агрегатів ціанінових барвників в оптоелектроніці було експериментально продемонстровано на прикладі системи «колоїдна квантова точка-J-агрегат» [16]. Було показано, що подібні структури можуть успішно використовуватися для розробки фотодетекторів, для ефективного збирання і перетворення світлової енергії, а також для багатократного збільшення ефективності флуоресценції. Крім того, гібридні метал-органічні наноструктури можуть виявитися перспективними і для здійснення ефективної когерентної передачі близькопольової взаємодії у нанофотонному пристрої та для здійснення ефективного поглинання випромінювання видимого і близького інфрачервоного діяпазону з метою застосування подібних наноструктур при розробці фотовольтаїчних елементів.

До недавнього часу ефекти взаємодії Френкелевих екситонів з поверхневими плазмонами досліджувалися переважно у гібридних метал-органічних структурах із планарною геометрією, зокрема, у тонких металевих плівках, вкритих молекулярними J-агрегатами та органічних напівпровідниках (ціанінових барвниках, впроваджених у полімерну матрицю), нанесених на металеву плівку [17–20]. У цьому випадку електромагнетний зв'язок екситонів Френкеля здійснюється з плазмонами, що поширюються вздовж плоскої поверхні поділу «метал-діелектрик» або «метал-напівпровідник».

В роботі [21] було продемонстровано J-агрегацію ціанінового барвника на сферичній поверхні наночастинок благородного металу у водному розчині. Аналогічні наночастинок «метал-J-агрегат» були потім синтезовані та експериментально досліджені в [22–30].

Пояснення основних закономірностей у спектрах поглинання срібних та золотих наночастинок малого радіуса ($r \leq 10$ нм), вкритих J-агрегатами ціанінового барвника ТС (3,3'-disulfopropyl-5,5'-dichlorothiacyanine sodium salt), було дано в роботах [23, 27–29, 31] у рамках квазістатичного наближення з використанням аналітичного моделю для дипольної поляризованості двох концентричних

сфер. Детальні розрахунки й аналізу оптичних властивостей двошарових наночастинок «метал–J-агрегат» у широкій області геометричних параметрів і діелектричних констант матеріалів, що складають частинку, проведено у [32] на основі узагальненої теорії Мі. У вказаній роботі було дано пояснення ефектів зв'язку Френкелевих екситонів J-агрегатної оболонки з дипольними та мультипольними плазмонами, локалізованими в ядрі частинки та досліджено частотну залежність перерізу поглинання наночастинок Me@J , але властивості композиту з такими частинками не досліджувалися. Крім того, відомо, що вказана теорія адекватно описує оптичні властивості композитів лише із малою ($< 5\%$) концентрацією частинок-включень, а у випадку більших концентрацій справедливою є теорія Максвелл-Гарнетта [33].

Тому дослідження оптичних властивостей композитів із сферичними металевими наночастинами, вкритими шаром молекулярного J-агрегату, в рамках теорії Максвелл-Гарнетта є актуальною задачею.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

2.1. Теорія ефективного середовища

Розглянемо композит, в якому матричним середовищем є діелектрик із проникністю ϵ_m , в який втілено сферичні двошарові наночастинок із загальним радіусом R . Ядром наночастинок є метал, оптичні властивості якого описуються діелектричною функцією $\epsilon_c(\omega)$, а оболонкою — шар органічних молекул J-агрегату із діелектричною функцією $\epsilon_J(\omega)$ (рис. 1).

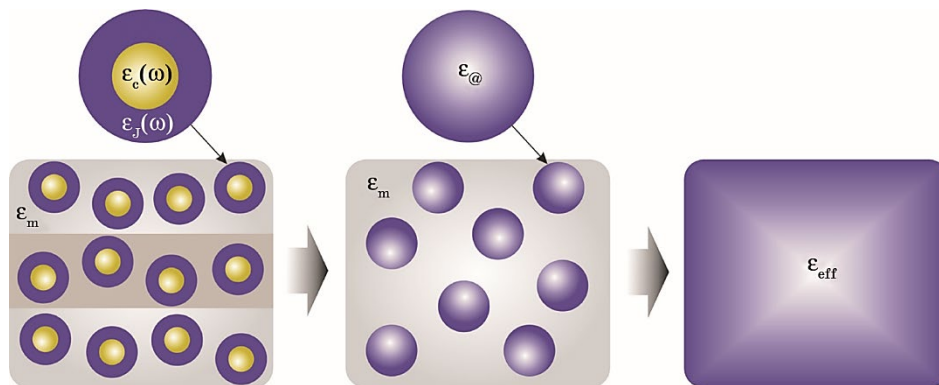


Рис. 1. Геометрія задачі.

Fig. 1. Geometry of the problem.

Оптичні властивості композитних середовищ можуть значно відрізнятися як від властивостей об'ємних матеріалів, так і окремих наночастинок, що формують композит, і визначаються розміром, формою і впорядкованістю складових наночастинок, ступенем заповнення середовищ наночастинами, а також відношенням відстані між наночастинами до довжини хвилі падаючого випромінювання. Якщо довжина хвилі набагато більша за характерні розміри неоднорідності у нанокомпозиті, то можна скористатися теорією ефективного середовища [5]. В рамках даного моделю ансамбль наночастинок у діелектрику можна розглядати як нове середовище з деякою «ефективною» діелектричною проникністю.

Істотними перевагами цього підходу є те, що: в його рамках для аналізу поширення випромінювання в композитному середовищі відсутня необхідність розв'язувати Максвеллові рівняння в кожній точці простору; знаючи оптичні параметри кожного з компонентів композиту, а також їхні концентрації та геометричні форми, можна визначити параметри всього середовища як цілого.

Зазвичай у моделю ефективного середовища для розв'язання оптичних задач користуються електростатичним наближенням, умовою застосовності якого є малий розмір наночастинок і мала відстань між ними порівняно з довжиною хвилі у середовищі. В іншому разі необхідно враховувати розсіювання на наночастинках та інтерференцію розсіяних хвиль.

Для композиту, що складається з двох чи більше компонентів або фаз теорія Максвелл-Гарнетта [34] дає можливість описати оптичні властивості композиту, а саме, — залежність діелектричної проникності від концентрацій включень в ньому. Якщо композит складається з двох компонентів, які мають діелектричні проникності $\varepsilon_{@}(\omega)$ та ε_m , чинник заповнення середовища (об'ємний вміст включень) β , то ефективна діелектрична проникність має вигляд:

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{\text{clas}}(\omega) = \varepsilon_m \left(1 + 3\beta \frac{\varepsilon_{@}(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_{@}(\omega) + 2\varepsilon_m} \right), \quad (1)$$

де $\varepsilon_{@}(\omega)$ визначається співвідношенням [35, 36]

$$\varepsilon_{@} = \varepsilon_J \frac{1 + 2\beta_c \delta_{@}}{1 - \beta_c \delta_{@}}, \quad (2)$$

а β_c — об'ємний вміст металу у частинці

$$\delta_{@} = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_J}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_J}. \quad (3)$$

Знаючи ефективну діелектричну проникність композитного се-

редовища, можна розрахувати його коефіцієнт поглинання [37]

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c\sqrt{\epsilon_m}} \operatorname{Im} \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}(\omega)}, \quad (4)$$

де c — швидкість світла, ω — частота падної електромагнетної хвилі.

Відзначимо, що класична теорія Максвелл-Гарнетта не враховує вплив розміру наночастинок, тому в [38] було запропоновано розмірнокориговану теорію Максвелл-Гарнетта, в рамках якої ефективна діелектрична проникність визначається наступним співвідношенням:

$$\epsilon_{\text{eff}}^{\text{size}} = \epsilon_m \frac{\epsilon_{@}(1 + 2\beta) + 2\epsilon_m(1 - \beta) + (\epsilon_m - \epsilon_{@})(1 - \beta)\Delta}{\epsilon_{@}(1 - \beta) + \epsilon_m(2 + \beta) + (\epsilon_m - \epsilon_{@})(1 - \beta)\Delta}, \quad (5)$$

де

$$\Delta = x^2 + \frac{2}{3}ix^3, \quad x = \sqrt{\epsilon_m} \frac{\omega R}{c}. \quad (6)$$

Ця теорія розглядає композит, який складається з випадково розташованих дисперсних частинок-включень у діелектричній матриці. При цьому тут введено припущення, що абсолютно всі включення в матриці мають однакову форму та однакові розміри, значно менші за довжину хвилі світла. Надалі для розрахунків використовуватимемо «класичну» і «розмірнокориговану» теорію Максвелл-Гарнетта.

2.2. Оптичні властивості молекулярних J-агрегатів ціанінових барвників

Молекулярні J-агрегати представляють собою нанокластери нековалентно зв'язаних органічних молекул барвника, в яких завдяки трансляційному порядку електронні збудження окремих молекул колективізуються, утворюючи Френкелеві екситонні стани [39].

Найбільш схильними до утворення полімолекулярних агрегатів є поліметинові (ціанінові) барвники. Вони також відрізняються особливо ефективним поглинанням світла. Найбільш широко використовувані барвники такого типу можна описати структурною формулою (рис. 2). Тут замість Z можуть бути O, S, Se, NR, $-\text{CH}=\text{CH}-$ та інші R, R_1-R_x — різні замісники; n може набувати значень від 0 до 7, $\text{X}^\pm$ — протийон [40, 41].

Особливості структури хромофорної частини цих молекул та зміна знаку π -зарядів уздовж поліметинового ланцюга барвника зумовлюють схильність поліметинових барвників до J-агрегації [41].

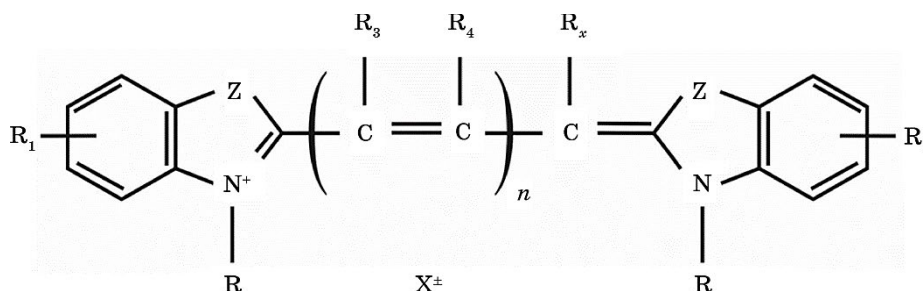


Рис. 2. Структурна формула амідієвого йона [44].

Fig. 2. The structural formula of amide ion [44].

Їхні сполуки добре поглинають світло у видимій та інфрачервоній областях спектру через чергування знаків π -зарядів уздовж хромофорного ланцюжка та зміни їх на протилежні зі збудженням зовнішнім випроміненням. З іншого боку, через чергування знаків зарядів барвники добре адсорбуються на поверхні йонних кристалів.

Молекули ціанінових барвників переважно двомірні з кутами між площинами гетероциклів меншими 15° . Це сприяє утворенню вузьких селективних смуг поглинання. Також через це ціаніни схильні до агрегації типу площина–площина зі зсувом молекул одна відносно одної для оптимальної π – π -зарядової взаємодії протилежно заряджених метинових груп сусідніх молекул.

Визначальним структурним параметром для спектральних властивостей агрегатів є кут пакування молекул у ньому [40,41]. Елементарним агрегатом, очевидно, є димер D. Його максимум поглинання зсунутий відносно максимуму поглинання мономеру M у бік коротких хвиль. Для випадку такого найпростішого агрегату взаємодія молекул та його результат розглядаються у моделю Мак-Рея–Каша [42, 43].

На рисунку 3 схематично зображені основний енергетичний стан (G) та розщеплений за рахунок міжмолекулярної взаємодії збуджений стан (E). Можливість електронного переходу залежить від кута α між диполями та віссю агрегату (віссю, що зв'язує центри молекул в агрегаті). Коли кут $\alpha = 90^\circ$, найбільш імовірним є спектральний перехід у верхній збуджений стан, а перехід на нижній стан є забороненим. Для $\alpha = 0^\circ$ ймовірність переходу у нижній збуджений стан переважає (смуги поглинання димера зсуваються у бік довгих хвиль). У загальному випадку ймовірність переходу у верхній збуджений стан вище при $\alpha > 54^\circ$, в інших випадках ($\alpha < 54^\circ$) найбільш імовірний перехід у нижній збуджений стан.

Аналогічно розглядається модель J-агрегатів. У цьому випадку кілька молекул барвника розташовуються як карти в зсунутій колоді або як сходинки на сходах. Кут зсуву молекул визначає спект-

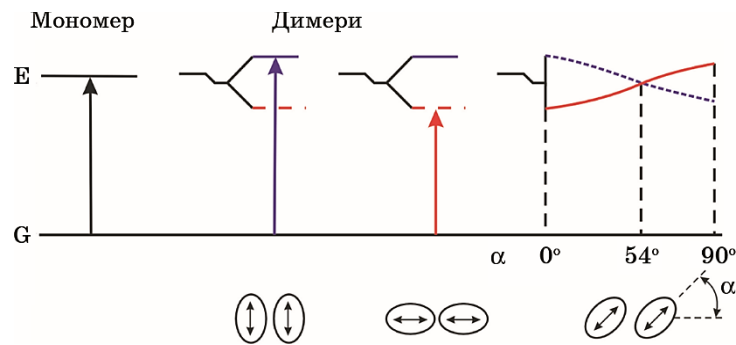


Рис. 3. Діяграма енергетичних рівнів мономера барвника та його димерів залежно від кута між напрямками диполів переходів та віссю агрегату: G — основний стан, E — збуджені стани [44].

Fig. 3. Diagram of the energy levels of the dye monomer and its dimers depending on the angle between the directions of the transition dipoles and the axis of the aggregate: G is the ground state, E are excited states [44].

ральне положення максимуму поглинання агрегату [44]. J-агрегатам тоді відповідають кути $\alpha = 30^\circ$ і $\alpha = 19^\circ$. Структура, що відповідає другому випадку, називається структурою «цегляної кладки» і є найбільш обґрунтованою на сьогодні [45].

Крім того, за дії на J-агрегати світлового випромінювання в них відбувається збудження екситонних мод, а якщо J-агрегати входять до складу композитних наночастинок, то можливим стає збудження гібридних плазмон-екситонних мод.

2.3. Діелектричні функції металевого ядра та оболонки J-агрегату

Вважатимемо, що оптичні властивості металевого ядра описуються моделю Друді

$$\varepsilon_c(\omega) = \varepsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}})}, \quad (7)$$

де ω_p — плазмова частота, ε^∞ — внесок кристалічної ґратниці в діелектричну функцію, а ефективна швидкість релаксації у наночастинках γ_{eff} визначається адитивним внеском об'ємної та поверхневої релаксацій [46]:

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s. \quad (8)$$

Швидкість об'ємної релаксації можна вважати сталою величиною, тоді як швидкість поверхневої релаксації є розмірно- і часто-

тозалежною функцією [46]

$$\gamma_s = \mathcal{S}(\omega, R) \frac{v_F}{R_c}, \quad (9)$$

де v_F — швидкість Фермі електронів, а ефективний параметер, що описує ступінь втрати когерентності для сферичних наночастинок, має вигляд [46]

$$\mathcal{S}(\omega, R) = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right], \quad (10)$$

а $v_s = v_F/2R_c$ — частота індивідуальних осциляцій електронів.

В свою чергу, оптичні властивості J-агрегату описуються діелектричною функцією [28]

$$\varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_J}, \quad (11)$$

де ε_J^∞ — значення діелектричної проникності вдалині від центру J-смуги поглинання, f — приведена сила осцилятора, ω_0 — частота, що відповідає центру смуги, γ_J — ширина Лоренцевого контуру J-смуги.

Надалі співвідношення (1), (2), (4), (5) з урахуванням формул (3), (6)–(11) використовуються для одержання чисельних результатів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розрахунки проводилися для нанокompозиту з частинками-включеннями типу «металеve ядро–шар J-агрегату» за різних розмірів ядра та різних товщин оболонки. Як матричне середовище розглядався тефлон ($\varepsilon_m = 2,3$). Параметри металів і ціанінових барвників наведено у табл. 1 і 2 відповідно.

На рисунку 4 наведено частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції гібридної наночастинок Ag@TC з фіксованим радіусом ядра і різною товщиною оболонки. Відмітимо, що $\text{Re } \varepsilon_{@}(\omega)$ є знакозмінною функцією частоти, тоді як $\text{Im } \varepsilon_{@}(\omega) > 0$ у всьому досліджуваному діапазоні частот. В інфрачервоній області частот на кривих $\text{Re } \varepsilon_{@}$ та $\text{Im } \varepsilon_{@}$ для частинок з $R_c = 10$ і 20 нм помітні осциляції, пов'язані з осцилювними доданками у формулі (10).

Три максимуми $\text{Im } \varepsilon_{@}(\omega)$ відповідають збудженням однієї екситонної та двох плазмон-екситонної мод композитної частинки. Частоти цих мод можна наближено одержати з умови

$$d\varepsilon_{@}(\omega) / d\omega = 0. \quad (12)$$

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри металів (див., наприклад, [35, 47] та посилання у них).**TABLE 1.** Metal parameters (see, for example, [35, 47] and references therein).

Параметер	Метали		
	Cu	Au	Pt
r_s/a_0	2,11	3,01	3,27
m^*/m_e	1,49	0,99	0,54
ε^∞	12,03	9,84	4,42
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	0,37	0,35	1,05

Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції наночастинки $\text{Ag}@\text{TC}$ з фіксованою товщиною оболонки зображено на рис. 5. Тут криві $\text{Re } \varepsilon_@(\omega)$ та $\text{Im } \varepsilon_@(\omega)$ подібні до аналогічних кривих на рис. 4.

Так, зі зменшенням радіуса ядра (а, отже, і зменшенням вмісту металу в частинці) має місце «блакитний» зсув першого та третього максимумів $\text{Im } \varepsilon_@(\omega)$ з одночасним зменшенням їхньої амплітуди.

Відмінністю від попереднього випадку є лише те, що перший максимум $\text{Im } \varepsilon_@(\omega)$ для наночастинок $\text{Ag}@\text{TC}$ з ядром відносно великого радіуса ($R_c = 50 \text{ нм}$) знаходиться у близькій інфрачервоній області спектра.

Цей факт свідчить про сильну розмірну залежність резонансних частот гібридних плазмон-екситонних мод.

На рисунку 6 продемонстровано частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції композиту з наночастинами $\text{Ag}@\text{TC}$ за фіксованого радіуса металевого ядра.

Наявність трьох максимумів уявної частини діелектричної функції нанокompозиту з частинками $\text{Ag}@\text{TC}$ пояснюється збудженням

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри J-агрегатів (див., наприклад, [28] та посилання у ньому).**TABLE 2.** Parameters J-aggregates (see, for example, [28] and references therein).

Параметер	J-агрегати		
	TC	OC	PC
ε_J^∞	1	1	2,9
$\hbar\omega_0, \text{ eV}$	2,68	3,04	2,13
f	0,90	0,01	0,10
$\hbar\gamma_J, \text{ eV}$	0,066	0,039	0,033

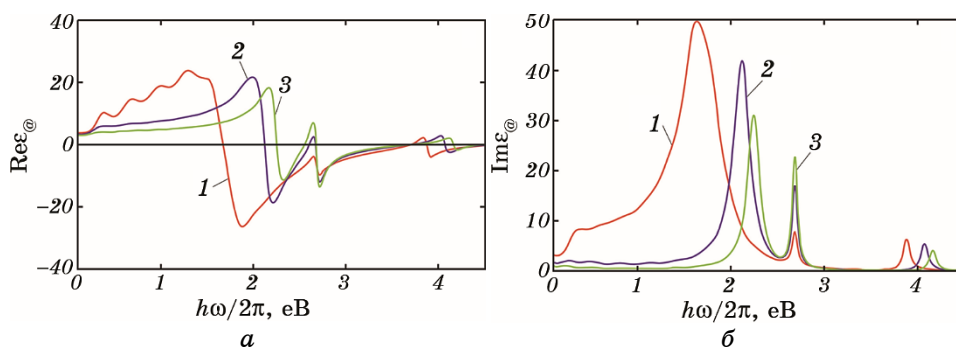


Рис. 4. Частотні залежності дійсної (а) й уявної (б) частин діелектричної функції гібридних наночастинок Ag@TC з фіксованим радіусом ядра ($R_c = 10$ нм) за різної товщини оболонки: 1 — $t = 1$ нм, 2 — $t = 3$ нм, 3 — $t = 5$ нм.

Fig. 4. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (б) parts of the dielectric function of Ag@TC hybrid nanoparticles with a fixed core radius ($R_c = 10$ nm) and different shell thicknesses: 1 — $t = 1$ nm, 2 — $t = 3$ nm, 3 — $t = 5$ nm.

трьох плазмон-екситонних мод композитної частинки внаслідок взаємодії між поверхневим плазмоном металевого ядра та екситоном оболонки.

Для наближеного визначення частот цих гібридних мод можна використати наступний аналітичний підхід: з умови $\epsilon_{\text{eff}}(\omega) \rightarrow \infty$ випливає рівняння:

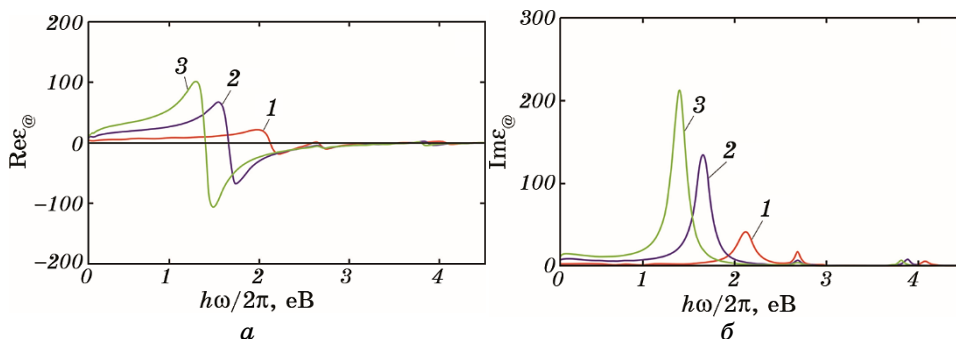


Рис. 5. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної функції гібридних наночастинок Ag@TC з фіксованою товщиною оболонки ($t = 3$ нм) за різного радіуса ядра: 1 — $R_c = 10$ нм, 2 — $R_c = 20$ нм, 3 — $R_c = 50$ нм.

Fig. 5. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (б) parts of the dielectric function of Ag@TC hybrid nanoparticles with a fixed shell thickness ($t = 3$ nm) for different core radius: 1 — $R_c = 10$ nm, 2 — $R_c = 20$ nm, 3 — $R_c = 50$ nm.

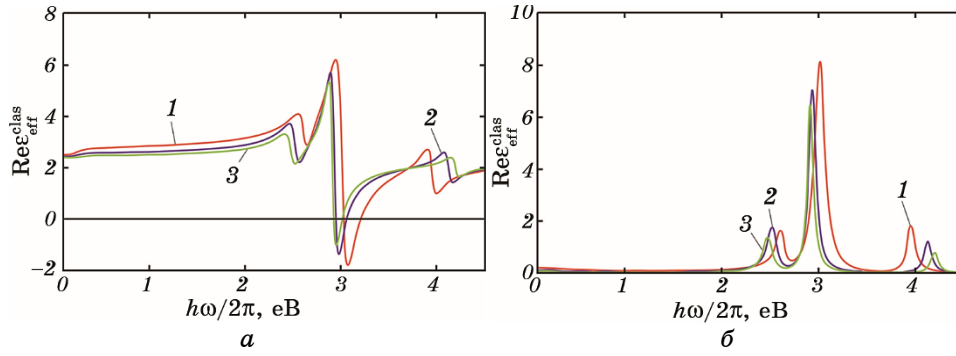


Рис. 6. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної діелектричної функції композиту з гібридними наночастинками Ag@TC у тефлоні ($\beta = 0,10$), розраховані за класичною теорією Максвелл-Гарнетта за тих же значень геометричних параметрів частинки, що і на рис. 4.

Fig. 6. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (б) parts of the effective dielectric function of the composite of Ag@TC hybrid nanoparticles in Teflon ($\beta = 0,10$), calculated according to Maxwell-Garnett classical theory for the same values of the geometric parameters of the particle as in Fig. 4.

$$\text{Re } \varepsilon_{@} = \varepsilon_J \frac{1 + 2\beta_c \delta_{@}}{1 - \beta_c \delta_{@}} = -2\varepsilon_m; \quad (13)$$

вважаємо, що процесами релаксації в ядрі та оболонці можна знехтувати ($\gamma_{\text{eff}} = \gamma_J = 0$); у цьому випадку співвідношення (7) і (11) матимуть вигляд

$$\varepsilon_c(\omega) = \varepsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \varepsilon_J(\omega) = \varepsilon_J^\infty - \frac{f\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2}. \quad (14)$$

Підставляючи вирази (14) в (13), одержимо кубічне рівняння відносно змінної $x = (\omega/\omega_p)^2$:

$$a_3 x^3 + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 = 0; \quad (15)$$

$$\begin{aligned} a_0 &= -i^2 [2(1 - \beta_c)\varepsilon_m + (1 + 2\beta_c)(f + \varepsilon_J^\infty)], \\ a_1 &= 2(1 - \beta_c)[(\varepsilon_J^{\infty 2} + \varepsilon_m \varepsilon^\infty + f(f + 2\varepsilon_J^\infty))i^2 + 2\varepsilon_m i] + \\ &+ 2(2 + \beta_c)\varepsilon_m (f + \varepsilon_J^\infty)i^2 + (1 + 2\beta_c)[\varepsilon^\infty (f + \varepsilon_J^\infty)i^2 + (f + 2\varepsilon_J^\infty)i], \\ a_2 &= -2(1 - \beta_c)[\varepsilon_m + 2(\varepsilon_J^{\infty 2} + f\varepsilon_J^\infty + \varepsilon_m \varepsilon^\infty)i] - \\ &- (1 + 2\beta_c)[\varepsilon_J^\infty + \varepsilon^\infty (f + 2\varepsilon_J^\infty)i] - 2(2 + \beta_c)\varepsilon_m (f + 2\varepsilon_J^\infty)i, \\ a_3 &= 2(1 - \beta_c)(\varepsilon_J^{\infty 2} + \varepsilon_m \varepsilon^\infty) + [(1 + 2\beta_c)\varepsilon^\infty + 2(2 + \beta_c)\varepsilon_m]\varepsilon_J^\infty. \end{aligned} \quad (16)$$

За допомогою підстановки

$$y = x + \frac{a_2}{3a_3}$$

зведемо рівняння (15) до неповного кубічного рівняння

$$y^3 + py^2 + q = 0, \quad (17)$$

де

$$p = -\frac{1}{3} \left(\frac{a_2}{a_3} \right)^2 + \frac{a_1}{a_3}, \quad q = \frac{2}{27} \left(\frac{a_2}{a_3} \right)^3 - \frac{a_1 a_2}{3a_3^2} + \frac{a_0}{a_3}. \quad (18)$$

Внаслідок того, що всі коефіцієнти p , q , a_i є дійсними величинами, то кількість дійсних коренів рівняння (17) (а відповідно, й рівняння (15)) визначатимуться знаками p і $Q = (p/3)^3 + (q/2)^2$ [48]. Для композитів із включеннями Ag@TC всіх розглянутих товщин оболонки та радіусів ядра p , $Q < 0$, тому рівняння (14) має три різні дійсні корені, які напишемо у тригонометричній формі:

$$\begin{aligned} x_1 &= -\frac{a_2}{3a_3} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\beta}{3}, \\ x_2 &= -\frac{a_2}{3a_3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \left(\frac{\beta}{3} + \frac{\pi}{3} \right), \quad x_3 = -\frac{a_2}{3a_3} - 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \left(\frac{\beta}{3} - \frac{\pi}{3} \right), \end{aligned} \quad (19)$$

а

$$\cos \frac{\beta}{3} = -\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}}. \quad (20)$$

Таким чином, частоти гібридних плазмон-екситонних мод, що відповідають пікам $\text{Im}\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$, визначаються виразами

$$\omega_i = \omega_p \sqrt{x_i} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (21)$$

Описаний підхід застосовний лише при використанні квазістатичного наближення та за умови, що міжзонні переходи у металевому ядрі не дають істотного внеску в діелектричну функцію $\varepsilon_c(\omega)$.

Відмітимо також, що зі збільшенням товщини оболонки частинки-включення має місце «блакитний» зсув максимумів уявної частини діелектричної функції нанокompозиту. Крім того, перші два максимуми $\text{Im}\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$ знаходяться у видимій частині спектра, тоді як треті — в ультрафіолетовій.

Результати розрахунків частотних залежностей дійсної й уявної

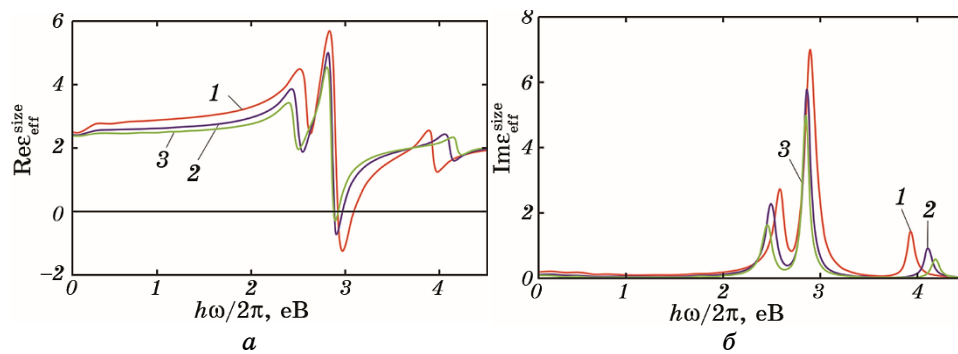


Рис. 7. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної діелектричної функції композиту з гібридними наночастинками Ag@TC у тефлоні ($\beta = 0,10$), розраховані за модифікованою теорією Максвелл-Гарнетта за тих же значень геометричних параметрів частинки, що і на рис. 4.

Fig. 7. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (б) parts of the effective dielectric function of the composite of Ag@TC hybrid nanoparticles in Teflon ($\beta = 0.10$), calculated according to Maxwell-Garnett modified theory for the same values of the geometrical parameters of the particle as in Fig. 4.

частин ефективної діелектричної функції композиту за модифікованою теорією Максвелл-Гарнетта показано на рис. 7. Порівняння залежностей $\text{Re} \epsilon_{\text{eff}}(\omega)$ і $\text{Re} \epsilon_{\text{eff}}^{\text{size}}(\omega)$ та $\text{Im} \epsilon_{\text{eff}}(\omega)$ і $\text{Im} \epsilon_{\text{eff}}^{\text{size}}(\omega)$ вказує на те, що розмірна корекція для частинок-включень розглянутих розмірів має наслідком лише незначний зсув та зближення других максимумів і деяке збільшення амплітуди перших максимумів $\text{Im} \epsilon_{\text{eff}}^{\text{size}}(\omega)$.

На рисунку 8 наведено частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту. Збільшення товщини оболонки має наслідком «червоний» зсув першого та другого максимумів і «блакитний» зсув третього максимуму (рис. 8, а). В свою чергу, збільшення радіуса металевого ядра дає протилежний результат — «блакитний» зсув першого та другого максимумів і «червоний» зсув третього максимуму (рис. 8, б).

Для композитів із частинками Ag@TC $\eta_{\text{clas}}(\omega)$ має три максимуми, тоді як у випадку частинок Ag@OC і Ag@PIC $\eta_{\text{clas}}(\omega)$ в досліджуваному діапазоні частот має два максимуми.

Аналогічно до попереднього випадку частотні залежності для розмірно скоригованого коефіцієнта поглинання наведено на рис. 9.

Потрібно відмітити, що графіки залежностей $\eta_{\text{clas}}(\omega)$ і $\eta_{\text{size}}(\omega)$ для випадку частинок Ag@TC з різною товщиною оболонки (див. рис. 8, а та 9, а) практично не відрізняються (лише амплітуди максимумів $\eta_{\text{size}}(\omega)$ будуть ненабагато меншими), в той час як відмінності цих

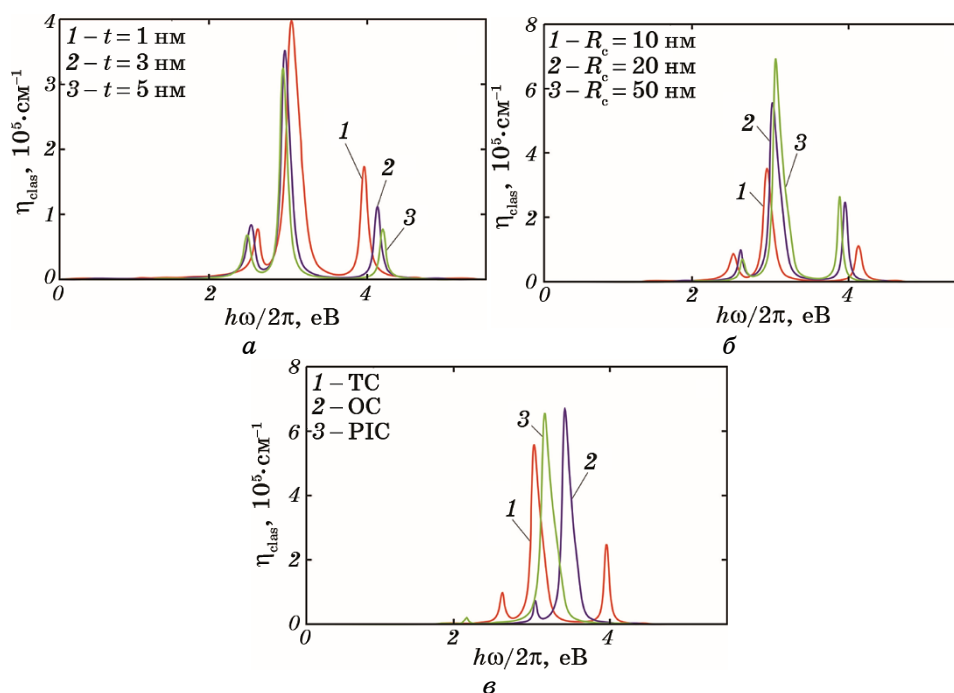


Рис. 8. Частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту з частинками Ag@TC у тефлоні ($\beta = 0,10$) за різних товщин оболонки (а), різних радіусів металевого ядра (б) та частинками Ag@J при $R_c = 20$ нм, $t = 3$ нм з різними J-агрегатами (в), розраховані за «класичною» теорією Максвелл-Гарнетта.

Fig. 8. Frequency dependences of the absorption coefficient of the composite with Ag@TC particles in Teflon ($\beta = 0.10$) with different thicknesses of the shell (а), different radii of the metal core (б) and Ag@J particles with $R_c = 20$ nm, $t = 3$ nm for different J-aggregates (в), calculated according to Maxwell-Garnett classical theory.

залежностей для композитів із частинками з різним радіусом металевого ядра та оболонками різних J-агрегатів (див. рис. 8, б та 9, б та рис. 8, в та 9, в) є більш істотними. Так, зі збільшенням радіуса металевого ядра має місце збільшення ширини лінії, пригнічення других і третіх максимумів та «червоний» зсув усіх максимумів $\eta_{\text{size}}(\omega)$ у порівнянні з максимумами $\eta_{\text{clas}}(\omega)$. Особливо помітним це є для композиту з частинками Ag@TC з $R_c = 50$ нм.

Стосовно випадку композиту з частинками з різними оболонками потрібно відзначити різке збільшення амплітуд першого максимуму (частинки-включення Ag@OC і Ag@PIC).

Порівняння частотних залежностей коефіцієнта поглинання та його розмірно скоригованого аналогу для композитів із включен-

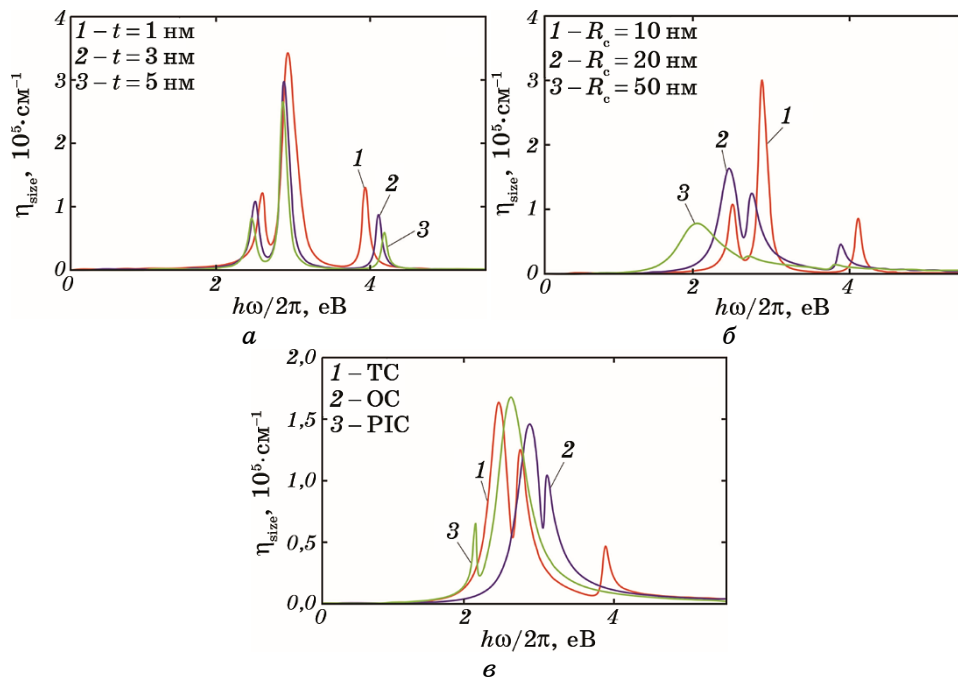


Рис. 9. Частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту з частинками Ag@TC у тefлоні ($\beta = 0,10$) за різних товщин оболонки (а), різних радіусів металевого ядра (б) та частинками Ag@J при $R_c = 20$ нм, $t = 3$ нм з різними J-агрегатами (в), розраховані за модифікованою теорією Максвелл-Гарнетта.

Fig. 9. Frequency dependences of the absorption coefficient of the composite with Ag@TC particles in Teflon ($\beta = 0.10$) with different shell thicknesses (a), different radii of the metal core (б) and Ag@J particles with $R_c = 20$ nm, $t = 3$ nm for different J-aggregates (в), calculated according to Maxwell-Garnett modified theory.

нями Me@TC, що мають ядра з різних металів, проведено на рис. 10. У цьому випадку також мають місце істотні відмінності результатів, а саме, зменшення амплітуд максимумів $\eta_{\text{size}}(\omega)$ у порівнянні з максимумами $\eta_{\text{clas}}(\omega)$ та зближення перших і других максимумів, яке особливо помітно, якщо ядрами частинок-включень є такі метали, як Ag і Cu.

4. ВИСНОВКИ

Одержано вирази для частотних залежностей діелектричної проникності сферичних двошарових наночастинок із морфологією «металеве ядро–оболонка J-агрегату», ефективної діелектричної

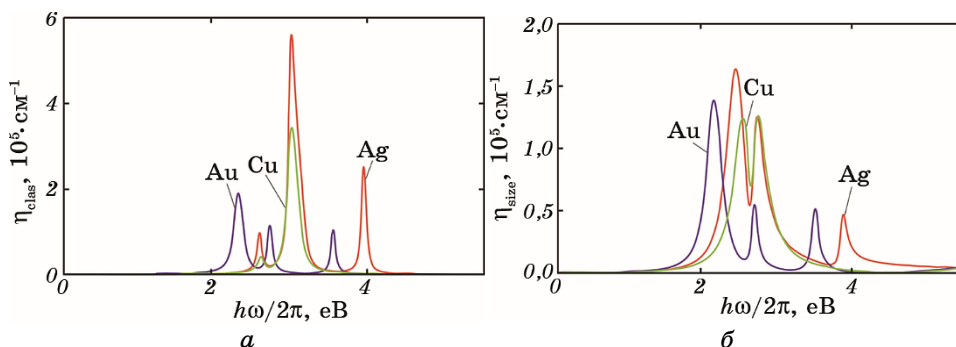


Рис. 10. Частотні залежності коефіцієнтів поглинання композитів із частинками Me@TC у тefлоні ($\beta = 0,10$) з різними металами ядра, розраховані за «класичною» теорією Максвелл-Гарнетта (а) та модифікованою теорією Максвелл-Гарнетта (б).

Fig. 10. Frequency dependences of the absorption coefficient of the composite with Me@TC particles in Teflon ($\beta = 0,10$) with different core metals, calculated according to Maxwell-Garnett classical theory (a) and Maxwell-Garnett modified theory (b).

проникності та коефіцієнта поглинання композиту з такими частинками-включеннями.

Показано, що уявна частина діелектричної функції наночастинки Ag@TC має три максимуми, що є проявом збудження однієї екситонної та двох гібридних плазмон-екситонних мод. Доведено, що частоти плазмон-екситонних мод суттєво залежать від розмірного фактора, а саме, зменшення радіуса металевого ядра має наслідком «блакитний» зсув першого і третього максимумів уявної частини діелектричної функції і зменшення їх амплітуди. Крім того, перший максимум для наночастинок з ядром відносно великого радіуса може знаходитися в близькому інфрачервоному діапазоні частот. Відмітимо, що в інфрачервоній області частот присутні осциляції як дійсної, так і уявної частин діелектричної функції, що пояснюється проявом кінетичних ефектів у цій області частот.

Встановлено, що частотна залежність уявної частини ефективної діелектричної функції нанокомпозиту з частинками Ag@TC також має три максимуми, що відповідають збудженню трьох гібридних плазмон-екситонних мод. Показано, що частоти цих гібридних мод також є розмірно залежними, а третій максимум уявної частини ефективної діелектричної функції знаходиться в ультрафіолетовій області спектра.

Доведено, що розмірна корекція моделю Максвелл-Гарнетта при розрахунку частотних залежностей дійсної та уявної частин ефективної діелектричної функції не дає істотного внеску у порівнянні з

розрахунками в рамках «класичної» теорії Максвелл-Гарнетта.

Продемонстровано, що за аналогією з уявною частиною ефективної діелектричної функції частотна залежність коефіцієнта поглинання композиту з частинками-включеннями Ag@TC також має три максимуми. В свою чергу, збільшення товщини оболонки частинок-включень приводить до зближення максимумів коефіцієнта поглинання, а збільшення радіуса металевого ядра, навпаки, до віддалення їх один від одного. Крім того, зміна матеріалу оболонки наночастинок має наслідком зміну кількості максимумів коефіцієнта поглинання композитів у досліджуваному діапазоні частот.

Встановлено, що, на відміну від ефективної діелектричної функції, розмірна корекція коефіцієнта поглинання композитів із включеннями з різним радіусом і матеріалом ядра та оболонками різних J-агрегатів дає помітний результат, а саме, збільшення ширини першого максимуму, зменшення амплітуди другого і третього максимумів та червоний зсув всіх максимумів «розмірного» коефіцієнта поглинання у порівнянні з «класичним», а також зближення перших і других максимумів, якщо ядра частинок-включень виготовлено з Ag та Cu.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. Klimov, *Nanoplasmonics* (Jenny Stanford Publishing: 2013).
2. M. Sanchez-Dominguez and C. Rodriguez-Abreu, *Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists* (Amsterdam: Elsevier: 2016).
3. M. Ruiz, *Mathematical Analysis of Plasmonics Resonances for Nanoparticles and Applications. Plasmas* (Université Paris Sciences et Lettres: 2017).
4. A. Moradi, *Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. From 3D to 2D Systems* (Springer-Verlag: 2020).
5. А. О. Коваль, А. В. Коротун, Ю. А. Куницький, В. А. Татаренко, І. М. Тітов, *Електродинаміка плазмонних ефектів у наноматеріалах* (Київ: Наукова думка: 2021).
6. М. Л. Дмитрук, С. З. Малинич, *Український фізичний журнал. Огляди*, **9**, № 1: 3 (2014).
7. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iati, *J. Phys. Condens. Matter.*, **29**, No. 20: 03002 (2017).
8. С. И. Покутний, С. Д. Петренко, Д. А. Старовойтов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **10**, № 4: 869 (2012).
9. А. О. Коваль, А. В. Коротун, А. А. Крючин, В. М. Рубіш, В. В. Петров, І. М. Тітов, *Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи* (Ужгород: ФОП Сабов А. М.: 2019).
10. N. Karak, *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites* (Amsterdam: Elsevier: 2019).
11. Ch. M. Hussain, *Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2021).
12. S. K. Swain and M. Jawaid, *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2019).

13. L. R. P. Kassab, S. J. L. Ribeiro, and R. Rangel-Rojo, *Nanocomposites for Photonic and Electronic Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2020).
14. Ch. Paquet and E. Kumacheva, *Mater. Today*, **11**, No. 4: 48 (2008).
15. M. Magnozzi, Y. Brasse, T. A. F. König, F. Bisio, E. Bittrich, A. Fery, and M. Canepa, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, No. 2: 1674 (2020).
16. Q. Zhao, W.-J. Zhou, Y.-H. Deng, Y.-Q. Zheng, Z.-H. Shi, L. Kee Ang, and Z.-K. Zhou, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **55**, No. 2019: 203002 (2022).
17. J. Bellesa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 3: 036404 (2004).
18. C. Bonnand, J. Bellesa, and J. C. Plenet, *J. Non-Crystalline Solids*, **352**, Iss. 9–20: 1683 (2006).
19. C. Symonds, C. Bonnand, J. C. Plenet, A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, E. Deleporte, and J. Bellesa, *New J. Physics*, **10**, No. 6: 065017 (2008).
20. N. I. Cade, T. Ritman-Meer, and D. Richards, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 24: 241404 (2009).
21. N. Komatani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, and Y. Yonezawa, *Langmuir*, **17**, No. 3: 578 (2001).
22. T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 4: 1549 (2007).
23. V. S. Lebedev, A. S. Medvedev, D. N. Vasil'ev, D. A. Chubich, and A. G. Vitukhnovsky, *Quant. Electron.*, **40**, No. 3: 246 (2010).
24. T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.*, **30**, No. 5: 402 (2001).
25. J. Hranisavljevic, N. M. Dimitrijevic, G. A. Wurtz, and G. P. Wiederrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, No. 17: 4536 (2002).
26. G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, and G. P. Wiederrecht, *J. Microsc.*, **210**, No. 3: 340 (2003).
27. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and J. Hranisavljevic, *Nano Lett.*, **4**, No. 11: 2121 (2004).
28. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.*, **461**, Iss. 4–6: 171 (2008).
29. V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, and A. Yoshidaetal, *Colloids Surf. A*, **326**, No. 3: 204 (2008).
30. J. Zhang and J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem. B*, **109**, No. 18: 8701 (2005).
31. A. S. Medvedev and V. S. Lebedev, *Bullet. Lebedev Phys. Institute*, **37**, No. 6: 177 (2010).
32. V. S. Lebedev and A. S. Medvedev, *Quant. Electron.*, **42**, No. 8: 701 (2012).
33. J. C. Maxwell Garnett, *Proc. R. Soc. London A*, **76**, No. 511: 370 (1905).
34. O. Levy and D. Stroud, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 13: 8035 (1997).
35. А. В. Коротун, А. О. Коваль, В. В. Погосов, *Український фізичний журнал*, **66**, № 6: 518 (2021).
36. N. A. Smirnova, R. O. Malysh, A. V. Korotun, V. I. Reva, and I. M. Titov., *J. Nano- Electron. Phys.*, **13**, No. 5: 05010 (2021).
37. А. В. Коротун, А. О. Коваль, В. І. Рева, *Журнал фізичних досліджень*, **23**, № 2: 2604 (2019).
38. R. Ruppini, *Opt. Commun.*, **182**, Iss. 4–6: 273 (2000).
39. В. І. Шапіро, *Russian Chem. Rev.*, **75**, No. 5: 433 (2006).
40. Т. Х. Джеймс, *Теория фотографического процесса* (Ленинград: Химия: 1980).

41. Б. И. Шапиро, *Теоретические начала фотографического процесса* (Москва: Эдиториал УРСС: 2000).
42. E. McRae and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **28**, No. 4: 721 (1958).
43. M. Kasha, *Physical Processes in Radiation Biology* (New York: Academic Press: 1964).
44. B. I. Shapiro, *Nanotechnol. Russ.*, **3**: 743 (2008).
45. T. Kobayashi, *J-Aggregates* (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong: World Scientific: 1996).
46. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, **84**: 085448 (2011).
47. Н. А. Смирнова, А. В. Коротун, І. М. Тітов, *Металлофиз. новейшие тех- нол.*, **44**, № 5: 587 (2022).
48. G. A. Korn, T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review* (New York: Dover Publications, Inc: 2000).

REFERENCES

1. V. Klimov, *Nanoplasmonics* (Jenny Stanford Publishing: 2013).
2. M. Sanchez-Dominguez and C. Rodriguez-Abreu, *Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists* (Amsterdam: Elsevier: 2016).
3. M. Ruiz, *Mathematical Analysis of Plasmonics Resonances for Nanoparticles and Applications. Plasmas* (Université Paris Sciences et Lettres: 2017).
4. A. Moradi, *Canonical Problems in the Theory of Plasmonics. From 3D to 2D Systems* (Springer-Verlag: 2020).
5. A. O. Koval', A. V. Korotun, Yu. A. Kunyts'kyy, V. A. Tatarenko, and I. M. Titov, *Ehlektrodynamika Plazmonnykh Ehfektiv u Nanomaterialakh* [Electrodynamics of Plasmon Effects in Nanomaterials] (Kyiv: Naukova Dumka: 2021) (in Ukrainian).
6. M. L. Dmytruk and S. Z. Malynych, *Ukrayins'kyy Fizychnyy Zhurnal. Ohlyady*, **9**, No. 1: 3 (2014) (in Ukrainian).
7. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iati, *J. Phys. Con- dens. Matter.*, **29**, No. 20: 03002 (2017).
8. S. Y. Pokutnyy, S. D. Petrenko, and D. A. Starovoytov, *Nanosistemi, Nano- materiali, Nanotehnologii*, **10**, No. 4: 869 (2012) (in Ukrainian).
9. A. O. Koval', A. V. Korotun, A. A. Kryuchyn, V. M. Rubish, V. V. Petrov, and I. M. Titov, *Nanofotonni Tekhnolohiyi. Suchasnyy Stan i Perspektyvy* [Nano- photonic Technologies. Current State and Prospects] (Uzhhorod: FOP Sabov A. M.: 2019) (in Ukrainian).
10. N. Karak, *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites* (Amsterdam: Elsevier: 2019).
11. Ch. M. Hussain, *Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applica- tions* (Amsterdam: Elsevier: 2021).
12. S. K. Swain and M. Jawaid, *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2019).
13. L. R. P. Kassab, S. J. L. Ribeiro, and R. Rangel-Rojo, *Nanocomposites for Pho- tonic and Electronic Applications* (Amsterdam: Elsevier: 2020).
14. Ch. Paquet and E. Kumacheva, *Mater. Today*, **11**, No. 4: 48 (2008).
15. M. Magnozzi, Y. Brasse, T. A. F. König, F. Bisio, E. Bittrich, A. Fery, and

- M. Canepa, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, No. 2: 1674 (2020).
16. Q. Zhao, W.-J. Zhou, Y.-H. Deng, Y.-Q. Zheng, Z.-H. Shi, L. Kee Ang, and Z.-K. Zhou, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **55**, No. 2019: 203002 (2022).
17. J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, and J. Mugnier, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 3: 036404 (2004).
18. C. Bonnand, J. Bellessa, and J. C. Plenet, *J. Non-Crystalline Solids*, **352**, Iss. 9–20: 1683 (2006).
19. C. Symonds, C. Bonnand, J. C. Plenet, A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, E. Deleporte, and J. Bellessa, *New J. Physics*, **10**, No. 6: 065017 (2008).
20. N. I. Cade, T. Ritman-Meer, and D. Richards, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 24: 241404 (2009).
21. N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, and Y. Yonezawa, *Langmuir*, **17**, No. 3: 578 (2001).
22. T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 4: 1549 (2007).
23. V. S. Lebedev, A. S. Medvedev, D. N. Vasil'ev, D. A. Chubich, and A. G. Vitukhnovsky, *Quant. Electron.*, **40**, No. 3: 246 (2010).
24. T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.*, **30**, No. 5: 402 (2001).
25. J. Hranisavljevic, N. M. Dimitrijevic, G. A. Wurtz, and G. P. Wiederrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, No. 17: 4536 (2002).
26. G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic, and G. P. Wiederrecht, *J. Microsc.*, **210**, No. 3: 340 (2003).
27. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and J. Hranisavljevic, *Nano Lett.*, **4**, No. 11: 2121 (2004).
28. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.*, **461**, Iss. 4–6: 171 (2008).
29. V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, and A. Yoshidaetal, *Colloids Surf. A*, **326**, No. 3: 204 (2008).
30. J. Zhang and J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem. B*, **109**, No. 18: 8701 (2005).
31. A. S. Medvedev and V. S. Lebedev, *Bullet. Lebedev Phys. Institute*, **37**, No. 6: 177 (2010).
32. V. S. Lebedev and A. S. Medvedev, *Quant. Electron.*, **42**, No. 8: 701 (2012).
33. J. C. Maxwell Garnett, *Proc. R. Soc. London A*, **76**, No. 511: 370 (1905).
34. O. Levy and D. Stroud, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 13: 8035 (1997).
35. A. V. Korotun, A. O. Koval', and V. V. Pohosov, *Ukrayins'kyi Fizychnyy Zhurnal*, **66**, No. 6: 518 (2021) (in Ukrainian).
36. N. A. Smirnova, R. O. Malysh, A. V. Korotun, V. I. Reva, and I. M. Titov., *J. Nano-Electron. Phys.*, **13**, No. 5: 05010 (2021).
37. A. V. Korotun, A. O. Koval', and V. I. Reva, *J. Phys. Studies*, **23**, No. 2: 2604 (2019) (in Ukrainian).
38. R. Rupp, *Opt. Commun.*, **182**, Iss. 4–6: 273 (2000).
39. B. I. Shapiro, *Russian Chem. Rev.*, **75**, No. 5: 433 (2006).
40. T. Kh. Dzheyms, *Teoriya Fotograficheskogo Protsessa* [Theory of the Photographic Process] (Leningrad: Khimiya: 1980) (in Russian).
41. B. I. Shapiro, *Teoreticheskie Nachala Fotograficheskogo Protsessa* [Theoretical Fundamentals of the Photographic Process] (Moscow: Editorial URSS: 2000) (in Russian).
42. E. McRae and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **28**, No. 4: 721 (1958).

- 43. M. Kasha, *Physical Processes in Radiation Biology* (New York: Academic Press: 1964).
- 44. B. I. Shapiro, *Nanotechnol. Russ.*, **3**: 743 (2008).
- 45. T. Kobayashi, *J-Aggregates* (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong: World Scientific: 1996).
- 46. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B*, **84**: 085448 (2011).
- 47. N. A. Smirnova, A. V. Korotun, and I. M. Titov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 587 (2022) (in Ukrainian).
- 48. G. A. Korn, T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review* (New York: Dover Publications, Inc: 2000).

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 78.30.-j, 81.15.Cd, 82.80.Pv, 88.40.fh, 88.40.jn

Non-Vacuum Design of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Films for Solar Energy Applications

S. S. Kovachov, K. M. Tikhovod, M. V. Kalenyk*, I. T. Bohdanov, and
Ya. O. Sychikova

*Berdyansk State Pedagogical University,
4, Schmidt Str.,
71100 Berdyansk, Ukraine*

**Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko,
87, Romenska Str.,
40002, Sumy, Ukraine*

The study reports on a non-vacuum synthesis method for $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ films for solar energy applications. The films are formed by pulverising chlorides of indium, gallium, and cuprum with selenious acid. To optimise the blend composition of films, it is proposed to age the obtained structure in a sodium chloride solution and to carry out additional selenization of the surface in a diffusion furnace. The resulting layers are investigated using SEM, EDX, XRD, and Raman methods. As determined, the film is a polycrystalline structure of chalcopyrite $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ with agglomerates of porous crystallites. Secondary phases are not detected. The proposed method does not require a vacuum, and it is simple and inexpensive that opens the prospect of using it on an industrial scale for the synthesis of $\text{Cu}_x\text{GaIn}_{1-x}\text{Se}_2$ metal films.

Key words: pulverising, chalcopyrite, thin films, solar batteries, selenides, copper.

У роботі повідомляється про безвакуумний метод синтези плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ для застосувань у сонячній енергетиці. Плівки було сформовано методом пульверизації хлоридів Індію, Галію та Купруму з селеною кислотою. Для оптимізації компонентного складу плівок запро-

Corresponding author: Yana Oleksandrivna Sychikova
E-mail: yanasuchikova@gmail.com

Citation: S. S. Kovachov, K. M. Tikhovod, M. V. Kalenyk, I. T. Bohdanov, and Ya. O. Sychikova, Non-Vacuum Design of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Films for Solar Energy Applications, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 593–602 (2023).
DOI:[10.15407/mfint.45.05.0593](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0593)

поновано витримувати одержану структуру у розчині хлориду Натрію та проводити додаткову селенізацію поверхні у дифузійній печі. Одержані шари було досліджено за допомогою SEM, EDX, XRD та Raman методів. Встановлено, що плівка представляє собою полікристалічну структуру халькопіриту $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ з агломератами поруватих кристалітів. Другорядних фаз не було зафіксовано. Запропонований метод не потребує вакууму, є простим і недорогим, що відкриває перспективи використання його у промислових масштабах для синтезу плівок $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

Ключові слова: пульверизація, халькопірит, тонкі плівки, сонячні батареї, селеніди, мідь.

(Received February 15, 2023; in final version, February 28, 2023)

1. INTRODUCTION

Semiconductors based on gallium and indium have become popular due to their wide application prospects in laser technology [1], sensorics [2], solar energy [3], *etc.* Today, many studies focus on studying the phase states of these semiconductors [4, 5], their optical properties [6, 7], and their methods of integration with other semiconductors [8, 9]. The interest in these semiconductors is also due to the simplicity of nanostructuring of their surface [10–12]. Thus, the synthesis of porous layers [13], nanoneedles [14], nanowhiskers [15], quantum dots [16], microcrystallites [17], *etc.* has been reported many times.

Recently, ternary metal compounds, particularly those containing copper, have been actively studied, including CuZnSe_2 [18], CuInSe_2 [19], and CuIn(Ga)Se_2 [20]. Copper indium (gallium) (di)selenide (CIS), CuIn(Ga)Se_2 , is an important semiconductor for the production of thin-film solar cells [21–23]. It is characterised by a high optical absorption index and long-term stability [24, 25], which allows it to be used as a reliable absorbing layer.

$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{x-1}\text{Se}_2$ was obtained by magnetron sputtering [26], evaporation [27], deposition [28, 29], *etc.* However, vacuum methods have a number of disadvantages, including a high processing temperature, high-energy requirements, and the need to use high-tech equipment and ultrapure materials. In turn, this leads to a high cost of the resulting material and decreases the chances of its introduction into the solar energy sector.

In this regard, the attention of researchers has been focused on electrochemical deposition methods [30], solvothermal methods [31], and SILAR [32]. In addition, combined methods are becoming popular, such as electrochemical etching with simultaneous deposition and a sol-gel method with thermal annealing. In this case, such a problem arises as the control of the content of Cu and In metals [33, 34]. This can lead to excessive conductivity of the obtained layers, which nega-

tively affects the efficiency of photovoltaic energy converters based on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ structures [35, 36]. To remove this effect, researchers have suggested additional doping of synthesised films [37, 38]. In particular, Na doping has become popular, which improves the morphological characteristics of films and their optical properties [39].

In this study, we describe a simple method for the synthesis of polycrystalline $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ and investigate its structural, component, and morphological characteristics.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

2.1. Samples for the Experiment

As precursors, the chlorides of copper, indium, and gallium were used as sources of copper, indium, and gallium, respectively. Oleic acid was also used as an organic solvent, and selenious acid was used as a source of selenium (see Table 1). In the experimental process, CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 , and H_2SeO_3 (a chemical mixture) were mixed in a ratio of 1:0.6:0.4:2 in oleic acid using a magnetic stirrer for 20 min.

2.2. Methods and Conditions of the Experiment

$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ films were formed by the method of liquid phase pulverization (a spray-pyrolysis). The experimental device was equipped with a heating system that allows heating both the liquid phase and the substrate. The substrate temperature was constant throughout the duration of the experiment. The system was also equipped with an exhaust fan to remove gaseous reaction by products. Compressed air was used as the carrier gas. Spray speed and pressure were kept constant throughout the duration of the experiment. Other conditions of the experiment are given in Table 2.

After deposition, the samples were immersed in NaCl solution for 20 min. Subsequently, additional selenization was carried out in a Jet-First diffusion furnace at a temperature of 530°C for 30 minutes to ensure grain growth and compaction of films of high crystallinity. After

TABLE 1. Precursors used in the experiment.

No.	Precursor	Characteristic
1	CuCl_2	Anhydrous, 98%
2	InCl_3	Anhydrous, 98%
3	GaCl_3	Anhydrous, 99%
4	H_2SeO_3	Anhydrous, 98%
5	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Anhydrous, 98%

TABLE 2. Experimental conditions for deposition of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ films.

Parameter	Value
Substrate temperature	320°C
The distance between a substrate and a nozzle	20 cm
Spraying speed	3 ml/min
Spraying time	10 min
Carrier gas pressure	3.5 MPa

that, they were cooled to room temperature.

2.3. Characterization

The surface morphology was studied with a SEO-SEM Inspect S50-B scanning electron microscope. Energy-dispersive x-ray microanalysis (EDX) was used to analyse the chemical composition of the deposited films using the AZtecOne detector. To improve the reliability of EDX, this analysis was performed at an accelerating voltage of 15 kV in large areas of 200 μm^2 .

For x-ray structural analysis, a Dron-3M diffractometer with unfiltered CuK_α radiation was used in the range of angles 2θ 10°–80° in increments of 0.1°. Raman spectroscopy measurements were performed at room temperature in the RENISHAW in Via Reflex system with an excitation wavelength of 532 nm at an intensity of 5%.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SEM and EDX Analysis

In Figure 1, the SEM image of the formed film is shown. It can be seen that the surface relief is the agglomeration of disordered grains, which may indicate the polycrystalline nature of the formed structure. There is significant variation in the sizes of grains. The length of the crystallites varies in the range from 2 to 10 μm , and the width varies from 0.5 to 2 μm . The formed layer is loose. Crystallites have a significant number of pores on the surface. The transverse diameter is in the range of 80–140 nm. This, in turn, can lead to the appearance of quantum-dimensional effects.

The results of EDX analysis of the sample surface are shown in the Table 3. The values of $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ and $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ ratios were also calculated, which are 0.4 and 0.6, respectively. It can be seen that the additional selenization leads to a predominance of selenium on the sample surface. When it is considered that indium and gallium were sputtered

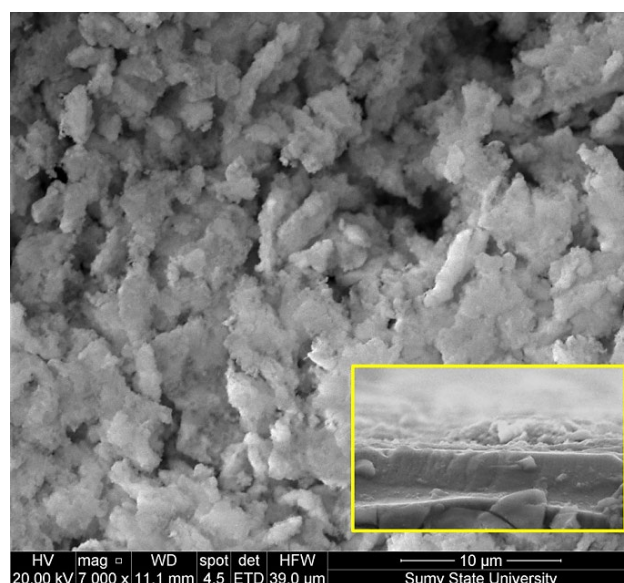


Fig. 1. XRD-spectrum of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

TABLE 3. EDX analysis results for the $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ film.

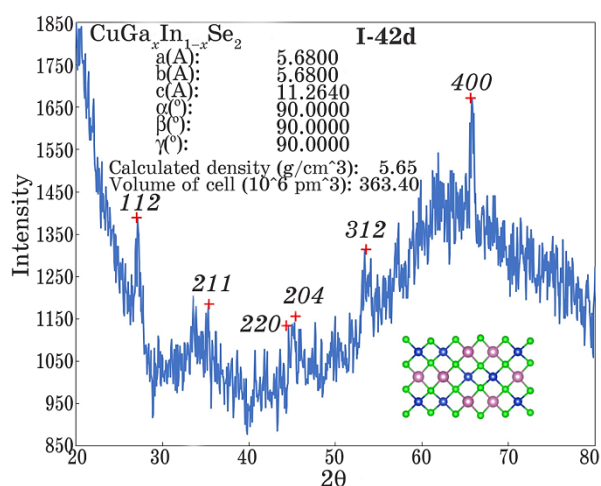
Spectrum	Cu (at%)	In (at%)	Ga (at%)	Se (at%)	Cu/(In + Ga)	Ga (In + Ga)
1	16.82	14.18	21.26	47.74	0.47	0.6

in equal proportions, it can be assumed that selenization occurred due to the loss of In. Finally, it should be noted that Cu is also present in small concentrations.

3.2. XRD Analysis

The x-ray pattern of the synthesized $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ film is shown in Fig. 2. The principal XRD peaks at 2θ 27.2° , 45.1° , 53.5° , and 65.7° belong to the (112), (211), (220), and (312) orientations of the structure of polycrystalline tetragonal chalcopyrite $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. This indicates that the structure consisting of a polycrystalline $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ film was successfully synthesised without the inclusion of additional phases.

The XRD spectra correspond to the compound formula $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ (reference code: 00-035-1101). In Table 4, the principal XRD peaks and their correspondence to angles 2θ are shown.

Fig. 2. XRD-spectrum of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.**TABLE 4.** Crystal structure of $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ determined by XRD spectrophotometry.

No.	h	k	l	$d, \text{\AA}$	$2\theta, \text{deg}$
1	1	0	1	5.08	17.4
2	1	1	2	3.27	27.2
3	1	0	3	3.13	28.4
4	2	1	1	2.48	36.2
5	2	1	3	2.10	43.0
6	2	2	0	2.00	45.1
7	2	0	4	2.00	45.3
8	3	0	1	1.87	48.7
9	3	1	2	1.71	53.5
10	1	1	6	1.70	53.8
11	3	2	3	1.45	64.1
12	4	0	0	1.42	65.7
13	0	0	8	1.41	66.3
14	3	3	2	1.30	72.5
15	3	1	6	1.30	72.9

The x-ray pattern is characterised by a large amount of noise, which indicates a significant variation in the nanoparticle size and polycrystalline structure of the obtained film. This may also indicate the presence of an amorphous phase into which the crystal lattice is embedded.

3.3. Raman Analysis

The Raman spectrum of the obtained structure is shown in Fig. 3. We can see the presence of 2 high-intensity peaks, 3 medium-intensity peaks and a large number of low-intensity peaks. One of the most intense peaks at 175 cm^{-1} is associated with the $A1$ mode. This line is typical for AIBIIC2IV chalcopyrite compounds [40–42]. Other peaks, such as at 218 and 238 cm^{-1} , are significantly compatible with the $B2$ and E modes [43–46].

The largest peak at 190 cm^{-1} associated with the $A1$ mode of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ is due to the motion of the Se atom [40, 47]. The peaks at 136 and 150 cm^{-1} can be due to the effect of resonance enhancement of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ [48, 49]. The spectra of the leading secondary phases were not observed.

3.4. Discussion

Copper-containing solar batteries based on indium and gallium selenides have demonstrated their effectiveness and great potential in thin-film solar energy technologies. The creation of solar cells based on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ with an efficiency of up to 23% was reported [50]. In addition, such batteries have better radiation and thermal resistance and chemical stability [51]. Sophisticated and expensive methods for the synthesis of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ crystalline films are considered the main obstacle in the commercial use of chalcopyrite-based solar batteries. We have proposed a simple and inexpensive method of pulverisation

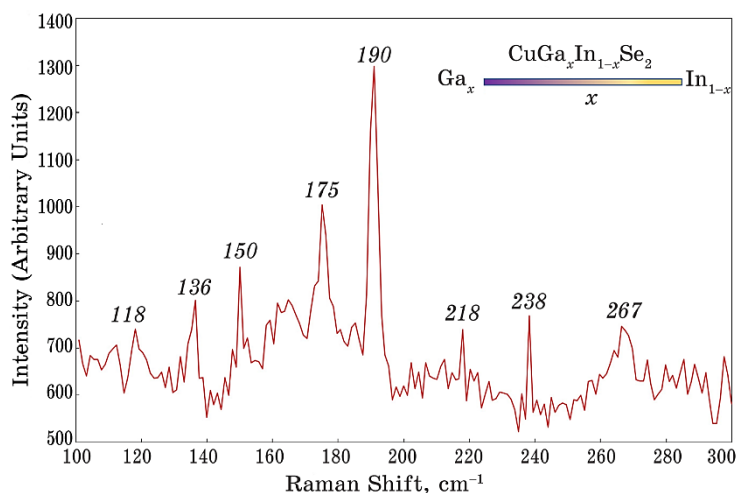


Fig. 3. Raman spectra of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

that allows the deposition of thin nanostructured films on any substrate. The main advantage of the method is the absence of the necessity to use a vacuum and, therefore, expensive equipment.

The distinctive feature of this method is also the two-stage approach, which includes the deposition of metallic and non-metallic components with subsequent additional selenization to control the blend composition of the obtained compound. This allows the conductivity of the resulting film to be reduced due to selenium enrichment and removal of Cu_{2-x}Se phases. More research is necessary to determine the conditions for the formation of single-crystal $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ films, as well as films with Cu and Se quantum dots.

4. CONCLUSION

We have demonstrated a simple method of obtaining $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ crystal layers. The structure was formed by liquid phase pulverisation with the use of precursors of indium, gallium, cuprum chlorides, and selenious acid. After pulverization, the samples were subjected to sodium chloride, and additional selenization was performed in a diffusion furnace.

As a result, a dense layer of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ consisting of porous crystallites was obtained. EDX analysis showed that indium and gallium are in a 2:3 ratio. These data are significantly compliant with the results of XRD analysis. A Raman scattering study showed the absence of peaks of the Cu_2Se secondary phases. This indicates the effectiveness of the proposed synthesis technique and the prospects for its use on an industrial scale.

The study was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (with projects No. 0122U000129, No. 0121U10942, No. 0123U100110). Yana Sychikova thankful for the support from COST Action CA20129 MultiChem.

We also thank the Armed Forces of Ukraine for the safety to carry out this work. This work was only possible thanks to the resilience and courage of the Ukrainian Army.

REFERENCES

1. F. Proise, F. Pardo, A. L. Joudrier, C. Njel, J. Alvarez, A. Delamarre, and J. L. Pelouard, *Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices III*, **8981**: 240 (2014).
2. S. Wang, Z. Zhou, B. Li, C. Wang, and Q. Liu, *Mater. Today Nano*, **16**: 100142 (2021).
3. Y. Suchikova, *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, **6**, No. 5: 26 (2016).
4. A. Usseinov, Z. Koishybayeva, A. Platonenko, J. Purans, and A. I. Popov, *Ma-*

- [terials](#), **14**, Iss. 23: 7384 (2021).
5. A. Usseinov, Z. Koishybayeva, A. Platonenko, Y. Suchikova, and A. I. Popov, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, **58**, Iss. 2: 3 (2021).
6. S. Yana, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques* (Springer: 2016), p. 1299.
7. J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *ECS Transactions*, **25**, No. 24: 59 (2009).
8. T. Hidouri, H. Saidi, S. Nasr, I. Guizani, N. Ameer, F. Saidi, and H. Y. Zahran, *J. Electron. Mater.*, **51**: 3521 (2022).
9. M. N. Hasan, Y. Zheng, J. Lai, E. Swinnich, O. G. Licata, M. A. Baboli, and J. H. Seo, *Adv. Mater. Interfaces*, **9**, Iss. 13: 2101531 (2022).
10. Y. Suchikova, S. Kovachov, A. Lazarenko, and I. Bohdanov, *Applied Surface Science Advances*, **12**: 100327 (2022).
11. Y. Suchikova, S. Vambol, V. Vambol, N. Mozaffari, and N. Mozaffari, *J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **92**, Iss. 1–2: 19 (2019).
12. A. Mangababu, R. S. P. Goud, C. Byram, J. Rathod, D. Banerjee, V. R. Soma, and S. N. Rao, *Appl. Surf. Sci.*, **589**: 152802 (2022).
13. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *J. Nano-Electron. Phys.*, **2**, No. 4: 75 (2010).
14. S. O. Vambol, I. T. Bohdanov, V. V. Vambol, T. P. Nestorenko, and S. V. Onyschenko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **9**, No. 6: 06016 (2017).
15. V. J. Gymez, M. Marnauza, K. A. Dick, and S. Lehmann, *Nanoscale Adv.*, **4**: 3330 (2022).
16. M. Niu, K. Sui, X. Wu, D. Cao, and C. Liu, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **5**: 450 (2022).
17. Y. Suchikova, S. Kovachov, and I. Bohdanov, *Nanomater. Nanotechnol.*, No. 12 (2022).
18. H. Ren, M. Wang, Z. Li, F. Laffir, G. Brennan, Y. Sun, and K. M. Ryan, *Chem. Mater.*, **31**, No. 24: 10085 (2019).
19. J. Du, R. Singh, I. Fedin, A. S. Fuhr, and V. I. Klimov, *Nat. Energy*, **55**: 409 (2020).
20. R. Carron, S. Nishiwaki, T. Feurer, R. Hertwig, E. Avancini, J. Löckinger, and A. N. Tiwari, *Adv. Energy Mater.*, **9**, Iss. 24: 1900408 (2019).
21. G. Birant, J. de Wild, M. Meuris, J. Poortmans, and B. Vermang, *Appl. Sci.*, **9**: 677 (2019).
22. Q. Han, Y. T. Hsieh, L. Meng, J. L. Wu, P. Sun, E. P. Yao, and Y. Yang, *Science*, **361**: 904 (2018).
23. M. Jošt, T. Bertram, D. Koushik, J. A. Marquez, M. A. Verheijen, M. D. Heinemann, and S. Albrecht, *ACS Energy Lett.*, **4**, No. 2: 583 (2019).
24. Y. Zhao, S. Yuan, Q. Chang, Z. Zhou, D. Kou, W. Zhou, and S. Wu, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, No. 10: 2007928 (2021).
25. Y. H. Chang, R. Carron, M. Ochoa, A. N. Tiwari, J. R. Durrant, and L. Steier, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, Iss. 40: 2103663 (2021).
26. L. Miaomiao, C. Fanggao, L. Chao, X. Cunjun, W. Tianxing, and W. Jihao, *Procedia Eng.*, **27**: 12 (2012).
27. J. Lindahl, U. Zimmermann, and P. Szaniawski, *IEEE Journal of Photovoltaics*, **3**, Iss. 3: 1100 (2013).
28. M. Venkatachalam, M. D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, and

- N. Muthukumarasamy, *Thin Solid Films*, **516**, Iss. 20: 6848 (2008).
29. Y. Zhao, H. Li, and Y. Zhu, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 650 (2014).
30. Y. Suchikova, A. Lazarenko, S. Kovachov, Z. Karipbaev, and A. I. Popov, *TCSET 2022*, 410 (2022).
31. M. Sathya, G. Selvan, M. Karunakaran, K. Kasirajan, S. Usha, M. Logitha, and P. Baskaran, *Eur. Phys. J. Plus*, **138**, Article number 67 (2023).
32. Q. Cui, X. Gu, Y. Zhao, K. Qi, and Y. Yan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **142**: 104679 (2023).
33. R. G. Poeira, A. Pérez-Rodríguez, A. J. Prot, M. Alves, P. J. Dale, and S. Sadewasser, *Mater. Des.*, **225** (2023).
34. R. Fukuda, T. Nishimura, and A. Yamada, *Prog. Photovoltaics*, **31**, Iss. 7: 678 (2023).
35. X. Jin, R. Schneider, E. Müller, M. Falke, R. Terborg, D. Hariskos, and D. Gerthsen, *Microsc. Microanal.*, **29**, Iss. 1: 69 (2023).
36. T. Hölscher, M. Placidi, I. Becerril-Romero, R. Fonoll-Rubio, V. Izquierdo-Roca, A. Thomere, and A. Pérez-Rodríguez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **251**: 112169 (2023).
37. V. Bhatt, S. T. Kim, M. Kumar, H. J. Jeong, J. Kim, J. H. Jang, and J. H. Yun, *Thin Solid Films*, **767**: 139673 (2023).
38. S. Cheng, K. Zhang, J. Chen, S. Lin, Y. Yao, Y. Sun, and W. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **616**: 156555 (2023).
39. W. Septina, Y. Kawasaki, T. Harada, and S. Ikeda, *J. Cryst. Growth*, **602**: 126975 (2023).
40. C. Rincon and F. J. Ramirez, *J. Appl. Phys.*, **72**, Iss. 9: 4321 (1992).
41. J. P. Van der Ziel, A. E. Meixner, H. M. Kasper, and J. A. Ditzenberger, *Phys. Rev. B*, **9**: 4286 (1974).
42. S. Roy, P. Guha, S. N. Kundu, H. Hanzawa, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, *Mater. Chem. Phys.*, **73**, Iss. 1: 24 (2002).
43. I. V. Bodnar, A. G. Karoza, and G. F. Smirnova, *Phys. Status Solidi (b)*, **84**, Iss. 1: k65 (1977).
44. G. D. Holah, A. A. Schenk, S. Perkowitz, and R. D. Tomlinson, *Phys. Rev. B*, **23**, Iss. 12: 6288 (1981).
45. N. J. Ianno, R. J. Soukup, T. Santero, C. Kamler, J. Huguenin-Love, S. A. Darveau, and C. L. Exstrom, *MRS Online Proceedings Library*, **1012**: 321 (2007).
46. A. Tverjanovich, S. Bereznev, A. Gertsin, G. Muradova, A. Shoka, D. Kim, and J. Tveryanovich, *Mater. Sci. Appl. Chem.*, **21** (2010).
47. T. Schmid, N. Schäfer, S. Levchenko, T. Rissom, and D. Abou-Ras, *Sci. Rep.*, **5**: 18410 (2015).
48. M. Ould Salem, R. Fonoll, S. Giraldo, Y. Sanchez, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, and Z. Jehl Li-Kao, *Solar RRL*, **4**, Iss. 11: 2000284 (2020).
49. M. Wang, M. Hossain, and K. L. Choy, *Sci. Rep.*, **7**: 6788 (2017).
50. J. Luo, L. Tang, S. Wang, H. Yan, W. Wang, Z. Chi, and X. Xiao, *Chem. Eng. J.*, **455**: 140960 (2023).
51. S. Cheng, K. Zhang, J. Chen, S. Lin, Y. Yao, Y. Sun, and W. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **616**: 156555 (2023).

PACS numbers: 46.55.+d, 62.20.Qp, 68.60.Bs, 81.15.Cd, 81.40.Pq, 87.85.jj

Influence of Magnetron Sputtering Parameters on Mechanical and Tribological Properties of Carbon Nitride Coatings

N. V. Vigilianska, O. V. Volos, V. G. Zadoya, V. F. Gorban*,
and V. I. Zakiev**

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

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

***National Aviation University,
1 Lyubomyr Huzar Ave.,
UA-03058 Kyiv, Ukraine*

This work is devoted to investigation of mechanical and tribological properties of carbon nitride (CN_x) coatings deposited on the titanium IM125 and steel AISI321 substrates by the method of reactive magnetron sputtering of a graphite target at direct current in a mixture of gases argon/nitrogen. As shown, at pressure $p = 0.35$ Pa, nitrogen concentration in a mixture of gases $C = 42\text{--}58\%$, substrate temperature $T_{\text{substr.}} = 130^\circ\text{C}$, the highest values of hardness $H = 15\text{--}20$ GPa, modulus of elasticity $E^* = 120\text{--}132$ GPa, normalized hardness $H/E^* = 0.130\text{--}0.152$, elastic deformation $\varepsilon_{\text{es}} = 4.03\text{--}4.6\%$ are obtained, indicating increased ductility and wear resistance of the coating under friction. Wear-resistance testing conducted under dry friction by means of the ball-on-disc and ball-section methods show that high wear resistance is found in CN_x coatings with the highest carbon ordering, and it is confirmed by high values of normalized hardness H/E^* and ε_{es} . Testing in blood plasma of titanium IM125 samples with CN_x coating in friction pair with chirulen yields low values of friction coefficient and wear intensity of chirulen equal to 0.079 and 0.65 mm/km, respectively.

Corresponding author: Volos Oleksandr Vasyl'ovych
E-mail: alessandrovolos35@gmail.com

Citation: N. V. Vigilianska, O. V. Volos, V. G. Zadoya, V. F. Gorban, and V. I. Zakiev, Influence of Magnetron Sputtering Parameters on Mechanical and Tribological Properties of Carbon Nitride Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 603–614 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.05.0603](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0603)

Key words: reactive magnetron sputtering, carbon nitride coatings, microindenting, tribological properties, graphite target, biomedical compatibility.

Дану роботу присвячено дослідженню механічних і трибологічних властивостей покриттів нітриду Карбону CN_x , нанесених на основи з титану IM125 і криці AISI321 методом реактивного магнетронного розпорошення графітової мішені на постійному струмі в суміші газів аргон/азот. Показано, що за тиску $p = 0,35$ Па, концентрації азоту в суміші газів $C = 42\text{--}58\%$, температурі основи $T_{\text{основи}} = 130^\circ\text{C}$ одержано найбільші значення твердості $H = 15\text{--}20$ ГПа, модуля пружності $E^* = 120\text{--}132$ ГПа, нормованої твердості $H/E^* = 0,130\text{--}0,152$, пружної деформації $\epsilon_{\text{es}} = 4,03\text{--}4,6\%$, що свідчить про підвищену пластичність і зносостійкість покриття за тертя. Випробування зносостійкості, проведені в умовах сухого тертя методами куля–диск і куля–шліф, показали, що підвищену зносостійкість виявлено у покриття CN_x з найвищим карбоновим упорядкуванням, що підтверджується високими значеннями нормалізованої твердості H/E^* і показником пружної деформації ϵ_{es} . У дослідженні в плазмі крові зразків титану IM125 з покриттям CN_x у парі тертя з хіруленом встановлено низькі значення коефіцієнта тертя й інтенсивності зношування хірулена, які дорівнювали 0,079 і 0,65 мм/км відповідно.

Ключові слова: реактивне магнетронне розпорошення, покриття нітридом Карбону, мікроіндентування, трибологічні властивості, графітова мішень, біомедична сумісність.

(Received February 6, 2023; in final version, February 28, 2023)

1. INTRODUCTION

As shown theoretically, carbon nitride (CN_x) should be harder than diamond, if it has $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ structure [1]. Even though CN_x coatings still do not have such an ideal theoretical structure, its high hardness in the range of 15–50 GPa was obtained by several research groups [2–4]. Compared with hydrogenated diamond like carbon coatings, CN_x has a higher wear resistance at a low friction coefficient [5]. Tribological studies of CN_x coatings of 100 nm thick, deposited by ion-beam method on silicon plates, revealed that the lowest friction coefficient is found in nitrogen, CO_2 , and vacuum ($\mu = 0.01\text{--}0.1$), and the highest—in air and oxygen ($\mu = 0.2\text{--}0.4$). Friction coefficient is decreased after a certain number of friction cycles. Particles of CN_x wear appear on the interphase of two sliding surfaces, from which agglomerates, moving layers and layer mixtures form. Some of them promote matching of the two surfaces, other components on the contact interphase act as a good lubricant [6]. It is found that both mechanical and physic-chemical properties of CN_x layers depend on their nitrogen content: biocompatibility, wetting with synovial fluid in human plasma. Owing to these properties, CN_x coating can be used in end prostheses and orthodontic

[7–12].

CN_x coatings are mainly produced by the method of reactive magnetron sputtering of a graphite target in a mixture of gases Ar/N₂. For instance, [13] gives the results of studying mechanical and tribotechnical properties of CN_x magnetron coatings 0.5 μm thick, which are deposited on silicon, nickel, and tool steel substrates at changing content of N₂ and substrate temperature of 100°C and 350°C. As shown, the maximum value of elastic restoration of the coating surface, characterizing its increased wear resistance, reaches $W_e = 78\text{--}90\%$ in CN_{0.19} and CN_{0.25} coatings; wear rate of coatings deposited at $T = 350^\circ\text{C}$ is two times higher.

The paper presents the results of investigation of mechanical and tribological properties of CN_x magnetron coatings ($\delta = 2\text{--}4\ \mu\text{m}$).

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

Coatings were deposited using upgraded vacuum unit VU-1BS, which was fitted with direct current magnetron sputtering module, consisting of two magnetrons: Magnetron 1 with disc MPG-7 graphite (99.98% purity) target ($\varnothing = 88\ \text{mm}$, 4 mm thickness) and Magnetron 2 with rectangular IM125 titanium alloy target (90×58×4 mm). Magnetrons were mounted so that the angle between target surfaces was equal to 150°. This enabled simultaneous or alternative deposition of coatings on a stationary substrate from two magnetrons at the same distance between the substrate and targets equal to 110 mm. Magnetron 2 was designed for deposition of adhesion bond coat of titanium and TiCN interlayer.

The following were used as substrates: a) AISI321 steel and IM125 titanium samples of 65×30×0.5 mm size, b) IM125 titanium sample of $\varnothing = 25\ \text{mm}$ and $\delta = 5\ \text{mm}$.

Before placing into the vacuum chamber, the samples were cleaned in an ultrasonic bath, successively filled with acetone and ethyl alcohol. At $p = 5.0 \cdot 10^{-4}\ \text{Pa}$, the sample was preheated at $T_{\text{substr.}} = 150^\circ\text{C}$ for 20 min, then without switching the heater off the sample surface was cleaned by bombardment with argon (high purity) ions in a direct current glowing discharge at $p = 1.3\ \text{Pa}$, $U = 1100\ \text{V}$ for 20 min.

CN_x coatings formed on the sample surface through a titanium bond coat and TiCN interlayer at the following parameters:

a) deposition of titanium bond coat ($\delta = 0.3\ \mu\text{m}$) in Ar at $p = 0.35\ \text{Pa}$, specific power of magnetron discharge with titanium target $\Delta = 3.5\ \text{W/cm}$, deposition rate $V_{\text{Ti}} = 25\ \text{nm/min}$, substrate bias voltage U varying from $-300\ \text{V}$ up to $-1400\ \text{V}$;

b) deposition of intermediate layer of TiCN ($\delta = 0.13\text{--}0.25\ \mu\text{m}$) using joint reactive magnetron sputtering of the graphite and titanium targets at direct current in a mixture of gases Ar/N₂ at $p = 0.35\ \text{Pa}$, 1 Pa and 2 Pa, volume concentration of nitrogen in Ar/N₂ mixture

$C = 25.6\%$, ratio of powers of magnetron discharge at targets $P_C/P_{Ti} = 2.7\text{--}3.0$, $U = 0\text{--}40$ V;

c) deposition of CN_x main layer ($\delta = 2\text{--}3.9$ μm) in the mixture of gases Ar/N_2 at $p = 0.35$ Pa, 1 Pa and 2 Pa, $C = 42\text{--}58\%$, $\Delta = 10$ W/cm, $U = 0\text{--}40$ V, $T_{\text{substr.}} = 130, 200, 350^\circ\text{C}$.

The investigation of influence of magnetron sputtering process parameters on phase composition and structure of carbon nitride coatings is presented in [14].

Mechanical testing of three-layer CN_x coatings was performed by microindentation method with Micron-Gamma instrument. Parameter values were calculated automatically by ISO 14577-1:2002 standard.

Evaluation of abrasion wear resistance under dry friction of CN_x coatings, deposited on IM125 titanium samples ($\delta = 6$ mm, $\varnothing = 25$ mm) was performed by the methods of ball-on-disc and ball-section. Tribological testing of IM125 titanium samples with CN_x coating in friction pair with chirulen (ultra-high molecular weight polyethylene—UHMW PE) in blood plasma was also performed.

Determination of coating wear resistance by the method of ball-on-disc was conducted using an instrument consisting of an electromechanical drive, stage for sample fastening, rotating in the horizontal plane, indenter with replaceable steel ball with $\varnothing = 5.5$ mm. Diameter of the track of coating abrasion varied in the range of 10 to 18 mm by shifting the indenter axis relative to that of stage rotation. Coatings were tested for 60 minutes at the 2 N and 3.5 N loading on the indenter. Coating wear resistance was assessed using MBS-8 microscope by the appearance of the annular track crater, formed on the length of the covered path L_p at the number of rotations $n = 2000, 2500, 3000$. Coating was considered more wear-resistant at smaller width and depth of the track crater, at smaller number of delaminations on the track. The width and depth of the track crater and dimensions of coating delamination were measured by differentiated profilometer Micron-alpha.

Determination of wear resistance by ball-section method was conducted using an instrument ensuring contact impact of the rotating ball of $\varnothing = 23.8$ mm on a flat sample; a crater of semi-spherical shape formed on the coating. Crater diameter $\varnothing_{\text{crater}}$ and depth h_{crater} were measured with an interference profilometer Micron-alpha. Coating was considered more wear-resistant at smaller crater diameter.

Testing of CN_x coatings in blood plasma was performed in a face-plate friction machine (Fig. 1) (according to ASTM F732-82) at the V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine. Sample ($\varnothing = 21.5$ mm, $R_a = 54\text{--}69$ nm) with CN_x coating (Fig. 2) was pressed by force P to fixed chirulen counterbody, that resulted in formation of a traction pair of IM125 titanium— CN_x + chirulen. The counterbody was a cylinder of $\varnothing = 52$ mm and

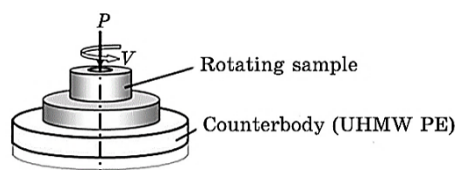


Fig. 1. Scheme of testing in faceplate friction machine.



Fig. 2. IM125 titanium samples with CN_x coating for tribological testing.

15 mm height, its working surface roughness being $R_a = 3 \mu\text{m}$. Speed of sample sliding along the counterbody was equal to $V = 0.057 \text{ m/s}$, contact pressure was 3.5 MPa. Form and depth of wear crater on the counterbody surface and chirulen wear rate was determined by the profilogram, recorded in VEI Kalibr instrument. During testing, the oscillogram of the torque change was also recorded, which was the base for calculation of the change of friction coefficient f in time.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results of mechanical testing of samples with CN_x coatings are shown in Table 1 and Table 2; there are depending of coatings mechanical properties (hardness H , modulus of elasticity E^* , normalized hardness H/E^* , elastic deformation ε_{es}) on sputtering parameters, substrate materials and conditions of ion bombardment. Analysis of the results shows that:

- a) the highest values of hardness $H = 15\text{--}20 \text{ GPa}$, modulus of elasticity $E^* = 120\text{--}132 \text{ GPa}$, normalized hardness $H/E^* = 0.130\text{--}0.152 > 0.12$ were obtained on titanium substrates at $p = 0.35 \text{ Pa}$, $T_{\text{substr.}} = 130^\circ\text{C}$ and $C = 42\text{--}58\%$ that is indicative of increased ductility and wear resistance of the coating under friction (6 CN_x , 8 CN_x samples);
- b) at increase of substrate temperature up to 350°C , coating hardness is reduced two times;
- c) the highest values of hardness $H = 15 \text{ GPa}$, normalized hardness $H/E^* = 0.124$, elastic deformation $\varepsilon = 3.28\%$ were obtained at ion

TABLE 1. Mechanical properties of CN_x coatings, deposited on AISI321 steel and IM125 titanium substrates.

Sample No.	Substrate material	Sputtering parameters			Mechanical properties			
		Pressure p , Pa	Nitrogen content CN_2 , %	$T_{\text{substr.}}$, °C	H , GPa	E^* , GPa	H/E^*	ε_{es} , %
1 CN_x	AISI321	0.35	58	130	10.1	96	0.105	3.21
2 CN_x	AISI321	0.35	100	130	6.0	95	0.063	1.93
3 CN_x	AISI321	0.35	24	130	4.8	95	0.051	1.6
4 CN_x	AISI321	1.0	23	130	3.8	80	0.048	1.45
5 CN_x	AISI321	1.0	61	130	1.5	74	0.02	0.64
6 CN_x	IM125	0.35	58	130	15.6	120	0.130	4.027
7 CN_x	IM125	0.35	58	350	7.0	110	0.064	1.95
8 CN_x	IM125	0.35	42	130	20.0	132	0.152	4.634

TABLE 2. Mechanical properties of CN_x coatings, depending on the conditions of ion bombardment (IM125 titanium substrates).

Sample No.	Sample R_a , nm	Conditions of ion bombardment		Mechanical properties			
		Bias voltage, $U_{\text{b.Ti}}$, V	Bias voltage, $U_{\text{b.CN}_x}$, V	H , GPa	E^* , GPa	H/E^*	ε_{es} , %
9 CN_x	65	−1000	0	15	121	0.124	3.28
10 CN_x	160	−1400	−30	8.2	108	0.076	2.30
11 CN_x	120	−1400	−10	10	108	0.093	2.81
12 CN_x	145	−1400	−40	8.7	112	0.078	2.36
13 CN_x	50	−1000	−10	10.8	100	0.108	3.28
14 CN_x	50	−1000	−10	5.6	79	0.071	2.15

treatment of the coating ($U_{\text{b.Ti}} = -1000$ V and $U_{\text{b.CN}_x} = 0$), indicating a greater proneness of CN_x coating to stress relaxation (9 CN_x sample); d) increasing of bias voltage at deposition of a titanium bond coat, intermediate TiCN layer and CN_x layer ($U_{\text{b.Ti}} = -1400$ V, $U_{\text{b.CN}_x} = -30$ – -40 V) leads to lowering of all the parameters H , E^* , H/E^* , ε_{es} .

The main parameter determining the quality of produced CN_x coatings is their wear resistance under dry friction. Therefore, dependences of coating wear resistance on i) thickness of intermediate interlayer and main layer and ii) its deposition conditions were assessed (Tables 3, 4).

TABLE 3. Dependence of wear resistance of CN_x coating on the thickness of intermediate and main layers (titanium IM125 substrate).

Sample No.	Sample R_a , nm	Layer thickness			Wear resistance (Testing method 'ball-on-disc')
		δ_{Ti} , μm	δ_{Ti-C-N} , μm	δ_{CN_x} , μm	
18CN _x	49 ± 7	0.3	0.25	1.8	$P_{ind.} = 2$ N. No CN _x delaminations on the track. $P_{ind.} = 3.5$ N. Spot CN _x delaminations on 80% of the track.
19CN _x	87.5 ± 22	0.3	0.25	3.6	$P_{ind.} = 2$ N. No CN _x delaminations on the track. $P_{ind.} = 3.5$ N. Spot CN _x delaminations on 20% of the track.
20CN _x	57.5 ± 17.5	0.3	0.13	1.8	$P_{ind.} = 2$ N. Spot and dotted delaminations on 70% of the track.

TABLE 4. Dependence of wear resistance of CN_x coating on the thickness of intermediate and main layers (titanium IM125 substrate).

Sample No.	p , Pa	$T_{\text{subtr.}}$, °C	Sputtering parameters						Wear resistance (Testing method ‘ball-on-disc’, $P_{\text{ind.}} = 3.5$ N)
			Ti		Ti–C–N		CN _{<i>x</i>}		
			P_{Ti} , W	$U_{\text{b.}}$, V	CN ₂ , %	$P_{\text{C}}/P_{\text{Ti}}$ rel. units	CN ₂ , %	P_{C} , V	
15CN _{<i>x</i>}	0.35	200	184	−150	25.6	2.7	58	570	$n = 2000$; $L_{\text{p}} = 94$ m Spot delaminations on 60% of the track
6CN _{<i>x</i>}	0.35	130	184	−150	25.6	2.8	58	560	$n = 3000$; $L_{\text{p}} = 174$ m No crater, coating in the track is rolled.
16CN _{<i>x</i>}	0.35	130	184	−300	–	–	58	580	$n = 2500$; $L_{\text{p}} = 99$ m Spot delaminations on 20% of the track
8CN _{<i>x</i>}	0.35	130	184	−300	25.6	2.8	42	540	$n = 3000$; $L_{\text{p}} = 174$ m No crater, coating on the track is rolled
17CN _{<i>x</i>}	0.35	350	180	−300	25.6	2.8	42	540	$n = 2000$; $L_{\text{p}} = 95$ m Spot delaminations on 50% of the track

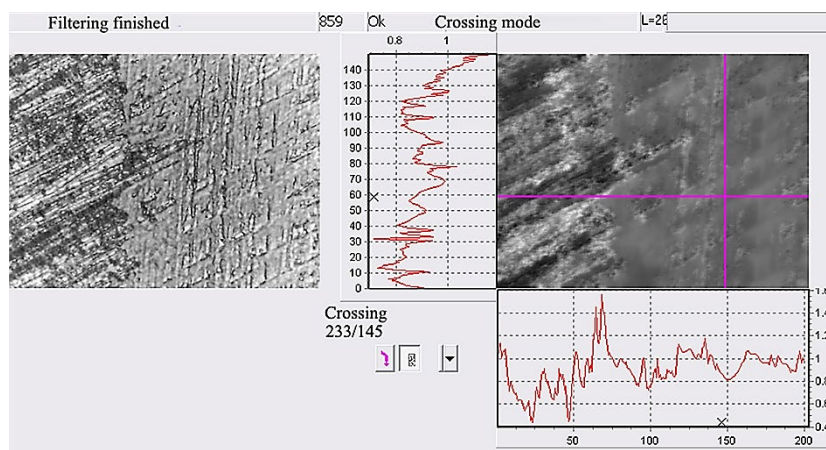


Fig. 3. Profilogram of CN_x coating on 6CN_x sample and half-width of the track obtained at testing by ball-on-disc method.

Analysis of the results given in Tables 3 and 4 shows the following.

a) At increase of the thickness of main CN_x coating, its wear resistance is increased (see comparison of tracks on samples 19CN_x and 18CN_x at $P_{\text{ind}} = 3.5 \text{ N}$).

b) At decrease of the thickness of TiCN intermediate layer from 0.25 to $0.13 \mu\text{m}$, coating wear resistance markedly decreases (see samples 18CN_x and 20CN_x). Therefore, the thickness of TiCN layer should be equal to $0.25 \mu\text{m}$.

c) Highest wear resistance of CN_x coating was obtained at $p = 0.35 \text{ Pa}$, $T_{\text{substr.}} = 130^\circ\text{C}$, $C = 58\%$ and 42% (on 6CN_x and 8CN_x samples no crater formed on the track at friction path length $L_p = 145 \text{ m}$).

Figure 3 gives the profilogram of half of the track width on the coating of 6CN_x sample, recorded using an interference profilometer Micron-alpha. Coating on the track is rolled; surface roughness on it is four times lower, compared to the total coating roughness.

Dependence of CN_x coating wear resistance on ion treatment conditions was also studied (Table 5). Before producing coatings on samples specified in Table 5, roughness of substrate surface was measured. Coatings were formed at the following parameter values: $p = 0.35 \text{ Pa}$, $T_{\text{substr.}} = 130^\circ\text{C}$, $C = 42\%$.

Analysis of the data given in Table 5 leads to the following conclusions.

1. Wear resistance of CN_x coating depends on substrate surface roughness and ion bombardment conditions: wear resistance decreases with roughness reduction.

2. The most wear-resistant CN_x coating was produced on the sample with higher roughness. So, at coating testing on 11CN_x sample

TABLE 5. Dependence of wear resistance of a three-layer coating on the conditions of ion treatment and roughness of substrate surface (titanium IM125 substrates).

Sample No.	Sample R_a , nm	δ_{CN_x} , μm	Ion treatment conditions		Methods of wear resistance determination		
			$U_{b,Ti}$, V	U_{b,CN_x} , V	'Ball-on-disc', $P_{ind.} = 3.5 \text{ N}$	'Ball-section',	
						T_{crater} , μm	h_{crater} , μm
18CN _x	49	1.8	-300	0	Spot delaminations on 80% of the track	414	2
9CN _x	65	1.8	-1000	0	No delaminations on the track	510	2.1
10CN _x	160	2.0	-1400	-30	No delaminations on the track	400	1.9
11CN _x	120	2.1	-1400	-10	No delaminations on the track	310	1.7
12CN _x	145	2.1	-1400	-40	Spot and dotted delaminations on 50% of the track	414	2
13CN _x	50	2.2	-1000	-10	Dotted delaminations and rubbing off the coating on 60% of the track	560	2.7

($R_a = 120 \text{ nm}$), produced at $U_{b,Ti} = -1400 \text{ V}$ and $U_{b,CN_x} = -10 \text{ V}$ there are no coating delamination's on the track, and crater diameter is minimum and equal to $310 \mu\text{m}$.

3. At optimum roughness ($R_a = 65 \text{ nm}$), the highest wear resistance of the coating is achieved at the following values of bias voltage: $U_{b,Ti} = -1000 \text{ V}$ and $U_{b,CN_x} = 0 \text{ V}$ (9CN_x sample, Fig. 4).

4. With increasing of bias voltage applied to the substrate at deposition of intermediate and main layers, internal stresses in the coating become higher that leads to adhesion lowering. This is confirmed by testing the coating, which was formed on 12CN_x sample ($R_a = 140 \text{ nm}$) at $U_{b,CN_x} = -40 \text{ V}$.

Conducted tribological testing showed that higher wear resistance of CN_x coating is confirmed by high values of normalized hardness $H/E^* = 0.130 > 0.12$, elastic deformation percent $\varepsilon_{es} = 4.027$ and orderliness of carbon in the amorphous structure (small ratio of intensities of the Raman scattering bands $I_D/I_G = 1.20$ relative units [14]).

Therefore, wear resistant CN_x magnetron coating can be obtained at the speed of $2.2 \mu\text{m}/\text{hour}$ on titanium IM125 and steel AISI321 substrates, when fulfilling the following technological requirements:

a) maintaining sample heating temperature $T_{substr.} = 130\text{--}150^\circ\text{C}$ during the entire process of coating formation at $p = 0.35 \text{ Pa}$;

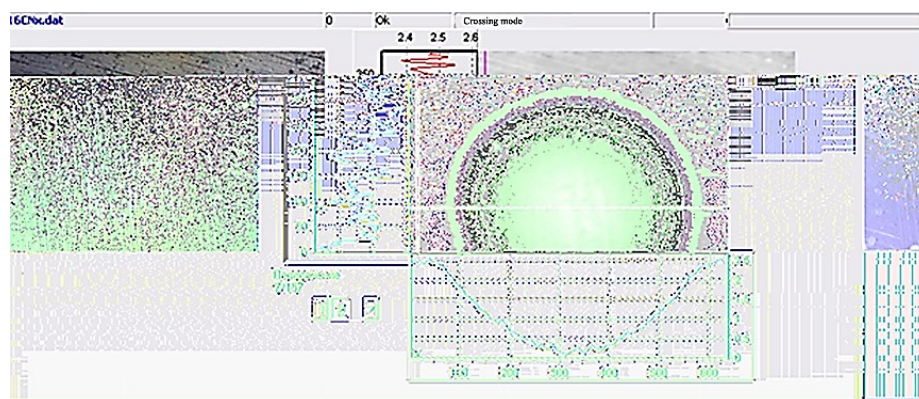


Fig. 4. Profilogram of a crater obtained on CN_x coating of $9CN_x$ sample at testing by ball-section method.

b) adhesion bond coat deposition Ti ($\delta = 0.3 \mu m$): $\Delta = 3.5 \text{ W/cm}$, $C = 0\%$, $U_{b,Ti} = -1000 \text{ V}$ at $t_1 = 4 \text{ min.}$, $U_{b,Ti} = 0 \text{ V}$ at $t_2 = 10 \text{ min.}$;

c) deposition of intermediate TiCN layer ($\delta = 0.25 \mu m$): $\Delta = 10 \text{ W/cm}$, $\Delta = 3.5 \text{ W/cm}^2$, $U_{b,CN_x} = 0 \text{ V}$, $C = 25.6\%$, $t = 10 \text{ min.}$;

d) deposition of the main CN_x layer ($\delta = 3 \mu m$): $\Delta = 10 \text{ W/cm}$, $C = 58\%$, $U_{b,CN_x} = 0 \text{ V}$.

Tribological testing of samples of IM125 alloy with CN_x coating (in friction pair with chirulen) in blood plasma showed that at the beginning of friction path value of friction coefficient was equal to $f = 0.17 - 0.29$. On the friction path of $0.472 - 0.627 \text{ km}$, friction coefficient decreased 2–3 times, reaching the value of $f = 0.079 - 0.09$ and further on it did not change as a result of formation of a stable tribolayer on the coating, consisting of a large number of smooth pockets on the coating surface, accommodating the blood plasma. Results of tribological testing in blood plasma of CN_x coating are shown in Table 6.

According to the functional characteristics of the friction pair, the CN_x -coating/chirulen significantly exceeds the Co–Cr–Mo/chirulen pair traditionally used in the practice of endoprosthesis. The coeffi-

TABLE 6. Results of tribological testing in blood plasma of IM125 titanium samples with CN_x coating in friction pair with chirulen.

Sample No.	$\delta_{CN_x}, \mu m$	Friction coefficient, f	Intensity of chirulen wear, mm^3/km
6 CN_x	3.7	0.09	0.7
7 CN_x	2.6	0.079	0.65
8 CN_x	3.7	0.08	1.1

cient of friction in it is lower in 1.3 times and the wear of chirulen is 3.3 times lower [15].

4. CONCLUSIONS

1. Mechanical properties of CN_x coating ($\delta = 2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$) were studied. It is found that the highest values of hardness $H = 15\text{--}20\text{ GPa}$, modulus of elasticity $E^* = 120\text{--}132\text{ GPa}$, elastic deformation $\varepsilon_{es} = 4.03\text{--}4.6\%$ and normalized hardness $H/E^* = 0.130\text{--}0.152 > 0.12$ were obtained on titanium substrates at $p = 0.35\text{ Pa}$, $T_{\text{substr.}} = 130^\circ\text{C}$ and nitrogen concentration in the mixture of gases $C = 42\text{--}58\%$ that is indicative of increased ductility and wear resistance of the coating under friction.

2. Tribological testing by ball-on-disc and ball-section methods under dry friction showed that wear resistance of CN_x coating depends on: substrate surface roughness; values of parameters $T_{\text{substr.}}$, p , C , providing $H/E^* \geq 0.12$; thickness of intermediate TiCN layer; values of bias voltages $U_{b,Ti}$ and U_{b,CN_x} , applied at deposition of Ti bond coat, TiCN and CN_x layers.

3. Tribological testing of IM125 titanium samples with CN_x coating in a friction pair with ultra-high molecular weight polyethylene (chirulen) was conducted in blood plasma. It was determined that the friction coefficient and wear intensity of chirulen are equal to 0.079 and $0.65\text{ mm}^3/\text{km}$. Obtained intensity of chirulen wear is the lowest, compared to friction pairs, where titanium strengthened by other methods were used, and is 3.3 times lower than in the widely applied Co-Cr-Mo/chirulen pair.

4. Owing to high wear resistance and elasticity, CN_x coating can be recommended for CN_x deposition on interacting surfaces of items in the medical and instrument-making industry.

The authors express their sincere gratitude to the staff of ISM of the N.A.S. of Ukraine: S. Yu. Shein, Dr. of Sci. (Eng.) and I. Yu. Rostotskii, Dr. of Sci. (Eng.) for organization and performance of tribological testing of IM125 titanium samples with carbon nitride coatings in blood plasma.

REFERENCES

1. A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science*, **245**: 841 (1989).
2. H. Dong, A. R. Oganov, Q. Zhu, and G.-R. Qian, *Sci. Rep.*, **5**: 9870 (1989).
3. M. Aliofkhazraei, *Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites Hardness of Thin Films and the Influential Factors* (London: IntechOpen: 2016).
4. L. Dongguang, C. F. Ruan, P. Zhang, H. Ma, Y. Liang, and J. Tu, *Mater. Charact.*, **178**, No. 1 (2021).
5. T. Hattori, N. Umehara, H. Kousaka, X. Deng, K. Manabe, and K. Hayashi, *Procedia Manufacturing*, **5**: 1224 (2016).

6. K. Adachi and K. Kato, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, 339 (2008).
7. S. Wei, T. Shao, and P. Ding, *Diamond Relat. Mater.*, **19**, Nos. 5–6: 648 (2010).
8. S. Wei, T. Shao, and P. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, No. 24: 10333 (2011).
9. X. Deng, T. Hattori, N. Umehara, H. Kousaka, K. Manabe, and K. Hayashi, *Thin Solid Films*, **621**: 12 (2017).
10. X. Liu, N. Umehara, T. Tokoroyama, and M. Murashima, *Tribol. Int.*, **131**: 102 (2018).
11. F. Z. Cui, X. L. Qing, D. J. Li, and J. Zhao, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Nos. 1–4: 1009 (2005).
12. M. Zhao, D. Li, Y. Zhang, M. Guo, X. Deng, H. Gu, and R. Wan, *Sci. China: Life Sci.*, **55**, No. 4: 343 (2012).
13. T. Berlind, N. Hellgren, M. P. Johansson, and L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.*, **141**, Nos. 2–3: 145 (2001).
14. Yu. Borysov, O. Volos, N. Vihilianska, V. Zadoya, and V. Strelchuk, *The Paton Welding Journal*, **9**: 15 (2022).
15. S. Shejkin, A. Rutkovskij, I. Rostockij, D. Efrosinin, and V. Bondar, *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.*, **48**, No. 1: 106 (2012).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Hh, 62.20.fg, 62.20.Qp, 81.40.Np, 81.65.Kn, 82.45.Bb

Comparative Studies of the Properties of Heat-Treated Welded Joints of AA2219 Alloy

L. I. Nyrkova, S. O. Osadchuk, T. M. Labur, E. I. Shevtsov*,
O. P. Nazarenko*, and A. V. Dorofeev*

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str.,
UA-03150 Kyiv, Ukraine*
* *State Design Office ‘Pivdenne’,
3 Kryvoriz’ka Str.,
UA-49008 Dnipro, Ukraine*

Comparative studies of welded joints of AA2219 alloy after corrosion tests in amyl (which is used as rocket fuel) are carried out. No changes in the morphology and dimensions of structural parameters in metal of seams and in heat-affected zone are revealed after exposure in amyl. Corrosion resistance of the AA2219-T81 and AA2219-T62 alloys in amyl corresponds to the standard metal resistance group—‘resistant’. Welded joints are also resistant against intergranular and exfoliating corrosion as well as corrosion cracking: no local corrosion defects are detected. Strength coefficient of AA2219-T62 welded joints is by 30% higher than for AA2219-T81 joints, and, for both types, it is equal to 0.96 and 0.65, respectively. After soaking in amyl, T62 joints have higher ultimate strength and yield stress compared to T81 ones. Strength coefficient of AA2219-T62 welded joint after corrosion tests remains higher (0.94) than the strength coefficient of AA2219-T81 welded joint (0.65). At the same time, decrease in relative elongation of both joints may point to embrittlement of structural components in corrosive environment. As established, the heat-treatment conditions do not affect the values of resistance against uniform and local corrosion, mechanical strength and plasticity of the base metal. However, for welded joints, strength and plasticity are affected by heat-treatment conditions: AA2219-T62 joints have more uniform structure

Corresponding author: Lyudmyla Ivanivna Nyrkova
E-mail: lnyrkova@gmail.com

Citation: L. I. Nyrkova, S. O. Osadchuk, T. M. Labur, E. I. Shevtsov, O. P. Nazarenko, and A. V. Dorofeev, Comparative Studies of the Properties of Heat-Treated Welded Joints of AA2219 Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 615–630 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.05.0615](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0615)

of weld metal and heat-affected zone; so, smaller difference in mechanical properties between welded joint and base metal is provided.

Key words: aluminium alloy AA2219, welded joint, heat treatment, corrosive environment, mechanical tests, corrosion resistance.

Проведено порівняльні дослідження зварних з'єднань стопу AA2219 після корозійних випробувань в амалі (який використовувався як ракетне паливо). Зміни морфології та розмірів структурних параметрів у металі швів і в зоні термічного впливу після витримування в амалі не відбуваються. Корозійна тривкість стопів AA2219-T81 і AA2219-T62 в амалі відповідає стандартній групі опору металу — «стійкий». Зварні з'єднання також є стійкими до міжкристалітної та відшарувальної корозії і корозійного розтріскування: локальних корозійних дефектів не виявлено. Коефіцієнт міцності зварних з'єднань AA2219-T62 на 30% вищий, аніж для з'єднань AA2219-T81, і становить для обох 0,96 і 0,65 відповідно. Після експонування в амалі з'єднання у стані T62 мали вищу границю міцності та границю плинності порівняно зі з'єднанням у стані T81. Коефіцієнт міцності зварного з'єднання AA2219-T62 після корозійних випробувань залишився вищим (0,94), ніж коефіцієнт міцності зварного з'єднання AA2219-T81 (0,65). У той же час зменшення відносного подовження обох з'єднань може свідчити про окрихчення елементів конструкції в корозійному середовищі. Встановлено, що умови термооброблення не впливають на значення стійкості до рівномірної та локальної корозії, механічну міцність і пластичність основного металу. Але для зварних з'єднань на міцність і пластичність впливає режим термічного оброблення: з'єднання AA2219-T62 мають одноріднішу мікроструктуру металу шва та зони термічного впливу, завдяки чому забезпечується менша різниця механічних властивостей між зварним з'єднанням і основним металом.

Ключові слова: алюмінієвий стоп AA2219, зварне з'єднання, термооброблення, корозійне середовище, механічні випробування, корозійна стійкість.

(Received April 4, 2023; in final version, April 13, 2023)

1. INTRODUCTION

Aluminium alloy AA 2219 is one of widespread light structural materials used in welded elements, units and assemblies of boosters (Saturn V, Apollo, Space, Shuttle, etc.) [1]. The alloy is characterized by a unique combination of properties: weldability, high strength and plasticity at a sufficiently low specific gravity, as well as significant cryogenic resistance. At the same time, the alloy is very sensitive to thermal welding cycle; therefore, during melting and crystallization of seams, the metal strength in heat-affected zone (HAZ) decreases due to the formation of heterogeneous structure during segregation of alloying elements and impurities along crystallites boundaries and grains.

Seam microstructure is determined by temperature gradient on distribution surface of solid solution, liquid metal and phases, the value of crystallization rate, as well as the nature of distribution of alloying elements in the volume of the seam metal. In addition, brittle layers of supersaturated phases can form between the grains, especially at the border fusion of weld and base metal. Sometimes, the layers form a dense frame around the grains [2, 3]. In addition, during argon arc welding of an alloy, individual pores may form in the seam structure. To prevent their formation [2] special activating fluxes (AlF_3 , LiF , $\text{KF}-\text{AlF}_3$, K_2SiF_6) are used and DC welding is applied [4, 5].

Strength and plasticity indicators of welded joints of AA2219 alloy, obtained by argon arc welding with a non-fusible electrode, depend on metallurgical, technological and structural factors [4–6]. Particularly, they effect on the width and depth of the melting, the geometric dimensions of technological reinforcement and root of seam. The weakest part of butt-welded joints is heat-affected zone [6]. Heat treatments of joints after welding reduces the share of θ -phases in the seam structure, and regulate the size of eutectic layers [7, 8]. This makes the morphology of weld structure similar to the structure of other joint zones and make possible to increase strength, but with a decrease in plasticity [8–10].

The effect of increasing of plastic properties of AA2219-T8 alloy welded joints in production of large-sized fuel tanks is achieved, for example, by using multipass welding with tensile strength coefficient of 70% relative to the strength of the base metal and relative elongation more than 4% [8].

It should be noted that after welding, welded structural elements, aggregates and assemblies made of AA2219 alloy are usually subjected to heat treatment [8] according to various modes, which depend on the level of physical and mechanical properties required for the product's operating conditions in difficult conditions. The most widely used of them are as follow: artificial aging for 18 hours at 177°C (state T81), heat treatment followed by 8% deformation (T37), artificial ageing at 163°C for 24 hours to state T87, *etc.* In the work [8], it is emphasized that the implementation of artificial aging conditions for 36 hours at the temperature of 190°C (T62 state) allows simultaneously increasing strength and plasticity indicators.

Study of influence of cyclic heat treatment of welded joints of AA2219 alloy performed by arc welding with non-fusible electrode with an alternating polarity current on their properties showed that areas with different hardness are formed in HAZ [9], which lead to increase in the yield stress, but the plasticity of welded joint decreases.

A significant difference in physical and mechanical properties and local corrosion resistance of heat-stabilized after ageing AA2219 alloy was observed between coarse-grained and ultradispersed structures of

AA2219 alloy in the work [10]. The hardness and strength of the ultradispersed alloy were higher, and the susceptibility to intergranular corrosion (IGC) was lower compared to the alloy with a coarse-grained structure. At the same time, the resistance against exfoliating and electrochemical corrosion of the ultradispersed alloy was lower than that of the coarse-grained one. In addition, compared to the coarse-grained structure, the ultra-dispersed structure was less sensitive to local corrosion, which also depends on the ageing conditions. The difference in mechanical properties and the metal susceptibility to local corrosion of these alloys are mainly due to the complex interaction between alloying elements and impurities, the number of dislocations, and the peculiarities of the mechanism of separation of secondary phases' inclusions at the grain boundaries during the artificial aging operation [11].

More uniform microstructure of seams and an increase in strength by 44% at the rupture of welded joints of the AA2219 alloy, obtained by argon arc welding with a non-fusible electrode in an inert gas with a current of alternating polarity, was achieved due to use of the following parameters of heat treatment: heating at 535°C for 30 minutes, quenching in water, artificial aging at 175°C for 12 hours [12]. At the same time, the coefficient of strength of the joints was 76% of the level of the base metal. It is also noted that corrosion resistance of the joint after such a treatment is higher than for the joint after welding. Nevertheless, HAZ metal remains sensitive to the influence of a corrosive environment, which is explained by the dissolution of some structural components and segregation of Al_2Cu phase along grain boundaries.

Artificial ageing leads to the release of a finely dispersed metastable θ' phase in the weld metal, which contributes to an increase in the hardness of the weld metal by 20%. At the same time, destruction of joints during the tensile test occurred in the weld seam and the heat-affected zone.

Thus, summarizing the above-mentioned examples demonstrate the practical feasibility of further, comprehensive and thorough research of physical and mechanical properties of AA2219 alloy welded joints by various scientists. Our previous works have discussed in detail the properties of the base metal and welded joints obtained by fusion welding along and across rolled heat-treated joints in different modes [13, 14]. It is of practical importance to compare their operational properties in order to determine the most acceptable for operating conditions.

Therefore, the following goal was formulated in this work—to conduct a comparative analysis of a complex of corrosion and mechanical properties of heat-treated welded joints of AA2219 alloy with thickness of 3 mm, obtained by argon arc welding with a non-fusible electrode along the rolling direction.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Aluminium alloy AA2219-T31 of Al–Cu alloying system with a thickness of 3 mm was the object of research. Chemical composition of that alloy (Table 1) was determined on Spektrovak-1000 spectrometer of the Baird Company, and according to the content of main alloying elements, this alloy corresponds to AMS-QQ-A-250/30A [13].

The plates were welded in a horizontal position along the rolling direction in argon shielding gas. A non-fusible tungsten electrode with a lanthanum coating and filler wire 2319 with a diameter of 1.6 mm were used. Power source was welding machine MW-450 (Fronius), alternating current, 200 Hz with a rectangular waveform; $I = 280$ A, $V = 20$ m/h, wire feed speed 117 m/h. To melt completely the welded edges in one pass, a stainless-steel substrate with a rectangular groove 4 mm wide and 1 mm deep was used, which made it possible to obtain high-quality formation of butt seams with technological reinforcement. Seams quality was assessed by the x-ray method on the RAP-150/300 device; the density of the seam metal was evaluated on the Densitometer DP-30 device. The geometric parameters of the seams were measured with an ART-34460-150 electronic calliper with division value of 0.01 mm. Test specimens were made from the welded blanks. The specimens were heat treated as described in Fig. 1.

Corrosion tests were carried out in amyl at 50°C for 45 days at the base of the testing laboratory of Design Office ‘Pivdenne’. After that, the values of corrosion resistance, including resistance against local corrosion, as well as the nature of changes in mechanical properties were evaluated. Specimens were placed in the test stand (Fig. 2). The specified duration of tests in amyl corresponds to the calculated service life of the rocket-fuel storage capacity—1 year. In this regard, it is interesting to evaluate and compare the peculiarity of changes in mechanical properties of welded joints of AA2219 alloy during various

TABLE 1. Chemical composition of AA2219-T31 alloy [13].

Specimen or standard requirement	Weight part of the elements, %									
	Cu	Mn	Zr	V	Ti	Fe	Si	Zn	Mg	Other elements: even in hole
Specimen	6.7	0.34	0.18	—	0.05	0.16	0.09	0.03	0.02	0.01 (Ni)
AMS-QQ-A-250/30A	5.8	0.20	0.10	0.05	0.02	≤ 0.3	≤ 0.2	≤ 0.1	≤ 0.0	≤ 0.05/
	—	—	—	—	—	0	0	0	2	≤ 0.15

heat treatment operations and to choose the most effective one.

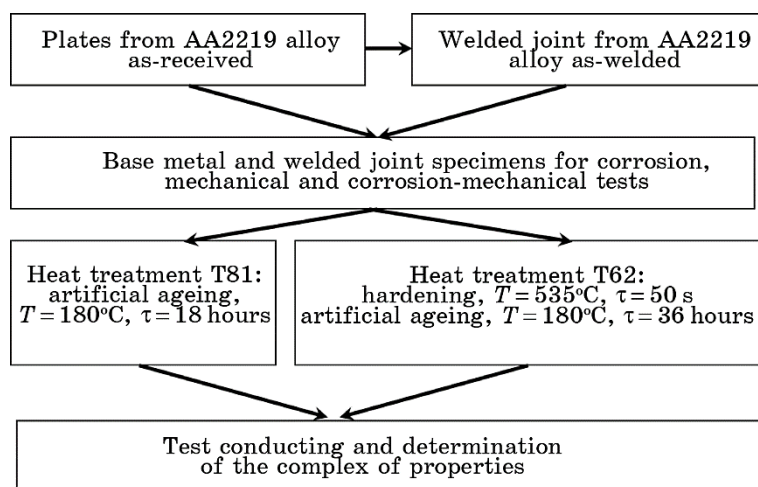


Fig. 1. Specimens preparing procedure for testing.

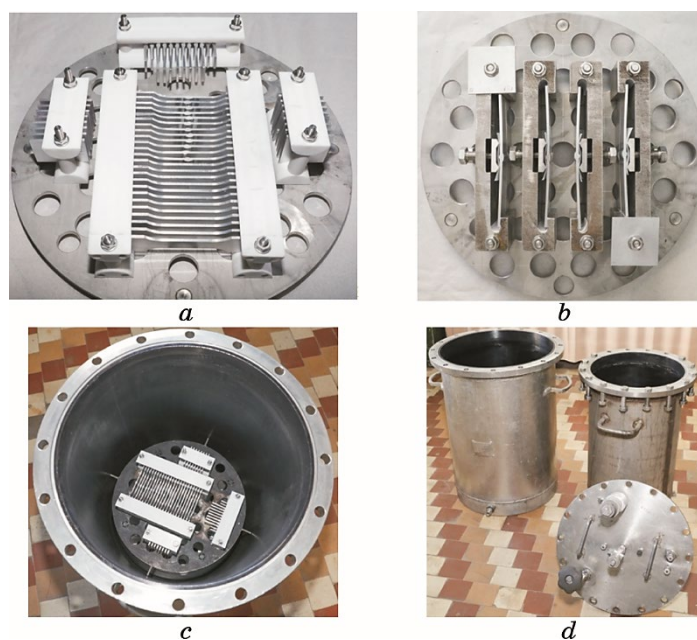


Fig. 2. Appearance of specimens prepared for tests: for determination of mechanical and corrosion properties (a), for determination of resistance against corrosion cracking (b), replacement of specimens in a test container (c), appearance of the test container (d).

Corrosion resistance of the base metal is estimated by massometry, and the corrosion rate in mm/year is calculated using the formula

$$\Pi = \frac{8760 \Delta m}{dST}, \quad (1)$$

where $\Delta m = m_1 - m_2$ is corrosion losses of the specimen [g], m_1 is mass of testing specimen [g], m_2 is mass of the specimen after corrosion tests, S is specimen surface area [m²], T is duration of research [hours], ρ is aluminium alloys density equal to 2.7 g/cm³, 8760 is the number of hours in a year.

Evaluation of resistance against exfoliating corrosion, intergranular corrosion and corrosion cracking (CC) was carried out after corrosion tests of specimen in aml. The level of permanent deformation of specimens according to the four-point bending scheme for assessing durability against corrosion cracking, which was agreed with Design Office 'Pivdenne' was 957 kgf/cm². As one of the criteria for the influence of corrosive environment, the change in mechanical properties after corrosion tests was evaluated. Mechanical properties were determined on flat specimens with technological reinforcement on the front and back surfaces of the seam on an Instron-1126 machine at a speed of 6 mm/min. The relative elongation of the specimens was determined using extensometer No. G-51-12-M-A.

Metallographic studies were carried out on MMT-1600V microscope. The microstructure was detected by etching in a solution of such a composition: perchloric acid of 1000 cm³ + glacial acetic acid of 75 cm³.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Investigation of Resistance against Uniform and Local Corrosion

Analysis of tests results of resistance of the base metal of AA2219 alloy against uniform corrosion in aml indicates that corrosion rate of specimens is equal to 0.00362 mm/year for T81 stat and 0.00429 mm/year for specimens in T62 state. After tests, uneven darkening of the surface and corrosion spots formation of different planes were observed on specimens' surface. After removing of corrosion products, specimen's surface is shiny, no deep local defects are observed. Corrosion is identified as uniform and uneven; damages type is corrosion spots. According to the corrosion resistance scale [6], corrosion resistance of AA2219 alloy in T81 and T62 states in aml is rated as 2, which corresponds to the resistance group—'resistant'. No significant difference in the corrosion resistance values of AA2219 alloy depending on the heat treatment (T81 and T62 condition) was established.

Resistance against exfoliating corrosion in aml of base metal and

welded joint of AA2219 alloy in both T81 and T62 state is rated as 2 in accordance to ГОСТ 9.904. The nature of change in the appearance of the specimens is a slight darkening of the surface with changing colours and corrosion spots.

Welded joint specimens of AA2219 alloy, heat-treated to T81 and T62 states, after corrosion tests in amyl, are resistant to intergranular corrosion and corrosion cracking. No destruction along grain boundaries and corrosion cracks was detected (Table 2).

3.2. Investigation of Macro- and Microstructures

The macrostructure of joints welded with a non-fusible electrode, consists of characteristic structural zones: the cast metal of the weld, the

TABLE 2. Corrosion and mechanical properties of heat-treated base metal and welded joint of AA2219 alloy: * is hardness of the weld metal, ** is hardness of HAZ.

Indicator	Base metal		Welded joint	
	Before corrosion tests	After tests in amyl	Before corrosion tests	After tests in amyl
T81				
Ultimate strength σ_{ul} , MPa	463–462 463	466, 466, 464 465	293–308 301	315–314–309 313
Yield stress $\sigma_{0.2}$, MPa	365–367 361	373, 373, 355 367	234–241 238	230–257–232 240
Relative elongation δ , %	17.3–18.1 17.7	16.5–15.7– 14.6 15,6	0.6–0.8 0.7	1.0–0.7–1.0 0.9
Corrosion rate, mm/year	–	0.00362	–	–
IGC resistance (breaking depth)	0	0	0	0
Exfoliation corrosion resistance, point	–	2	–	2
CC resistance (the presence of cracks)	–	No cracks	–	No cracks
Hardness HRB_{600}	99–101	100	80.5–96* 70–72**	77–97* 72–73**

Continuation of Table 2.

	T62			
Ultimate strength σ_{ul} , MPa	422–425 424	424–423–421 423	409–415 407	411–391–347 383
Yield stress $\sigma_{0.2}$, MPa	297–295 296	303–330–305 313	317–301 309	287–284–297 289
Relative elongation δ , %	17.6–19.1 18.4	17.0–15.5– 14.4 15.6	4.0–5.8 4.9	4.8–3.5 3.8
Corrosion rate, mm/year	–	0,00429	–	–
IGC resistance (breaking depth)	0	0	0	0
Exfoliation corrosion resistance, point	–	2	–	2
CC resistance (the presence of cracks)	–	No cracks	–	No cracks
Hardness HRB_{600}	100–101	100	94–100* 95–96**	97–100* 97–98**

border of its fusion with the base metal, heat affected zone (HAZ). The structure of the metal weld is dendritic (Fig. 3, *a, c*).

Near the fusion border, dendrites have a columnar structure and directed from the fusion border to the centre of the seam; in the centre of the seam, dendrites are disposed along welding direction. Eutectic separations, the size of which does not exceed 15 μm , are located along the dendrite's borders. The uniform porosity, which is characteristic for alloys of this alloying system, is noted. Pores size do not exceed 50 μm , their density is 7–12% per 1 mm^2 . Individual pores up to 0.4 mm in size are present in separate parts of the weld, which is acceptable according to the requirements of EN ISO 10042. Fusion zone separates the dendritic structure of the cast weld metal and the grain structure of the deformed metal of the heat-affected zone.

Intensive recrystallization processes were not detected in heat-affected zone, the grain size in this zone does not differ significantly compare with the grain size of base metal (Fig. 3, *a, c*). In contrast to other structural zones of joints, the precipitation of low-melting eutectics is observed along the grain boundaries.

At temperatures 350–370°C, that is, higher solidus temperatures,

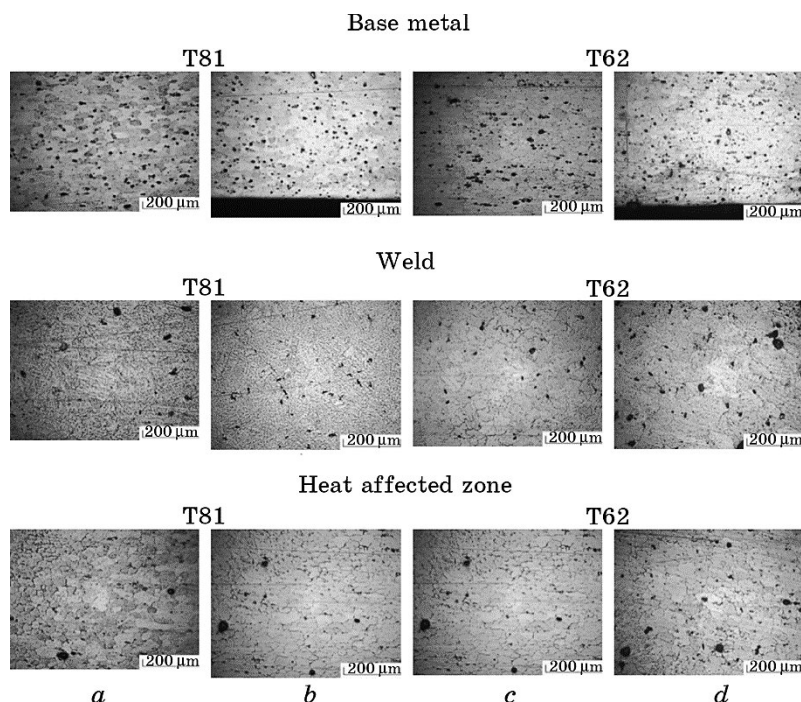


Fig. 3. Microstructure of different zones of welded joints of AA2219 alloy at T81 and T62 states before corrosion tests (*a, c*) and after tests in amyl (*b, d*).

alloying elements interact with each other, which contributes to the redistribution of structural components of the alloy and leads to a decrease in the hardness of the metal in this zone. It should be noted that a similar structural section is a component of any welded joint of aluminium alloys obtained by fusion welding. When moving away from the fusion line to the base metal, there is an area of annealing and aging in the structure, which was formed because of the action of the welding arc. In their structure, there are intermetallic precipitations of up to 25 μm in size, formed because of coagulation of insoluble intermetallic phases. The total width of the heat-affected zone of T81 welded joints on each side of the seam is 6 mm, and in T62 welded joints mode it is reduced to 2 mm (Fig. 3, *a, c*).

After corrosion tests in amyl, there are no changes in the morphology of the microstructure and grain sizes in the weld metal and HAZ (Fig. 3, *b, d*). This is quite natural, since, according to the results of the assessment of corrosion durability, no local corrosion defects were found on the surface of the welded joints (Table 2).

Hardness of T81 and T62 base metal specimens is almost the same, it is equal to 100–101 HRB_{600} (Fig. 4). So, exposure the specimens in cor-

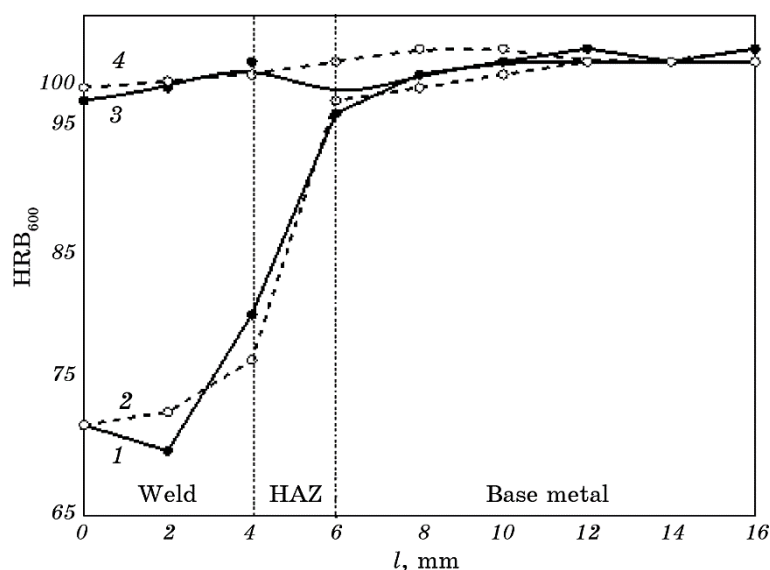


Fig. 4. Hardness of different zones of welded joints of AA2219 alloy heat-treated according to T81 (1, 2) and T62 (3, 4) regimes before corrosion tests (1, 3) and after corrosion tests in aml (2, 4).

rosive environment did not significantly affect this indicator. Weld hardness differs more significantly depending on the heat treatment, and it is of 80.5–96 for T81 state and of 94–100 for T62 state, and for heat-affected zone, 70–72 and 95–96 HRB_{600} . However, as for the base metal, exposure to a corrosive environment practically did not change the hardness index. Therefore, it can be considered that the mode of heat treatment is a more significant factor affecting the hardness of the welded joint than the corrosion factor.

3.3. Mechanical Properties Investigation

Breaking diagrams of the studied specimens before and after corrosion tests are presented in Figs. 5, 6, *a*, in Figs. 5, 6, *b* the appearance of the destruction zone of specimens is shown. It should be noted that the rupture of both heat-treated welded joint occurred at a significantly lower value of relative elongation and at lower level of load.

The nominal yield stress of T81 welded joint specimens is 234–241 MPa, which is lower compared to the yield stress of the base metal, 365–367 MPa (Fig. 7, *a*). The ultimate strength of welded joints is 293–308 MPa, which is also less than the ultimate strength of base metal, 462–463 MPa (Fig. 7, *b*). Strength coefficient of as welded specimens was 0.65 relative to the strength coefficient of base metal. Expo-

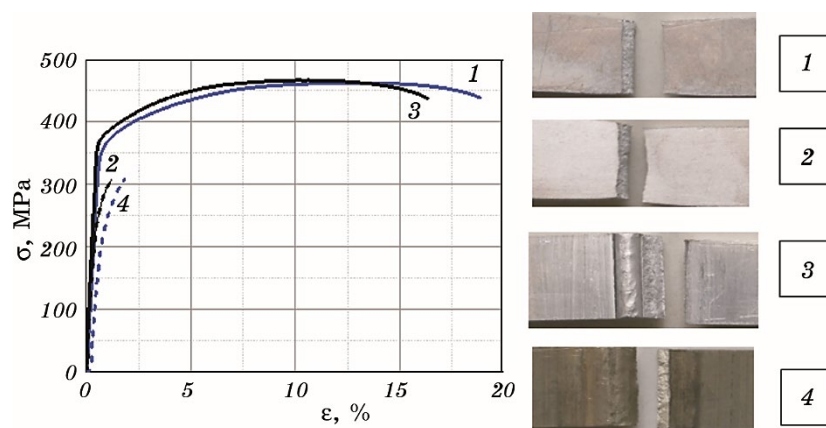


Fig. 5. Breaking diagrams (*a*) and the view of the fracture area of specimens (*b*) of base metal (1, 3) and welded joint (2, 4) of AA2219-T81 alloy as-received (1), as-welded (2) and after tests in amyl (3, 4).

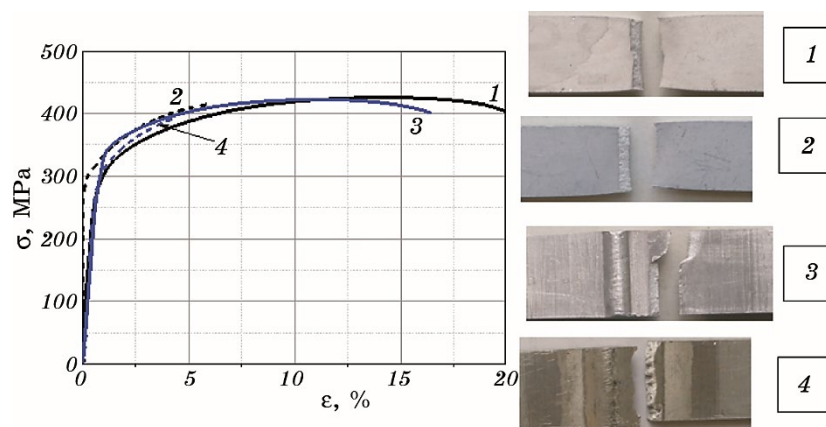


Fig. 6. Breaking diagrams (*a*) and the view of the fracture area of specimens (*b*) of base metal (1, 3) and welded joint (2, 4) of AA2219-T62 alloy as-received (1), as-welded (2) and after tests in amyl (3, 4).

sure of welded joints in amyl caused near 1% increases in the yield stress of the AA2219-T81 alloy to 230–257 MPa.

At the same time, the ultimate strength of joints also increased by 4%, up to 309–315 MPa. However, the relative elongation of base metal decreased from 17.7 to 15.6% (Fig. 7, *c*), while for welded joint this indicator increased from 0.7 to 0.9%. It is likely that an increase in strength indicators and a decrease in relative elongation may point on embrittlement of individual components of the metal structure during its stay in amyl.

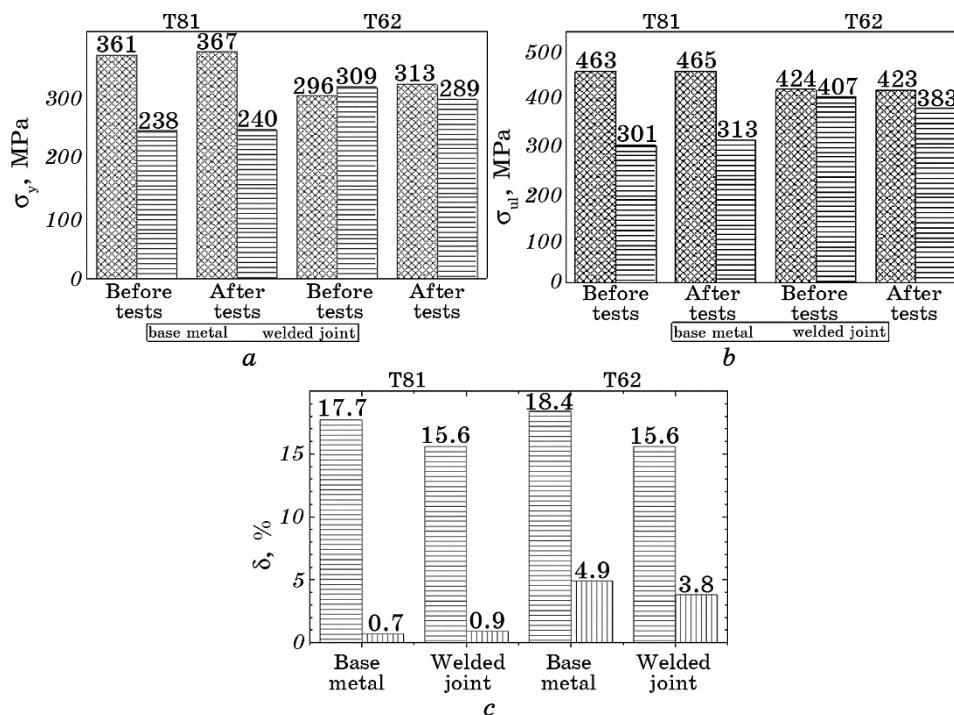


Fig. 7. Changes in mechanical properties of base metal and welded joint specimens of 2219A alloy in T81 and T62 condition along (a, b) the rolling before corrosion tests and after corrosion tests in aml: yield stress (a), ultimate strength (b), relative elongation (c).

Conducting a quenching operation before artificial aging (mode T62) slightly increases the level of the yield stress of control samples of alloy joints to 301–317 MPa, which even slightly exceeds the value of the base metal indicator 295–297 MPa. The level of strength in this case is equal to 409–415 MPa, which also exceeds the strength of the base metal 422–425 MPa. The calculated strength coefficient of control samples of welded joints in the T62 state is 0.96 relative to the level of the base metal.

After exposure of the specimens of AA2219-T62 welded joints in aml, a decrease of 6% of yield stress and ultimate strength is noted (Table 2). Relative elongation decreases by 22%. On the contrary, the yield point of base metal increases by 6%, and ultimate strength decreases slightly, by only 0.2%. At the same time, the relative elongation increases by 15%. The coefficient of welded joint strength of is 0.92.

When analysing the character of breaking of welded joints in T81 and T62 conditions, differences were found, namely, the rupture of

T81 welded joints occur along the fusion zone, but T62 welded joints break along the HAZ at a distance of 4–5 mm from fusion line of the weld with base metal. As mentioned above, precipitation and coagulation of strengthening phases of insoluble elements of iron and silicon, as well as centre of the formation of low-melting eutectics at grain boundaries at temperatures higher than solidus temperature, and the course of coagulation processes with the formation of strengthening phases, which led to an increase in size of intermetallic precipitation, caused a decrease in hardness and destruction in this zone.

Analysing obtained results, it should be noted that base metal in both heat treatment state have higher indicators of mechanical properties compare to welded joint: AA2219-T81 base metal remain 30% higher than those of welded joints, AA2219-T62 base metal have by 10% higher properties than those for welded joints. At the same time, the values of ultimate strength and yield stress of T62 base metal are lower by 8 and 18% compared to such indicators for T81 base metal. On the contrary, ultimate strength and yield stress of T62 welded joint specimens is higher by 35 and 30% compared to similar indicators in the T81 condition. Strength coefficient of witness specimens of welded joints in the T62 state is greater than in the T81 state and is equal to 0.96 and 0.65, respectively. Hardness of base metal, weld and HAZ are equal: for T62 welded joint 100, 94–100 and 95–96 HRB_{600} , and for T81 welded joint 100–101, 80.5–96 and 70–72 HRB_{600} .

Study results of properties of heat-treated specimens of base metal and welded joint of AA2219 alloy after corrosion tests in amyl are given in Table 2.

It is noteworthy that the relative elongation of T81 base metal is 4% lower than T62 base metal, and the relative elongation of T62 welded joint is significantly higher compared to T81 welded joint—by 86%. That is, after T62 heat treatment, base metal has lower ultimate strength and plasticity, but had a slightly higher level of relative elongation.

It should also be noted that the difference in ultimate strength, yield stress and relative elongation between T81 base metal and welded joint is 35, 34 and 96%. For T62 base metal and welded joint, this difference is smaller by 4, 4, and 73%, respectively. Therefore, T62 welded joint has a more uniform structure compared to the T81 welded joint. This is precisely the result of a smaller difference in properties between base metal and welded joints.

4. CONCLUSIONS

Comparative studies of complex properties of base metal and welded joints of AA2219 alloy after corrosion tests in amyl environment were carried out.

1. It was established that microstructure of base metal of AA2219 alloy, heat-treated to the T81 and T62 states, does not change after corrosion tests in aml, neither in the central parts of metal, nor in surface layers. No change in the morphology and dimensions of structural parameters in metal of seams and in heat-affected zone was detected.
2. No differences in the corrosion resistance of welded joints of AA2219 alloy after exposure in aml depending on the heat treatment mode were found. The rate of uniform corrosion of AA2219-T81 specimens is 0.00362 mm/year; AA2219-T62 is 0.00429 mm/year, the corrosion resistance is rated as 2, which corresponds to the standard metal resistance group as 'resistant'. Corrosion is identified as uniform and uneven, the type of damage is corrosion spots. The resistance against exfoliating corrosion of base metal and welded joint was rated as 2 balls; change in their appearance is slight darkening with changing colours and individual corrosion spots. That is, welded joints of AA2219 alloy are resistant against intergranular corrosion and corrosion cracking in aml, there no local dissolution were found along the boundaries of weld crystallites or HAZ grains, as well as no corrosion cracks were detected.
3. It was established that, under both conditions of heat treatment, mechanical properties of base metal are higher than those of welded joints are. AA2219-T62 base metal has lower ultimate strength and plasticity compared to AA2219-T81 state, and the relative elongation, on the contrary, has the opposite trend. The structure of T62-welded joints is more uniform than that of T81-welded joints, which causes a smaller difference between the values of mechanical properties of base metal and welded joints of AA2219 alloy. Strength coefficient of welded joint specimens in T62 state is 30% higher than in T81 state and is equal to 0.96 and 0.65, respectively.
4. After soaking in aml, T62-welded joints are characterized by higher ultimate strength and yield stress compared to T81-welded joints. Strength coefficient of T62-welded joint specimens after corrosion tests in aml, although decreased, remained significantly higher (0.94) than strength coefficient of T81-welded joint (0.65). At the same time, decrease in relative elongation may point to the probability of slow embrittlement of separate structural components of the metal in corrosive environment. Relative elongation of AA2219-T62 base metal is 3–4 times higher, in contrast to relative elongation of AA2219-T81 metal.
5. It has been confirmed that welding thermal cycle and heat treatment conditions do not affect the values of resistance against uniform and local corrosion, mechanical strength and plasticity of AA2219 base metal. Ultimate strength and plasticity of welded joints of AA2219 alloy with the same welding method is determined by heat treatment conditions: welded joints in T62 condition have a more uniform struc-

ture of weld metal and HAZ than in T81 condition. This ensures a smaller difference in mechanical properties between the joints and base metal.

This contribution was created under the support of project by State Design Office 'Pivdenne' (state registration number 0118U006291c).

REFERENCES

1. Rao P. Srinivasa, K. G. Sivadasan, and P. K. Balasubramanian, *Bull. Mater. Sci.*, **19**, No. 3: 549 (1996).
2. H. Li, J. Zou, J. Yao, and H. Peng, *J. Alloys Comp.*, **727**: 531 (2017).
3. Y. Lu, J. Wang, X. Li, W. Li, R. Li, and D. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A*, **723**: 204 (2018).
4. A. Y. Ishchenko, *Welding International*, **19**, Iss. 3: 173 (2005).
5. A. Ya. Ishchenko and T. M. Labur, *Svarka Sovremennykh Konstruktsiy iz Aluminievyykh Splavov* [Welding Modern Aluminium Alloy Structures] (Kiev: Naukova Dumka: 2013) (in Russian).
6. D. Zhang, G. Wang, A. Wu, Y. Zhao, Q. Li, X. Liu, D. Meng, J. Song, and Z. Zhang, *J. Alloys Comp.*, **777**: 1044 (2019).
7. D. K. Zhang, G. Q. Wang, A. P. Wu, J. G. Shan, Y. Zhao, T. Y. Zhao, D. Y. Meng, J. L. Song, and Z. P. Zhang, *Acta Metall. Sinica (English Letters)*, **32**: 684 (2019).
8. D. Zhang, Q. Li, Y. Zhao, X. Liu, J. Song, G. Wang, and A. Wu, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 2938 (2018).
9. R. K. Gupta, R. Panda, A. K. Mukhopadhyay, A. K. Kumar, V. A. Sankaraveelayutham, and K. M. George, *Met. Sci. Heat Treat.*, **57**: 350 (2015).
10. S. Chen, F. Li, Q. Liu, K. Chen, and L. Huang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **29**: 3420 (2020).
11. K. V. Chuistov, *Starenie Metallicheskih Splavov* [Ageing of Metal Alloys] (Kiev: Akcademperiodika: 2003) (in Russian).
12. Z. Y. Zhu, C. Y. Deng, Y. Wang, Z. W. Yang, J. K. Ding, and D. P. Wang, *Materials and Design*, **65**: 1075 (2015).
13. L. I. Nyrkova, T. M. Labur, E. I. Shevtsov, O. P. Nazarenko, and A. V. Dorofeev, *The Paton Welding J.*, No. 10: 18 (2021).
14. L. I. Nyrkova, T. M. Labur, S. O. Osadchuk, E. I. Shevtsov, O. P. Nazarenko, A. V. Dorofeev, M. R. Yavorska, A. G. Poklyatsky, and V. E. Fedorchuk, *Space Sci. Technol.*, **28**, No. 2: 14 (2022).
15. AMS-QQ-A-250/30A. *Technical Requirements. Aluminium Alloy 2219. Sheet and Plate.*

PACS numbers: 46.70.-p, 62.20.-x, 62.40.+i, 81.20.Wk, 81.40.Ef, 83.50.-v

Study of Kinematic and Deformation Parameters of Rolling of Compressor Blade Workpieces

V. V. Chigirinsky, Yu. S. Kresanov*, and I. Ye. Volokitina

*Rudny Industrial Institute,
38, 50 Let Oktyabrya Str.,
KZ-111500 Rudny, Kazakhstan*
** ‘Motor Sich’ JSC,
15 Motorobudivnykiv Ave.,
UA-69068 Zaporizhzhia, Ukraine*

The article presents experimental research of kinematic and deformation parameters of die rolling of compressor-blades’ workpieces made of titanium alloy BT–8, using a section mill 330 of ‘Motor Sich’ JSC. The experimental results confirm that the strain unevenness is associated with intense shear, which is determinant in the formation of individual elements of the profile. Metal moves from areas of high reduction to areas of lower reduction in both the transverse direction and the longitudinal one. The use of uneven plastic deformation to control the process of forming the rolled products of different configurations and purposes is of interest.

Key words: blade, aircraft engine, power parameters, die rolling, workpiece.

У статті наведено результати експериментальних досліджень кінематичних і деформаційних параметрів періодичного вальцювання заготовок компресорних лопаток з титанового стопу BT–8 в умовах сортового стану 330 АТ «Мотор Січ». Результати експерименту підтвердили, що нерівномірність деформації пов’язана з інтенсивними зсувами, які є визначальними під час формування окремих елементів профілю. Метал переміщається з областей з більшим обтисненням в області з меншим, як у поперечному, так і в поздовжньому напрямках. Становить інтерес використання нерівномірності пластичної деформації для управління процесом формування прокату різної конфігурації та призначення.

Corresponding author: Iryna Yevgenivna Volokitina
E-mail: i.volokitina@alservice.kz

Citation: V. V. Chigirinsky, Yu. S. Kresanov, and I. Ye. Volokitina, Study of Kinematic and Deformation Parameters of Rolling of Compressor Blade Workpieces, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 5: 631–646 (2023). DOI:[10.15407/mfint.45.05.0631](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0631)

Ключові слова: лопатка, авіаційний двигун, енергосилові параметри, вальцювання, заготовка.

(Received February 9, 2023; in final version, February 28, 2023)

1. INTRODUCTION

Currently, the share of imports in the cost of domestic aircraft engine construction is quite high. In this regard, the development of import substitution and export of domestic blades becomes especially relevant. The most important condition determining the expediency of import substitution is the ability to provide required innovative level of domestic production of aircraft engines and recognition of their competitiveness in foreign markets [1–3]. Modernization of existing production facilities, first of all, of the most used parts that make up modern aircraft engines, makes it possible to ensure the competitiveness of manufactured blades.

Blade production occupies the main place in the structure of gas turbine engine production. This is caused by the greatest applicability (large number of parts) of these parts in the composition of engines (Fig. 1); the most significant weight in the labour costs of production; the shortest life compared with the life of other types of parts [4–6].

New generation engines compared to the previous generation engines should have 1.5–2 times lower specific weight and volume; 15–30% lower fuel consumption. In this case, the level of operational characteristics should be increased, namely: increased reliability by at least 60–80%; increased service life; reduced labour intensity of pro-

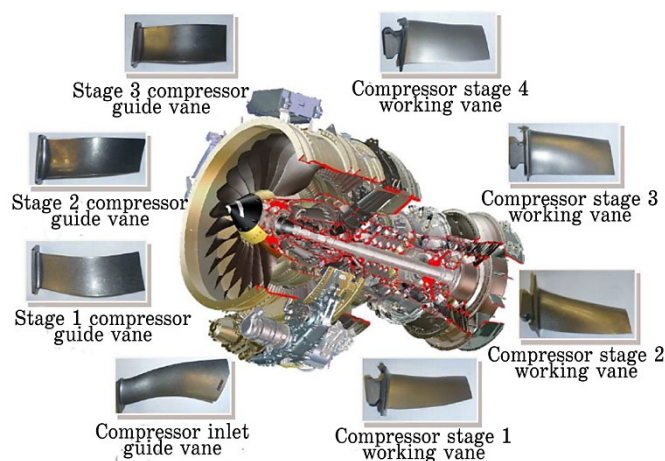


Fig. 1. Sam146 engine compressor blades.

duction by at least 2 times; reduced cost of life cycle by at least 1.5 times.

Ensuring fundamentally new type of production requires solving a large number of scientific and technical problems, including the development of technological support for the production of compressor stator and rotor blades in accordance with the first accuracy class according to OST 1.02571–86.

The design of compressor blades is constantly becoming more complex, their load-bearing capacity is increasing, and more difficult-to-machine materials are used for their production. The complexity of geometric shape, the use of hard-to-deform and hard-to-machine materials results in a low metal utilization factor and high labour intensity of manufacturing.

Conventional manufacturing processes of precision blades workpieces in most enterprises of the industry, both in Ukraine and abroad, include several straining operations (pre-forming, stamping, calibration, burr cutting) with multiple heating of workpieces, which leads to the formation of defective layer on the workpieces and large metal losses to burr and scale.

Application of more advanced technological processes, such as isothermal stamping, superplastic deformation stamping, high-speed stamping allows to increase accuracy of stamping and metal utilization factor [7–11]. Despite this, the main disadvantage of these methods remains high labour intensity and high cost of production of compressor blades workpieces.

Issues of workpiece production, stamping processes in general and aircraft engineering, properties and features of titanium alloys have been considered in the works of many scientists: A. M. Sulima [12], V. I. Omelchenko [13], V. V. Krymov [14], V. A. Likhovitsers [15], P. D. Zhemanyuk and V. F. Mozgovoy [16], J. Fix [17], D. H. Norrie [18], J. Haton [19], G. Pijier [20], *etc.*

Compressor blades manufacturing problems are not only related to the complexity of the forging shape, but also to the high accuracy requirements for them. The ratio of the cross-sectional area of the shank to the cross-sectional area of the flowing part of the compressor blades of the last stages is constantly growing. Therefore, their production requires an increase in the number of stamping transitions, which results in an increase in the amount of metal that goes into the scrap, increases the rate of material consumption.

In this regard, there is a need to improve workpiece production through the development and implementation of deformation processes that ensure a minimum number of transitions.

Longitudinal die rolling is currently a fairly well mastered process of pre-forming workpieces of gas turbine engine blades, first developed at 'Motor Sich' JSC (Zaporizhzhia) [21].

Compressor blade workpieces, like wheel rims, are a 'thin-walled' special profile, which is quite difficult to roll at section mill 330. Rolling force increases sharply due to rapid cooling of the rolled product in the thin feather area, which leads to large elastic deformations of the working stand. It is not always possible to make a profile with a minimum thickness because of this limitation.

The task is relevant if the technological solution to obtain a thin profile of high quality is defined.

Because of the tool action, the deformed metal can undergo intense shear deformation, which forms entire profile elements. The study of die rolling with increasing and decreasing reduction revealed [22] that the process is accompanied by unevenness of deformation along the thickness, which increases with increasing reduction. Longitudinal uneven metal flow in the squeeze area is obviously determinative. Therefore, the shear deformations in this zone of the profile are determinative.

Therefore, it is necessary to create conditions that make it possible to roll steadily a thin part of the profile.

In this regard, the work objective is to improve the manufacturing accuracy of compressor blades by studying the kinematic and deformation parameters of die rolling of workpieces.

2. EXPERIMENTAL

To identify the effects of shape change, elimination of defects in rolling production it is necessary to know the general laws of metal flow when rolling the compressor blade workpieces on the surface and in the volume. For this purpose, an experiment [22] was planned and carried out under conditions of industrial mill 330 of 'Motor Sich' JSC. Mill roll housing is rigid, closed type, cast. The rolls are pivotally connected to the shafts of pinion stand, made in one housing with a cylindrical four-stage gearbox with a gear ratio of 0.042.

First, the metal flow was studied on the rolling surface using a coordinate grid during round profile plowing. Second, the surface in longitudinal and transverse sections and in the volume of the deformation zone using 'witnesses' for the die profile of the blade workpiece was studied.

Round blanks were rolled into flat blanks, and then flat ones were rolled into compressor blade workpieces. The titanium alloy BT-8 was used. A grid with square cells of 4×4 mm with a depth of 0.2 mm and an accuracy of 0.02 mm was applied to the surface of flat samples of 9 mm height, 21 mm width and 120 mm length. Optimal cell sizes were determined after rolling samples with cells of 2×2 mm and 6×6 mm, *etc.* A grid with a cell size of 2.9×2.9 mm was applied to round samples with a diameter of 18.5 mm and a length of 80 mm. Cell dimensions before

and after rolling were determined on a universal instrumental microscope UIM-21 with an accuracy of ± 0.005 mm.

The rolls were wiped with fine sandpaper and washed with acetone before rolling to conduct tests under the same conditions. Lubrication of rolls and samples was carried out with boron nitride powder.

To determine the nature of volumetric flow of metal in the deformation zone, M5 threads with a pitch of 0.8 mm were cut in flat workpieces. The screws and workpiece material were made of the same alloy BT-8 and were screwed in vertical and horizontal directions. Samples before rolling were heated in an electric furnace to a temperature of 920°C for 18–20 min and rolled with decreasing reduction on the blade airfoil in rolls with a diameter of the initial circle of 340 mm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the strain field in the corresponding directions when rolling round workpieces. The strain variation in the longitudinal direction (X -axis) is insignificant. Strain in the transverse direction (Y -axis) changes sharply from the middle to edges of the sample.

This strain indicates an uneven distribution of widening across the width of the strip with maximum concentration in the lateral zones. There are 2 hypotheses of widening distribution: uniform and non-uniform along the strip width [23]. In this case, in the surface layers, this distribution appears to be uneven.

Figure 3 shows the distribution of displacement and strain zones in longitudinal and transverse directions during die rolling of blades. Straining of surface metal layers increases from thin to thick, reaching a maximum at the transition from the airfoil with greater height to

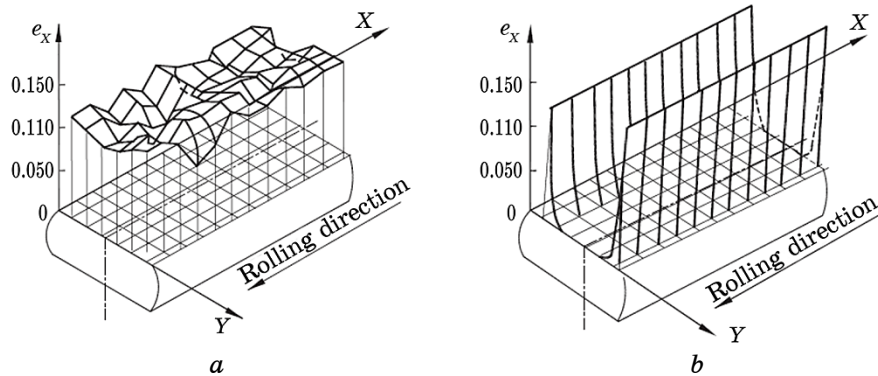


Fig. 2. Strain zone during rolling of round samples: in longitudinal direction (*a*); in transverse direction (*b*).

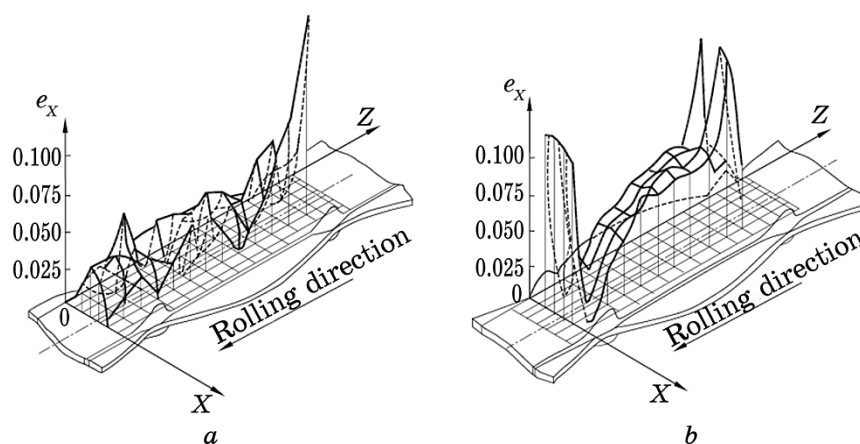


Fig. 3. Strain zone during rolling of compressor blade workpieces: in transverse direction (*a*); in longitudinal direction (*b*).

the shank. The values of relative strain change insignificantly along the width and are distributed approximately evenly. If to compare the distribution of relative reduction during rolling along the sections of the profile with the distribution of longitudinal strains (Fig. 3), their nature is mutually opposite. In the area of maximum airfoil reductions, linear longitudinal strains on its surface are minimal, and vice versa. That is, relative vertical reduction does not correspond to the longitudinal strain on the surface. Moreover, the longitudinal metal flow on the surface in the area of maximum reduction tends to zero. To explain this phenomenon, an additional study of the metal flow not only on the surface, but also in the volume of the rolled strip was carried out.

Kinematic parameters of die rolling of compressor blades workpieces of variable cross-section with increasing reduction (Fig. 4) in enclosed box gauges with gates were investigated. Gauge lateral walls increase pulling forces and the angle of neutral section along the bottom of the gauge.

In longitudinal die rolling, the advance determines the geometric dimensions of strips. Variable-section strips are rolled at small widths with high reductions, which may be up to 70% or more. Let us consider the definition of immediate advance taking into account the strip widening in strain zone. Figure 5 shows experimental and calculated data of strip advance [22] during rolling with increasing and decreasing reduction in comparison, where solid lines are experimental data, and dashed lines are calculated data. Under the experimental conditions, the formulas give good correlation except for the section of minimum thickness (1.85–1.90 mm).

Results obtained from the study of kinematic parameters of die roll-

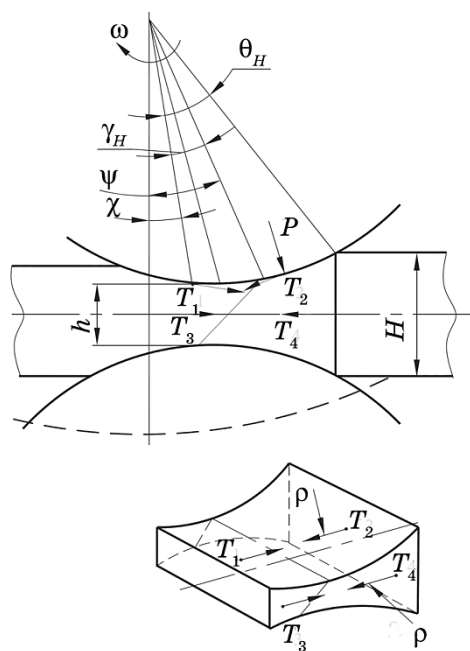


Fig. 4. Force action scheme at the metal contact with rolls in closed gauges with increasing reduction.

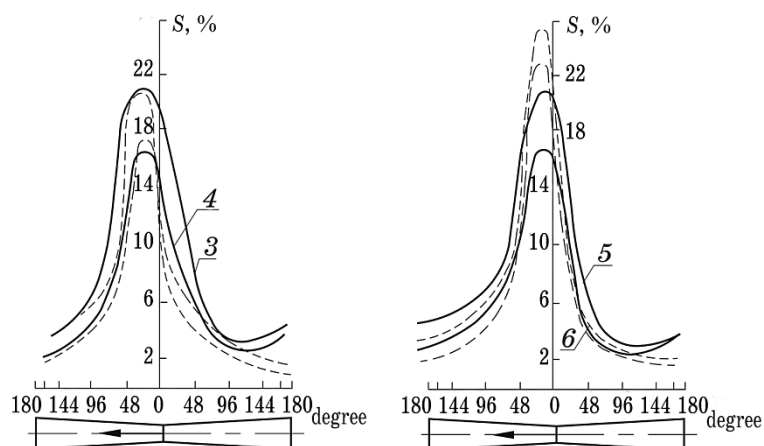


Fig. 5. Experimental and calculated advance values.

ing process have shown that the longitudinal flow of metal occurs according to more complex schemes than in the simple case of rolling.

There are peculiarities of the shape change with increasing and de-

creasing reduction in strain zone. Different advance along the length leads to different 'printability' of the roll on the strip. There is a need to link the parameters of metal forming with factors affecting the advance, the delay of the strip under increasing and decreasing reduction.

The theoretical studies obtained clearly show that the kinematics of strain zone is different for increasing and decreasing reduction. A rather fundamental question is where to place the rolling of the thin part of the profile—in decreasing or increasing reduction zone. This depends on the rolling direction and can be decisive when mastering and producing these sections. The impact of the tool on the metal along the length of strain zone is different. Decreasing reduction zone is mainly characterized by 'sloping' movement of metal; an advance zone is steadily formed in increasing reduction zone.

In decreasing reduction zone, mainly only 2 forces act on strain zone—pushing force of normal pressure and retracting force of friction of delayed zone. Tensile longitudinal stresses appear in the zone under these forces. In the case of limiting gripping or slipping, the action of these stresses becomes determinative, the pressure decreases, and the peak of diagram of contact normal stress is cut off [23]. If there is an advance zone in the strain zone, which is the case with increasing reduction, the length of delayed zone decreases, the value of pulling friction force and the value of longitudinal tensile stresses also decrease. In increasing reduction zone, the impact of pushing normal force on metal flow weakens, which also contributes to the reduction of tensile stress. Thus, rolling a thin section when increasing or decreasing the reduction will occur under different strain and force conditions. In addition, knowing the manufacturing process of special profiles, such as blade workpieces with a large volume of tail part, is also necessary in terms of eliminating certain types of defects in rolling production, such as the formation of laps, cracks and 'shackles'.

Different options of metal flow have been studied. In this case, the study of thin section rolling process in the zone of decreasing reduction along the length of airfoil is presented. Longitudinal tensile stresses in this zone will reduce the rolling force, elastic deformation of the working stand, improve the conditions for rolling a thin section and, consequently, obtain the minimum thickness of the rolled section [24].

Figure 6 shows metal flow from the thin part of the profile to the tail part.

The blade airfoil is rolled from larger diameter to smaller one, *i.e.*, in the area of decreasing reduction. In this zone, mainly the delay contour is formed, *i.e.*, metal backflow zone. For the inner layers, the metal backflow is understandable because there is a movement from higher-pressure areas to lower pressure areas. When shaping the blade tail part, the metal enters gauge cavity in the opposite direction to the roll-

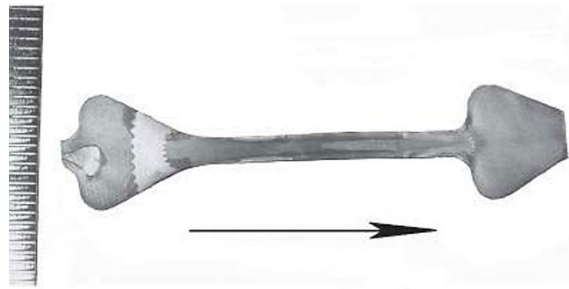


Fig. 6. Longitudinal strain distribution, when rolling compressor blades (vertical screw position).

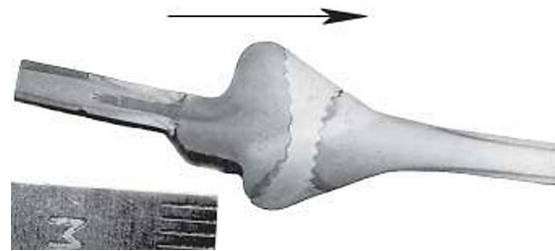


Fig. 7. Longitudinal strain distribution during rolling compressor blades (vertical screw position).

ing direction (Fig. 6). In this case, central layers move in longitudinal direction more intensively than surface layers, forming left convexity.

The metal flow in tail part of the profile is of interest. There is a zone of sharp reduction decrease and a zone of reduction increase in a small section of the strain zone, with insignificant height strain. In decreasing reduction zone, the delay contour is formed, and in increasing reduction zone the advance contour is formed (Fig. 7).

Metal of profile tail part, being exposed to the influence of oppositely flowing metal flows from the side of the specified contours, is in a state of longitudinal reduction. This is clearly seen in Fig. 7.

The increase in 'witness' length at the contact with the tool is explained by the flow of metal up or down, when filling the empty space of gauge and relatively small reduction in height.

Figure 8 shows the metal flow in the transition from the tail part of the profile to the airfoil side of delay contour. The peculiarity of metal flow in this area is a longitudinal retraction of surface layers of the shank into the airfoil area.

Figure 8 shows that there is an intensive non-uniform plastic deformation at a small height of airfoil part of the profile. Metal flows on the contact and in the middle part in mutually opposite directions, cre-



Fig. 8. Tail-to-airfoil transition section.

ating intense shear, when the surface layers of metal penetrate under the roll for a considerable distance deep into the airfoil. This provides an intense flow of surface layers in the rolling direction. Retraction of surface metal layers in the area of airfoil zone is due to the action of significant magnitude of contact frictional forces, determined by the flow of metal in delay zone. Acad. A. I. Tselikov in his paper [23] has the same opinion. Longitudinal metal flow in the rolling direction of the surface layers creates preconditions for advance contour formation in the airfoil part, and further, in the area of maximum reduction, it forms the advance contour.

Intense shear deformation in this zone explains the large longitudinal surface deformations shown in Fig. 3. Indeed, the roll as if 'licks off' the surface layers of metal in a zone of significant height difference of the profile in tail part, contributing to the longitudinal metal flow in the rolling direction.

In the pinch zone (of minimum profile thickness), the deformation of relative reduction is maximal, and on the surface of rolling the longitudinal deformation is minimal (Fig. 3). It was found that the metal flows from areas of higher pressure or reduction to areas of lower pressure or reduction. The pinch is a kind of interface of metal flow in the longitudinal direction, forming the contours of delay and advance, in the zone of which longitudinal movements are absent or insignificant. The longitudinal metal flow in decreasing reduction zone in the opposite direction to the rolling for the centre layers in height forms a left-hand convexity at the entrance to the gauge. Thus, these experimental studies show the complex kinematics of metal flow during die rolling, which is accompanied by a mutually opposing metal flow along the height of the airfoil, with intense shear deformation within a small height of the profile thin part.

The occurrence of shear deformations in this part of the profile should be linked with experimental data on measuring the forces and

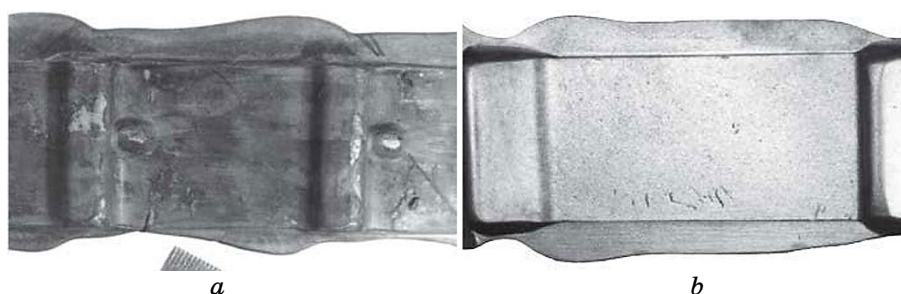


Fig. 9. Cracks on the surface of thin-walled part of the profile: steel 14X17H2 (*a*), titanium alloy BT-8 (*b*).

torques of rolling along the length of a die roll. It is known that the occurrence of intense shear deformation changes the rolling force in magnitude, but does not change the energy parameters of the process.

When rolling the blades workpieces with decreasing reduction, die cracks appear on the surface of the thin part of the profile at the reduction of more than 70%. This indicates the longitudinal tensile stresses in the strain zone (Fig. 9).

This phenomenon was explained above. First of all, it is related to the formation of delay contour in the decreasing reduction zone. With a small advance zone in the strain zone or its absence, longitudinal tensile stresses arise in the metal in the longitudinal direction, reducing the contact normal stresses.

In ultimate case, a gap is formed in the force diagram along the length of the roll, and the diagram of contact normal stresses is sheared. It should be added that reducing the friction ratio during rolling (the use of grease) leads to the destruction of the metal as it leaves the strain zone. This is well explained by the influence of friction conditions on the kinematics of the strain zone. As the friction ratio decreases, according to the Ekelund–Pavlov formula, the neutral angle decreases, hence the advance zone. Turning to the ultimate case of rolling, when there is no advance zone, we have the maximum value of tensile stress resulting from the pulling forces of friction and pushing forces of normal pressure. Tensile stresses reach extreme values at small profile thicknesses, leading to the destruction of the metal (Fig. 10). This example indicates: first, metal backflow, *i.e.*, delay, is observed in the reduction zone; second, tensile stresses are in this zone, which is not only a negative factor in rolling, but also positive, because it reduces the force of forming. This defect can be eliminated by rolling the blades workpieces in two ways: rolling with increasing reduction in the thin-walled part of the profile, changing the rolling direction and reducing the radius of transition from airfoil to shank from 5 mm to 20 mm. In the first case, there is an advance zone, which

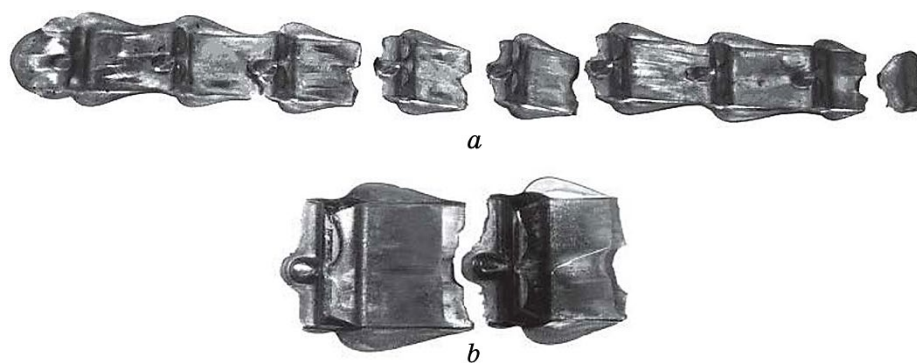


Fig. 10. Strip rupture during die rolling with effective (plentiful) lubrication of blades workpieces of 4 stage of AI20 engine compressor made of 14X17H2SH steel: strip (*a*), part (*b*).

reduces the forces that create tensile stresses in the strip. In the second case, the flow of surface layers of metal is broken that reduces uneven plastic deformation decreasing the value of tensile additional stresses in the near-contact layer. The latter case indirectly confirms the influence of uneven deformation on the stress state of the strip in the transition area from tail part to thin-walled.

Figure 11 shows a cross section of thin section of the profile. It shows the airfoil deformation in the transverse direction. The maximum height deformation is observed in the central part along the section height. 'Witness' has maximum thinning in the vertical direction. In the transverse direction of airfoil, the screw has lengthened in this area as evidenced by the increase in pitch of its thread. In the lateral areas of the profile at the junction with the burr, the screw metal moves to the surface layers, and it goes to its surface in the burr itself. More detailed analysis of metal-flow kinematics shows that layers central in width and surface in height are reduced insignificantly that is obviously due to a sticking zone on the contact (of the greatest thickness of the dark layer).



Fig. 11. Cross-section strain distribution, when rolling compressor blades (horizontal screw position).

The midsection height is reduced as much as possible, where the influence of contact friction on metal flow is weakened. Transverse movement of material particles in this zone is also maximum that corresponds to vertical reduction. Vertical deformation increases in the lateral areas of the cross section, where the influence of the sticking zone (contact friction) is weakened. This is confirmed by a dark layer thickness decrease. In this case, the reduction of the peripheral contact area occurs not only from above the tool, but also from below the metal layers coming out from under the weakly deformed contact central layers. The latter fact to some extent explains the formation of 'transverse crack' during sinking strain and rolling. The lower reduction of peripheral contact areas is to some extent unexpected.

The spreading deformation volume of 'witness' metal in the lateral zone of airfoil cross section simultaneously in two directions (longitudinal and vertical up or down) shows the complex kinematics of metal flow, which is difficult to explain by the linear and shear components of the strain tensor. The metal particles still perform a rotational motion in these areas. This is confirmed by the transition of lateral surfaces of strained metal to the contact surface.

The formation of rolling production defects for this type of product can be explained based on experimental data on metal flow kinematics during rolling of compressor blade workpieces. Figure 12 shows a schematic strain zone, when rolling a compressor blade workpiece with a large volume of the tail part. When turning an angle (Fig. 12), the gauge with a variable radius moves along the rolling and forms different contours—delay and advance.

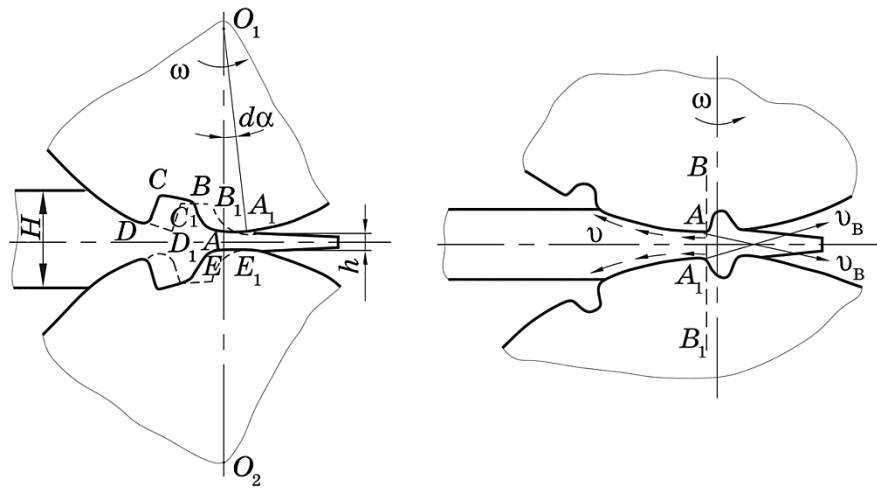


Fig. 12. Schematic strain zone, when rolling a compressor blade workpiece with a large volume of the tail part.

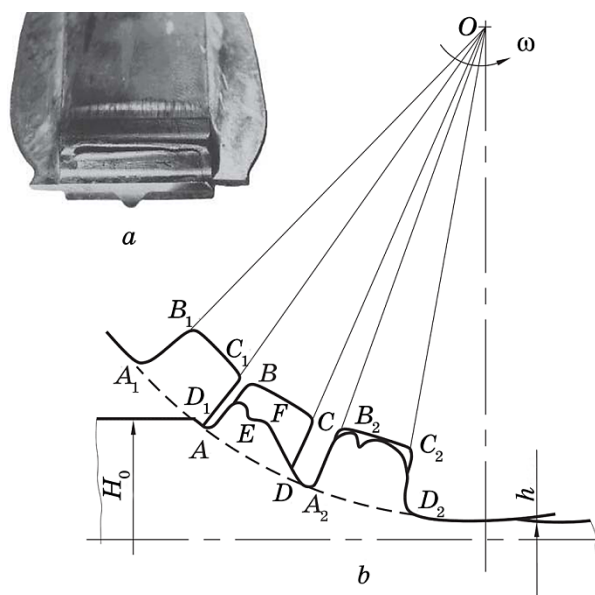


Fig. 13. 'Forging fold' formation.

After the strip is touched by a point of rolls D (position D_1), the delay come out from under the edge DC , *i.e.*, section of the strip with metal backflow (Fig. 13, *b*). Then, as the AB edge starts to be introduced (increase in reduction), an overlap is formed. There is a tendency to form an advance contour in the zone of maximum reduction. The metal is strained in the longitudinal direction as it rolls, but the metal forming the delay contour (Fig. 12) resists it. If this resistance was not in place, then, the advance contour appeared from under the AB edge, *i.e.*, the section of the strip in which the metal flow would coincide with the rolling direction. In this case, of course, we cannot talk about any overlap.

During the rolling process, the surface of BC roll, located on gauge bottom, begins to interfere with metal flow, which is associated with the delay contour. The resulting overlap begins to deform, forming a fold—'forging fold' (see Fig. 13, *a*).

Cracks may occur in the transition area between the tail part and the airfoil of the workpiece because of the complex kinematics of metal flow. There can be even a separation of tail part from the rolled metal. This is explained by the occurrence of intense shear deformations in the zone and by the fact that the rear part of the gauge transports the tail at maximum speed along the rolling path. Metal flows behind the shank in the opposite direction, defining the delay contour (Figs. 6–7). This position is confirmed by the results of the research paper [22].

4. CONCLUSION

In conclusion, it should be noted that the plastic deformation of the blade workpiece is characterized by the complexity of the process and a large unevenness of the shape change along the length and height of the profile. There are intense shear deformations in the transition zone from tail part to airfoil part, determined by the opposite metal flow in the thin part of the strip. Indirect data from such a study show that tensile stresses are present on the contact surfaces of this zone. The formation of shears in the transition zone is one of the features of plastic deformation when rolling a profile with variable thickness. Another feature is the rolling of the thin part of the profile in decreasing reduction zone. This causes tensile longitudinal stresses in the strip, which reduces the rolling force, the elastic deformation of working stand, allows obtaining a minimum rolling thickness of hard-to-deform alloys and steels.

REFERENCES

1. Yu. Ya. Meshkov and G. P. Zimina, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6: 807 (2022) (in Ukrainian).
2. A. I. Denissova, A. V. Volokitin, and I. Ye. Volokitina, *Progress in Physics of Metals*, **23**, No. 2: 268 (2022).
3. A. Kolesnikov, R. Fediuk, S. Klyuev, L. Sabitov, A. Volokitin, T. Zhuniskaliyev, B. Kelamanov, D. Yessengaliev, A. Yerzhanov, and O. Kolesnikova, *Materials*, **15**: 2584 (2022).
4. V. V. Chigirinsky, Yu. S. Kresanov, A. Y. Kachan, A. V. Boguslaev, G. I. Legotkin, A. G. Slepynin, T. G. Shevchenko, and N. H. Koretsky, *Proizvodstvo Tonkostennogo Prokata Spetsial'nogo Naznacheniya* [Production of Thin-Walled Rolled Products for Special Purposes] (Zaporizhzhia: Accent IT-VALPIS: 2014) (in Russian).
5. M. O. Kurin, O. O. Horbachov, A. V. Onopchenko, and T. V. Loza, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 6: 785 (2022).
6. P. S. Prev  y, D. J. Hornbach, and J. T. Cammett, *Ravindranath 6th Joint FAA/DoD/NASA Aging Aircraft Conference* (2002), p. 9.
7. V. A. Korneev and M. N. Tutunin, *Sposob Izgotovleniya Lopatok iz Dvukhfaznykh Titanovykh Splavov* [Method of Manufacturing Blades from Two-Phase Titanium Alloys]: Patent 660770 USSR. B21K 3/04 (Otkrytiya i Izobreteniya, 17) (1977) (in Russian).
8. V. V. Andreev, V. B. Bystrov, and R. A. Kazakov, *Sposob Izgotovleniya Shtampovok Lopatok iz Dvukhfaznogo Titanovogo Splava* [Method of Two-Phase Titanium Alloy Blade Forgings Production]: Patent 2525961RU. B21K3/04 (Otkrytiya i Izobreteniya, 17) (2013) (in Russian).
9. M. B  nion, B. Bouillot, L. Val  ry, C. Kounier, M. Lepti, and J.-C. Plazane, *Sposob Izgotovleniya Detaley Tochnoy Ob'emnoy Shtampovkoy* [Method of Manufacturing Parts by Precision Volume Stamping]: Patent 2355503RU. B21J 5/02 (Otkrytiya i Izobreteniya, 32) (2004) (in Russian).

10. V. V. Chigirinsky, G. I. Legotkin, A. G. Slepynin, V. I. Kozlov, and V. V. Dragobetsky, *Metallurgical and Mining Industry*, **11**: 222 (2015).
11. A. A. Nester, O. S. Drobot, and O. O. Nikitin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 4: 471 (2022) (in Ukrainian).
12. A. M. Sulima, A. A. Noskov, and G. Z. Serebrennikov, *Osnovy Tekhnologii Proizvodstva Gazoturbinnnykh Dvigately* [Fundamentals of Gas Turbine Engines Production Technology] (Moskva: Mechanical Engineering: 1996) (in Russian).
13. V. I. Omelchenko and Yu. S. Kresanov, *Sposob Izgotovleniya Soplovykh i Napravlyayushchikh Lopatok Gazoturbinnnykh Dvigately* [Method of Fabrication of Nozzle and Guide Vanes for Gas-Turbine Engines]: Certificate of Inventory 788522USSR. B21K 3/04 (Otkrytiya i Izobreteniya, 46) (1980) (in Russian).
14. B. V. Krymov, Yu. S. Eliseev, and K. I. Zudin, *Proizvodstvo Lopatok Gazoturbinnnykh Dvigately* [Production of Gas Turbine Engine Blades] (Moscow: Mechanical Engineering: 2002) (in Russian).
15. B. A. Likhovitsker, V. F. Sorokin, and E. R. Lipsky, *Avtomatizirovannoye Proektirovanie i Izgotovlenie Osnastki so Slozhnofazonnymi Poverkhnostyami v OAO 'Motor Sich'* [Automated Design and Manufacturing of Tooling with Complex Shaped Surfaces at OJSC 'Motor Sich'] (Forging and Stamping production: 2002) (in Russian).
16. V. A. Boguslaev, P. D. Zhemanyuk, and V. F. Mozgovoy, *Avtomatizatsiya Tekhnicheskoy Podgotovki Proizvodstva v OAO 'Motor Sich'* [Automation of Technical Preparation of Production at OJSC 'Motor Sich'] (Technological Systems: 2003) (in Russian).
17. J. Fix, *Dymat'88* (1998), p. 18.
18. F. Maturana and D. H. Norrie, *Journal of Intelligent Manufacturing*, **7**: 257 (1996).
19. J. Haton, *Natur Wissenchaften*, 487 (1970).
20. G. Pijier, *J. Appl. Phys*, **7**: 3706 (1980).
21. V. A. Boguslaev, A. Y. Kachan, V. F. Mozgovoy, and E. Y. Korenevsky, *Proizvodstvo Tonkostennogo Prokata Spetsial'nogo Naznacheniya* [Technology of Aircraft Engines Production] (Zaporizhzhia: Publishing House of JSC 'Motor Sich': 2000) (in Russian).
22. Y. S. Kresanov, A. V. Boguslaev, and A. Y. Kachan, *Periodicheskaya Prokatka Zagotovok Lopatok Kompessora Gazoturbinnnykh Dvigately s Aehrodinamicheskim Profilem* [Periodical Rolling of Gas Turbine Engine Compressor Blades Blanks with Aerodynamic Profile] (Engine Construction Bulletin: 2006) (in Russian).
23. A. I. Tselikov, *Teoriya Raschyota Usiliy v Prokatnykh Stanakh* [Theory of Calculation of Efforts in Rolling Mills] (Moskva: Metallurgizdat: 1962) (in Russian).
24. V. Chigirinsky and O. Naumenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **5**: 56 (2020).

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.20.me, 62.20.Qp, 81.30.Kf, 81.40.Ef, 81.40.Np, 81.65.Ps

Використання термоциклічного оброблення для підвищення втомної міцності цементованих деталей

О. С. Дробот*, С. Я. Підгайчук**, Н. М. Яворська*, А. А. Нестер*,
О. В. Багрій*

* *Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11,
29016 Хмельницький, Україна*

** *Національна академія державної прикордонної служби України
ім. Богдана Хмельницького,
вул. Шевченка, 46,
29000 Хмельницький, Україна*

Розвиток автомобільного транспорту в розвинутих країнах поставив нові серйозні задачі підвищення строку служби окремих деталей автомобіля для збільшення строку експлуатації автотранспорту в цілому, особливо в наш час, коли в світі випускаються мільйони авто різних марок і призначення: пасажирські, індивідуальні та для перевозки вантажів, у військовій справі. Роботу присвячено удосконаленню технологічного процесу хеміко-термічного та термічного оброблення поршневих пальців із криці 12ХН3А з метою поліпшення структури та підвищення їхньої втомної міцності. Пальці поршневі за умовами роботи повинні мати високу твердість поверхні та в'язку серцевину. Твердість

Corresponding author: Anatoliy Antonovych Nester
E-mail: nesteranatol111@gmail.com

* *Khmelnyskyi National University,
11 Institutska Str., UA-29016 Khmelnytskyi, Ukraine*

** *National Academy of the State Border Guard Service of Ukraine named after
Bohdan Khmelnytskyi,
67 Shevchenko Str., UA-29000 Khmelnytskyi, Ukraine*

Citation: O. S. Drobot, S. Ya. Pidhaichuk, N. M. Yavorska, A. A. Nester, and O. V. Bagriy, The Use of Thermocycling Processing to Increase the Fatigue Strength of Cemented Parts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 647–661 (2023). DOI: [10.15407/mfint.45.05.0647](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0647)

поверхні має бути в межах *HRC* 58–62, що забезпечить високу зносостійкість цих деталей. Для досягнення такої твердості пальці піддають цементації за температури у 950°C з витримкою у 8–10 годин. Подальше гартування та низьке відпускання мають забезпечити формування структури мартенситу відпуску та задані експлуатаційні властивості. Однак після оброблення пальців за прийнятою на заводі технологією пальці не мають заданих характеристик утомної міцності. Як з'ясувалося, причиною цього є недосконалість структури пальців після кінцевого оброблення: збільшений розмір зерен серцевини, наявність грубих цементитних включень по ширині насиченого цементованого шару. В роботі запропоновано використання термоциклічного оброблення для усунення виявлених недоліків. Термоциклічне оброблення ґрунтується на накопиченні змін у структурі, які відбуваються за один цикл нагрівання→охолодження. В результаті дії цих змін матеріал набуває структуру та фазовий склад, які недосяжні за звичайних операцій термічного оброблення. В результаті термоциклічного оброблення накопичуються дефекти атомно-кристалічної будови, які підвищують міцність матеріалу. Після проведення термоциклічного оброблення за режимом подрібнено і практично усунено цементитну сітку. Значне подрібнення зерна відбулося після виконання останніх трьох циклів.

Ключові слова: палець поршневий, цементація, термоциклічне оброблення, кривошипно-шатунний механізм.

The work is concerned with the improvement of the technological process of chemical-thermal and thermal treatment of piston fingers made of 12XH3A steel in order to improve the structure and to increase their fatigue strength. The microstructure of piston fingers made of 12XH3A steel, which are subjected to cementation, hardening and low tempering to give them operational properties, and the structure of the fingers after the proposed technology—thermocycling, which is chosen to increase the fatigue strength of these parts, are studied. The piston pin is a responsible part of the crank mechanism. It is designed to convert the reciprocating stroke of the piston into the rotational movement of the crankshaft and is responsible for the reliable connection of the piston with the connecting rod. The piston pin works in difficult conditions; all the loads, to which the piston of the crank mechanism is subjected due to the combustion of the fuel-air mixture in the cylinders of the internal combustion engine, are transferred to the piston pin. These loads contribute to the appearance of such harmful defects of the piston pin as ovality, which is the cause of further destruction of the piston. The causes of premature failure of the piston pin include design and technological defects, among which we can highlight: non-compliance of the pin in terms of the dimensions of the seat size, the presence of backlash at the junction of the piston and pin, insufficient strength and hardness. Such conditions of operation of the parts of the crank-connecting mechanism require the materials of which the parts are made to have sufficient strength, rigidity, and resistance to operation. The material of the piston pin must provide high hardness and wear resistance of the surface, fatigue strength in combina-

tion with a viscous core. Piston fingers are made of low-carbon and low-alloy steels of grades 15, 15X, 20XH. High-nickel steels 12XH3A, 12X2H4A are used for the production of loaded piston fingers. The piston fingers must have a high surface hardness and a thick core under the working conditions. The surface hardness should be within *HRC* 58–62 that will ensure high wear resistance of these parts. To achieve such hardness, the fingers are subjected to cementation at a temperature of 950°C with a holding time of 8–10 hours. Further quenching and low tempering should ensure the formation of the tempered martensite structure and the specified operational properties. However, after processing according to the technology adopted at the factory, the fingers do not have the specified characteristics of fatigue strength. As it turned out, the reason for this is the imperfection of the structure of the fingers after the final treatment: the increased size of the grains of the core, the presence of coarse cementite inclusions along the width of the saturated cemented layer. It is proposed to introduce technological processes for processing piston fingers that would contribute to the grinding of steel grain and, as a result, increase the fatigue strength of the material. The research task is set as follows: without changing the grade of steel, to improve the technology of thermal and chemical-thermal treatment of piston fingers made of 12XH3A steel to increase their fatigue strength. It is proposed to use thermocycling treatment to eliminate the identified deficiencies. Thermocycling is based on the accumulation of changes in the structure that occur during one cycle of heating→cooling. During thermocycling, positive changes in the structure of the metal occur from cycle to cycle, and short exposures at the temperatures of phase transformations contribute to the grinding of structural components. Because of these changes, the material acquires structure and phase compositions, which are unattainable during normal heat-treatment operations. As a result of thermocycling, defects in the atomic-crystalline structure accumulate that increases the strength of the material. After thermocycling according to the regime, the cementite mesh is crushed and practically eliminated. Significant grinding of the grain occurs after the last three cycles. The size of the grain almost did not change after the first of them. After the next two cycles, the grain score increases from 4 in the original structure to 5, and after the third cycle, it is possible to reduce the grain in the surface layer to 0.016 μm that corresponds to a score of 8. After thermocycling, the dispersity of the structure is increased; the structural components are more uniformly distributed. Temperature fluctuations during thermocycling cycles have a positive effect on the spheroidization of cementite inclusions. Fatigue strength of piston fingers is increased by 20%. Thermal cyclic processing is carried out to improve the structure and properties of piston fingers made of 12XH3A steel.

Key words: piston pin, cementation, thermocycling, crank mechanism.

Отримано 14 лютого 2023 р.; остаточн. варіант — 30 березня 2023 р.

1. ВСТУП

Питаннями вивчення причин руйнування деталей машин під час експлуатації та розробкою методів підвищення довговічності машин займаються спеціалісти всього світу. У виготовленні деталей значний вплив на їхню якість і довговічність чинять різні технологічні чинники. Від правильно вибраного методу виготовлення деталю, призначення та проведення відповідного зміцнювального оброблення, якості складальних робіт у значній мірі залежить надійність і довговічність найбільш навантажених спряжених деталей.

Методи підвищення довговічності деталей машин можна розділити на три основні групи: конструкторські, технологічні, експлуатаційні. Практика показує, що невдалу конструкцію можна поліпшити шляхом вибору матеріалу деталей, але неможливо виготовити надійну в експлуатації машину, якщо матеріал деталей та його властивості вибрано невірно. До технологічних методів підвищення довговічності деталей машин відносять режими термічного та хеміко-термічного оброблянь.

Питання підвищення строку служби окремих деталей автомобіля для збільшення строку експлуатації автотранспорту в цілому не втрачало своєї актуальності як в часи становлення автомобільної індустрії, так і сьогодні, коли в світі випускаються мільйони авто різних марок і призначення. Для вирішення цього питання, насамперед, увагу надають найголовнішим і найвідповідальнішим деталям двигунів, таким як колінчасті вали, розподільчі вали, шестерні, клапани впускні та впускні тощо [1].

Однак не менш відповідальними є деталі окремих вузлів автомобіля, наприклад шатуни, поршні, поршневі пальці, валики, вісі, без яких нормальна робота двигуна неможлива.

Поршневий палець є складовою кривошипно-шатунного механізму (КШМ), який призначений для перетворення обертово-поступної ходи поршня в обертовий рух колінчастого валу. Поршневий палець відповідає за надійне з'єднання поршня із шатуном. Всі деталі кривошипно-шатунного механізму під час роботи двигуна піддаються силовим і тепловим навантаженням [1]. Ці сили складаються з тиску газів, сил інерції мас, які здійснюють зворотньо-поступні й обертові рухи, сил тертя та корисного опору, навантаження від пружних коливань. Навантаження, яким піддається поршень внаслідок згоряння паливно-повітряної суміші в циліндрах двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ), передаються і на поршневі пальці. Отже, поршневий палець піддається механічним навантаженням, які є змінними за значенням і напрямком.

Конструктивно поршневий палець має внутрішній отвір для

зменшення маси деталю, що позитивно впливає на зменшення інерційних втрат і підвищення ККД двигуна. Одночасно палець має залишатися міцним і зносостійким в умовах критичних навантажень. Отвір поршневого пальця має просту циліндричну форму, що сприяє зменшенню витрат під час виготовлення [2].

Для забезпечення роботи кривошипно-шатунного механізму (КШМ), що перетворює зворотньо-поступний рух поршня в обертотий, необхідно, щоб обидві головки шатуна були приєднані шарнірно. Поршневий палець є віссю гойдання шатуна в з'єднанні з поршнем; він служить для передачі шатуну зусилля від тиску газів, що діють на поршень. Під час роботи двигуна поршневий палець здійснює зворотньо-поступний рух і піддається значним навантаженням. Через поршневий палець передаються всі сили, що виникають між поршнем і шатуном. До цих сил належать сили інерції, що виникають зі зміною напрямку руху поршня, сили тиску паливної суміші чи повітря в дизельному двигуні, які виникають через стискання, та сили тиску розширених газів під час робочого такту. На палець діє тиск під час стискання паливно-повітряної суміші. Сила газів, що розширюються після їхнього спалаху, інерційні сили, згинальні зусилля, під впливом яких поршневий палець може набути неприпустиму овальність, призводять до можливого заклинювання поршня в поршневій головці шатуна або в бобишках поршня. Овальність поршневого пальця сприяє виникненню тріщин у бобишках поршня і, відповідно, подальшому руйнуванню поршня. Передчасний вихід з ладу поршневого пальця також може бути викликаний помилками під час складальних операцій, невідповідністю пальця за розмірами посадкового місця, наявністю люфту у місці з'єднання поршня та пальця тощо [2].

В таких важких умовах можуть працювати тільки загартовані криці. Форсовані двигуни оснащують поршневими пальцями зі ще більш твердою поверхнею з легованих криць.

Вибір матеріалів для виготовлення поршневого пальця ґрунтується на властивостях, які повинні мати ці деталі під час експлуатації. Внаслідок дії на поршневий палець механічних і теплових чинників погіршуються механічні властивості металу, виникають теплові напруження, змінюються геометричні параметри деталю, погіршуються умови змащення. Такі умови роботи деталей КШМ вимагають від матеріалів, з яких вони виготовлені, достатньої міцності, жорсткості, стійкості до спрацювання [3]. До пальця поршневого висувають додаткові вимоги — бути зносостійким і легким. Тому матеріал має забезпечити високу твердість і зносостійкість поверхні, утомну міцність у поєднанні з в'язкою серцевиною. Матеріал повинен мати високу міцність, достатню в'язкість, мінімальний коефіцієнт тертя, а також бути

технологічним, добре оброблятися тиском і різанням [4].

Для забезпечення міцності та зносостійкості у важких умовах роботи поршневі пальці виготовляють переважно з легованих, цементованих або азотованих криць із застосуванням термічного оброблення з нагріванням струмом високої частоти.

Поршневі пальці виготовляють з низьковуглецевих і низьколегованих криць марок 15, 15Х, 20ХН. Для виготовлення навантажених поршневих пальців використовують високоніклеві криці 12ХН3А, 12Х2Н4А та малоніклеві 18ХГСН2МВА, 18ХГСН2МА або хромоманганові криці 18ХГТ, 20ХГР. Виготовляють пальці також з середньовуглецевих криць, таких як криці 40, 45, 40Х, 40ХН [5]. Пальці з цих криць зміцнюють поверхневим гартуванням струмом високої частоти.

Леґувальні елементи впливають на швидкість процесу цементації, глибину цементованого шару, концентрацію Карбону в поверхневій зоні.

Хром як карбідотвірний елемент уповільнює дифузію Карбону в аустеніті та тому сприяє подрібненню зерна під час нагрівання аустеніту. Хром підвищує температури нагрівання криці для гартування (підвищує критичні точки A_{c3} та A_{c1}), зсуває криву ізотермічного розпаду переохолодженого аустеніту праворуч, тобто збільшує стійкість переохолодженого аустеніту та зменшує критичну швидкість охолодження і збільшує прогартовуваність криці. Хром ефективно впливає на механічні та фізичні властивості криці, що пов'язано з тим, що Хром розчиняється у фериті й утворює дрібні карбіди, крім того, підвищує дисперсність одержуваної структури та коагуляцію структурних складових, що, в свою чергу, також сприяє підвищенню твердості та міцності криці, меж пружності та плинності; водночас характеристики пластичності не понижуються, а навпаки, підвищуються, спостерігається підвищення відносного видовження та звуження, ударної в'язкості. На твердість фериту Хром мало впливає; найбільш істотно Хром підвищує твердість і міцність мартенситу.

Нікель, — некарбідотвірний елемент, — понижує критичні точки криці A_1 і A_3 . Він позитивно впливає на ударну в'язкість і пластичність цементованого шару та серцевини. З нагріванням для термічного оброблення нікель не впливає на ріст зерна аустеніту. Під час цементації нікель пришвидшує дифузію Карбону в аустеніті за 950°C . Нікель є дефіцитним леґувальним елементом; тому використання нікелю обмежують [5].

В крицях, легованих Хромом і Ніклем, стійкість аустеніту за температур, нижчих за точку A_1 , зменшується, сягаючи мінімуму у діапазоні $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$.

Для зміцнення поверхні поршневі пальці піддають цементації, гартуванню та низькому відпусканню. Метою хеміко-термічного

та термічного оброблення є підвищення втомної контактної міцності, надійності та довговічності, а також підвищення опору зносу [7, 8, 9]. Газову цементацію проводять за температур у $930\text{--}950^\circ\text{C}$ з витримкою у 8–10 годин. Після газової цементації для спадково дрібнозернистих криць проводять гартування від температури у $820\text{--}850^\circ\text{C}$. Іноді — подвійне гартування: перше гартування (чи нормалізацію) з нагріванням до $880\text{--}900^\circ\text{C}$ (вище точки A_{c3}) призначають для виправлення структури серцевини та розчинення цементитної сітки, а друге гартування від температур у $760\text{--}780^\circ\text{C}$ — для усунення перегрівання цементованого шару та надання йому високої твердості. Для високолегованих криць з метою зменшення кількості залишкового аустеніту після гартування проводять оброблення холодом (-85°C). Заключною операцією термічного оброблення є низький відпуск за температури у $160\text{--}180^\circ\text{C}$, який призначений для усунення напружень. Проведене оброблення не тільки підвищує твердість, але в цілому забезпечує поліпшення якості деталю: підвищується надійність і довговічність, поліпшуються показники опору втомі, а також зносостійкість [3]. Впроваджені режими зміцнення пальців поршневих не завжди уможливають забезпечити втомну міцність цих деталей. Враховуючи, що істотним недоліком цементації є ріст зерна серцевини, рекомендовано деталі виготовляти зі спадково дрібнозернистих криць з балом зерна аустеніту 6–8, який зберігається під час тривалої витримки. Для подрібнення зерна серцевини проводять термічне оброблення за режимами, описаними в [7]. З цією метою можна проводити попереднє термооброблення (нормалізацію) з пришвидшеним охолодженням до температури у 700°C . Однак цього в багатьох випадках недостатньо. Перевагу потрібно віддавати процесам, які подрібнюють зерно криці та сприяють підвищенню втомної міцності. Тому було поставлено задачу: не змінюючи марку криці, удосконалити технологію термічного та хеміко-термічного оброблянь пальців поршневих для підвищення їхньої втомної міцності.

Враховуючи, що криця 12ХН3А є схильною до перегріву, а легувальні елементи, — Хром, Нікель, — понижують точку M_k кінця мартенситного перетворення нижче 0°C , що сприяє збереженню в структурі значної кількості залишкового аустеніту, який погіршує властивості криці, нами запропоновано проведення термоциклічного оброблення (ТЦО) після цементації для подрібнення структури насиченого шару й основи, а також зменшення кількості залишкового аустеніту.

Під час термоциклічного оброблення від циклу до циклу відбуваються позитивні зміни у структурі металу [7, 10], а невеликі витримки за температур фазових перетворень сприяють подрібненню структурних складових. Як правило, метою ТЦО є одер-

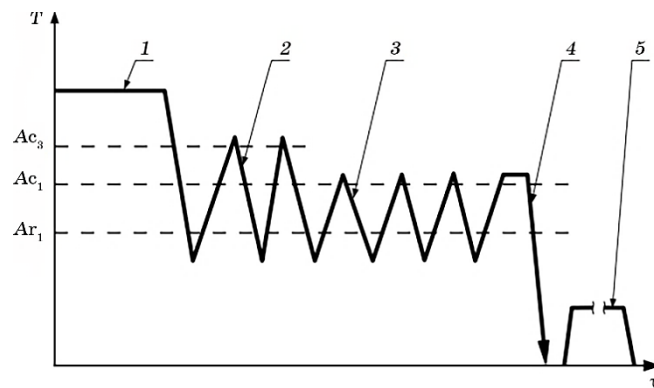


Рис. 1. Схема термоциклічного та термічного оброблянь цементованих виробів: 1 — цементация; 2 — термоцикли для усунення сітки цементиту; 3 — термоцикли для подрібнення структури; 4 — гартування; 5 — відпускання.

Fig. 1. Scheme of thermocycling and heat treatment of cemented products: 1—cementation; 2—thermal cycles for removing the cementite network; 3—thermocycles for grinding the structure; 4—quenching; 5—tempering.

жання потрібних змін структури, фазового складу чи напруженого стану матеріалу, які й будуть визначати його властивості.

Механізм дії ТЦО на властивості криці ґрунтується на накопиченні змін у структурі, які відбуваються за один цикл нагрівання→охолодження. В результаті дії цих змін матеріал набуває структури та фазового складу, які недосяжні за звичайних операцій термічного оброблення. В результаті ТЦО накопичуються дефекти атомно-кристалічної будови, які підвищують міцність матеріалу.

На основі виконаної аналізи було поставлено задачу: з використанням режимів ТЦО виправити структурні недоліки пальців поршневих, що піддавались обробленню за традиційною технологією.

У даній роботі наведено результати досліджень структури та властивостей поршневих пальців, виготовлених із криці 12ХН3А, після проведення зміцнювального оброблення — цементзації з наступним гартуванням і відпусканням (за стандартною технологією) та за запропонованою нами технологією, що включає проведення термоциклічного оброблення на окремих етапах технологічного процесу (рис. 1).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вміст Карбону в криці визначено хемічною аналізою згідно з

ГОСТ 22536.1-88 «Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения общего углерода и графита» на приладі «Експрес-аналізатор АН7529» [11].

Вміст легувальних елементів у складі криці визначали на відповідність ДСТУ 7809-2015 «Прокат із легованої конструкційної сталі. Технічні умови» [5] на приладі «Спектроскан» за ГОСТ 28033-89 «Сталь. Метод рентгенофлюоресцентного аналізу» [12].

Розмір зерна криці оцінювали за ДСТУ 8972:2019 «Сталі та сплави. Методи виявлення та визначення величини зерна» [13].

Експериментальні зразки було виготовлено з криці 12ХН3А розміром 20×20×20 мм; поверхню було шліфовано та поліровано [14]. Для виявлення мікроструктури використовували щавлення 4% -розчином азотної кислоти в спирті.

Металографічні дослідження було проведено на мікроскопі МИМ-10. Структуру (рис. 2) та глибину цементованої зони визначали згідно з ОСТ 23.4.52-83, ГОСТ 20495-75 [9, 15].

Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 за ДСТУ ISO 6507-1:2007 і за Роквелловою методою на приладі ТР-5006 [16].

Хемічний склад зразків криці відповідає ДСТУ 7806-2015: С — 0,09–0,16%, Мп — 0,3–0,8%, Cr — 0,6–0,9%, Ni — 2,75–3,15%.

Температура точки Ас₃ для криці 12ХН3А дорівнює 773°C, Ас₁ — 715°C [7]. Зразки піддавали цементациї, термоциклічному обробленню, гартуванню та відпусканню [10, 17].

Для цементациї було використано шахтну піч серії Ц-105А; максимальна температура печі — 950°C, потужність печі — 60 кВт.

Традиційна технологія зміцнення пальців поршневих була наступною: газова цементация за 930°C, витримка у 8–10 годин, гартування з цементацийного нагрівання (вироби по закінченню цементациї витримували у вимкненій печі упродовж однієї години для досягнення температури печі у 800–820°C), охолодження в маслі. Заключна операція — низьке відпускання за температури у 180–200°C, тривалість відпуску — 2–3 години. Таке оброблення забезпечило твердість на поверхні в межах HRC 58...62. Після такого оброблення сформувалася структура мартенситу, карбідів і залишкового аустеніту, кількість якого була значною (рис. 3).

Термоциклічне оброблення було проведено в лабораторних печах марки СНОЛ-7,2/1100.

В одній печі поршневі пальці та досліджувані зразки нагрівали, а в іншій — охолоджували.

Зразки криці 12ХН3А після цементациї піддавали ТЦО за такою схемою: один цикл оброблення передбачав швидке нагрівання до температури повної аустенізації (870°C) і проводили зі швидкістю від 50 до 100°C/хв., зразки завантажували у перегрі-

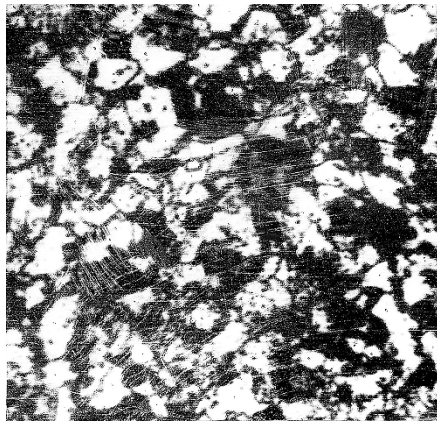


Рис. 2. Вихідна структура криці 12ХН3А; $\times 200$.

Fig. 2. Initial structure of steel 12ХН3А; $\times 200$.

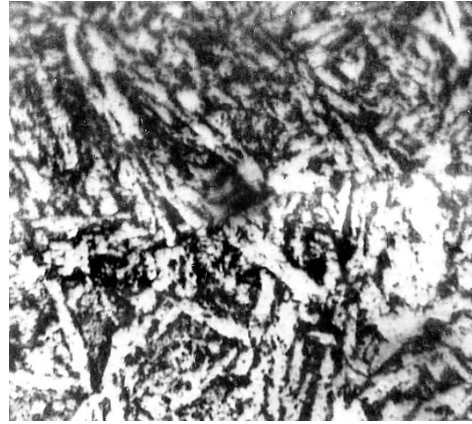


Рис. 3. Структура серцевини деталі після цементації; $\times 200$.

Fig. 3. Structure of the core of the part after cementation; $\times 200$.

ту піч, потім швидко охолодження з швидкістю від 1 до $5^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до 650°C , витримка за цієї температури — 60 с. По закінченню витримки цикл повторювався. Кількість циклів вибирали експериментально за результатами металографічних досліджень — зміною розміру структурних складових після кожного циклу. Оптимальним було вибрано 5 циклів. Останній термоцикл було завершено гартуванням з аустенітного стану (рис. 1). Гартування реалізовували в масляному гартівному баку.

Випробування на втому було проведено на машині EUS-20 за методом Локаті (збільшення навантаження здійснювали східчасто). Цикл навантаження — асиметричний з постійним коефіцієнтом асиметрії $R = 0,5$. Навантаження прикладали за схемою чистого вигину в одній площині.

Втомну довговічність поршневих пальців оцінювали за числом циклів, яке витримав палець до появи макротріщини чи повного руйнування. Кількість циклів до руйнування сягала $1,02 \times 10^6$, що відповідає технічним умовам.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Поршневі пальці з криці 12ХН3А мали вихідну структуру — ферит і перліт із зернами, достатньо однорідними за розмірами (рис. 2). Наявність окремих великих зерен була відсутня.

Після цементації зовнішня частина шару, яка містить 0,9% С, має структуру заевтектоїдної криці — перліт і цементит вторин-

ний, який під час повільного охолодження виділився на межах аустенітних зерен у вигляді оторочки; середня частина — структуру перліту. Від поверхні вглиб деталі концентрація Карбону зменшується й у структурі з'являється ферит, кількість якого зростає в напрямку до серцевини. Недоліком сформованої структури є значна кількість цементиту вторинного на межах зерен і збільшення розміру зерен фериту в серцевині деталі (рис. 3).

Після гартування та низького відпускання утворилася структура мартенситу, карбідів і залишкового аустеніту; твердість на поверхні — в межах *HRC* 58...62 (рис. 4, 5).

Виявлено надмірну насичуваність поверхні цементованого шару Карбоном, що стало причиною наявності залишків цементитної сітки і кристалів грубоголчастого мартенситу після гартування (рис. 4), підвищеного вмісту залишкового аустеніту (рис. 5).

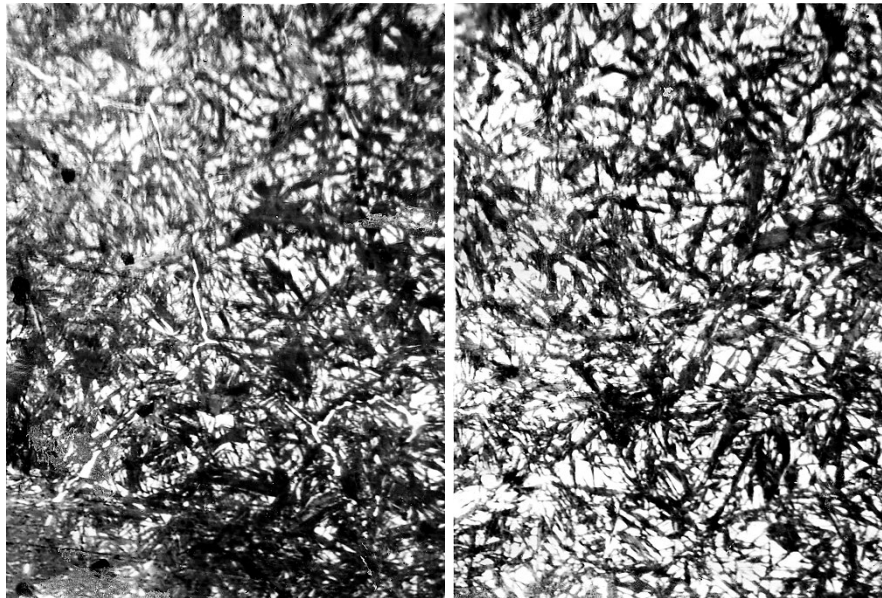


Рис. 4. Структура криці 12ХН3А після цементації та гартування: грубоголчастий мартенсит і залишки цементитної сітки на поверхні; $\times 200$.

Рис. 5. Мікроструктура криці 12ХН3А після цементації та гартування: грубоголчастий мартенсит і залишковий аустеніт по глибині шару; $\times 200$.

Fig. 4. Structure of 12XH3A steel after carburizing and quenching: coarse-needle martensite and remnants of a cementite network on the surface; $\times 200$.

Fig. 5. Microstructure of 12XH3A steel after cementation and quenching: coarse-needle martensite and residual austenite along the depth of the layer; $\times 200$.



Рис. 6. Структура криці 12ХН3А після цементації, термоциклічного оброблення та гартування; бал зерна 8, $\times 500$.

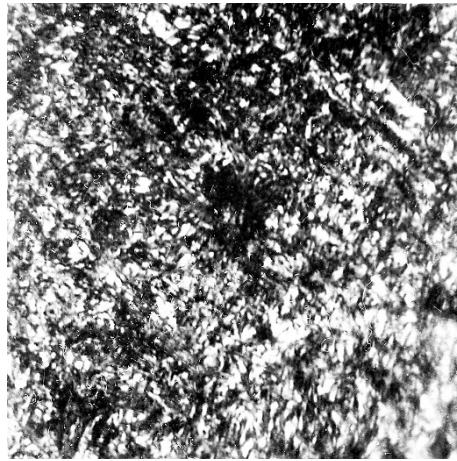


Рис. 7. Структура криці 12ХН3А після цементації, термоциклічного оброблення, гартування та низького відпуску; бал зерна 8, $\times 500$.

Fig. 6. Structure of steel 12ХН3А after cementation, thermocycling and quenching; grain size 8, $\times 500$. **Fig. 7.** Structure of steel 12ХН3А after cementation, thermocycling, quenching and low tempering; grain size 8, $\times 500$.

Після проведення ТЦО за режимом (рис. 1) було подрібнено та практично усунуто цементитну сітку. Значне подрібнення зерна відбулося після виконання останніх трьох циклів. Розмір зерна після проведення першого з них майже не змінився. Після двох наступних циклів бал зерна збільшився з 4 у вихідної структури до 5, а після третього циклу вдалося зменшити зерно в поверхневому шарі до 0,016 мкм, що відповідає балу 8.

Після ТЦО збільшилася дисперсність структури, стали більш однорідно розподіленими структурні складові (рис. 6, 7). Температурні коливання з виконанням циклів ТЦО позитивно вплинули на сфероїдизацію цементитних включень. Твердість на поверхні — *HRC* 58–62, серцевини — *HRC* 29–30.

4. ВИСНОВКИ

1. Запропоновано технологічну схему одержання й оброблення поршневих пальців для важко навантажених ДВЗ, яка включає підготовче термічне оброблення заготовок, одержання деталей методом холодного пластичного деформування (ХПД) + цементації + ТЦО + гартування + низького відпускання, та сприяє поліпшенню структури криці і підвищенню її механічних властивос-

тей.

2. Термоциклічне оброблення дало змогу зменшити розмір аустенітного зерна, досягнути рівнозернистості, подрібнити цементитну сітку, одержати більш рівномірне розподілення елементів структури. Під час випробувань на утомну довговічність кількість циклів до руйнування збільшилася на 20%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ф. І. Абрамчук, Ю. Ф. Гутаревич, К. Є. Долганов, І. І. Тимченко, *Автомобільні двигуни: Підручник* (Київ: Арістей: 2006).
2. В. Ф. Кисликов, В. В. Лущик, *Будова й експлуатація автомобілів: Підручник* (Київ: Либідь: 2006).
3. О. С. Дробот, С. Я. Підгайчук, Л. В. Боровик, *Технологія конструкційних матеріалів і основи матеріалознавства в технічних системах охорони державного кордону: Навч. посібник* (Хмельницький: НАДПСУ: 2019).
4. Є. Г. Афтандіянц, О. В. Зазимко, К. Г. Лопатьмо, *Матеріалознавство: Підручник* (Херсон: ОЛДІ плюс; Київ: Ліра: 2013).
5. ДСТУ 7809-2015. *Прокат із легованої конструкційної сталі. Технічні умови* (Київ: ДП «УкрНДНЦ»: 2015).
6. Л. Ф. Руденко, *Леговані сталі і сплави: Навч. посібник* (Суми: Сумський державний університет: 2012).
7. Ю. М. Лахтин, А. Г. Рахштадт, *Термическая обработка в машиностроении: Справочник* (Москва: Машиностроение: 1980).
8. ГОСТ 20495-75. *Упрочнение металлических деталей поверхностной химико-термической обработкой. Характеристики и свойства диффузионного слоя* (Москва: Издательство стандартов: 1995).
9. ГОСТ 23.4.52-83. *Сталь цементованная и нитроцементованная для зубчатых колес. Методы контроля качества микроструктуры и толщины слоя* (Москва: Госстандарт: 1983).
10. О. В. Диха, В. П. Свідерський, О. С. Дробот, Н. С. Машовець, *Технологічне забезпечення довговічності технічних трибосистем: Монографія* (Хмельницький: ХНУ: 2021).
11. ГОСТ 22536.1-88. *Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения общего углерода и графита* (Москва: Стандартиформ: 2006).
12. ГОСТ 28033-89. *Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа* (Москва: Издательство стандартов: 1989).
13. ГОСТ 5639-82. *Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна* (Москва: Издательство стандартов: 2003).
14. С. В. Литовченко, *Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры: Методические материалы* (Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина: 2011).
15. ГОСТ 8233-89. *Сталь. Эталоны микроструктуры* (Москва: Стандартиформ: 2004).
16. ДСТУ ISO 6507-1:2007. *Матеріали металеві. Визначення твердості за Вікерсом. Частина 1. Метод випробування* (Київ: ДП «УкрНДНЦ»: 2018).

17. О. С. Дробот, С. Я. Підгайчук, О. С. Вахнюк, *Проблеми трибології*, **1**: 4 (2008).

REFERENCES

1. F. I. Abramchuk, Yu. F. Gutarevych, K. Ye. Dolganov, and I. I. Tymchenko, *Avtomobilni Dvyguny. Pidruchnyk*. [Automobile Engines: Textbook] (Kyiv: Aristey: 2006) (in Ukrainian).
2. V. F. Kyslykov and V. V. Lushchuk, *Budova i Ehkspluatatsiya Avtomobiliv: Pidruchnyk* [Construction and Operation of Cars: Textbook] (Kyiv: Lybid: 2006) (in Ukrainian).
3. O. S. Drobot, S. Ya. Pidgaychuk, and L. V. Borovyk, *Tekhnologiya Konstruktsiynykh Materialiv i Osnovy Materialoznavstva v Tekhnichnykh Systemakh Okhorony Derzhavnogo Kordonu: Navch. Posibnyk* [Technology of Structural Materials and the Basics of Materials Science in Technical Systems of State Border Protection: Educational Manual] (Khmelnyskyi: Publishing Hhouse NADPSU: 2019) (in Ukrainian).
4. E. G. Aftandilyants, O. V. Zazymko, and K. G. Lopatko, *Materialoznavstvo: Pidruchnyk* [Materials Science: Textbook] (Kherson: Oldi plus; Kyiv: Lira: 2013) (in Ukrainian).
5. DSTU 7809-2015. *Prokat iz Legovanoiy Konstruktsiynoyi Stali. Tekhnichni Umovy* [Rolled from Alloy Structural Steel. Specifications] (Kyiv: DP 'UkrNDNTS': 2015) (in Ukrainian).
6. L. F. Rudenko, *Legovani Stali i Splavy: Navch Posibnyk* [Alloy Steels and Alloys: Educational Manual] (Sumy: Sumskyi Derzhavnyi Universytet: 2012) (in Ukrainian).
7. Yu. M. Lakhtin and A. G. Rakhshadt, *Termicheskaya Obrabotka v Mashinostroenii: Spravochnik* [Heat Treatment in Mechanical Engineering: Reference Book] (Moskva: Mashinostroenie: 1980) (in Russian).
8. GOST 20495-75. *Uprochnenie Metalicheskikh Detaley Poverkhnostnoy Khimiko-Termicheskoy Obrabotkoy. Kharakteristiki i Svoistva Diffuzionnogo Sloya* [Hardening of Metal Parts by Surface Chemical and Thermal Treatment. Characteristics and Properties of the Diffusion Layer] (Moskva: Izdatelstvo Standartov: 1995) (in Russian).
9. OST 23.4.52-83. *Stal Tsementovannaya i Nitrotsementovannaya dlya Zubchatykh Koles. Metody Kontrolya Kachestva Mikrostruktury i Tolshchiny Sloya* [Cemented and Nitrocemented Steel for Gears. Methods of Controlling the Quality of Microstructure and Layer Thickness] (Moskva: Izdatelstvo Standartov: 1983) (in Russian).
10. O. V. Dykha, V. P. Svidersky, O. S. Drobot, and N. S. Mashovets, *Tekhnologichne Zabezpechennya Dovgovichnosti Tekhnichnykh Trybosystem: Monografiya* [Technological Support of Durability of Technical Tribosystems: Monograph] (Khmelnyskyi: KhNU: 2021) (in Ukrainian).
11. GOST 22536.1-88. *Stal Uglerodistaya i Chugun Nelegirovaniy. Metody Opredeleniya Obshchego Ugleroda i Grafita* [Carbon Steel and Unalloyed Cast Iron. Methods for Determining Total Carbon and Graphite] (Moskva: Standartinform: 2006) (in Russian).
12. GOST 28033-89. *Stal. Metod rentgenoflyuorescentnogo analiza* [Steel.

- Method of X-Ray Fluorescence Analysis] (Moskva: Izdatelstvo Standartov: 1989) (in Russian).
13. GOST 5639–82. *Stali i Splavy. Metody Vyyavleniya i Opredeleniya Velichiny Zerna* [Steels and Alloys. Methods for Detecting and Determining Grain Size] (Moskva: Izdatelstvo Standartov: 2003) (in Russian).
 14. S. V. Litovchenko, *Prigotovlenie Obraztsov dlya Metalograficheskogo Issledovaniya Mikrostruktury: Metodicheskie Materialy* [Preparation of Samples for Metallographic Study of the Microstructure: Teaching Materials] (Kharkiv: KhNU im. V. N. Karazina: 2011) (in Ukrainian).
 15. GOST 8233–89. *Stal. Ehtalony Mikrostruktury* [Steel. Microstructure Standards] (Moskva: Standartinform: 2004) (in Russian).
 16. DSTU ISO 6507-1:2007. *Materialy Metalevi. Vyznachennya Tverdosti za Vickersom. Chastyna 1. Metod Vyprovuvannya*. [Metal Materials. Determination of Vickers Hardness. Part 1. Test Method] (Kyiv: DP 'UkrNDNTS': 2018) (in Ukrainian).
 17. O. S. Drobot, S. Ya. Pidgaychuk, and O. S. Vakhnyuk, *Problemy Tribologii*, 1: 4 (2008) (in Ukrainian).

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.35.Gy, 68.55.J-, 81.15.Rs, 81.40.Pq

Властивості поверхонь деталей із криці зі зносостійкими покриттями складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М, нанесеними методом електроіскрового легування з використанням спеціальних технологічних середовищ. Ч. 1. Особливості структурного стану зміцнених поверхонь

В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова*, В. І. Мельник**, Н. В. Тарельник,
В. М. Зубко, В. М., Власовець***, Є. В. Коноплянченко,
С. Г. Бондарев, О. В. Радіонов, М. М. Майфат, В. О. Охріменко*,
А. В. Ткаченко

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

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

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

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

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

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

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

**** Lviv National University of Nature Management,
1, Volodymyr Velykyi Str., UA-30831 Dublyany, Lviv Region, Ukraine*

Citation: V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, V. I. Melnyk, N. V. Tarelnyk, V. M. Zubko, V. M. Vlasovets, Ye. V. Konoplianchenko, S. G. Bondarev, O. V. Radionov, M. M. Mayfat, V. O. Okhrimenko, and A. V. Tkachenko, Properties of Surfaces of Steel Parts with Wear-Resistant Coatings of the 1M and 90% BK6 + 10% 1M Composition Applied by the Method of Electrospark Alloying Using Special Technological Media. Pt. 1. Features of the Structural State of Strengthened Surfaces, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 5: 663–686 (2023) (in Ukrainian). DOI:[10.15407/mfint.45.05.0663](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0663)

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

В статті описано новий спосіб формування захисних покриттів деталей із криці, що працюють в умовах абразивного зношування як в загальному машинобудуванні складу 90% ВК6 + 10% 1М, так і на виробництвах, де може бути радіаційне опромінення — 1М (70% Ni, 20% Cr, 5% Si, 5% B), шляхом нанесення їх методом електроіскрового легування (ЕІЛ) компактними електродами-інструментами з ніхромового дроту Х20Н80 і твердого стопу ВК6 та використання спеціальних технологічних середовищ (СТС), в склад яких входять необхідні легувальні елементи. В результаті проведених досліджень встановлено, що поверхневі шари із криць 45 і Р6М5 після нанесення зносостійких покриттів мають структуру, яка складається з трьох ділянок: «білий шар», перехідна зона нижче й основний метал. Із збільшенням енергії розряду (Wp) від 0,52 до 2,6 Дж зростають товщини «білого шару» та перехідної зони, їхні мікротвердість і шерсткість поверхні, але суцільність нанесеного покриття зменшується. Найвища мікротвердість у 9750–12800 і 14250–14600 МПа відповідає покриттям, сформованим на крицях 45 і Р6М5 відповідно за ЕІЛ компактними електродами-інструментами з твердого стопу ВК6 і СТС складу 0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін.

Ключові слова: електроіскрове легування, електрод-інструмент, покриття, «білий шар», мікротвердість, шерсткість, суцільність.

The article describes a new method of forming the protective coatings of steel parts operating under conditions of abrasive wear both in general mechanical engineering, the composition of which is of 90% BK6 + 10% 1M, and in industries, where there may be radiation exposure and the composition of 1M (70% Ni, 20% Cr, 5% Si, 5% B), by applying them by the method of electro-spark alloying (ESA) with compact electrodes-tools made of nichrome wire X20H80 and BK6 hard alloy and using special technological media (STM), which include the necessary alloying elements. As a result of these research, it is established that the surface layers of the 45 and P6M5 steels after applying wear-resistant coatings have a structure that consists of three areas: the 'white layer', the transition zone below, and the base metal. When the discharge energy (Wp) increases from 0.52 to 2.6 J, the thicknesses of the 'white layer' and the transition zone, their microhardness and surface roughness increase, but the integrity of the applied coating decreases. The highest microhardness of 9750–12800 and 14250–14600 MPa corresponds to the coating formed on steel 45 and P6M5, respectively, during ESA by means of both the compact electrodes-tools made of hard alloy BK6 and the STM with the composition of 0.5% Si + 0.5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% Vaseline.

Key words: electrospark alloying, electrode tool, coating, 'white layer', microhardness, roughness, continuity.

(Отримано 7 квітня 2023 р.; остаточн. варіант — 13 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Безперервний процес науково-технічного прогресу супроводжується появою нових більш досконалих машин і механізмів, експлуатація яких відбувається за більш жорстких режимних параметрів (температур, тисків, швидкостей), а також у агресивніших навколишніх середовищах.

Зміна умов експлуатації обладнання тягне за собою підвищення вимог до якості деталей, що його складають. Враховуючи те, що під впливом різних негативних чинників руйнування деталей починається з поверхні, зростають вимоги до якості її поверхневого шару: шерсткості, хвилястості, мікротвердості, залишкових напружень, утомної міцності та ін.

Отже, розв'язання завдань, пов'язаних з підвищенням якості поверхонь деталей, розробка методів управління окремими її параметрами є актуальними та своєчасними.

2. АНАЛІЗА ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Висока продуктивність праці має поєднуватися з високою якістю та відсутністю браку продукції [1]. Особлива увага приділяється якості поверхонь та механічним властивостям деталей обладнання, надійна робота якого пов'язана з безпекою та здоров'ям людей, наприклад деталей машин і механізмів, що працюють в умовах радіаційного опромінювання [2, 3]. Ще на стадії технологічної підготовки виробництва, під час механічного оброблення технологи приділяють велику увагу точності позиціонування заготовки на верстатах [4], вивченню вільних і вимушених коливань складної механічної системи «пристосування-заготовка» [5–7]. Питання підвищення якості робочих поверхонь деталей машин і механізмів, конструювання їхніх поверхневих шарів може бути вирішено геометричними методами. Так, у [8] складено диференційні рівняння руху гнучкої стрічки, що не стискується з прямокутнім перерізом вздовж внутрішньої шерсткої поверхні горизонтального циліндру. Стрічка рухається із заданою постійною швидкістю вгору перпендикулярно твірним циліндра, тобто траєкторією її руху є переріз циліндра.

Є роботи, присвячені руху частинки під дією сили власної ваги по шерсткій гвинтовій поверхні, утвореній гвинтовим рухом синусоїди, що розташована у вертикальній площині і є осьовим перерізом гвинтової поверхні [9], по сферичному сегменту, який обертається навколо вертикальної осі [10], по хвилястій поверхні з перерізом у вигляді синусоїди [11], по внутрішній поверхні горизонтального сферичного диска [12].

З метою підвищення якості поверхневих шарів виробів, крім по-

ліпшення геометричних параметрів, велику увагу приділяють нанесенню захисних покриттів, широкий набір яких визиває між ними конкуренцію й ускладнення вибору ліпшого матеріалу та більш раціональної технології нанесення їх.

Найбільш затребуваними технологіями для нанесення захисних покриттів вважаються: напорошення твердими зносостійкими матеріалами [13–15], лазерне оброблення [16–19], нанесення наноконкомпозитів [20]. Для захисту деталей від абразивного зносу використовують шлікерні покриття зносостійкими матеріалами [21]. Відомо про зносостійке спечене покриття, в якому наповнювачем служить твердостопна суміш ВК-6, а легкотопким зв'язувальним — твердий розчин системи Ni–Cr–Si–B. Покриття наносять на поверхні деталей шлікерним методом з наступним відпалом у вакуумі. Серед шляхів поліпшення якості поверхневого шару деталей за рахунок зміцнення їхніх поверхневих шарів особливе місце займає хеміко-термічне оброблення (ХТО) [22–25] та ін.

Серед розглянутих методів відновлення деталей великої уваги заслуговує електроіскрове легування (ЕІЛ), яке є екологічно безпечним, а останнім часом все частіше використовується в ремонтному виробництві [26–30]. Метод має ряд специфічних особливостей: матеріал аноди (матеріал, яким леғують) може утворювати на поверхні катоди (поверхня, яку леғують) шар покриття, надзвичайно міцно зчеплений з поверхнею. У цьому випадку не тільки відсутня межа поділу між нанесеним матеріалом і металом основи, але й відбувається дифузія елементів аноди в катоду [31]; леғування можна здійснювати у зазначених місцях (радіусом від часток міліметра та більше), не захищаючи решту поверхні деталі; технологія електроіскрового леғування металевих поверхонь дуже проста, а необхідна апаратура є компактною і транспортабельною.

Поряд з низкою переваг, основними з яких є міцне зчеплення перенесеного матеріалу з основою, підвищення твердості, корозійної стійкості, зносо- та жаростійкості поверхонь, метод електроіскрового леғування має і низку недоліків (збільшення шерсткості поверхні, виникнення в поверхневому шарі розтягувальних напружень, зменшення утомної міцності та ін.), які істотно ускладнюють його використання.

Усунути недоліки електроіскрового леғування можна шляхом чергування твердих зносостійких і м'яких антифрикційних матеріалів [32, 33] і виготовленням нових електродних матеріалів (а. с. 806338, МКИ 23 Р 1/12; а. с. 833418, МКИ 23 Р 1/18; а. с. 1106623, МКИ 23 Р 1/12; а. с. 1488142, МКИ В 23 Н 1/06; а. с. 1488338, МКИ В 23 Н 1/06; а. с. 1098740, МКИ 23 Р 1/18; а. с. 412274, МКИ С; а. с. 377387, МКИ С 22с 27/00).

З метою застосування електродами для електроіскрового леғування нових композиційних зносостійких матеріалів, одержаних

за допомогою порошкової металургії, досліджувалися матеріали, що складаються з тонкодисперсної суміші 1М (70% Ni, 20% Cr, 5% Si, 5% B) і ВК6. Найперспективнішим є легування електродою з матеріалу складу 90% ВК6 + 10% 1М, що уможливило формувати поверхневий шар з мікротвердістю до 14200 МПа. Із застосуванням електрод з тонкодисперсної суміші 1М мікротвердість сягає 11500 МПа. Підшар з індію, знижуючи шерсткість покриття (з $Ra = 3,5\text{--}4,2$ мкм до $Ra = 0,6\text{--}0,9$ мкм), незначно знижує його мікротвердість, але ж вона залишається на достатньо високому рівні — відповідно, 13250 і 12250 МПа [34].

В останні декілька років стали з'являтися статті, в яких з метою удосконалення методу електроіскрового легування додаткове легування поверхневого шару корисними елементами відбувається за рахунок спеціальних технологічних середовищ (СТС), які попередньо наносяться на поверхню, що легується, у вигляді паст чи суспензій [35–37].

Аналіза літературних і патентних джерел показала, що для підвищення якості поверхонь деталей є багато технологічних методів, пов'язаних зі зміцненням поверхневого шару, нанесенням захисних покриттів, механічним обробленням, дослідженням геометрії руху контактувальних поверхонь та ін. Показано, що одним з перспективних методів нанесення покриттів є електроіскрове легування. Удосконалення технології ЕІЛ за рахунок виготовлення електродів-інструментів методом порошкової металургії дало змогу наносити на поверхні деталей, що в процесі роботи підлягають абразивному зносу, зносостійкі покриття складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М, які раніше наносили шлікерним методом, що має багато значних недоліків. Вироби, оброблені шлікерним методом, мають недостатню надійність і довговічність внаслідок того, що через руйнування сформованого шлікерного покриття відбувається відмова їхньої працездатності. Всі методи контролю формування шлікерних покриттів не можуть дати повної гарантії якості зчеплення нанесеного матеріалу з підкладкою. Як правило, перед нанесенням шлікерного покриття проводиться очищення поверхні. На ділянках фактичного контакту поверхонь діють сили молекулярного притягання.

Перехідний шар, який зумовлює міцний механічний зв'язок, відсутній, що негативно впливає на якість адгезії в цілому. Крім того, вказаний спосіб є достатньо дорогим і трудомістким через процеси виготовлення, нанесення та відпаду покриттів. Незважаючи на це, слід відмітити, що технологія електроіскрового легування з використанням електрод-інструментів з матеріалів складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М є значно кращою від нанесення їх шлікерним методом, але процедура виготовлення електроди методом порошкової металургії також є дуже складною, енергоємною, довготривалою та достатньо вартісною.

Суміш 1М готується з тонкодисперсних порошків Ni, Cr, Si, B із розмірами частинок трохи більше 40 мкм. Порошки просушуються в сушильних шафах за 150–200°C, просіюються через сито 0075, завантажуються необхідна кількість їх згідно з рецептурою в спеціальний змішувач і проводиться механічне змішування упродовж 24 год. Для приготування суміші ВК6 використовується готова твердостопна суміш типу ВК6; вона просушується у вакуумі з розрідженням не менше $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. за 150°C, потім просіюється через сито 0075. Після того, як твердостопна та самофлюсувальна суміші готові, їх завантажують у змішувач і піддають спільному сухому механічному змішуванню упродовж 24 год. у співвідношенні 90% ВК6 + 10% 1М. Потім суміші замішуються з пластифікатором (5%-розчин синтетичного каучуку в бензині). Заготовки необхідних розмірів пресуються у формах (тиск пресування — 0,7–1,0 т/см²), які потім спікаються за 1400–1500°C у захисній атмосфері (водень) печі будь-якої системи, що уможливило забезпечити задану температуру.

Крім цього, з літературних джерел відомо, що на підприємствах, обладнання яких працює в умовах радіаційного опромінювання, під час виготовлення та відновлення деталей виробів не допускається використання Кобальту [38–40]. Так, у [41] відзначається, що задля вибору конструкційних матеріалів для ядерних енергетичних установок різних типів з метою пониження впливу перенесених активних продуктів корозії на умови ремонту устаткування першого контуру в ряді випадків додатково регламентується вміст елементів у криці, які під час опромінювання стають джерелом небезпечних довгоіснуючих ізотопів. Насамперед, це стосується Кобальту. Також відомо, що Кобальт, який має великий період напіврозпаду, неприпустимо використовувати в ущільненнях насосів атомних електростанцій.

Якщо замість кобальтової зв'язки використано нікель, то подібні явища не відбуваються [42]. Згідно з [43], хемічний склад матеріалів деталей, що стикаються з теплоносієм, не містить спеціальних добавок Кобальту й інших елементів, що утворюють довгоіснуючі ізотопи в активному робочому середовищі. В ядерній енергетиці для створення циркуляції теплоносія використовують головні циркуляційні насоси з допоміжними насосами до них. Усі деталі та вузли, які стикаються з теплоносієм, виготовлено із криць, стійких проти корозії й ерозії.

У [44] описано композитний матеріал для радіаційного захисту, в якому як наповнювач полістирольної матриці використано порошки вольфраму й алюмінію. В [45–48] описано результати досліджень впливу високоточного електронного пучка під час опромінювання поверхневих шарів металів і стопів з метою поліпшення їхньої якості.

Таким чином, представляє як науковий, так і практичний інте-

рес дослідити параметри якості та властивості поверхневих шарів складу 90% ВК6 + 10% 1М, в який входить Кобальт і 1М (70% Ni, 20% Cr, 5% Si, 5% B), сформованих на крицевих підкладках, які можуть бути корисними для захисту поверхневих шарів, як в загальному машинобудуванні, так і на виробництвах, де може бути радіаційне опромінювання.

На наш погляд, технологію нанесення зносостійких покриттів методом ЕІЛ з використанням електрод-інструментів складу 1М і 90% ВК6 + 10% 1М, які виготовляють шляхом порошкової металургії, можна удосконалити за рахунок використання спеціальних технологічних середовищ, що попередньо наносяться на поверхню, яка легується.

Таким чином, метою роботи є удосконалення технології нанесення методом ЕІЛ на поверхні деталей із криці, що працюють в умовах абразивного зношування, зносостійких покриттів складу 1М (70% Ni, 20% Cr, 5% Si, 5% B) і 90% ВК6 + 10% 1М електродами-інструментами, виготовленими технологіями порошкової металургії, шляхом розробки нового способу нанесення їх методом електроіскрового легування компактними електродами-інструментами з ніхромового дроту Х20Н80 і з твердого стопу ВК6 за рахунок використання спеціальних технологічних середовищ, в склад яких входять необхідні легувальні елементи.

3. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження структури та вимірювання мікротвердості поверхневого шару використовували шліфи зразків криць 45 і Р6М5 розміром 10×10×8 мм.

Середньовуглецева нелегована криця 45 застосовувалася для досліджень у поліпшеному стані з твердістю основи 280 НВ та сорбітною структурою.

Швидкорізальна криця Р6М5 — це високо- та складнолегована криця, де сума легувальних елементів сягає 16–18%. Вона містить у собі такі легувальні елементи, як W, Мо, Cr, V. Твердість цих зразків після остаточного термооброблення становила до 64 HRC.

Електроіскрове легування зразків відбувалося з енергією розряду та з продуктивністю згідно з табл. 1 на установці з ручним вібра-

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
Продуктивність, $\text{см}^2/\text{хв}$	1,0	1,5	2,0

тором «Елітрон-52А».

В якості електрод-інструментів використовували ніхромовий дріт Х20Н80 $\varnothing$ 3 мм і пластини розміром 2×3×30 мм з твердого стопу ВК6.

За електроіскрового легування електродами з ніхромового дроту Х20Н80 на зразки попередньо наносили СТС згідно з 2 варіантами:

1-й складу 5% Si + 5% В + 90% вазелін;

2-й складу 0,5% Si + 0,5% В + 59% ВК6 + 40% вазелін.

За ЕІЛ електродами з твердого стопу ВК6 на зразки попередньо наносили СТС складу 0,5% Si + 0,5% В + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін.

Порошки для СТС в необхідній кількості ретельно перемішували з вазеліном і наносили на поверхню зразків. Після цього, не чекаючи висихання, проводили електроіскрового легування.

У металографічних дослідженнях поверхню шліфу орієнтують перпендикулярно поверхні легування. Перед виготовленням шліфу для виключення крайового ефекту під час легування торець зразка фрезерували на глибину не менше 2 мм. Для попередження зминання шару, завалів краю зразок кріпили з контртілом у струбціні.

Для виявлення структури шліф зазнавав хемічного щавлення у реактиві.

Після виготовлення шліфи досліджували на оптичному мікроскопі «Неофот-2», де проводилася оцінка якості шару, його суцільності, товщини та будови зон підшару — дифузійної зони та зони термічного впливу.

Також проводили дюрOMETричну аналізу розподілу мікротвердості у поверхневому шарі та по глибині шліфу від поверхні. Вимірювання мікротвердості проводили на мікротвердомірі ПМТ-3 шляхом вдавлювання алмазної піраміди під навантаженням у 0,05 Н.

Шерсткість вимірювали на приладі профілограф-профілометр

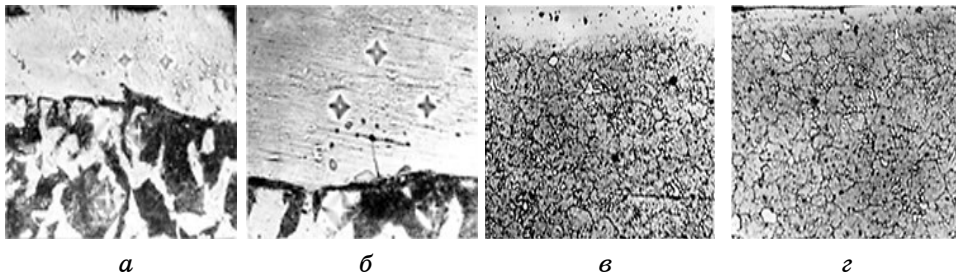


Рис. 1. Мікроструктури поверхневого шару зразків криць 45 (*a* і *б*) і P6M5 (*в* і *г*) після ЕІЛ електродою-інструментом, виготовленим шляхом порошкової металургії з матеріалу 90% ВК6 + 10% 1М (*a* і *в*) і 1М (*б* і *г*); $\times 400$.

Fig. 1. Microstructures of the surface layer of samples of steels 45 (*a* and *б*) and P6M5 (*в* and *г*) after ESA with a tool electrode made of the material 90% ВК6 + 10% 1М (*a* and *в*) and 1М (*б* and *г*) by powder metallurgy; $\times 400$.

мод. 201 заводу «Калібр» шляхом зняття й обробки профілограм.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рисунку 1 зображено ділянки структури поверхневого шару зразків криці 45 (*а* і *б*) і криці Р6М5 (*в* і *г*) після електроіскрового легування електродою-інструментом, виготовленим шляхом порошкової металургії з матеріалу 90% ВК6 + 10% 1М (*а*, *б*) і 1М (*в*, *г*) з енергією розряду $W_p = 0,42$ Дж і продуктивністю у $1,0 \text{ см}^2/\text{хв}$.

Аналіза структур показує, що поверхневі шари криці 45 і швидкорізальної криці Р6М5 з покриттями, нанесеними методом ЕІЛ, традиційно, у міру поглиблення, складаються з трьох ділянок: «білий шар», перехідна зона й основний метал.

На рисунку 2, *а*, *б*, *в* показано мікроструктури поверхневого ша-

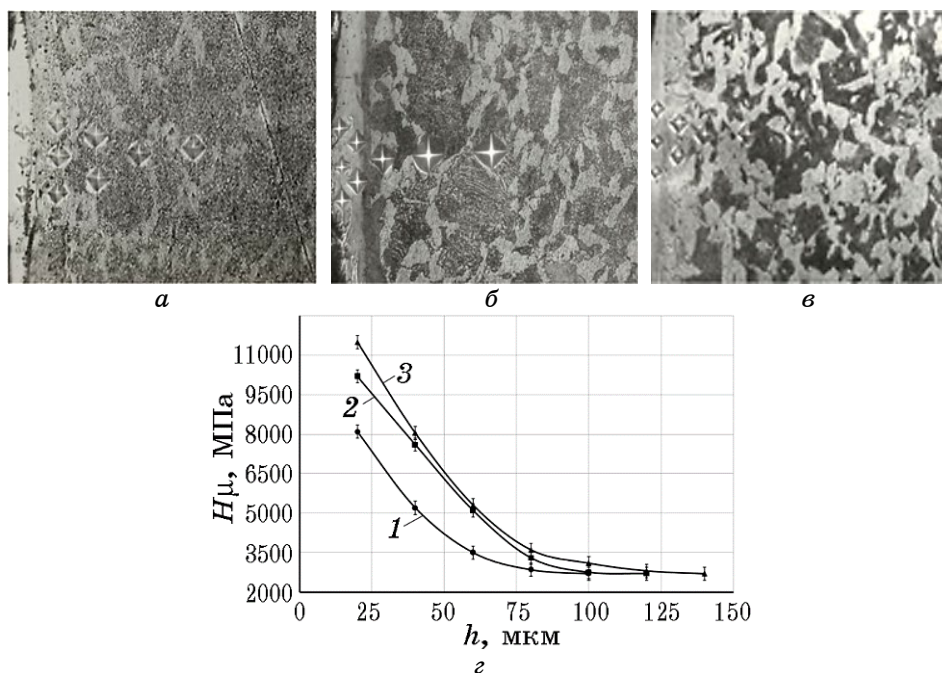


Рис. 2. Мікроструктури (*а*, *б*, *в*) та розподіл мікротвердості (*г*) по глибині поверхневого шару криці 45 після ЕІЛ електродою-інструментом з ніхрому (Х20Н80) з використанням СТС складу 5% Si + 5% В + 90% вазелін із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно).

Fig. 2. Microstructures (*a*, *b*, *v*) and distribution of microhardness (*z*) along the depth of the surface layer of steel 45 after ESA with a nichrome (X20H80) tool electrode using STE composition 5% Si + 5% B + 90% Vaseline at $W_p = 0.52, 1.30$ and 2.60 J (graphs 1, 2 and 3, respectively).

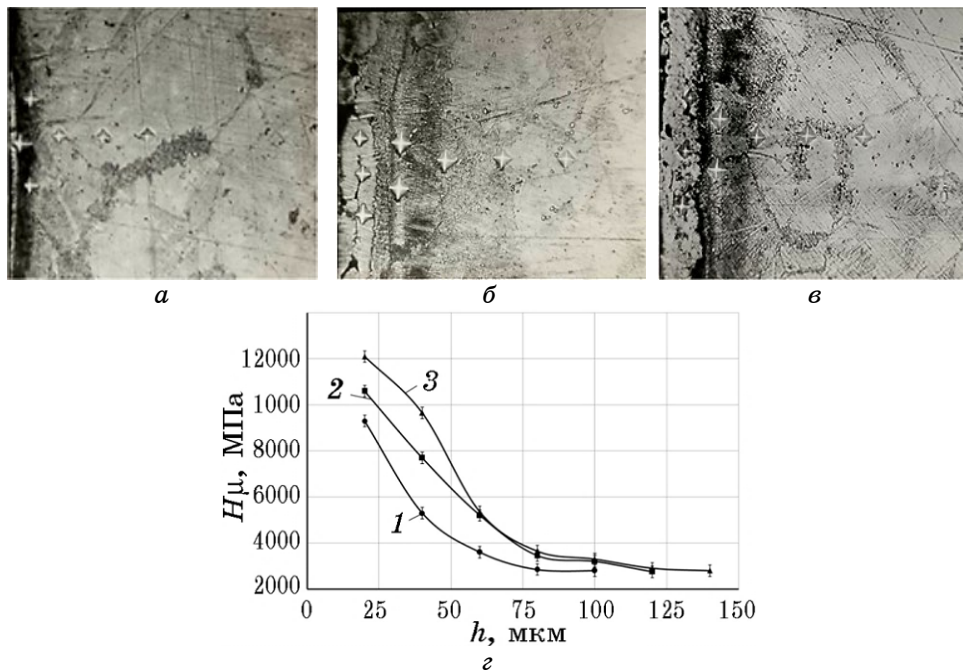


Рис. 3. Мікроструктури (а, б, в) і розподіл мікротвердості (з) по глибині поверхневого шару криці 45 після електроіскрового легування електродою-інструментом з ніхрому (X20H80) з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% В + 59% ВК6 + 40% вазелін із $Wp = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно); $\times 400$.

Fig. 3. Microstructures (a, б, в) and distribution of microhardness (z) along the depth of the surface layer of steel 45 after ESA with a nichrome (X20H80) tool electrode using STE composition 0.5% Si + 0.5% B + 59% BK6 + 40% Vaseline) at $Wp = 0.52, 1.30$ and 2.60 J (graphs 1, 2 and 3, respectively); $\times 400$.

ру криці 45 після ЕІЛ електродою-інструментом з ніхрому марки X20H80 з використанням СТС складу 5% Si + 5% В + 90% вазелін, а також розподіл мікротвердості (рис. 2, з) по глибині поверхневого шару із $Wp = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж.

На рисунках 3, а, б, в показано мікроструктури поверхневого шару криці 45 після електроіскрового легування електродою-інструментом з ніхрому марки X20H80 з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% В + 59% ВК6 + 40% вазелін, а розподіл мікротвердості по глибині поверхневого шару із $Wp = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж на рис. 3, з (графіки 1, 2 і 3 відповідно).

На рисунку 4, а, б, в показано мікроструктури поверхневого шару криці 45 після електроіскрового легування електродою-інструментом з твердого стопу ВК6 з використанням СТС

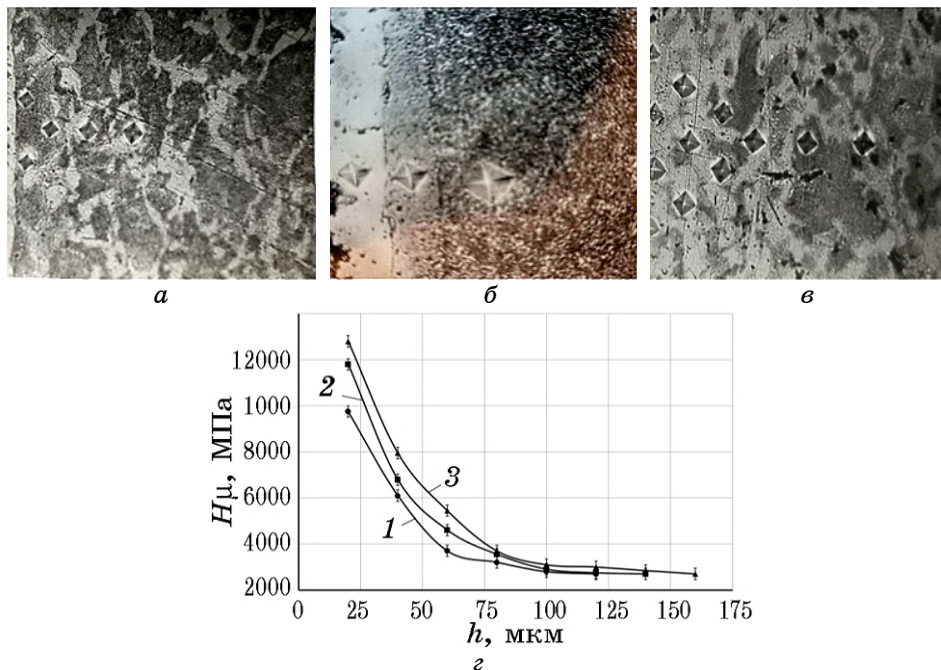


Рис. 4. Мікроструктури (*а, б, в*) та розподіл мікротвердості (*з*) по глибині поверхневого шару криці 45 після електроіскрового легування електро-дою-інструментом з твердого ступу ВК6 з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін із $Wp = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно); $\times 400$.

Fig. 4. Microstructures (*a, б, в*) and distribution of microhardness (*з*) along the depth of the surface layer of steel 45 after ESA with a hard BK6 alloy tool electrode using STE composition 0.5% Si + 0.5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% Vaseline at $Wp = 0.52, 1.30$ and 2.60 J (graphs 1, 2 and 3, respectively); $\times 400$.

0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін, а на рис. 4, *з* — розподіл мікротвердості по глибині поверхневого шару із $Wp = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно).

В таблицях 2 і 3 представлено результати розподілу мікротвердості в поверхневому шарі криці 45 за даними мірянь із кроком $\cong 20$ мкм у міру поглиблення з поверхні та параметри якості: товщина та найбільша мікротвердість «білого шару» і перехідної (дифузійної) зони, шерсткість поверхні та суцільність нанесеного покриття.

Було проведено аналізу мікроструктур (рис. 2–4), розподілу мікротвердості (табл. 2) і параметрів якості поверхневого шару зразків криці 45 (табл. 3) після ЕІЛ за енергій розряду та продуктивності згідно з табл. 1 електродами-інструментами, виготовленими з ніхрому Х20Н80 і твердого ступу ВК6 з використанням СТС.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати дюрOMETричної аналізи поверхневих шарів криці 45.**TABLE 2.** Results of durometry analysis of steel 45 surface layers.

Енергія розряду, Дж	Продуктивність, см ² /хв	Розподіл мікротвердості (<i>H</i> _μ) у поверхневому шарі із кроком вимірювання $\cong 20$ мкм							
		20	40	60	80	100	120	140	160
ЕІЛ ніхром Х20Н80									
0,52	1,0	8100±20	5200±20	3500±20	2850±20				
1,30	1,5	10200±20	7600±50	5100±50	3300±50	2750±50			
2,60	2,0	11500±50	8050±50	5300±50	3600±50	3100±50	2800±50		
ЕІЛ ніхром Х20Н80									
0,52	1,0	9300±20	5300±50	3600±50	2850±50	2800±50			
1,30	1,5	10600±20	7700±50	5200±50	3450±50	3200±50	2750±50		
2,60	2,0	12100±20	9650±50	5350±50	3650±50	3300±50	2900±50	2800±50	
ЕІЛ ВК6									
0,52	1,0	9750±20	6100±50	3700±50	3200±50	2800±50			
1,30	1,5	11800±20	6700±50	5300±50	3550±50	2900±50	2750±50		
2,60	2,0	12800±20	6800±50	5450±50	3700±50	3100±50	3000±50	2850±50	

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри якості поверхневих шарів криці 45 після ЕІЛ електродами-інструментами 1М та 90% ВК6 + 10% 1М, виготовленими методом порошкової металургії, а також з ніхрому Х20Н80 і твердого стопу ВК6 з використанням СТС.**TABLE 3.** Quality parameters of the steel 45 surface layers after ESA with electrodes using tools of 1M and 90% ВК6 + 10% 1M made by the method of powder metallurgy, as well as made of nichrome Х20Н80 and hard ВК6 alloy using STE.

Енергія розряду, Дж	Продуктивність, см ² /хв	Склад спеціального технологічного середовища	Товщина, мкм		Максимальна мікротвердість, МПа		Шерсткість Ra, мкм	Суцільність покриття, %
			«білого» шару	перехідної зони	«білого» шару	перехідної зони		
ЕІЛ1М*								
0,42	1,0	—	До 55	20-30	8350	5500	3,1	60
0,42	1,0	—	До 30	20-30	14200	7500	3,2	80
ЕІЛ ніхром Х20Н80								
0,52	1,0	5% Si + 5% В + 90% вазелін	20	30	8100	5200	3,5	90
1,30	1,5	5% Si + 5% В + 90% вазелін	35	40	10200	6300	4,3	80

Продовження ТАБЛИЦІ 3.

Continuation of TABLE 3.

2,60	2,0	5% Si + 5% B + 90% вазелін	50	50	11500	6800	6,1	70
ЕІЛ ніхром Х20Н80								
0,52	1,0	0,5% Si + 0,5% B + 59% ВК6 + 40% вазелін	20	35	9300	5600	3,5	90
1,30	1,5	0,5% Si + 0,5% B + 59% ВК6 + 40 вазелін	40	45	10600	6400	4,7	80
2,60	2,0	0,5% Si + 0,5% B + 59% ВК6 + 40 вазелін	60	55	12100	6800	6,5	70
ЕІЛ ВК6								
0,52	1,0	0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% N i + 90% вазелін	35	45	9750	6100	3,3	95
1,30	1,5	0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% N i + 90% вазелін	50	55	11800	6700	4,2	85
2,60	2,0	0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% N i + 90% вазелін	65	70	12800	6800	5,9	70

* — електроди-інструменти, виготовлені методом порошкової металургії.

Покриття у міру поглиблення складаються з трьох ділянок: «білий шар», перехідна зона й основний метал.

Мікротвердість на ділянках, які максимально близькі до поверхні, у міру поглиблення повільно зменшується та переходить у мікротвердість основного металу (див. табл. 2). Зі збільшенням енергії розряду зростають товщини «білого шару» та перехідної зони, а також мікротвердість і шерсткість поверхні, але суцільність зменшується (див. табл. 3).

На рисунку 5, а, б, в показано мікроструктури поверхневого шару криці Р6М5 після ЕІЛ електродою-інструментом з ніхрому марки Х20Н80 з використанням СТС складу 5% Si + 5% B + 90% вазелін. Розподіл мікротвердості по глибині поверхневого шару із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж представлено на рис. 5, г.

На рисунку 6, а, б, в показано мікроструктури поверхневого шару Р6М5 після електроіскрового легування електродою-інструментом з ніхрому марки Х20Н80 з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% B + 59% ВК6 + 40% вазелін.

Розподіл мікротвердості по глибині поверхневого шару із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно) див. на рис. 6, г.

Мікроструктури поверхневого шару Р6М5 після ЕІЛ електродою-інструментом з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін див. на рис. 7, а, б, в.

Розподіл мікротвердості по глибині поверхневого шару із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно) див. на рис. 7, г.

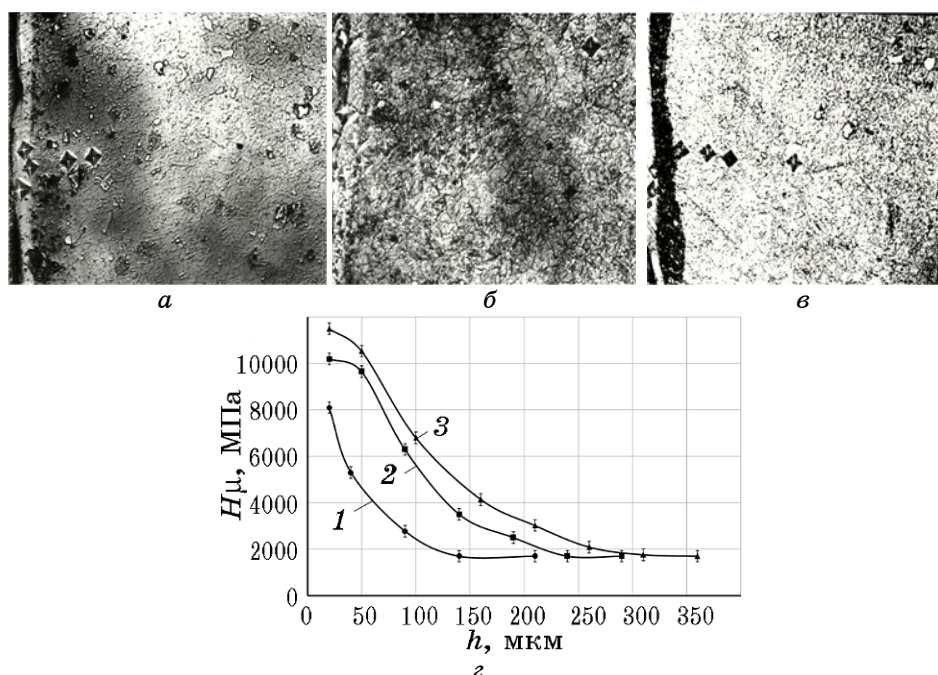


Рис. 5. Мікроструктури (а, б, в) і розподіл мікротвердості (з) по глибині поверхневого шару криці Р6М5 після електроіскрового легування електродами-інструментом з ніхрому (Х20Н80) з використанням СТС складу 5% Si + 5% В + 90% вазелін із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно); $\times 400$.

Fig. 5. Microstructures (a, б, в) and distribution of microhardness (z) along the depth of the surface layer of steel P6M5 after ESA with a nichrome (X20H80) electrode-tool using STE composition 5% Si + 5% B + 90% Vaseline at $W_p = 0.52, 1.30$ and 2.60 J (graphs 1, 2 and 3, respectively); $\times 400$.

Було проаналізовано мікроструктури, зображені на рис. 5–7, а також розподіл мікротвердості (див. табл. 4) і параметрів якості поверхневого шару зразків криці Р6М5 (див. табл. 5) після електроіскрового легування за енергій розряду та продуктивності згідно з даними табл. 1 та електродами-інструментами, виготовленими з ніхрому Х20Н80 і твердого стопу ВК6 з використанням СТС.

Показано, що покриття у міру поглиблення складаються з трьох ділянок: «білий шар», перехідна зона й основний метал.

Мікротвердість, яка є максимальною ближче до поверхні, у міру поглиблення повільно зменшується та переходить у мікротвердість основного металу (див. табл. 4).

Зі збільшенням енергії розряду зростають товщина «білого шару» та перехідної зони, а також мікротвердість і шерсткість повер-

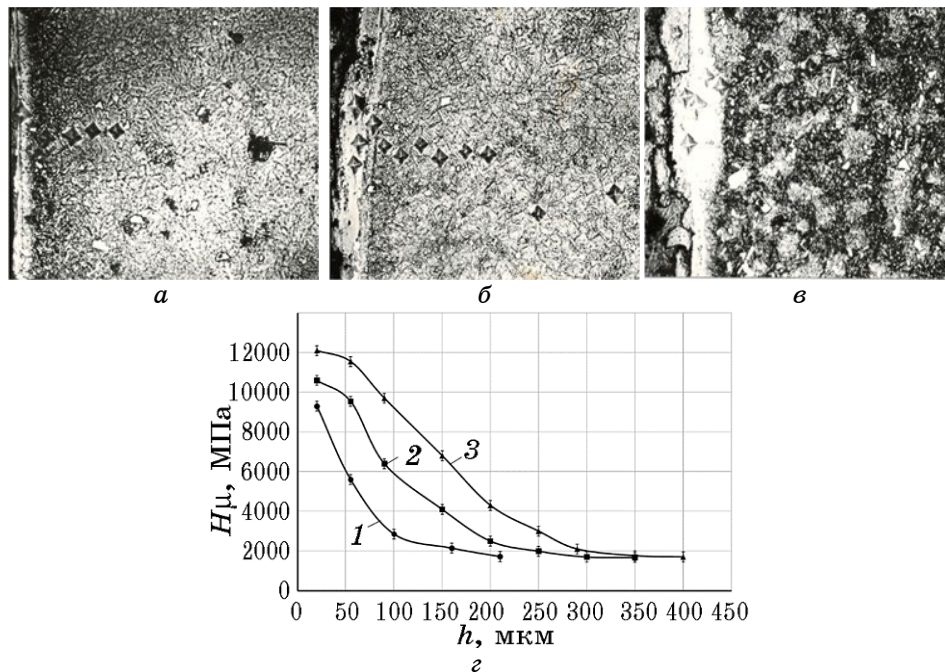


Рис. 6. Мікроструктури (а, б, в) та розподіл мікротвердості (z) по глибині поверхневого шару криці Р6М5 після електроіскрового легування електродою-інструментом з ніхрому (Х20Н80) з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% В + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно); $\times 400$.

Fig. 6. Microstructures (а, б, в) and distribution of microhardness (z) along the depth of the surface layer of steel P6M5 after ESA with a nichrome (X20H80) tool electrode with using STE composition 0.5% Si + 0.5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% Vaseline at $W_p = 0.52, 1.30$ and 2.60 J (graphs 1, 2 and 3, respectively); $\times 400$.

хні, але суцільність зменшується (див. табл. 5).

5. ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий спосіб формування захисних покриттів деталей із криць, що працюють в умовах абразивного зношування, як в загальному машинобудуванні складу 90% ВК6 + 10% 1М, так і на виробництвах, де може бути радіаційне опромінювання — 1М (70% Ni, 20% Cr, 5% Si, 5% B).

2. Спосіб полягає у нанесенні їх методом електроіскрового легування компактними електродами-інструментами з ніхромового дроту Х20Н80 і твердого стопу ВК6 та використання спеціальних

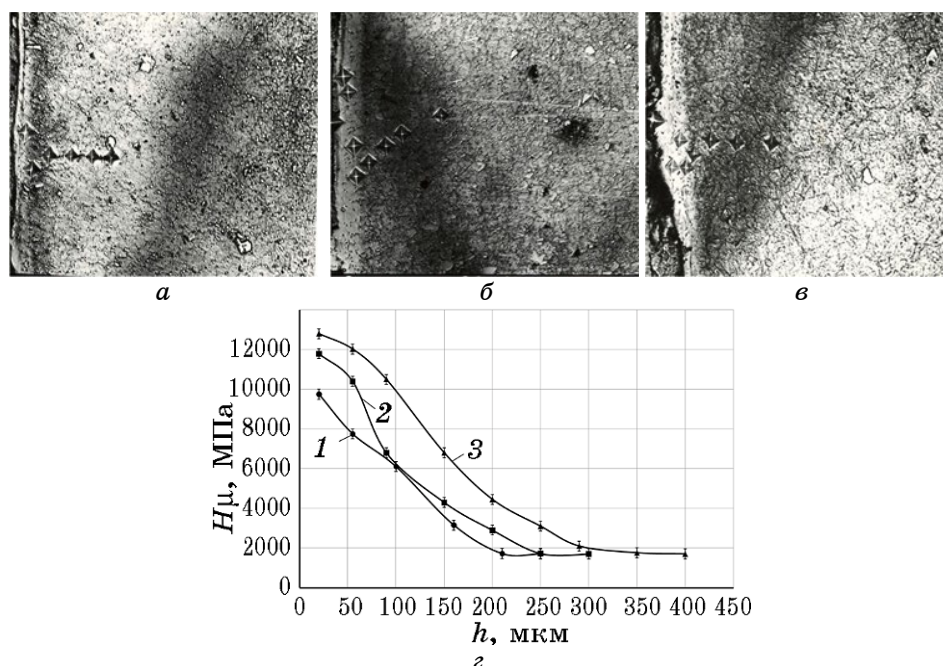


Рис. 7. Мікроструктури (а, б, в) та розподіл мікротвердості (z) по глибині поверхневого шару криці Р6М5 після електроіскрового легування електроіскрового леґуванням з твердого стопу ВК6 з використанням СТС складу 0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін із $W_p = 0,52, 1,30$ і $2,60$ Дж (графіки 1, 2 і 3 відповідно); $\times 400$.

Fig. 7. Microstructures (а, б, в) and distribution of microhardness (z) along the depth of the surface layer of P6M5 steel after ESA with a hard BK6 alloy electrode tool with using STE composition 0.5% Si + 0.5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% Vaseline at $W_p = 0.52, 1.30$ and 2.60 J (graphs 1, 2 and 3, respectively); $\times 400$.

технологічних середовищ, в склад яких входять необхідні леґувальні елементи.

2. Поверхневі шари криць 45 і Р6М5 після нанесення зносостійких покриттів мають структуру, що складається з трьох ділянок: зверху — «білий шар», нижче — перехідна зона й основний метал.

3. Якщо збільшують енергію розряду, то зростають товщини «білого шару» та перехідної зони, а також зростають мікротвердість і шерсткість поверхні, але суцільність зменшується.

4. Найвищу мікротвердість у 9750–12800 МПа і 14250–14600 МПа мають покриття, сформовані на крицях 45 і Р6М5 відповідно за електроіскрового леґування компактними електродами-інструментами з твердого стопу ВК6 і СТС складу 0,5% Si + 0,5% B + 2% Cr + 7% Ni + 90% вазелін.

ТАБЛИЦЯ 4. Результати дюрOMETричної аналізи поверхневих шарів крици Р6М5.**TABLE 4.** Results of durometry analysis of steel P6M5 surface layers.

Енергія розряду, Дж	Продуктивність, см²/хв	Розподіл мікротвердості (<i>H</i> μ) в поверхневому шарі із кроком вимірювання ≅ 20 мкм							
		20	40	60	80	100	120	140	160
ЕІЛ ніхром Х20Н80									
0,52	1,0	12500±20	8200±20	3000±20	2750±20				
1,30	1,5	12800±20	8600±50	6100±50	3300±50	2800±50			
2,60	2,0	13300±50	9050±50	6300±50	3500±50	3000±50	2800±50		
ЕІЛ ніхром Х20Н80									
0,52	1,0	12600±20	8300±50	3500±50	3050±50	2800±50			
1,30	1,5	12900±20	8800±50	6200±50	3400±50	3000±50	2750±50		
2,60	2,0	13500±20	9850±50	6350±50	3650±50	3200±50	2900±50	2800±50	
ЕІЛ ВК6									
0,52	1,0	14250±20	8450±50	3550±50	3200±50	2800±50			
1,30	1,5	14400±20	9700±50	6300±50	3550±50	2900±50	2750±50		
2,60	2,0	14600±20	9950±50	6550±50	3700±50	3200±50	3000±50	2850±50	

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри якості поверхневих шарів криці Р6М5 після електроіскрового легування електродами-інструментами 1М та 90% ВК6 + 10% 1М, виготовленими методом порошкової металургії, а також з ніхрому Х20Н80 і твердого стопу ВК6 з використанням СТС.

TABLE 5. Parameters of the steel Р6М5 surface layers quality after ESA with electrodes using tools of 1М and 90% ВК6 + 10% 1М made by the method of powder metallurgy, as well as made of nichrome Х20Н80 and hard ВК6 alloy using STE.

Енергія розряду, Дж	Продуктивність, см ² /хв	Склад спеціального технологічного середовища	Товщина, мкм		Максимальна мікротвердість, МПа		Шерсткість Ra, мкм	Суцільність покриття, %
			«білого» шару	перехідної зони	«білого» шару	перехідної зони		
ЕІЛ1М*								
0,42	1,0	—	До 40	20-30	11500	7500	3,3	90
ЕІЛ 90% ВК6 + 10% 1М*								
0,42	1,0	—	До 25	20	14200	8500	3,1	85
ЕІЛ ніхром Х20Н80								
0,52	1,0	5% Si + 5% В + 90% вазелін	20	30	12500	8200	2,8	90
1,30	1,5	5% Si + 5% В + 90% вазелін	35	40	12800	8300	3,7	85
2,60	2,0	5% Si + 5% В + 90% вазелін	50	50	13300	8550	5,3	80
ЕІЛ ніхром Х20Н80								
0,52	1,0	0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40 вазелін	20	35	12600	8300	3,0	90
1,30	1,5	0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40 вазелін	40	45	12900	8800	4,1	85
2,60	2,0	0,5%Si + 0,5%B + 59%BK6 + 40 вазелін	60	55	13500	8900	5,7	80
ЕІЛ ВК6								
0,52	1,0	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін	35	45	14250	8450	3,1	95
1,30	1,5	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін	50	55	14400	8900	4,2	85
2,60	2,0	0,5%Si + 0,5%B + 2%Cr + 7%Ni + 90% вазелін	65	70	14600	10150	5,9	80

* — електроди-інструменти, виготовлені методом порошкової металургії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. I. Kuric, M. Kandra, J. Klarák, V. Ivanov, and D. Więcek, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 148.
2. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012039 (2017).
3. A. Zahorulko, *Sealing Technology*, 2015, Iss. **8**: 7 (2015).
4. A. Kotliar, Y. Basova, V. Ivanov, O. Murzabutova, S. Vasytsova, M. Litvynenko, and O. Zinchenko, *Management and Production Engineering Review*, **11**, No. 1: 52 (2020).
5. V. Ivanov, I. Dehtiarov, Y. Denysenko, N. Malovana, and N. Martynova, *Diagnostyka*, **19**, No. 3: 3 (2018).
6. V. Ivanov, I. Dehtiarov, I. Pavlenko, M. Kosov, and M. Hatala, *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: 2019), p. 114.
7. V. Ivanov, I. Pavlenko, I. Kuric, and M. Kosov, *Industry 4.0: Trends in Management of Intelligent Manufacturing Systems* (Eds. L. Knapčíková and M. Balog) (Springer: 2019), p. 133.
8. S. Pylypaka, T. Zaharova, O. Zalevska, D. Kozlov, and O. Podliniaieva, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 582.
9. S. Pylypaka, T. M. Volina, M. Mukvich, G. Efremova, and O. Kozlova, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2020), p. 63.
10. S. Pylypaka, V. Nesvidomin, T. Volina, L. Sirykh, and L. Ivashyna, *Inmateh Agricultural Engineering*, **62**, No. 3: 79 (2020).
11. S. Pylypaka, T. Volina, I. Hryshchenko, I. Rybenko, and N. Sydorenko, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 196.
12. T. Volina, S. Pylypaka, A. Rebrii, O. Pavlenko, and Y. Kremets, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 237.
13. A. A. Parkin, S. S. Zhatkin, and A. B. Semin, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **18**, No. 4 (2): 362 (2016) (in Russian).
14. A. Panasyuk, O. Umanskyi, M. Storozhenko, and V. Akopyan, *Key Engineering Materials*, **527**: 9 (2013).
15. O. Umanskyi, M. Storozhenko, M. Antonov, O. Terentjev, O. Koval, and D. Goljandin, *Key Engineering Materials*, **604**: 16 (2019).
16. N. Radek and K. Bartkowiak, *Physics Procedia A*, **5**: 417 (2010).
17. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARPJ. Eng. Applied Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
18. 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.
19. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, N. V. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, B. O. Sarzhanov, O. A. Sarzhanov, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 703 (2020).
20. A. D. Pogrebnyak, A. M. Mahmud, I. T. Karasha, G. V. Kirik, R. Y. Tkachenko, and A. P. Sypylenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 73 (2011).
21. В. Н. Радзиевский, Ю. Ф. Гарцунов, Г. Г. Ткаченко, *Автоматическая сварка*, № 3: 48 (1997).
22. Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, and Heng Chang, *Engineering*, **3**, No. 9: 942 (2011).
23. S. Ben Slima, *Materials Sciences and Applications*, **3**, Iss. 9: 640 (2012).
24. C. M. Suh, J. K. Hwang, K. S. Son, and H. K. Jang, *Mater. Sci. Eng. A*, **392**, Nos. 1–2: 31 (2005).
25. J. Baranowska and S. E. Franklin, *Wear*, **264**, Nos. 9–10: 899 (2008).
26. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
27. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 157 (2012).
28. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Конопляченко, Н. С. Евтушенко, В. О. Герасименко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 6: 795 (2018).
29. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskiy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
30. V. B. Tarelnik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **53**: 258 (2017).
31. 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).
32. V. B. Tarelnik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
33. V. B. Tarelnik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
34. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Конопляченко, В. С. Марцинковский, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 1: 47 (2019).
35. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012048 (2017).
36. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelnyk, and S. Gorovoy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012049 (2017).
37. O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik, V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, Ie. Konoplianchenko, M. Dovzyk, A. Belous, and O. Vasilenko, *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Eds. A. D. Pogrebnyak and V. Novosad) (Springer: 2019), p. 249.
38. Н. В. Тарельник, *Металлофиз. новітні технол.*, **44**, № 8: 1037 (2022).
39. О. П. Гапонова, Н. В. Тарельник, *Металлофиз. новітні технол.*, **44**, № 9: 1103 (2022).

40. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Є. В. Коноплянченко, Н. В. Тарельник, М. О. Мікуліна, В. О. Герасименко, О. О. Василенко, В. М. Зубко, В. І. Мельник, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 10: 1323 (2022).
41. Ю. Ф. Баландин, И. Б. Горынин, Ю. И. Звездин, Б. Г. Мирков, *Конструкционные материалы АЭС* (Москва: Энергоатомиздат: 1984).
42. Э. Майер, *Торцовые уплотнения* (Москва: Машиностроение: 1978) (пер. с нем.).
43. А. С. Шелегов, С. Т. Лескин, В. И. Слободчук, *Физические особенности и конструкция реактора ВВЭР-1000* (Москва: НИЯУ «МИФИ»: 2011).
44. E. M. Prokhorenko, V. Klepikov, V. V. Lytvynenko, A. Zakharchenko, and M. Khazhmuradov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2:193 (2015).
45. V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **499**: 25 (2021).
46. S. E. Donets, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. A. Startsev, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 4: 302 (2015).
47. V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. G. Tolstolutskiy, V. V. Uvarov, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 1: 119 (2009).
48. A. G. Kobets, P. R. Horodek, O. A. Startsev, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **51**: 478 (2015).

REFERENCES

1. I. Kuric, M. Kandra, J. Klarák, V. Ivanov, and D. Więcek, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 148.
2. A. Zahorulko, C. Kundera, and S. Hudkov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012039 (2017).
3. A. Zahorulko, *Sealing Technology, 2015*, Iss. 8: 7 (2015).
4. A. Kotliar, Y. Basova, V. Ivanov, O. Murzabutova, S. Vasytsova, M. Litvynenko, and O. Zinchenko, *Management and Production Engineering Review*, **11**, No. 1: 52 (2020).
5. V. Ivanov, I. Dehtiarov, Y. Denysenko, N. Malovana, and N. Martynova, *Diagnostyka*, **19**, No. 3: 3 (2018).
6. V. Ivanov, I. Dehtiarov, I. Pavlenko, M. Kosov, and M. Hatala, *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: 2019), p. 114.
7. V. Ivanov, I. Pavlenko, I. Kuric, and M. Kosov, *Industry 4.0: Trends in Management of Intelligent Manufacturing Systems* (Eds. L. Knapčíková and M. Balog) (Springer: 2019), p. 133.
8. S. Pylypaka, T. Zaharova, O. Zalevska, D. Kozlov, and O. Podliniaieva, *Advanced Manufacturing Processes* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov,

- J. Trojanowska, G. Oborskyi, M. Edl, I. Kuric, I. Pavlenko, and P. Dasic) (Springer: 2020), p. 582.
9. S. Pylypaka, T. M. Volina, M. Mukvich, G. Efremova, and O. Kozlova, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III* (Eds. V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, and M. Edl) (Springer: 2020), p. 63.
10. S. Pylypaka, V. Nesvidomin, T. Volina, L. Sirykh, and L. Ivashyna, *Inmateh Agricultural Engineering*, **62**, No. 3: 79 (2020).
11. S. Pylypaka, T. Volina, I. Hryshchenko, I. Rybenko, and N. Sydorenko, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 196.
12. T. Volina, S. Pylypaka, A. Rebrii, O. Pavlenko, and Y. Kremets, *Advanced Manufacturing Processes II* (Eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, A. Grabchenko, I. Pavlenko, M. Edl, I. Kuric, and P. Dasic) (Springer: 2021), p. 237.
13. A. A. Parkin, S. S. Zhatkin, and A. B. Semin, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **18**, No. 4 (2): 362 (2016) (in Russian).
14. A. Panasyuk, O. Umanskyi, M. Storozhenko, and V. Akopyan, *Key Engineering Materials*, **527**: 9 (2013).
15. O. Umanskyi, M. Storozhenko, M. Antonov, O. Terentjev, O. Koval, and D. Goljandin, *Key Engineering Materials*, **604**: 16 (2019).
16. N. Radek and K. Bartkowiak, *Physics Procedia A*, **5**: 417 (2010).
17. V. G. Smelov, A. V. Sotov, and S. A. Kosirev, *ARN J. Eng. Applied Sci.*, **9**, No. 10: 1854 (2014).
18. 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.
19. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, N. V. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, B. O. Sarzhanov, O. A. Sarzhanov, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 703 (2020).
20. A. D. Pogrebnjak, A. M. Mahmud, I. T. Karasha, G. V. Kirik, R. Y. Tkachenko, and A. P. Sypylenko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 73 (2011).
21. V. N. Radzievskiy, Yu. F. Gartsunov, and G. G. Tkachenko, *Avtomaticheskaya svarka*, No. 3: 48 (1997) (in Russian).
22. Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, and Heng Chang, *Engineering*, **3**, No. 9: 942 (2011).
23. S. Ben Slima, *Materials Sciences and Applications*, **3**, Iss. 9: 640 (2012).
24. C. M. Suh, J. K. Hwang, K. S. Son, and H. K. Jang, *Mater. Sci. Eng. A*, **392**, Nos. 1–2: 31 (2005).
25. J. Baranowska and S. E. Franklin, *Wear*, **264**, Nos. 9–10: 899 (2008).
26. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
27. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 157 (2012).
28. V. B. Tarelnik, O. P. Gaponova, E. V. Konoplyantschenko, N. S. Yevtushenko, and V. A. Gerasimenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 6: 795 (2018) (in Russian).
29. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko,

- V. S. Martsynkovskiy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
30. V. B. Tarel'nik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and K. Antoshevskii, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **53**: 258 (2017).
31. 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).
32. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 266 (2017).
33. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petroleum Eng.*, **53**: 385 (2017).
34. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelnyk, and O. O. Vasylenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 47 (2019) (in Russian).
35. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012048 (2017).
36. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelnyk, and S. Gorovoy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **233**: 012049 (2017).
37. 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.
38. N. V. Tarelnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 1037 (2022) (in Ukrainian).
39. O. P. Gaponova and N. V. Tarelnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1103 (2022) (in Ukrainian).
40. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ie. V. Konoplianchenko, N. V. Tarelnyk, M. A. Mikulina, V. A. Gerasimenko, O. O. Vasylenko, V. M. Zubko, and V. I. Melnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 10: 1323 (2022) (in Ukrainian).
41. Yu. F. Balandin, I. B. Gorynin, Yu. I. Zvezdin, and B. G. Mirkov, *Konstruktsionnyye Materialy AES* [Constructional Materials of NPP] (Moskva: Ehnergoatomizdat: 1984) (in Russian).
42. E. Mayer, *Tortsovyie Uplotneniya* [Front Seals] (Moskva: Mashinostroyenie: 1978) (Russian translation).
43. A. S. Shelegov, S. T. Leskin, and V. I. Slobodchuk, *Fizicheskie Osobennosti i Konstruktsiya Reaktora VVER-1000* [Physical Features and Design of VVER1000 Reactor] (Moskva: NIYaU 'MIFI': 2011) (in Russian).
44. E. M. Prokhorenko, V. Klepikov, V. V. Lytvynenko, A. Zakharchenko, and M. Khazhmuradov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 2:193 (2015).
45. V. V. Bryukhovetsky, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, D. E. Myla, V. P. Poyda, A. V. Poyda, V. T. Uvarov, Yu. F. Lonin, and A. G. Ponomarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **499**: 25 (2021).
46. S. E. Donets, V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. A. Startsev, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Scien-*

- ceand Technology*, No. 4: 302 (2015).
47. V. F. Klepikov, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, O. G. Tolstolutskiy, V. V. Uvarov, and V. T. Uvarov, *Problems of Atomic Science and Technology*, No. 1: 119 (2009).
48. A. G. Kobets, P. R. Horodek, O. A. Startsev, V. V. Lytvynenko, Yu. F. Lonin, A. G. Ponomarev, and V. T. Uvarov, *Surf. Eng. Applied Electrochemistry*, **51**: 478 (2015).

PACS numbers: 62.20.F-, 81.05.Bx, 81.20.Hy, 81.40.Ef, 81.40.Lm, 81.70.Bt, 83.50.Uv

Досвід виробництва гарячекатаного прокату товщиною 5 мм з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9

О. Г. Курпе, В. В. Кухар*

*Інжинірингова компанії «Метінвест Інжиніринг»,
вул. Князя Ярослава Мудрого, 53,
49000 Дніпро, Україна*
**Технічний університет «Метінвест Політехніка»,
вул. Південне шосе, 80,
69008 Запоріжжя, Україна*

Метою дослідження є виготовлення дослідної партії рулонного та листового прокату розмірами у 5×1500 мм з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 в умовах, обмежених характеристиками наявного устаткування прокатних станів. В роботі виконано аналізу, визначено технологічну схему виробництва листового прокату та здійснено перевірку технічних можливостей устаткування. Запропоновано схему виробництва листового прокату, яка включає попередню прокатку безперервнолитих слябів на товстолистовому стані 3600 з одержанням катаного слябу товщиною у 130 мм, прокатку рулонів на стані 1700, відпалювання у ковпачових печах, розрізання на листи на агрегаті поперечної порізки. З використанням методів математичного моделювання розроблено технологічні рекомендації з виробництва рулонів з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 на стані 1700, які включають температурно-деформаційний, швидкісний режими прокатки та спрямовані на забезпечення ліпших балістичних результатів кінцевого продукту, що є успадкованими. Виготовлено дослідну партію рулонного прокату в умовах широкоштабового

Corresponding author: Oleksandr Hennadiyovych Kurpe
E-mail: aleksandr.kurpe@gmail.com

*Metinvest Engineering LLC,
51 Kniazia Yaroslava Mudroho Str., UA-49000 Dnipro, Ukraine*
**Technical University 'Metinvest Polytechnic',
80 Pivdenne Highway, UA-69000 Zaporizhzhia, Ukraine*

Citation: O. H. Kurpe and V. V. Kukhar, Experience of the Hot-Rolled Products Production from High-Strength Steel Grade of Type 32NiCrMoV9 of 5 mm Thickness, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 5: 687–697 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.05.0687](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0687)

стану 1700. Встановлено, що процес прокатки на стані 1700 супроводжується підвищеним рівнем навантажень на головні двигуни чорнової групи клітей з дотриманням встановлених обмежень по силі прокатки. За результатами механічних випробувань визначено, що після відпалювання рулонів рівень твердості високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 понизився до рівня 22–24 HRC, який є нижчим за твердість ножів та уможливорює виконати розрізання на листи розмірами у 5×1500×6000 мм на наявному агрегаті поперечної порізки. Правку штаби з високим рівнем границі плинності та тимчасового опору після відпалювання здійснено зі збільшеною кількістю проходів до 7–9 та, відповідно, зменшеними навантаженнями.

Ключові слова: високоміцні криці, моделювання режиму прокатки, широкоштабовий стан, гаряча прокатка рулонів, механічні властивості.

The aim of the study is the production of the experimental lot of coil and plate rolled products with dimensions of 5×1500 mm of high-strength steel of grade type 32NiCrMoV9 in the conditions by means of the available rolling mill equipment. In the work, the technological analysis is carried out, the technological scheme of plate production is defined, and the verification of equipment technical capabilities is carried out. The production scheme of plate products is proposed and includes preliminary rolling of continuous casting slabs at the plate rolling mill 3600 with obtaining of 130 mm thickness rolled slabs, rolling of coils at the strip mill 1700, annealing in the hood type furnaces, and cutting by plates at the crosscutting machine. Applying mathematical modelling methods, the technological recommendations are developed for coils' production from high-strength steel of grade type 32NiCrMoV9 at the rolling mill 1700 that includes temperature–deformation and speed-rolling schedules aimed at providing inherited better ballistic results of the final product. The experimental lot of coils is produced in the conditions of strip rolling mill 1700. As defined, the rolling process at the rolling mill 1700 is accompanied by the increased loading level on the main engines in roughing stands, while complying with defined limits of rolling force. The mechanical-tests' results have determined that, after coil annealing, the hardness level of high-strength steel of grade type 32NiCrMoV9 is decreased to 22–24 HRC that is lower than blades' hardness and allows to cut on plates with dimensions of 5×1500×6000 mm at the available cross-cutting machine. Levelling of plates with high levels of yield and tensile strength after annealing is performed with passes quantity increased up to 7–9, and force is decreased accordingly.

Key words: high-strength steel grades, mathematical modelling of rolling schedules, strip mill, hot rolling of coils, mechanical properties.

(Отримано 25 квітня 2023 р.; остаточн. варіант — 8 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Невпинний розвиток технологій і попит на прокатну продукцію необхідної якості часом випереджає можливості наявного устатку-

вання. Така тенденція забезпечує безперервний розвиток і подальше вдосконалення устаткування, а в обмежених умовах виробництва розвиває наукову думку й уможливорює досягти необхідної технічної мети. В процесі розробки технологічних рекомендацій з освоєння виробництва гарячекатаного листового прокату товщиною у 5 мм з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 в умовах МК «Азовсталь» і ММК «Імені Ілліча» основними проблемами є вибір схеми виробництва кінцевого листового прокату, визначення умов технологічного процесу, які забезпечують успадковану якість прокату та кінцевого виробу, оцінка технічних можливостей устаткування, задіяного у технологічній схемі, з урахуванням механічних властивостей, яких набуває ця криця в процесі оброблення.

2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

Кількість вітчизняних досліджень високоміцних криць у порівнянні з іншими крицями є достатньо обмеженою. У світовій практиці для виробництва продукції, що вимагає високої міцності, поширено використовуються криці серії Armoх, Hardox та інші, серед яких слід відзначити такі марки криці, як Armoх 500Т, Armoх 600Т, Armoх Advance, Hardox 450 [1–5]. Ці марки криці можна вважати аналогами вітчизняної високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9.

Поглиблене вивчення високоміцних криць зазвичай супроводжується балістичними дослідженнями, що уможливорює визначити кінцеве застосування їх і розробити заходи для поліпшення властивостей на стадії виробництва, тобто під час прокатки або кування [2]. Зокрема, автори роботи [6] пишуть про необхідність одержання дрібнозернистої структури й уникання залишків литої дендритної структури, що можливо зробити за допомогою керування деформацією. Одержання кращих балістичних результатів, поміж інших, на думку авторів [6], відбувається за рівномірного загартування та рівномірної твердості металу. Рівномірність цих властивостей є успадкованою від рівномірності структури та властивостей вихідного прокату. Також в роботі [6] акцентується увага на важливості одержання необхідної текстури та структури прокату, можливо, за допомогою поперечної прокатки.

Таким чином, на підставі аналізу досліджень можна зазначити наявність зв'язку між технологічними параметрами процесу прокатки як одного із процесів, що закладає основи для властивостей продукту кінцевого призначення та результатами балістичних випробувань.

Моделювання процесу прокатки є дієвим інструментом, який уможливорює оцінити можливості наявного устаткування, з урахуванням забезпечення необхідних умов технологічного процесу та

властивостей криці, яка обробляється. У світовому досвіді практика дослідження технологічних процесів прокатки є поширеною та використовується для великого переліку марок криць різноманітного призначення [7–14]. Комплексне дослідження процесу прокатки, що складається з декількох стадій, термооброблення та розрізання високоміцних криць в умовах наявного устаткування вітчизняних металургійних підприємств є окремим питанням і ставить нові виклики.

3. МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мета цього дослідження полягає в освоєнні виробництва листового прокату товщиною у 5 мм з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 в умовах підприємств МК «Азовсталь» і ММК «Імені Ілліча».

В даній роботі необхідно було оцінити можливості виготовлення, розрахувати умови виробництва та виробити дослідну партію гарячекатаних рулонів розмірами у 5,0×1500 мм з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 в умовах підприємств МК «Азовсталь» і ММК «Імені Ілліча» (м. Маріуполь).

4. МАТЕРІЯЛ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Виробництво високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 згідно з вимогами ТУ У 27.1-14313056-001 було раніше освоєно в конвертерному цеху МК «Азовсталь». Вимоги до хемічного складу марки криці типу 32NiCrMoV9 наведено в табл. 1. Для порівняння в табл. 1 наведено хемічний склад криць, які можна розглядати як аналоги марки криці типу 32NiCrMoV9. Криця розливалася в безперервнolиті сляби в даному випадку товщиною у 250 мм. Далі сляби за вже освоєною технологією прокатувались у товстолистовий прокат на стані 3600. Мінімальна товщина прокату, що виробляється на цьому стані, становить 6 мм. Таким чином, виробництво прокату товщиною у 5 мм за вже наявною технологічною схемою є неможливим.

В якості наступної схеми виробництва розглянуто перекаат слябів на стані 3000 ММК «Імені Ілліча». Максимальна товщина прокату на стані 3000 складає також 6 мм, що не відповідає вимогам замовлення.

Альтернативним варіантом технологічної схеми розглянуто наступну: виробництво катаних слябів на стані 3600 МК «Азовсталь», далі виробництво рулонного прокату на стані 1700 ММК «Імені Ілліча» з розрізанням на листи на агрегаті поперечної порізки (устаткування стану 1700 відповідає умовам 2017 р., тобто до реконструкції чорнової групи клітей). Діючий технічний регламент

ТАБЛИЦЯ 1. Вимоги до хемічного складу високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9.**TABLE 1.** Requirements for the chemical composition of high-strength steel grade 32NiCrMoV9.

Марка кри- ці	Вміст хемічних елементів, %												B
	C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Al	
32NiCrMoV9	0,29– 0,36	0,6– 1,0	1,20– 1,50	≤ 0,003	≤ 0,012	≤ 0,30	1,5– 2,0	2,0– 2,4	0,45– 0,55	0,18– 0,25	0,005– 0,025	0,015– 0,050	
Armox 500T (SSAB)	≤ 0,32 ≤ 1,20 ≤ 0,40 ≤ 0,003 ≤ 0,010					≤ 1,0 ≤ 1,80 ≤ 0,70					≤ 0,005		
Armox 600T/ Armox Ad- vance (SSAB)	≤ 0,47 ≤ 1,00 ≤ 0,70 ≤ 0,003 ≤ 0,010					≤ 1,5 ≤ 3,0 ≤ 0,70					≤ 0,005		
Hardox 450 (SSAB)	≤ 0,26 ≤ 1,60 ≤ 0,70 ≤ 0,010 ≤ 0,025					≤ 1,40 ≤ 1,50 ≤ 0,60					≤ 0,005		

стану 1700 уможливилює виробляти прокат з необхідними розмірами у 5×1510 мм. Відкритим питанням залишається оцінка технічних можливостей устаткування стану 1700 з виробництва прокату з рівнем механічних властивостей, які має високоміцна марка криці типу 32NiCrMoV9.

Відповідно до технологічного регламенту стану 1700, з урахуванням навантаження на устаткування стану для виробництва прокату з розмірами у 5×1510 мм товщина слябу має становити 130 мм. Таким чином, на стані 3600 зі слябу товщиною у 250 мм було виготовлено катаний сляб з розмірами у 130×1510 мм.

Слід зазначити, що устаткування стану 1700 розраховано на виробництво криці з тимчасовим опором у холодному стані не більшим за 550 МПа. Марка криці типу 32NiCrMoV9 має тимчасовий опір після прокатки з природнім охолодженням на повітрі на рівні 1200 МПа і вище [15], що перевищує наявні обмеження стану 1700. Дослідження авторів роботи [15] показали, що марка криці типу 32NiCrMoV9 є мартенситного класу та в діапазоні температур гарячої прокатки знаходиться в аустенітному стані. Мартенситне перетворення для цієї марки криці відбувається в діапазоні температур 350–150°C. Таким чином, під час прокатки марка криці типу 32NiCrMoV9 може мати нижчий рівень властивостей, що дасть змогу прокатати її в умовах стану 1700.

На підставі цього, шляхом моделювання розроблено режим прокатки (табл. 2) з урахуванням рекомендацій інституту-розробника

ТАБЛИЦЯ 2. Рекомендації з режиму прокатки рулонів з марки криці типу 32NiCrMoV9.**TABLE 2.** Recommendations for the rolling schedules of coils of steel grade 32NiCrMoV9.

Прокатний стан	№ кліті	Товщина після проходу h , мм	Ступінь деформації, %	Швидкість прокатки, м/с	Температура перед проходом, °C	Сила прокатки, МН
Заготовка 130×1510×4600						
Чорнова група стану 1700	01	122	6,2	0,85	1280	7,35
	1	90	26,2	1,26	1258	24,49
	2	64	28,9	1,36	1241	24,44
	3	48	25,0	1,78	1212	19,83
	4	36	25,0	1,78	1182	19,27
	4a	28	22,2	2,89	1132	19,38
Чистова група стану 1700	5	19,3	31,1	1,36	1050	23,68
	6	12,7	34,2	1,36	1029	23,81
	7	9,15	28,0	1,36	999	19,86
	8	6,9	24,6	1,40	976	17,74
	9	5,65	18,1	1,40	913	16,62
	10	5,0	11,5	1,43	879	13,07

марки криці типу 32NiCrMoV9 по температурі нагрівання слябів по зонах печі $\leq 1290^{\circ}\text{C}$. Нагрів здійснювався з холодного посаду, тобто від 20°C .

Під час моделювання враховано рекомендації [7] стосовно ступеня деформації під час чорнової прокатки на рівні $\geq 14\%$, за виключенням кліті 01, які спрямовані на поліпшення механічних властивостей і рівномірність розподілу їх по перерізу прокату.

Через високий рівень міцності марки криці типу 32NiCrMoV9 встановлено, що прокатка буде здійснюватися в умовах підвищеного навантаження на устаткування, яке підтверджується результатами розрахунків режиму прокатки (рис. 1, 2).

Умовами розробки режиму прокатки було дотримання сили прокатки за проходами в допустимих межах. За даного підходу мали місце перевищення розрахованої потужності головних двигунів над допустимим рівнем. Перевищення потужності було оцінено через коефіцієнт навантаження (див. рис. 1), який у клітках чорнової групи №№ 1–4a становить від 1,02 до 2,35.

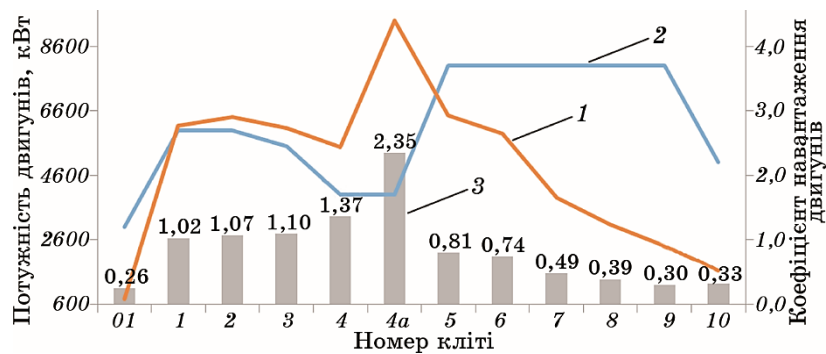


Рис. 1. Результати розрахунку потрібної потужності двигунів (1), проектна потужність (2) і коефіцієнти навантаження (3) головних двигунів за прокатки штаби з марки криці типу 32NiCrMoV9 на стані 1700.

Fig. 1. The results of calculating the required engine power (1), design power (2) and load factors (3) of the main engines, when rolling strips of steel grade 32NiCrMoV9 at the rolling mill 1700.

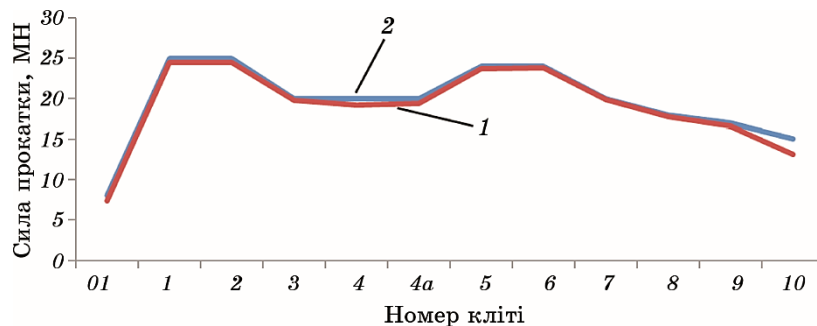


Рис. 2. Результати розрахунку сили прокатки (1), допустима сила прокатки (2) за прокатки штаби з марки криці типу 32NiCrMoV9 на стані 1700.

Fig. 2. The results of calculating the rolling force (1), permissible rolling force (2), when rolling strips of steel grade 32NiCrMoV9 at the rolling mill 1700.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На підставі розроблених рекомендацій було виконано дослідну прокатку рулону № 177891201, топлення 0687, партії 78912 з марки криці типу 32NiCrMoV9. Час нагрівання слябу розмірами у 130×1510×4600 мм в печі склав 3 год. 55 хв. Швидкість нагрівання — 0,55 мм/хв. Фактичні контрольні температури за технологічними операціями наведено в табл. 3.

Одночасно з природнім охолодженням у дослідному рулоні відбувалися структурні перетворення з аустеніту в мартенсит з відпо-

ТАБЛИЦЯ 3. Фактичні контрольні температури.**TABLE 3.** Actual control temperatures.

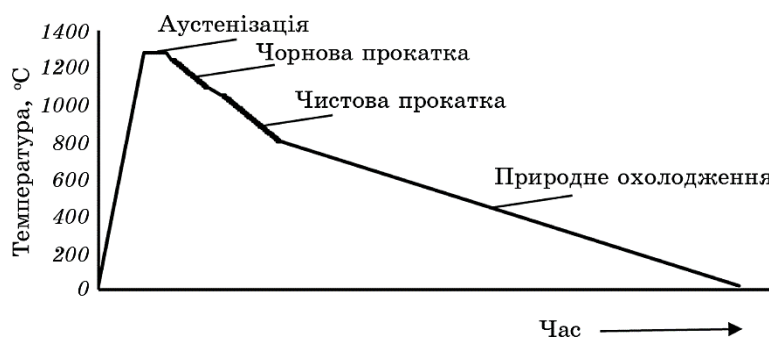
Устаткування/операція	Фактична температура, °C
Кліть 4а (температура за кліттю)	1105
Кліть 10 (температура кінця прокатки)	880
Змотування	740

відним підвищенням механічних властивостей, в тому числі тимчасового опору до рівня 1200 МПа і вище. Потужності устаткування, яке було на стані 1700, унеможлилювали надалі виконувати технологічні операції з розрізання цього рулону на листи розмірами у 5×1500×6000 мм.

З метою пониження рівня механічних властивостей дослідний рулон був відправлений для проходження відпалювання у ковпаківій печі цеху холодного прокату (рис. 3). Режим відпалювання рулону з марки криці типу 32NiCrMoV9 здійснювали за режимом, зазначеним у табл. 4. Процес відпалювання здійснювали без захисної атмосфери. Після відпалювання рулон охолоджувався природнім способом до температури навколишнього середовища. Випробування механічних властивостей рулону після відпалювання показали результати, зазначені у табл. 5.

Зовнішній вигляд рулону перед розрізанням наведено на рис. 4.

Одержані механічні властивості штаби з марки криці типу 32NiCrMoV9і після відпалювання не досягли рівня механічних властивостей, які б уможливили виконати в штатному режимі правку та розрізання прокату. В той же час твердість штаби після від-

**Рис. 3.** Схема процесу прокатки штаби з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9.**Fig. 3.** Scheme of the strip rolling process for the high-strength steel grade 32NiCrMoV9.

ТАБЛИЦЯ 4. Режим відпалювання рулону з марки криці типу 32NiCrMoV9.**TABLE 4.** Annealing schedules of a coil of steel grade 32NiCrMoV9.

Параметер	Значення параметра
Температура металу в печі, °C	690
Тривалість витримки, год	15
Температура проміжної витримки, °C	550
Тривалість проміжної витримки, год	3
Температура печі, °C	850

ТАБЛИЦЯ 5. Результати механічних випробувань рулону з марки криці типу 32NiCrMoV9 після відпалювання.**TABLE 5.** The results of mechanical tests of a coil of steel grade 32NiCrMoV9 after annealing.

Параметр	Значення параметра
Межа плинності, МПа	570
Тимчасовий опір, МПа	810
Відносне видовження, %	21
Твердість, <i>HRC/HB</i>	22–24/240–250

палу не перевищувала твердість ножів агрегату порізки № 2, яка становить 41–43 *HRC*. На підставі цього у цьому агрегаті виконано розрізання дослідного рулону на листи з подальшою правкою на 11-роліковій машині з пониженими параметрами правки та збільшенням проходів до 7–9 шт.

Поломки або сколювання ножів під час розрізання марки криці типу 32NiCrMoV9 не було зафіксовано.

Таким чином, в умовах стану 1700 і з використанням термічного відділення цеху холодного прокату виготовлено дослідний рулон з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 і виконано його розрізання на листи розмірами у 5×1500×6000 мм відповідно до вимог замовлення.

Згідно з ТУ У 27.1-14313056-001, твердість прокату має бути не більшою за 340 *HB*; тож вироблені листи повністю відповідають вимогам замовлення.

Слід зазначити, що кінцеві властивості, що підтверджуються спеціальними випробуваннями та забезпечуються в готовому виробі після термічного оброблення у виробника броньованої техніки, не були метою даного дослідження.



Рис. 4. Зовнішній вигляд рулону з марки криці типу 32NiCrMoV9 після остаточного охолодження.

Fig. 4. Appearance of a coil of steel grade 32NiCrMoV9 after final cooling.

6. ВИСНОВКИ

1. Розроблено технологічні рекомендації з виробництва рулонів і листів з високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 розмірами у 5×1500×6000 мм з використанням устаткування стану 3600 МК «Азовсталь», стану 1700 та ковпачкових печей цеху холодного прокату ММК «Імені Ілліча».
2. Розроблені технологічні рекомендації включають температурно-деформаційний і швидкісний режими прокатки, спрямовані на забезпечення кращих балістичних результатів кінцевого продукту, що є усадкованими.
3. На підставі розробленого режиму прокатки виготовлено дослідний рулон розмірами у 5×1500 мм і вперше підтверджено можливість прокатки в умовах стану 1700 високоміцної марки криці типу 32NiCrMoV9 за гарячекатаними режимами.
4. Для розрізання на листи дослідний рулон пройшов відпалювання в ковпачковій печі, що уможливило знизити рівень механічних властивостей і зробити його придатним для розрізання та правки на наявному агрегаті поперечної порізки.
5. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на вдосконалення технологічного процесу прокатки за результатами випробувань кінцевого продукту.

Роботу присвячено колегам і друзям, загиблим внаслідок нападу російської федерації на Україну.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Ambuj Saxena, A. Kumaraswamy, Shashi Prakash Dwivedi, Ashish Kumar Srivastava, and Nagendra Kumar Maurya, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **106**: 102502 (2020).
2. A. Kurzawa, D. Pyka, M. Bocian, K. Jamroziak, and J. Sliwinski, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **18**, Iss. 4: 1697 (2018).
3. B. McDonald, H. Bornstein, A. Ameri, A. Daliri, and A. C. Orifici, *Int. J. Solids and Structures*, **176–177**: 135 (2019).
4. Maweja Kasonde and Stumpf Waldo, *Mater. Sci. Eng.*, **485**, Iss. 1–2: 140 (2008).
5. M. Saleh, M. Kariem, V. Luzin, K. Toppler, H. Li, and D. Ruan, *Mater. Sci. Eng.*, **709**: 30 (2018).
6. I. G. Crouch, S. J. Cimpoeu, H. Li, and D. Shanmugam, *Science of Armour Materials* (Ed. I. G. Crouch) (Woodhead Publishing: 2017), p. 55.
7. O. Kurpe and V. Kukhar, *Sci. J. Ternopil National Technical University*, **98**, No. 2: 68 (2020).
8. Hai-jun Li, Zhen-lei Li, Guo Yuan, Zhao-dong Wang, and Guo-dong Wang, *J. Iron and Steel Research Int.*, **20**, Iss. 7: 29 (2013).
9. Yunbo Xu, Yongmei Yu, Xianghua Liu, and Guodong Wang, *J. University of Sci. Technol. Beijing, Mineral, Metallurgy, Mater.*, **15**, Iss. 4: 396 (2008).
10. V. Javaheria, N. Khodaieb, A. Kaijalainen, and D. Portera, *Mater. Charact.*, **142**: 295 (2018).
11. V. V. Kukhar, O. H. Kurpe, E. S. Klimov, A. H. Prysiazhnyi, and O. S. Anishchenko, *Monographic Series 'European Science'. Book 3, Pt. 3* (Karlsruhe: 2020), p. 78.
12. G. W. Bright, J. I. Kennedy, F. Robinson, M. Evans, M. T. Whittaker, J. Sullivan, and Y. Gao, *Proc. Eng.*, **10**: 106 (2011).
13. Wen Tan, Bin Han, Shui-ze Wang, Yi Yang, Chao Zhang, and Yong-kun Zhang, *J. Iron and Steel Research Int.*, **19**: 37 (2012).
14. J. Kim, J. Lee, and S. M. Hwang, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52**, Iss. 7–8: 1864 (2009).
15. V. D. Poznyakov, A. A. Hayvoronskiy, V. A. Kostin, V. V. Durachenko, and Yu. N. Kostin, *Mekhanika ta Mashynobuduvannya*, No. 1: 260 (2017) (in Russian).

PACS numbers: 61.72.Lk, 64.70.kd, 75.30.Kz, 75.50.Bb, 75.60.Ej, 81.30.Kf, 82.60.Nh

Мартенситне перетворення в крицях і стопах на основі Fe–Ni-інварів

I. В. Золотаревський, В. Ю. Ольшанецький, М. О. Щетініна

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

Бінарні залізонікелеві стопи є зручною модельною системою, на якій упродовж значного періоду досліджується мартенситне $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -перетворення в стопах заліза. Разом з тим, ці стопи є класичними інварами та широко досліджуються в зв'язку з «інварною проблемою». До недавнього часу «особливості мартенситного перетворення в стопах заліза» й «інварна проблема» розглядалися окремо. Врахування впливу магнетного стану аустеніту на мартенситне перетворення привело до відкриття іншого механізму — «магнетного $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу». Метою роботи є пошук центрів мартенситного перетворення в даних матеріалах. Передбачається, що в крицях і стопах заліза є три види мартенситних точок, кожна з яких має свій характерний фізичний зміст і приводить до одного з наступних переходів: «ізотермічного», «звичайного атермічного» та «магнетного атермічного». Перші два $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -переходи реалізуються на дислокаційних зародках, які формуються на основі наявних в аустеніті дефектів кристалічної структури. Магнетний перехід виникає на магнетних концентраційних неоднорідностях з дезорієнтованою магнетною структурою, що утворюється в результаті конкуренції взаємодій атомів Феруму (антиферромагнетизм) і Нікелю (ферромагнетизм). Вимушена магнетострикція у парапроцесі та спонтанна магнетострикція нижче точки Кюрі приводять до збільшення міжатомової віддалі та виникнення колінеарного ферромагнетизму в цих неоднорідностях зі зміною координаційного числа від 12 до 8. Сильний всебіч-

Corresponding author: Ivan Volodymyrovych Zolotarevsky
E-mail: zolotarevsky.i@gmail.com

*Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: I. V. Zolotarevsky, V. Ju. Ol'shanetskii, and M. O. Schetinina, Martensitic Transformation in Steels and Alloys Based on Fe–Ni Invars, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 5: 699–715 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.05.0699](https://doi.org/10.15407/mfint.45.05.0699)

ний тиск зменшує міжатомову віддаля і веде до утворення колінеарного антиферромагнетизму та стабілізації γ -фази. Сучасні уявлення про критичні розміри дислокаційних зародків, вище яких спостерігається лавиноподібний ріст їх, і розміри магнетних неоднорідностей (по об'єму) в системі Fe–Ni свідчать про величини одного порядку. Експериментальним критерієм магнетного $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу в крижах і стопах на основі Fe–Ni-інварів є аномально велика величина зміщення мартенситної точки в сильному магнетному полі: $\Delta M_s / \Delta H \geq 3 \text{ K/(MA/m)}$.

Ключові слова: інварні властивості аустеніту, магнетний мартенситний перехід, дислокаційні та магнетні зародки мартенситу, вимушена та спонтанна магнетострикція, центри нової фази.

Binary iron–nickel alloys are a convenient model system, on which the martensitic $\gamma \leftrightarrow \alpha$ transformation in iron alloys is studied for a considerable period of time. At the same time, these alloys are classical invars and are widely studied in connection with the ‘invar problem’. Until recently, the ‘features of the martensitic transformation in iron alloys’ and the ‘invar problem’ are considered separately. Taking into account the influence of the austenite magnetic state on the martensitic transformation leads to the discovery of another mechanism—‘magnetic $\gamma \rightarrow \alpha$ transition’. The aim of this work is to find the centres of martensitic transformation in these materials. As assumed, there are three types of martensitic points for steels and iron alloys, each of which has its own characteristic physical content and leads to one of the following transitions: ‘isothermal’, ‘ordinary athermal’ and ‘magnetic athermal’. The first two $\gamma \leftrightarrow \alpha$ transitions are realized at dislocation embryos, which are formed of crystal-structure defects existing in austenite. The magnetic transition occurs on magnetic concentration inhomogeneities with a disoriented magnetic structure formed because of competition between iron (antiferromagnetism) and nickel (ferromagnetism) atoms. Forced magnetostriction during the paraprocess and spontaneous magnetostriction below the Curie point lead to an increase in the interatomic distance and the appearance of collinear ferromagnetism in these inhomogeneities with a change in the co-ordination number from 12 to 8. Strong comprehensive pressure reduces the interatomic distance and leads to the formation of collinear antiferromagnetism within them and γ -phase stabilization. The current understanding of the critical sizes of dislocation embryos, above which their avalanche-like growth is observed, and the sizes of magnetic inhomogeneities (by volume) in the Fe–Ni system indicate values of the same order. The experimental criterion for the magnetic $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in steels and alloys based on the Fe–Ni-invar is an abnormally large value of the martensitic point displacement in a strong magnetic field: $\Delta M_s / \Delta H \geq 3 \text{ K/(MA/m)}$.

Key words: invar properties of austenite, magnetic martensitic transition, dislocation and magnetic embryos of martensite, forced and spontaneous magnetostriction, centres of the new phase.

(Отримано 24 квітня 2023 р.; остаточн. варіант — 8 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Проблема зародження нової фази за бездифузійного перетворення в криці важлива в теоретичному та практичному відношеннях. Ембріональна теорія зародження під час мартенситного перетворення М. Коена із співробітниками [1] передбачала наявність у вихідному аустеніті мартенситних зародків розміром у кілька десятків нанометрів. Та експериментального підтвердження цьому не було.

Пізніше був розроблений механізм виникнення дислокаційного мартенситного зародка на наявних в аустеніті структурних дефектах, що мають підвищену енергію [2–4]. Термодинамічні розрахунки показали, що критичний радіус такого зародка, вище якого спостерігається його лавиноподібний ріст, становить декілька нанометрів за на порядок меншої півширини.

Відмітимо ще один простий модель зародження мартенситу, який пов'язаний із можливою неоднорідною хемічною структурою криць. Згідно з роботою [5], підготовленими до виникнення центрів мартенситного перетворення можуть бути в розріджених розчинах взагалі, а в аустеніті залізовуглецевих стопів зокрема, флюктуації складу, які є за температури гартування. Такі відхили складу зберігаються за швидкого охолодження. Рушійна сила мартенситного перетворення ділянок з меншим вмістом Карбону переважає рушійну силу інших ділянок, де Карбону більше.

Слід зазначити, що структура мартенситної фази в крицях і стопах заліза та кінетика перетворення мають певні особливості. Вони залежать не тільки від хемічного складу аустеніту, а й від його фізико-механічних властивостей.

2. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вплив механічних властивостей аустеніту та мартенситу на морфологію і кінетику мартенситного перетворення

В роботах [6, 7] досліджувався вплив міцності аустеніту та мартенситу на морфологію мартенситу. Визначено морфологію мартенситу й інтенсивність плин аустеніту в різних стопах заліза, вибраних таким чином, щоб аустеніти були парамагнетними, феромагнетними, зміцненими атомами заміщення або втілення. Показано, що двома найважливішими змінними для визначення площини габітусу (і, отже, морфології) мартенситу в стопах є опори руху дислокацій в аустеніті та фериті (мартенситі). У широкому наборі стопів, де спостерігався мартенсит із площиною габітусу $\{259\}_\gamma$, інтенсивність плин аустеніту за M_s перевищувала 30000 фунтів на квадратний дюйм (206 МН/м²). За нижчих міцностей аустеніту спостерігалися

площини габітусу $\{225\}_\gamma$ або $\{111\}_\gamma$ залежно від опору руху дислокацій у фериті (рис. 1).

Одержані результати узгоджувалися з:

- а) обґрунтованими інваріантними зсувами ґратниці, а саме: $\{111\}_\gamma$ — ковзання у фериті й аустеніті, $\{225\}_\gamma$ — ковзання в аустеніті та двійникування у фериті, $\{259\}_\gamma$ — двійникування у фериті;
- б) постулатом, що серед цих альтернатив площина габітусу, яка спостерігається у даному стопі, є такою, що потребує найменших зусиль для інваріантного пластичного зсуву ґратниці.

Якщо брати до уваги наявний зв'язок між структурою мартенситу та кінетикою мартенситного перетворення [8], то на основі цих досліджень можна пояснити також наявність двох різних кінетичних варіантів мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення: ізотермічного (термічно активованого), якому відповідає структура мартенситу з габітусом $\{111\}_\gamma$, і «атермічного» для випадку габітусу $\{259\}_\gamma$. Очевидно, ковзання дислокацій у фериті (мартенситі) й аустеніті за температури початку мартенситної реакції (в точці M_s) контролюють-

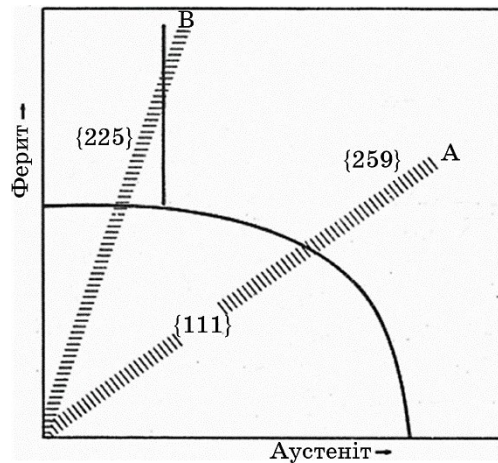


Рис. 1. Схематичне зображення впливу опору руху дислокацій у фериті й аустеніті на площину габітусу мартенситу; області, де має перевагу одна з площин габітусу, розділені суцільними лініями. Напрямок А визначається змінною, яка еквівалентно зміцнює аустеніт і ферит (дефекти заміщення). Напрямок В визначається змінною, яка зміцнює ферит швидше, ніж аустеніт (дефекти втілення) [6, 7].

Fig. 1. Schematic representation of the effect of dislocation resistance in ferrite and austenite on the martensite habitus plane; the areas, where one of the habitus planes is favoured, are separated by solid lines. Direction A is determined by variable that equivalently strengthens austenite and ferrite (substitutional defects). Direction B is determined by variable that strengthens ferrite faster than austenite (interstitial defects) [6, 7].

ся температурою та розтягнуте у часі до виникнення величини зародка, що перевищує критичні розміри, за яких спостерігається його спонтанний ріст. За значних опорів руху дислокацій в аустеніті та мартенситі потенціальний бар'єр перевищує величину енергії активації, і ковзання припиняється. Збільшення внутрішнього механічного напруження веде до появи двійників, виникнення яких за даних умов не потребує термічної активації.

Щодо кореляції морфології мартенситних кристалів з феромагнетизмом, то в [6, 7] було зроблено припущення, що вона виникає лише через «інварне зміцнення», яке відбувається в цих аустенітах нижче точки Кюрі [9]. Такі міцні аустеніти мають тенденцію утворювати лінзовидні мартенсити з габітусом $\{259\}_\gamma$.

2.2. Вплив магнетного стану аустеніту на мартенситне перетворення

Наразі невідомо, чому нижче точки Кюрі в інварних стопах Fe–Ni відбувається зміцнення аустеніту. Оскільки природа самого інварного явища (аномально низького коефіцієнта термічного розширення нижче температури магнетного упорядкування; див. рис. 2) в значній мірі є магнетною, можна очікувати, що і механізм інварного зміцнення теж пов'язаний з магнетизмом.

Відомо, що магнетна структура залізоніклевих стопів дуже неод-

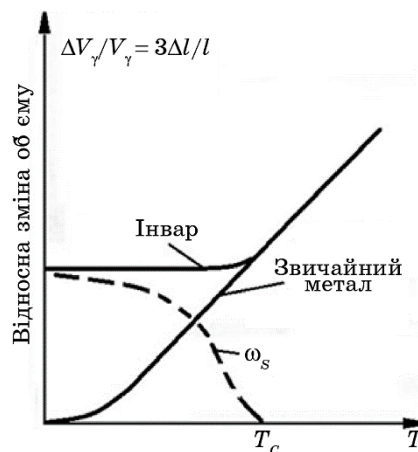


Рис. 2. Якісні залежності об'єму від температури для звичайного металу й інварного стопу; T_c — точка Кюрі, ω_s — спонтанна (об'ємна) магнетострикція аустеніту інвару [10].

Fig. 2. Qualitative dependences of volume on temperature for a common metal and an invar alloy; T_c is the Curie point, ω_s is the spontaneous (bulk) magnetostriction of the invar austenite [10].

норідна [10]. Окремі ділянки мають різні точки Кюрі [11]. Є також ділянки розміром у 1–2 нм, які ідентифікуються як парамагнетні або антиферомагнетні [12, 13]. Неоднорідну магнетну структуру аустеніту виявлено також в системах Fe–Ni–Cr, C–Fe–Ni–Cr.

Крім магнетної неоднорідності стопів Fe–Ni, в літературі обговорюються також їхні концентраційна та деформаційна неоднорідності. Очевидно, всі ці неоднорідності наявні одночасно [10].

Всі інварні стопи заліза граничать з мартенситним $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенням. З наближенням до нього інварні аномалії, як правило, зростають. Вплив аномально великої об'ємної магнетострикції на зміщення мартенситної точки розглянуто в роботах [14, 15]. Одержано узагальнене рівняння Клавзіуса–Клапейрона вигляду

$$\Delta M_s = \frac{M_s}{q} \lambda_2 \varepsilon \varepsilon_H, \quad (1)$$

де M_s — температура початку мартенситного перетворення без магнетного поля, λ_2 — ефективний модуль пружності другої фази, ε —

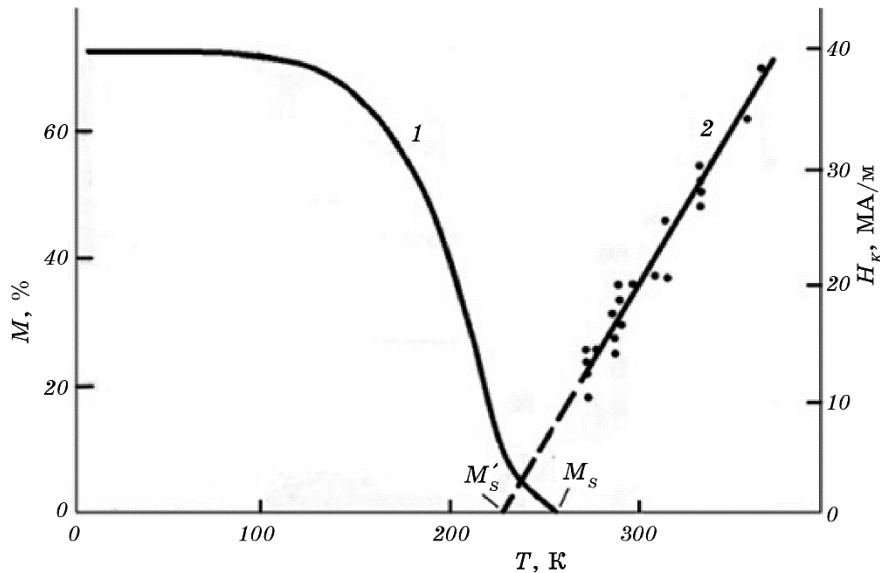


Рис. 3. Залежність кількості мартенситу M від температури за охолодження (1) та температурна залежність напруженості критичного магнетного поля H_K появи перших порцій мартенситу в зразках криці 24X2H22 (2) [18]. Мартенситні точки M_s і M'_s не збігаються.

Fig. 3. The dependence of the martensite amount M on the temperature during cooling (1) and the temperature dependence of the critical magnetic-field strength H_K of the appearance of the first portions of martensite in 24X2H22 steel samples (2) [18]. The martensite points M_s and M'_s do not coincide.

лінійна частина деформації за дилатації фаз, ε_H — стрикційна деформація аустеніту в магнетному полі, q — питома теплота $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення.

Узагальнення результатів експериментальних досліджень впливу сильних імпульсних магнетних полів на зміщення мартенситної точки для ряду криць і стопів на залізоніклевій основі, виконане в роботах [15, 16], показало значні розбіжності між експериментом і теорією за низьких мартенситних точок (0–200 К). Одержані результати свідчили про наявність іншого механізму $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення — «магнетного» фазового переходу першого роду.

У сильному магнетному полі звичайний мартенситний $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехід завдяки збільшенню міжатомової віддалі γ -фази (вимушена магнетострикція) може трансформуватися у магнетний фазовий перехід першого роду [17]. В цьому випадку спостерігаються дві мартенситні точки: одна — за охолодження стопів без магнетного поля, друга — за екстраполяції температурної залежності критичного магнетного поля H_K з області максимальних полів на вісь температур, причому з меншою величиною, що спостерігалось авторами роботи [18] для хромоніклевих криць (рис. 3) і [19] для інварних стопів Fe–Ni (рис. 4). Аналіза експериментальних і теоретичних

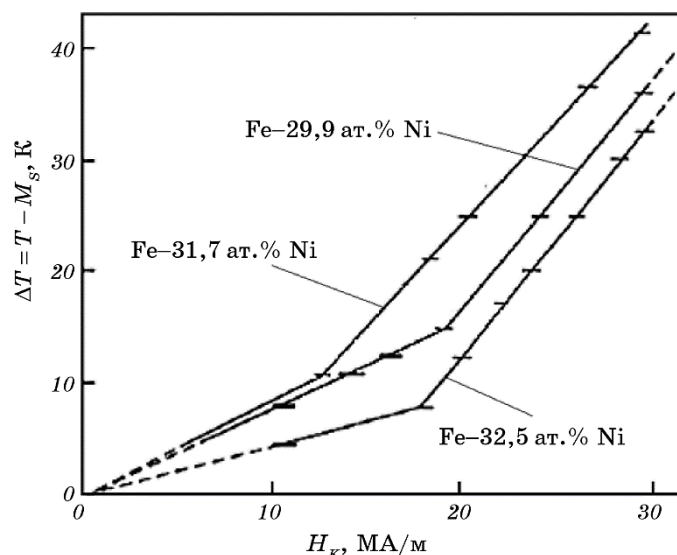


Рис. 4. Залежність температури зміщення мартенситної точки $\Delta T = T - M_s$ від напруженості критичного магнетного поля H_K для інварних стопів Fe–Ni (за даними роботи [19]).

Fig. 4. Dependence of the martensitic-point temperature displacement $\Delta T = T - M_s$ on the strength of the critical magnetic field H_K for the Fe–Ni invar alloys (based on data of Ref. [19]).

температурних залежностей зміщення температури початку $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення в сильному магнетному полі свідчить, що вони мають різний фізичний зміст.

Як показано в [16, 17], $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення по типу магнетного фазового переходу 1-го роду може відбуватися і без магнетного поля. Це спостерігається в окремих ніклевих і хромоніклевих крицях. В цих матеріалах мартенситні точки M_s і M'_s збігаються. Але експериментальна величина зміщення мартенситної точки в магнетному полі в багато разів перевищує сумарні теоретичні розрахунки за узагальненими рівняннями Клавзіуса–Клапейрона, що враховують вимушену магнетострикцію (1) і намагнетованість фаз [20].

На рисунку 5 наведено залежність ефективності дії магнетного поля на зміщення температури мартенситного перетворення в роз-

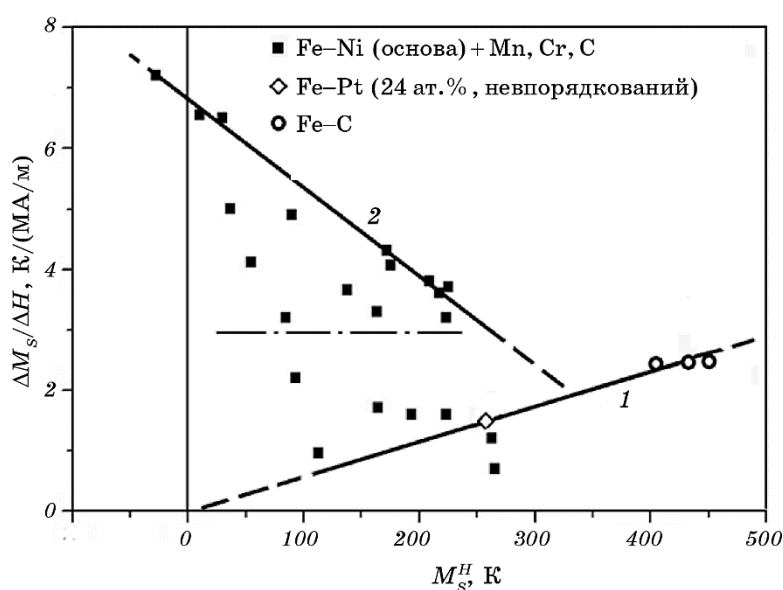


Рис. 5. Розподіл температур зміщення мартенситної точки ΔM_s на одиницю критичної напруженості магнетного поля (МА/м) в залежності від величин мартенситних точок M_s^H , одержаних екстраполяцією лінійних частин цих залежностей на вісь температур (рис. 3, 4), за результатами робіт [18, 19, 21–29]. Штрих-пунктирна лінія відокремлює магнетні мартенситні перетворення (2) від чисто структурних (1) за $\Delta M_s/\Delta H = 3 \text{ K}/(\text{МА/м})$.

Fig. 5. Distribution of the martensitic-point temperature displacement ΔM_s per unit of critical magnetic field strength (MA/m) depending on the magnitudes of the martensitic points M_s^H obtained by extrapolating the linear parts of these dependences to the temperature axis (Figs. 3, 4) based on data of Refs. [18, 19, 21–29]. The dash-dot line separates magnetic martensitic transformations (2) from purely structural ones (1) at $\Delta M_s/\Delta H = 3 \text{ K}/(\text{МА/м})$.

рахунку на одиницю напруженості (МА/м) від температури початку перетворення M_s^H . Останнє позначення стосується мартенситних точок, одержаних екстраполяцією як за максимально високих (M_s), так і порівняно низьких магнетних полів (M_s'), тобто як магнетного, так і чисто структурного фазових переходів (використано результати робіт [18, 19, 21–29]). Всі переходи нижче штрихпунктирної лінії, яка відповідає величині $\Delta M_s/\Delta H = 3 \text{ K/(МА/м)}$, належать звичайному мартенситному перетворенню, а вище неї — магнетному мартенситному переходу. Цю величину зміщення мартенситних точок в магнетному полі для стопів заліза, очевидно, можна вважати критерієм того чи іншого перетворення.

Магнетні мартенситні переходи в крицях на основі Fe–Ni за відсутності магнетного поля можна пояснити наявністю аномально великої спонтанної магнетострикції інварних складів [30, 31]. На рисунку 6, взятому з роботи [31], показано залежність спонтанної магнетострикції $\omega_s = \Delta V_i/V_i$ від вмісту Феруму в стопах Fe–Ni. В області 60–70 ат. % Fe $\omega_s \approx (1-1,4) \cdot 10^{-2}$, що в декілька десятків разів більше, ніж у чистого ніклю. В [32] було показано, що в стопах Fe–Ni–Mn мартенситне (атермічне) перетворення за охолодження без магнетного поля починається нижче точки Кюрі із досягненням спонтанної магнетострикції величиною $\omega_s \approx 0,5 \cdot 10^{-2}$.

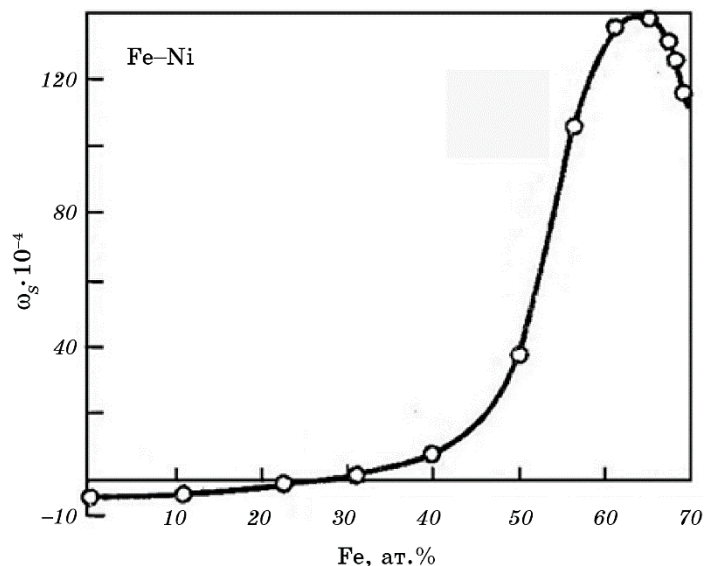


Рис. 6. Концентраційна залежність спонтанної магнетострикції ω_s для стопів Fe–Ni [31].

Fig. 6. Concentration dependence of spontaneous magnetostriction ω_s for the Fe–Ni alloys [31].

2.3. Зародкування під час магнетного фазового перетворення першого роду

В роботі [3] розглянуто дислокаційний модель мартенситного зародка та проаналізовано шляхи його виникнення. Розрахунок енергетичного бар'єру для зародження дислокаційної петлі перетворення у бездефектному кристалі дає величину $\Delta U^* = 0,132 \cdot 10^{-19}$ Дж і представлений кривою 1 на рис. 7, а. Величина енергетичного бар'єру для зародження дислокаційної петлі перетворення на наявній в аустеніті гвинтовій дислокації є негативною та становить $\Delta U^* = -0,143 \cdot 10^{-19}$ Дж (крива 2 на тому ж рис.). Критичні розміри такого зародка у формі сплющеного сфероїда: $r^* = 3$ нм (критичний радіус), $c^* = 0,125$ нм (критична півтовщина).

Прості підрахунки показують, що об'єм сферичного кластера, збагаченого залізом (магнетоконцентраційної неоднорідності діаметром у 2 нм) і об'єм розрахованого в [3] критичного зародка мартенситу мають один і той же порядок величини. У випадку магнетного переходу 1-го роду перетворення ГЦК-фази в ОЦК здійснюєть-

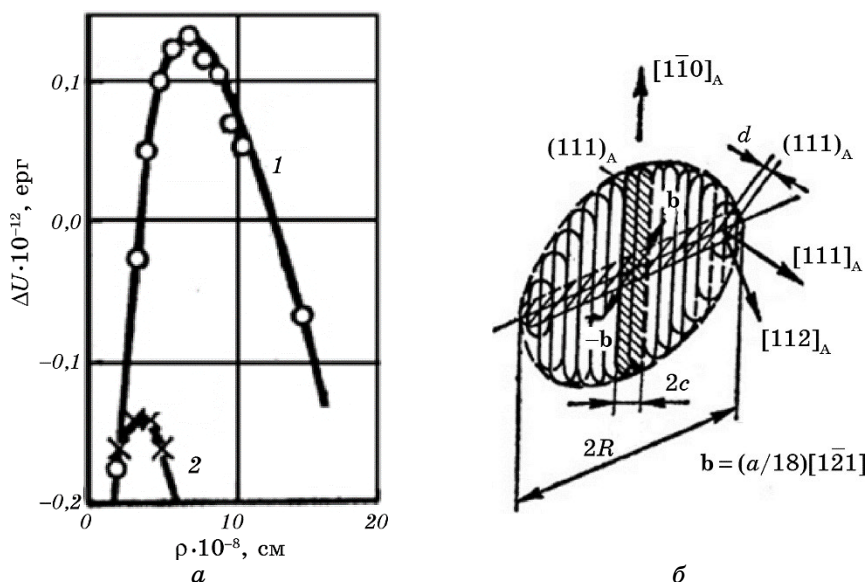


Рис. 7. Зміна вільної енергії для зародження дислокаційної петлі перетворення в бездефектному (1) та маючому гвинтову дислокацію (2) аустенітному кристалі (а); схема дислокаційного зародка мартенситу (б) [3].

Fig. 7. The change in free energy for the nucleation of a transformation dislocation loop within the defect-free austenite crystal (1) and within the austenite crystal having a screw dislocation (2) (a); the scheme of a dislocation martensite embryo (b) [3].

ся силами обмінної взаємодії електронів всередині ГЦК-ґратниці. Ці сили за своєю природою є ізотропними і в багатьох випадках їх можна не враховувати. Але необхідно відмітити, що енергія обмінної взаємодії в 10^3 – 10^5 разів більша, ніж енергія магнетної анізотропії [33], яка відіграє важливу роль за технічного магнетування феромагнетиків. Можна представити, що з досягненням критичної міжатомової віддалі неколінеарна магнетна структура в ГЦК-фазі переходить у колінеарну феромагнетну. Але колінеарна феромагнетна структура потребує додаткового збільшення міжатомової віддалі. Структурний перехід в ОЦК-фазу забезпечує їй стабільність. Спонтанне виникнення двох або більше ґвинтових дислокацій протилежних знаків під дією внутрішніх напружень може бути проміжним вирішальним процесом ГЦК $\rightarrow$ ОЦК-переходу.

В роботі [21] було висловлено припущення про те, що в хромоніклевій криці 67X2H22 зародження мартенситної фази в сильному магнетному полі може бути на межі двох магнетних неоднорідностей: феромагнетної й антиферомагнетної. Автори [21] вважають, що саме ці ділянки аустеніту максимально дезорієнтовані, а їхні магнетні моменти найкраще сприймають магнетне поле.

Разом з тим, дослідження взаємодії на межі феромагнетної й антиферомагнетної складових у хромоніклевих крицях (17–19% Cr і 9–13 % Ni) свідчить про наявність у них ефекту односпрямованої (обмінної) анізотропії (див. [10], с. 74–75, 185). На рисунку 8 схематично зображено два можливих варіанти (крім вказаного вище) орієнтації магнетних моментів атомів у феромагнетній (ліворуч) і антиферомагнетній (праворуч) поверхнях кластерів (дотичні поверхні розділено штриховою лінією). На рисунку 8, а магнетні моменти кластерів по дотичній поверхні мають однаковий напрямок, на відміну від рис. 8, б, де вони протилежні. Це приводить до зміщення петлі гістерези $I(H)$ вдовж осі H у Неєлевій точці T_N за охолодження зразка (рис. 8, в).

Таким чином, найбільш ймовірними центрами виникнення мартенситних кристалів за магнетного фазового переходу, як в магнетному полі, так і без нього, є магнетоконцентраційні неоднорідності, збагачені атомами Феруму за достатньої кількості конкурувального (дезорієнтувального) елементу (переважно Ni). Перехід цих ділянок в упорядкований антиферомагнетний стан зменшує їхню рушійну силу і за відсутності достатньо сильних магнетних полів блокує мартенситне перетворення.

На рисунку 9 показано фазові переходи в сильному магнетному полі та без поля в хромоніклевій криці 67X2H22 [21] і арсеніді Манґану, легованому 3% Со [34]. В обох випадках за охолодження зразків без магнетного поля спостерігається перехід високотемпературної фази (або її частини) у антиферомагнетний стан (криві 1). У сильному імпульсному магнетному полі індуюються необоротньо фе-

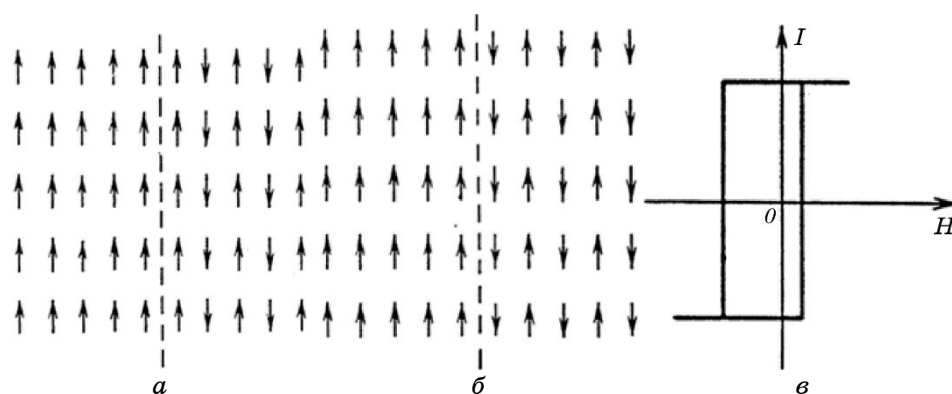


Рис. 8. Односпрямована (обмінна) анізотропія: магнетні моменти атомів по дотичній поверхні (штрихова лінія) ферромагнетного й антиферромагнетного кластерів мають однаковий напрямок (а); те саме — з протилежним напрямком (б); залежність намагнетованості I від напруженості магнетного поля H (зміщення петлі гістерези за охолодження нижче Неевської точки) [10] (в).

Fig. 8. Unidirectional (exchange) anisotropy: magnetic moments of atoms along the tangential surface (dashed line) of the ferromagnetic and antiferromagnetic clusters, which have the same direction (a); the same with the opposite direction (b); dependence of magnetization I on the magnetic-field strength H (displacement of the hysteresis loop during cooling below the Neel point T_N) [10] (c).

ромагнетні фази (криві 2). Критичні магнетні поля H_K , які індукують перетворення, істотно залежать від температури та мають екстремуми в околі Неелевих температур T_N . В стопі $\text{Mn}_{97}\text{Co}_{0,03}\text{As}$ індукована ферромагнетна фаза за температури у 275 К різко переходить у парамагнетний стан шляхом фазового перетворення першого роду (крива 3). Теж саме спостерігається з індукованою мартенситною фазою за зворотнього $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходу у стопах заліза з Ніклем [35, 36]. Тобто всі відомі дані свідчать про те, що в криці 67X2H22 у магнетному полі, як і в стопі $\text{Mn}_{97}\text{Co}_{0,03}\text{As}$, спостерігається магнетний фазовий перехід першого роду.

Складний характер залежності критичного магнетного поля від температури в криці 67X2H22 та відсутність мартенситного перетворення в ній без магнетного поля, на нашу думку, свідчить про те, що зародження феритної (мартенситної) α -фази в крицях і стопах на основі Fe–Ni за магнетного переходу першого роду відбувається на дезорієнтованих у магнетному відношенні концентраційних неоднорідностях. Перехід їх в антиферромагнетний стан зменшує вільну енергію та затримує утворення феритного (мартенситного) центру. Достатньо сильне магнетне поле в околі Неевської точки T_N здійснює інверсію магнетних моментів у антиферромагнетних неод-

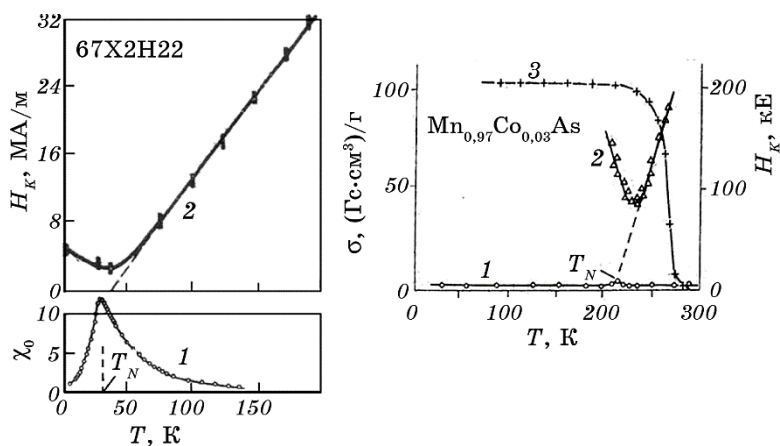


Рис. 9. Температурні залежності магнетної сприйнятливості в нульовому магнетному полі χ_0 і питомої намагнетованості σ (1), напруженості критичного магнетного поля H_K (2) та питомої намагнетованості σ індукованої фази за нагрівання (3) у криці 67X2H22 [21] і стопу $\text{Mn}_{97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$ [34].

Fig. 9. Temperature dependences of magnetic susceptibility in zero magnetic field χ_0 and specific magnetization σ (1), critical magnetic field strength H_K (2), and specific magnetization σ of the induced phase during heating (3) for 67X2H22 steel [21] and $\text{Mn}_{97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$ alloy [34].

норідностях і перетворює їх у центри феритного росту. За температур, нижчих за T_N , антиферомагнетна взаємодія стає міцнішою та потребує для здійснення інверсії магнетних моментів більшої напруженості критичного магнетного поля H_K . Мінімальне H_K для обох стопів спостерігається за температур, на декілька К вищих за T_N , тобто на межі парамагнетизм $\leftrightarrow$ антиферомагнетизм. У випадку ідеального однорідного кристалу цю температуру можна було б назвати сингулярною точкою. Але для хемічно неоднорідного полікристалу це — температурна область, в якій наявні одночасно стійкі та нестійкі ділянки з антиферомагнетним і парамагнетним станами (в криці 67X2H22 є також окремі стійкі феромагнетні ділянки).

3. ВИСНОВКИ

1. В стопах Fe–Ni, а також у крицях і стопах на їхній основі, мартенситне перетворення здійснюється за трьома різними механізмами, кожний з яких має свою характерну мартенситну точку. Ізотермічне та звичайне атермічне перетворення аустеніту в мартенсит реалізується на дислокаційних зародках, які формуються на наявних в аустеніті структурних дефектах. Їхні мартенситні точки під дією зовнішніх впливів (сильних магнетних полів, всебічного тиску)

зміщуються у відповідності до узагальнених рівнянь Клавзіуса–Клапейрона. Структура мартенситу та кінетика перетворення визначаються величиною опору руху дислокацій в аустеніті та мартенситі.

2. Магнетне мартенситне перетворення зароджується на концентраційних магнетних неоднорідностях з дезорієнтованою магнетною структурою типу спінового скла. Основною причиною магнетного переходу першого роду «неколінеарна магнетна структура → колінеарний феромагнетизм» є аномально велика спонтанна магнетострикція в аустеніті за охолодження нижче точки Кюрі та (або) аномально велика вимушена магнетострикція в сильному магнетному полі. Фазовий перехід здійснюється обмінною взаємодією електронів і не пов'язаний із рівнянням Клавзіуса–Клапейрона. Зміщення мартенситної точки в магнетному полі навіть за абсолютної температури $T \approx 0$ К перевищує величину $\Delta M_s / \Delta H = 3 \text{ К/(МА/м)}$. Цю величину $\Delta M_s / \Delta H$ можна вважати експериментальним критерієм наявності магнетного мартенситного переходу в крижах і стопах заліза.

3. Як дислокаційні, так і магнетні зародки мають критичні розміри (по об'єму) одного порядку величини $\approx 5\text{--}20 \text{ нм}^3$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. L. Kaufman and M. Cohen, *Progress in Metal Physics*, **7**: 165 (1958).
2. Ю. Н. Петров, *Український фізичний журнал*, **16**, № 9: 1409 (1971).
3. Ю. Н. Петров, *Доклады международной конференции «ICOMAT-77» (16–20 мая 1977 г.)* (Киев: 1978), с. 64.
4. G. B. Olson and M. Cohen, *Met. Trans. A*, **7A**: 1897 (1976).
5. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, and D. Turnbull, *JOM*, **1**: 691 (1949).
6. R. G. Davies and C. L. Magee, *Metall. Trans.*, **1**: 2927 (1970).
7. R. G. Davies and C. L. Magee, *Metall. Trans.*, **2**: 1939 (1971).
8. И. Я. Георгиева, О. П. Максимова, *Физ. мет. металловед.*, **32**, № 2: 364 (1971).
9. G. F. Bolling and R. H. Richman, *Phil. Mag.*, **19**: 247 (1969).
10. В. Л. Седов, *Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара* (Москва: Наука: 1987).
11. С. В. Григорьев, *Исследование критических явлений вблизи точки Кюри в инварных железо-никелевых сплавах поляризованными нейтронами* (Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук) (Санкт-Петербург: Институт ядерной физики: 1998).
12. А. З. Меньшиков, В. А. Шестаков, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 4: 722 (1977).
13. В. И. Гоманьков, Е. В. Козис, Б. Н. Мохов, *Докл. АН СССР*, **225**: 807 (1975).
14. И. В. Золотаревский, Н. С. Косенко, М. А. Кривоглаз, *Металлофизика*, **1**, № 2: 17 (1979).
15. И. В. Золотаревский, *Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении*, № 2: 22 (2020).

16. І. В. Золотаревський, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 2: 159 (2022).
17. И. В. Золотаревский, М. О. Щетинина, А. И. Золотаревский, *Физ. мет. металл.*, **122**, № 2: 138 (2021).
18. Л. Н. Ромашев, А. А. Леонтьев, В. М. Счастливцев, В. Д. Садовский, *Физ. мет. металл.*, **57**, № 4: 768 (1984).
19. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Acta Metal.*, **33**, No. 8: 1381 (1985).
20. М. А. Кривоглаз, В. Д. Садовский, *Физ. мет. металл.*, **18**, № 4: 502 (1964).
21. Л. Н. Ромашев, А. А. Леонтьев, В. Д. Садовский, *Физ. мет. металл.*, **66**, № 5: 935 (1988).
22. В. М. Счастливцев, Л. Н. Ромашев, В. Д. Садовский, *Физ. мет. металл.*, **67**, № 4: 629 (1989).
23. И. Г. Факидов, Л. Д. Ворончихин, Э. А. Завадский, А. М. Бурханов, *Физ. мет. металл.*, **19**, № 6: 852 (1965).
24. Е. А. Фокина, Л. В. Смирнов, В. Д. Садовский, *Физ. мет. металл.*, **27**, № 4: 756 (1969).
25. В. Д. Садовский, П. А. Малинен, Л. А. Мельников, *Металл.*, № 9: 30 (1972).
26. В. М. Счастливцев, Ю. В. Калетина, Е. А. Фокина, А. В. Королев, В. В. Марченков, *Физ. мет. металл.*, **91**, № 2: 61 (2001).
27. E. X. Sun, D. Z. Yang, T. Y. Hsu, F. M. Yang, and Y. W. Zhao, *ISIJ Int.*, **29**, No. 2: 154 (1989).
28. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26**, No. 9: 630 (1985).
29. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25**, No. 12: 837 (1984).
30. G. Oomi and N. Mōri, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, No. 9: 2924 (1981).
31. А. И. Захаров, А. З. Меньшиков, А. С. Уралов, *Физ. мет. металл.*, **36**, № 6: 1306 (1973).
32. И. В. Золотаревский, *Металофіз. новітні технол.*, **37**, № 5: 625 (2015).
33. Е. С. Боровик, А. С. Мильнер, *Лекции по магнетизму* (Харьков: ХГУ: 1966).
34. А. А. Галкин, Э. А. Завадский, В. М. Смирнов, В. И. Вальков, *Докл. АН СССР*, **218**, № 3: 552 (1974).
35. И. В. Золотаревский, С. В. Лоскутов, В. К. Манько, С. В. Сейдаметов, *Физ. мет. металл.*, **108**, № 2: 147 (2009).
36. И. В. Золотаревский, С. В. Лоскутов, М. О. Щетинина, *Физ. мет. металл.*, **119**, № 8: 794 (2018).

REFERENCES

1. L. Kaufman and M. Cohen, *Progress in Metal Physics*, **7**: 165 (1958).
2. Yu. N. Petrov, *Ukrayins'kyi Fizychnyy Zhurnal*, **16**, No. 9: 1409 (1971) (in Russian).
3. Yu. N. Petrov, *Proc. of Int. Conf. 'ICOMAT-77' (May 16–20, 1977)* (Kiev: 1978), p. 64 (in Russian).
4. G. B. Olson and M. Cohen, *Met. Trans. A*, **7A**: 1897 (1976).
5. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, and D. Turnbull, *JOM*, **1**: 691 (1949).
6. R. G. Davies and C. L. Magee, *Metall. Trans.*, **1**: 2927 (1970).

7. R. G. Davies and C. L. Magee, *Metall. Trans.*, **2**: 1939 (1971).
8. I. Ya. Georgieva and O. P. Maksimova, *Fiz. Met. Metalloved.*, **32**, No. 2: 364 (1971) (in Russian).
9. G. F. Bolling and R. H. Richman, *Phil. Mag.*, **19**: 247 (1969).
10. V. L. Sedov, *Antiferromagnetizm Gamma-Zheleza. Problema Invara* [Antiferromagnetism of Gamma Iron. Invar Problem] (Moskva: Nauka: 1987) (in Russian).
11. S. V. Grigor'ev, *Issledovanie Kriticheskikh Yavleniy Vblizi Tochki Kyuri v Invarnykh Zhelezo-Nikelevykh Splavakh Polyarizovannymi Neitronami* [Research of Critical Phenomena near the Curie Point in Invar Iron–Nickel Alloys by Polarized Neutrons] (Thesis of Disser. for Cand. Phys.-Math. Sci.) (Saint Petersburg: Institut Yadernoy Fiziki: 1998) (in Russian).
12. A. Z. Men'shikov and V. A. Shestakov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **43**, No. 4: 722 (1977) (in Russian).
13. V. I. Goman'kov, E. V. Kozis, and B. N. Mokhov, *Dokl. AN SSSR*, **225**: 807 (1975) (in Russian).
14. I. V. Zolotarevskiy, N. S. Kosenko, and M. A. Krivoglaz, *Metallofizika*, **1**, No. 2: 17 (1979) (in Russian).
15. I. V. Zolotarevskiy, *Novyye Materialy i Tekhnologii v Metallurgii i Mashinostroyenii*, No. 2: 22 (2020) (in Russian).
16. I. V. Zolotarevs'kyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 159 (2022) (in Ukrainian).
17. I. V. Zolotarevskiy, M. O. Shchetinina, and A. I. Zolotarevskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **122**, No. 2: 138 (2021) (in Russian).
18. L. N. Romashev, A. A. Leont'ev, V. M. Schastlivtsev, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **57**, No. 4: 768 (1984) (in Russian).
19. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Acta Metal.*, **33**, No. 8: 1381 (1985).
20. M. A. Krivoglaz and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **18**, No. 4: 502 (1964) (in Russian).
21. L. N. Romashev, A. A. Leont'ev, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **66**, No. 5: 935 (1988) (in Russian).
22. V. M. Schastlivtsev, L. N. Romashev, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **67**, No. 4: 629 (1989) (in Russian).
23. I. G. Fakidov, L. D. Voronchikhin, E. A. Zavadskiy, and A. M. Burkhanov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **19**, No. 6: 852 (1965) (in Russian).
24. E. A. Fokina, L. V. Smirnov, and V. D. Sadovskiy, *Fiz. Met. Metalloved.*, **27**, No. 4: 756 (1969) (in Russian).
25. V. D. Sadovskiy, P. A. Malinen, and L. A. Mel'nikov, *MiTOM*, No. 9: 30 (1972) (in Russian).
26. V. M. Schastlivtsev, Yu. V. Kaletina, E. A. Fokina, A. V. Korolev, and V. V. Marchenkov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **91**, No. 2: 61 (2001) (in Russian).
27. E. X. Sun, D. Z. Yang, T. Y. Hsu, F. M. Yang, and Y. W. Zhao, *ISIJ Int.*, **29**, No. 2: 154 (1989).
28. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Kijima, Z. Yu, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26**, No. 9: 630 (1985).
29. T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada, and M. Date, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25**, No. 12: 837 (1984).
30. G. Oomi and N. Mōri, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, No. 9: 2924 (1981).

31. A. I. Zakharov, A. Z. Men'shikov, and A. S. Uralov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **36**, No. 6: 1306 (1973) (in Russian).
32. I. V. Zolotarevskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 625 (2015) (in Russian).
33. E. S. Borovik and A. S. Mil'ner, *Lektsii po Magnetizmu* [Lectures on Magnetism] (Kharkiv: KhGU: 1966) (in Russian).
34. A. A. Galkin, E. A. Zavadskiy, V. M. Smirnov, and V. I. Val'kov, *Dokl. AN SSSR*, **218**, No. 3: 552 (1974) (in Russian).
35. I. V. Zolotarevskiy, S. V. Loskutov, V. K. Man'ko, and S. V. Seydametov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **108**, No. 2: 147 (2009) (in Russian).
36. I. V. Zolotarevskiy, S. V. Loskutov, and M. O. Shchetinina, *Fiz. Met. Metalloved.*, **119**, No. 8: 794 (2018) (in Russian).

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ВД «Академперіодика» НАН України
Передплатний індекс/Subscription index: 74312 ISSN 1024-1809

**Інформація для передплатників журналу
«МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Редакція журналу МНТ повідомляє читачів про передплату (що починається з будь-якого місяця випуску). Журнал МНТ входить за індексом **74312** до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату

1) у відділеннях поштового зв'язку через централізоване агентство ДПРПВ «ПРЕСА» (вул. Георгія Кирпи, буд. 2^а, 03999 Київ, Україна; телефакси: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406); e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) або

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

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

Код банку: 820172

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

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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