

Vol. 44, No. 11
November 2022

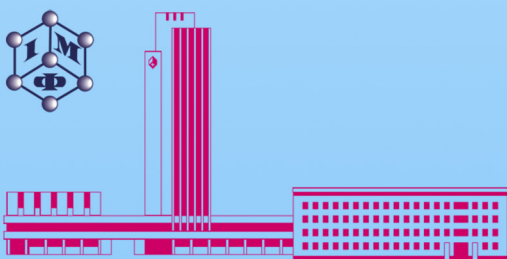
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 44, № 11 (2022)



**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: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА 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>
Г. Є. ГРЕЧНЕВ	<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 Ук- раїни, 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>
К. Г. ЛЕВЧУК	<i>відповідальний секретар редколегії, д-р техн. наук (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	K. G. LEVCHUK <i>Executive Managing Editor, Dr. Sc. (Tech.), G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, N.A.S.Ukr., Kyiv</i>
Є. 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. 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>
В. Б. МОЛОДКІН	<i>чл.-кор. НАН України (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ)</i>	V. B. MOLODKIN <i>Corresponding Member of the N.A.S.Ukr., 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 44, No. 11; November, 2022

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Crystal-Lattice Defects	On the Nature of Positive Hydrogen and Nitrogen Effects on Fatigue of Austenitic Steels <i>V. G. GAVRILJUK, V. M. SHYVANIUK, and S. M. TEUS</i>	1395
Metallic Surfaces and Films	Features of Formation of Sulphide Films on Surface of 17T1CY Steel in Environments Containing Hydrogen Sulphide <i>M. S. KHOMA, N. B. RATSKA, Kh. B. VASYLIV, and B. M. DATSKO</i>	1407
	Structure–Phase State and Properties of HVOF Quasi- Crystalline Al–Cu–Fe Coating Produced from Water- Atomized Powder <i>Haoliang TIAN, Changliang WANG, Zhang LI, Mykola O. IEFIMOV, Natalia P. ZAKHAROVA, and Viktor A. GONCHARUK</i>	1417
Physics of Strength and Plasticity	Hardness of Ti–6Al–4V (BT6) Alloy Samples Fabricated by 3D-Printing Based on Electron-Beam Melting of Wire <i>B. M. MORDYUK, M. O. VASYLYEV, S. M. VOLOSHKO, and N. I. KHRIPTA</i>	1433
	Surface Hardening of Ti6Al4V Alloy Using High- Frequency Mechanical Impacts <i>A. P. BURMAK, S. M. VOLOSHKO, B. M. MORDYUK, T. A. KRASOVSKYI, V. I. ZAKIEV, I. A. VLADYMYRSKYI, and M. A. VASYLYEV</i>	1453
	Development Directed Choice System of the Most Efficient Technology for Improving Sliding Bearings Babbitt Covers Quality. Pt. 1. Peculiarities of Babbitt	

Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	Coating Technologies <i>V. B. TARELNYK, O. P. GAPONOVA, Ie. V. KONOPLIANCHENKO, N. V. TARELNYK, M. Y. DUMANCHUK, M. O. MIKULINA, V. O. PIROGOV, S. O. GOROVY, and N. K. MEDVEDCHUK</i>	1475
	Influence of Protective Nanocomposite Coatings on State of Thermal and Strain Fields in Cutting Plate <i>D. A. BELOUS, A. YU. BADALIAN, A. A. GONCHAROV, O. V. KHOMENKO, and S. A. GONCHAROVA</i>	1495
	Conditions for Deposition of Surface Micro-Nanostructures of Silver and Zinc from Plasma of Overvoltage Nanosecond Discharge in Argon <i>O. K. SHUAIBOV, R. V. HRYTSAK, O. I. MINYA, Z. T. GOMOKI, and M. I. VATRALA</i>	1509
	Electrophysical Properties of Composites Based on Hydrogenated Titanium with Different Contents of Thermally Expanded Graphite <i>H. Yu. MYKHAILOVA, E. G. LEN, M. M. YAKYMCHUK, V. A. DEKHTYARENKO, I. Ye. GALSTIAN, M. Ya. SHEVCHENKO, O. Yu. GERASYMOV, E. A. TSAPKO, V. I. PATOKA, and M. O. RUD</i>	1523
Amorphous and Liquid States	Thermophysical Study of Sodium–Indium Alloy <i>N. PANTHI, I. B. BHANDARI, and I. KOIRALA</i>	1535
	Peculiarities of Initial Stage of Cu–Fe Alloy Components Interaction During Melting in Induction Crucible Furnace <i>O. V. NOGOVITSYN, V. O. SEREDENKO, O. V. SEREDENKO, I. R. BARANOV, and V. P. SHKOLYARENKO</i>	1551

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

Executive Managing Editor—*K. H. Levchuk*

Executive Editor—*L. Ya. Yermolenko*

Editors—*M. V. Shcherbyna, K. H. Levchuk, M. V. Manilo*

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

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

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

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

Printed by Publishing House ‘Akademperiodyka’, N.A.S. of Ukraine

4 Tereshchenkivska 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.44.11>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 44, № 11; листопад, 2022

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	IX
Дефекти кристалічної ґратниці	Механізм позитивного впливу водню та азоту на втомність аустенітних криць <i>В. Г. ГАВРИЛЮК, В. М. ШИВАНЮК, С. М. ТЕУС</i>	1395
Металічні поверхні та плівки	Особливості формування сульфідних плівок на поверхні криці 17Г1СУ у сірководневмісних середовищах <i>М. С. ХОМА, Н. Б. РАЦЬКА, Х. Б. ВАСИЛІВ, Б. М. ДАЦКО</i>	1407
	Структурно-фазовий стан та властивості високошвидкісного повітряно-паливного квазикристалічного покриття Al–Cu–Fe, виготовленого з порошку, розпорошеного водою <i>Гао Ліанґ ТЬЯН, Чен Ліанґ ВАНґ, Жанґ ЛІ, М. О. ЄФІМОВ, Н. П. ЗАХАРОВА, В. А. ГОНЧАРУК</i>	1417
Фізика міцності та пластичності	Твердість зразків стопу Ti–6Al–4V (BT6), виготовлених 3D-друком на основі електронно-променевого топлення дроту <i>Б. М. МОРДЮК, М. О. ВАСИЛЬЄВ, С. М. ВОЛОШКО, Н. І. ХРІПТА</i>	1433
	Зміцнення поверхні стопу BT6 високочастотними механічними ударами <i>А. П. БУРМАК, С. М. ВОЛОШКО, Б. М. МОРДЮК, Т. А. КРАСОВСЬКИЙ, В. І. ЗАКІЄВ, І. А. ВЛАДИМИРСЬКИЙ, М. О. ВАСИЛЬЄВ</i>	1453
	Розробка системи спрямованого вибору найефективнішої технології підвищення якості бабітових покриттів підшипників ковзання. Ч. 1. Особливості технологій нанесення бабітових покриттів <i>В. Б. ТАРЕЛЬНИК, О. П. ГАПОНОВА,</i>	

Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	<i>Є. В. КОНОПЛЯНЧЕНКО, Н. В. ТАРЕЛЬНИК, М. Ю. ДУМАНЧУК, М. О. МІКУЛІНА, В. О. ПИРОГОВ, С. О. ГОРОВИЙ, Н. К. МЕДВЕДЧУК</i>	1475
	Вплив захисних нанокompозитних покриттів на стан теплових і деформаційних полів у різальній пластині <i>Д. О. БІЛОУС, А. Ю. БАДАЛЯН, О. А. ГОНЧАРОВ, О. В. ХОМЕНКО, С. А. ГОНЧАРОВА</i>	1495
	Умови осадження поверхневих мікро-наноструктур срібла та цинку з плазми перенапруженого наносекундного розряду в аргоні <i>О. К. ШУАІБОВ, Р. В. ГРИЦАК, О. Й. МІНЯ, З. Т. ГОМОКІ, М. І. ВАТРАЛА</i>	1509
Аморфний і рідкий стани	Електрофізичні властивості композитів на основі гідрогенізованого титану з різними вмістами терморозширеного графіту <i>Г. Ю. МИХАЙЛОВА, Є. Г. ЛЕНЬ, М. М. ЯКИМЧУК, В. А. ДЕХТЯРЕНКО, І. Є. ГАЛСТЯН, М. Я. ШЕВЧЕНКО, О. Ю. ГЕРАСИМОВ, Є. А. ЦАПКО, В. І. ПАТОКА, М. О. РУДЬ</i>	1523
	Теплофізичне дослідження стопу натрій-індій <i>Н. ПАНТІ, І. Б. БХАНДАРІ, І. КОЙРАЛА</i>	1535
	Особливості початкового етапу взаємодії компонентів стопу Cu-Fe під час топлення в індукційній тигельній печі <i>О. В. НОГОВІЦІН, В. О. СЕРЕДЕНКО, О. В. СЕРЕДЕНКО, І. Р. БАРАНОВ, В. П. ШКОЛЯРЕНКО</i>	1551

Наукові редактори випуску: *В. С. Харченко, В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *К. Г. Левчук*

Редактор-коректор *Л. Я. Єрмоленко*

Технічні редактори: *М. В. Щербина, К. Г. Левчук, М. В. Маніло*

Художній редактор *Л. Я. Єрмоленко*

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 «МфНТ»

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 30.11.2022 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 14,46. Обл.-вид. арк. 13,31.

Тираж 55 пр. Зам. № 6799 від 08.12.2022 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.44.11>

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 Vlastyivosti 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 з металічними властивостями; рецензії на монографії; інформацію про конференції, семінари; відомості з історії металофізики; рекламу нових технологій, матеріалів, приладів. Журнал дотримується загальноприйнятих принципів, зазначених на його сайті в документах з публікаційної етики та щодо неприйнятних практик.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

11. Посилання на літературні джерела слід давати у вигляді порядкового номера, надрукованого в рядок у квадратних дужках. Список цитованої літератури складається по черговості 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. Tarel'nyk, 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.slovyuk.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: 36.40.Cg, 61.43.-j, 61.72.Ff, 61.72.Hh, 61.72.Lk, 64.70.kd, 75.50.Bb

On the Nature of Positive Hydrogen and Nitrogen Effects on Fatigue of Austenitic Steels

V. G. Gavriljuk, V. M. Shyvaniuk, and S. M. Teus

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

The hydrogen and nitrogen effects on fatigue life of austenitic steels are discussed using the *ab initio* calculations of electron structure, analysis of atomic distribution and dislocation substructure. As shown, both elements increase the concentration of free electrons in the f.c.c. iron softening thereby the crystal lattice, decreasing specific energy of dislocations and increasing their mobility. As a result, the dominant occurrence of short-range atomic order in the metal solid solutions causes localization of plastic deformation and consequent formation of dislocation slip bands. A combination of these factors realizes in the localized reversible planar slip of dislocations, which prevents their intersection with nucleation of submicrocracks and decreases the crack growth rate during fatigue tests, *i.e.*, prolongs the fatigue life.

Key words: austenitic steel, fatigue life, hydrogen, nitrogen, interatomic interactions, dislocations.

Вплив водню та азоту на втомність аустенітних криць аналізується базуючись на *ab initio* розрахунках електронної структури, близькому атомовому порядку і дислокаційній структурі. Одержано, що обидва елементи підвищують концентрацію вільних електронів в ГЦК-залізі, пом'якшуючи кристалічну ґратницю, зменшуючи питому енергію дислокацій та збільшуючи їх рухомість. За наявності близького атомового порядку твердому розчині це приводить до локалізації пластичної деформації і формуванню дислокаційних смуг ковзання. Комбінація цих чинників реалізується у локалізованому зворотньому планарному ковзанню дислокацій, що протидіє їх взаємному перетину із зародженням субмік-

Corresponding author: Valentyn Gennadiyovych Gavriljuk
E-mail: gavr@imp.kiev.ua

Citation: V. G. Gavriljuk, V. M. Shyvaniuk, and S. M. Teus, On the Nature of Positive Hydrogen and Nitrogen Effects on Fatigue of Austenitic Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 11: 1395–1405 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1395](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1395)

ротріщин, зменшуючи тим самим швидкість росту втомної тріщини в процесі циклічного механічного навантаження.

Ключові слова: аустенітна криця, втома, водень, азот, міжатомові взаємодії, дислокації.

(Received August 16, 2022; in final version, September 23, 2022)

1. INTRODUCTION

While studying hydrogen effect on fatigue of the gaseous hydrogen charged AISI type 304 and 316L austenitic steels using the compression-tension tests, Murakami *et al.* [1] found out the unexpected phenomenon of hydrogen-increased fatigue life. For example, see Fig. 1, the hydrogen-caused accelerated growth of the fatigue crack in steel 304 containing 23.9 wt.ppm of hydrogen was replaced by its slowing down with further increase of hydrogen concentration. The authors interpreted this result in terms of hydrogen-caused softening-hardening supposing the pinning of dislocations by hydrogen atoms located at dislocation core and the increase in their mobility when dislocations are released from hydrogen.

According to this model, hydrogen atoms diffuse into the zone of high hydrostatic tensile stresses ahead of the crack tip and, before their trapping by dislocations, enhance dislocation mobility causing slip localization. Outside the plastic zone, hydrogen produces the increased yield stress pinning the dislocations and, thereby, blocking the enlargement of plastic zone and retarding the growth of fatigue crack.

Discussing this interpretation, it is worth noting that all available data on the hydrogen-induced hardening in iron and austenitic steels were obtained using the only electrochemical hydrogen charging; see, *e.g.*, [2–5]. However, as shown by Mogilny *et al.* [6, 7], electrochemical charging is accompanied by plastic deformation, which causes hardening, whereas the hydrogen-induced softening occurs in the case of gaseous hydrogenation [7, 8].

A quite different interpretation was proposed by Kirchheim [9] based on his concept of formation and motion of kinks under the effect of mobile solute atoms. According to Kirchheim, two factors control the strain rate: time τ_g for double kink generation and time τ_m needed to move the kinks to the ends of a dislocation segment. Solute atoms segregated at dislocations reduce the energy for kinks formation and, therefore, decrease τ_g . On the condition of $\tau_m < \tau_g$ still being valid, it leads to the increased strain rate, *i.e.*, to softening. With increasing contents of solutes, they enhance the dragging force on the moving kinks, which increases τ_m and results in $\tau_m > \tau_g$. In the case of austenitic steels supersaturated by hydrogen atoms, their drag on the kinks dom-

inates over hydrogen-caused enhancement of kink formation leading to the decreased strain rate, *i.e.*, to the hardening.

However, the Peierls relief is rather shallow in the f.c.c. crystal lattice of austenitic steels. Moreover, hydrogen causes a further decrease of the Peierls relief, see [10, 11] for hydrogen in iron, so that formation of kinks on the dislocations becomes insubstantial. For example, just for this reason, the Snoek–Köster relaxation interpreted by Seeger [12] as formation and motion of paired kinks does not occur in the f.c.c. metallic solid solutions including austenitic steels. The exceptional case, see [13], is the hydrogen S–K relaxation in nickel having the high stacking fault energy, SFE, of $\cong 120\text{--}130\text{ mJ/m}^2$ [14] and, consequently, narrow dislocations where kinks are easily formed.

Moreover, because of the shallow Peierls relief, mobility of dislocations under applied stress in the f.c.c. metals are controlled by their intersections, not by kink formation and motion, see, *e.g.*, Seeger's theory for the yield stress in the f.c.c. crystals [15, 16] and its experimental confirmation for austenitic steels by Obst and Nyilas [17], Nyilas *et al.* [18], Gavriljuk *et al.* [19] and for Cu, CuNiMn and AlMgMn alloys by Obst [20].

A more appropriate analysis of hydrogen effect on the fatigue life of austenitic steels can be performed taking into account a specific character of plastic deformation during the fatigue tests. Margolin *et al.* [21] were possibly the first to analyse the fatigue crack initiation in the compression-tension tests depending on the dislocation slip character. The reversed cycling during fatigue tests produces formation of folds accompanying the wavy slip in Cu and Al, whereas these folds disappear in the case of Cu–7.5Al alloy characterized by the planar slip mode. As a result, the reversible gliding of dislocations on the same slip planes is accompanied by the annihilation of dislocations having the opposite signs.

The planar slip of dislocations and formation of parallel slip bands is a feature of the cold worked hydrogen-charged austenitic steels. Just the same dislocation substructure is formed in the nitrogen austenitic steels during plastic deformation, see, *e.g.*, [22]. This similarity in the produced dislocation substructure makes reasonable the comparison of hydrogen and nitrogen effects on the fatigue crack rate in austenitic steels searching for a reason of the prolonged fatigue life in both cases.

2. FATIGUE CRACK LIFE AND FATIGUE STRESS IN NITROGEN AUSTENITIC STEELS

Like hydrogen effect detected by Murakami *et al.* [1], the fatigue crack propagation rate da/dN with the crack length a and cycle number N measured at 295 K in the AISI 304 type steel Cr18Ni10 steel was earlier found to decrease by Tobler and Reed [23] with increasing nitrogen

content from 0.039 to 0.240 wt.%. The residual carbon content in the several studied heats statistically varied between 0.028 and 0.094 wt.% and did not dominantly change the effect of nitrogen.

The opposite nitrogen effect, namely the nitrogen-increased crack propagation rate was observed by Tobler and Reed in the tests performed at 76 K and 4 K, where the $\gamma \rightarrow \alpha$ and $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformations occurred. In contrast to these data, Vogt *et al.* [24] observed a decreased crack propagation rate with increasing nitrogen content from 0.033 wt.% in austenitic steel 316L to 0.235 wt.% in the more stable steel 316LN, see comparison of the data mentioned by Tobler and Reed and Vogt in Fig. 2.

The nitrogen-increased low temperature fatigue life was also demonstrated by Nyilas *et al.* [18] by comparing the crack propagation rate in the high nitrogen austenitic steel CSUS-JN1 (Cr25Ni15Mn4N0.35) and in the low nitrogen steel 316LN (Cr17Ni13Mo3N0.15), see Fig. 3.

These studies were continued by Taillard and Foct [25] and Degallaix *et al.* [26] combined with a thorough analysis of dislocation substructure in steel AISI 316 alloyed with 0.08 or 0.25% of nitrogen. Presented in Fig. 4 are their fatigue stress data at two levels of strain

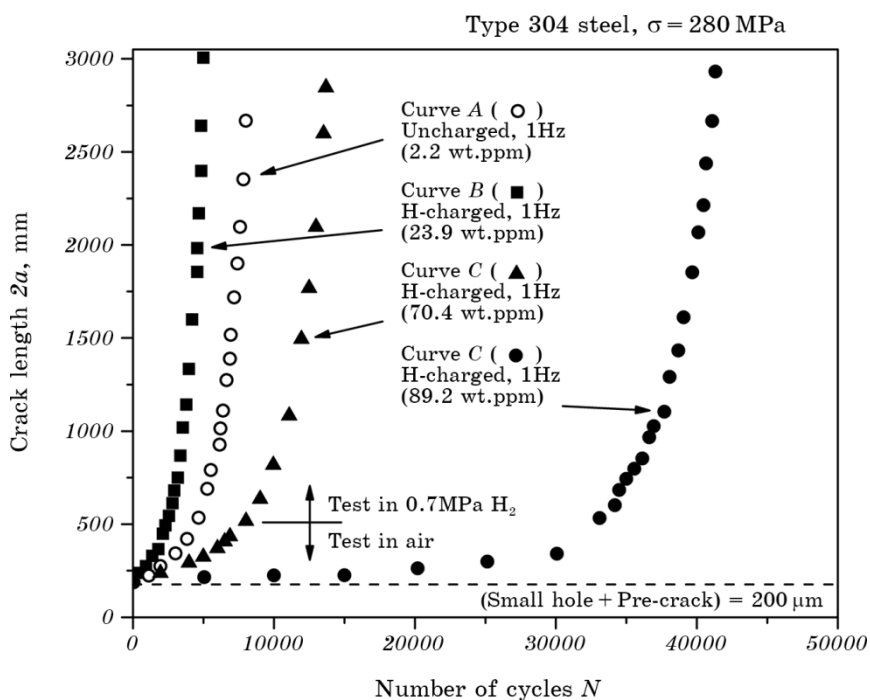


Fig. 1. Effect of hydrogen content on fatigue crack growth as redrawn from Murakami *et al.* [1].

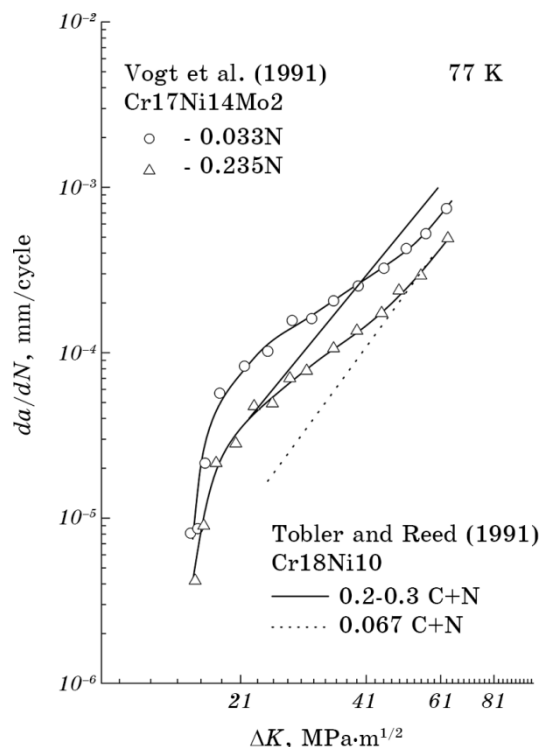


Fig. 2. Nitrogen effect on the fatigue crack growth rate at 77 K in steel Cr18Ni10 after Tobler and Reed [23] and steel Cr17Ni14Mo2 after Vogt [24].

amplitudes and characteristics of ensembles.

At the strain amplitude of 2%, softening of the nitrogen steel starts already above 10 cycles of the tests, whereas hardening continues up to the end of fatigue life if the steel is insignificantly alloyed with nitrogen. The observed softening is promoted by the dense planar dislocation arrays which can just be expected for reversible cyclic slip.

The presented data allow to see that hydrogen effect against hydrogen embrittlement found by Murakami *et al.* [1] is identical to that in the nitrogen austenitic steels. One can suppose that, in the both cases, it is caused by the reversibility of dislocation slip during fatigue tests provided that slip planarity occurs.

3. CONDITIONS FOR REVERSIBILITY OF PLASTIC DEFORMATION DURING FATIGUE TESTS

To shed light on the nature of crystal lattice softening, the hydrogen and nitrogen effects on atomic interactions was studied using *ab initio*

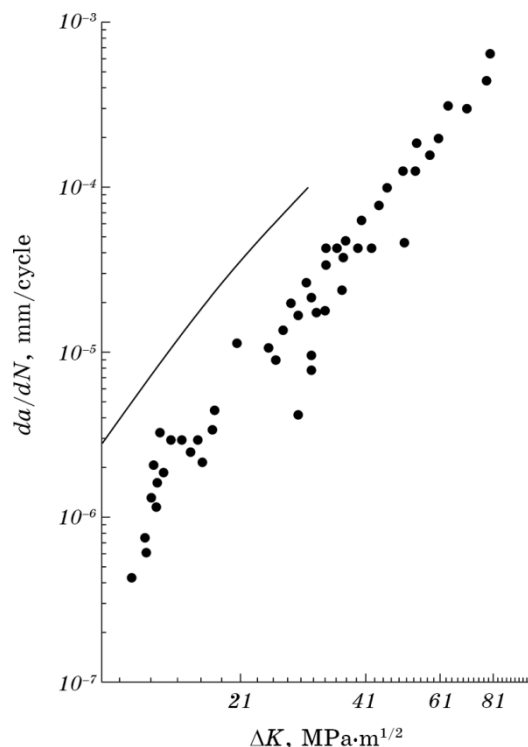


Fig. 3. Fatigue crack growth rate *versus* stress intensity factor at 12 K in steels Cr25Ni15N0.35 (filled circles) and AISI 316LN (solid line). After Nyilas *et al.* [17].

calculations of the electron structure in the iron.

Calculated were the atomic clusters containing 32 iron and 1 hydrogen or nitrogen atoms. As hydrogen induces ferromagnetism in the f.c.c. iron, the calculations for the Fe_{32}H system were performed taking into account the spin polarization, see [27] for details. Important for the interpretation of nitrogen- and hydrogen-caused softening is a similar effect of hydrogen and nitrogen on the electron structure of austenitic steels, see Fig. 5.

As follows from these calculations, see the bound states at the bottom of the d band, the binding between interstitial and iron atoms is provided by the overlapping of Fe- $3d$ and H- $1s$ electrons for the Fe-H bonds and Fe- $3d$ and N- $2p$ electrons for the Fe-N bonds. The most significant is that, in contrast to the effect of carbon [28], the density of electron states at the Fermi level increases by hydrogen and nitrogen, see insets in the upper corners of Fig. 5.

This result suggests an increase in the concentration of free electrons, which was earlier observed in the experimental measurements

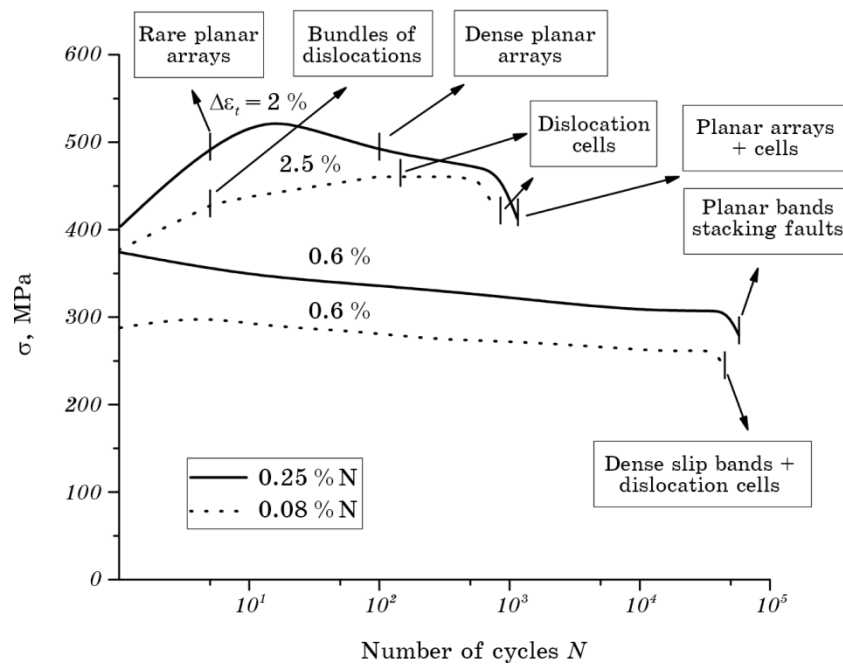


Fig. 4. Fatigue stress versus number of cycles for two austenitic steels with nitrogen contents 0.08 (dashed lines) and 0.25 mass% (solid lines) tested at ambient temperature with the strain amplitudes 0.6 and 2 (2.5)%. Dislocation substructures formed at different stages of fatigue tests are characterized in rectangles. Modified from Taillard *et al.* [25] and Degallaix *et al.* [26].

for hydrogen [29] and nitrogen [30] in the austenitic steels. The consequent weakening of interatomic bonds decreases the specific energy of dislocations, *i.e.*, their line tension, which enhances mobility of dislocations. These hydrogen and nitrogen effects on the atomic interactions are confirmed by the increased Snoek–Köster relaxation strength in the iron-based interstitial solid solutions; see, *e.g.*, [31], and by the enhanced strain dependence of internal friction; see, *e.g.*, [32].

The local increase of metallic character of interatomic bonds within the hydrogen or nitrogen atmospheres around the dislocations compensates the generally harmful effect of interstitial atoms and accelerates dislocation movement. Just for this reason, as shown in Fig. 1, a small amount of hydrogen, 23.9 wt.ppm, blocks dislocations and assists embrittlement, whereas the further increase of hydrogen concentration becomes sufficient for improving plasticity.

Thus, the softening of the crystal lattice caused by the increased concentration of free electrons is a common feature of hydrogen- and nitrogen-doped iron alloys. At the same time, the planar slip of dislocations in the hydrogen-charged and nitrogen-alloyed austenitic steels

has a quite different origin. The hydrogen-caused formation of slip bands is often attributed to a decrease in the stacking fault energy referring to the measurements performed by Pontini and Hermida [33] in their x-ray diffraction studies of the 304 type austenitic steel and by Ferreira *et al.* [34] based on the *in-situ* TEM observations of a 310S steel. The former authors obtained a decrease in the SFE of $\sim 40\%$ at the hydrogen content of 18 ppm, while the latter reported the hydrogen effect of $\cong 20\%$ at its pressure of 40 Torr. The expected result amounts to easing the movement of split dislocations in their slip planes and retarding the cross slip. However, it remains unclear why the separate parallel slip planes should be accumulated into the slip bands.

A more realistic mechanism for localization of plastic deformation was proposed by Gerold and Karnthaler [35], according to which the short-range atomic order is responsible for the localized slip of dislocations regardless the stacking fault energy decreases or increases.

Relating to the hydrogen effect in austenitic steels, the inherently existing short-range atomic order, namely the short-range decomposition of the f.c.c. iron-based solid solutions, results in localization of

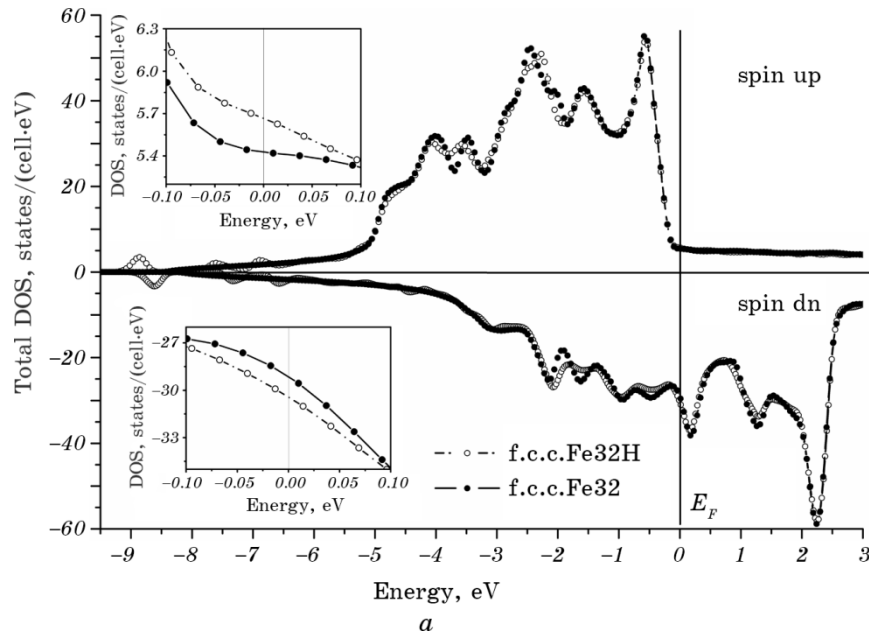
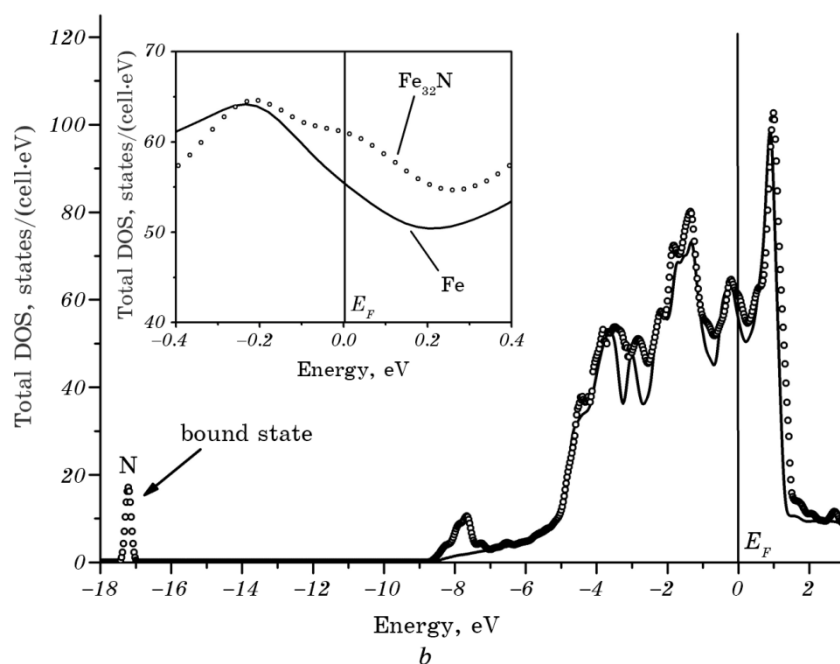


Fig. 5. Effect of hydrogen (a) and nitrogen (b) on the density of electron states at the Fermi level in the f.c.c. iron. The spin polarization, spin up and spin down, was taken into account during the calculations of electron structure of the Fe–H system. The situation at the Fermi level is shown in the insets on the both Figures.



Continuation of Fig. 5.

plastic deformation which is merely enhanced by hydrogen due to its different solubility in the submicrovolumes of different chemical compositions and, consequently, the increased mobility of dislocations in those of locally higher hydrogen concentration, see about details Gavriljuk *et al.* [36].

Slip planarity in the nitrogen austenitic steels is caused by the nitrogen-induced short range atomic ordering which is characterized by the prevailing nearest neighbourhood of the atoms of different kinds; see, *e.g.*, [37] about a correlation between the short-range atomic order and the electron structure. Despite the difference in the kinds of short-range atomic order, the slip bands in the both nitrogen and hydrogen cases are formed because the atomic order is destroyed by the first emitted dislocations so that movement of the next dislocations within the same areas requires a smaller expended energy.

It is also worth noting that Cu–Al solid solutions, where Margolin *et al.* [21] noted slip planarity, are also characterized by the short-range atomic order with formation of highly ordered atomic configurations including even separate SRO domains; see, *e.g.*, Epperson *et al.* [38].

Therefore, the high concentration of free electrons in combination with the short-range atomic order cause the slip planarity and enhanced dislocation mobility, which finally results in the prolonged re-

versible cyclic deformation.

4. SUMMARY

A decrease in the fatigue crack growth rate by hydrogen and nitrogen in austenitic steels is caused by reversibility of plastic deformation combined with localization of dislocation slip. Among possible mechanisms of the localized slip enhanced by hydrogen and induced by nitrogen, the short-range atomic order seems to be the most realistic. The reversible slip of dislocations is facilitated by softening of the f.c.c. crystal lattice caused in turn by the increase in the concentration of free electrons due to alloying of the iron-based solid solutions with nitrogen or charged with hydrogen.

REFERENCES

1. Y. Murakami, T. Kanezaki, and Y. Mine, *Metall. Mater. Trans. A*, **41**: 2548 (2010).
2. D. G. Ulmer and C. J. Altstetter, *Acta Metall. Mater.*, **39**: 1237 (1991).
3. S. Asano and R. Otsuka, *Scr. Mater.*, **10**: 1015 (1976).
4. D. P. Abraham and C. J. Altstetter, *Metall. Mater. Trans. A*, **26**: 2849 (1995).
5. C. San Marchi, *Intern. J. Hydrogen Energy*, **33**: 889 (2008).
6. G. S. Mogilny, S. M. Teus, V. N. Syvanyuk, and V. G. Gavriljuk, *Mat. Sci. Eng. A*, **648**: 260 (2015).
7. G. S. Mogilny, V. N. Shyvaniuk, S. M. Teus, L. M. Ivaskevich, and V. G. Gavriljuk, *Acta Mater.*, **194**: 516 (2020).
8. Y. Zhao, M.-Y. Seoka, I.-C. Choia, Y.-H. Leeb, S.-J. Parkc, U. Ramamurtyde, J.-Y. Sunf, and J.-Il Janga, *Scr. Mater.*, **107**: 46 (2015).
9. R. Kirchheim, *Scr. Mater.*, **67**: 767 (2012).
10. S. Taketomi, R. Matsumoto, and N. Miyazaki, *J. Mater. Sci.*, **43**: 1166 (2008).
11. S. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, *Sci. Reports*, **3**: Article Number: 2760 (2013).
12. A. Seeger, *physica status solidi (a)*, **55**: 457 (1979).
13. A. Zielinski, G. Hauptmann, U. Holzwarth, and H. Kronmüller, *Z. Metallkd.*, **87**: 104 (1996).
14. C. B. Carter and S. M. Holmes, *Philos. Mag.*, **35**: 1161 (1977).
15. A. Seeger, *Philos. Mag.*, **45**: 771 (1954).
16. A. Seeger, *Philos. Mag.*, **46**: 1194 (1955).
17. B. Obst and A. Nyilas, *Mat. Sci. Eng. A*, **137**: 141 (1991).
18. A. Nyilas, B. Obst, and H. Nakajima, *High Nitrogen Steels, HNS 93* (Eds. V. G. Gavriljuk and V. M. Nadutov) (Kiev: Institute for Metal Physics: 1995), p. 339.
19. V. G. Gavriljuk, A. L. Sozinov, J. Foct, Yu. N. Petrov, and Yu. A. Polushkin, *Acta Mater.*, **46**: 1157 (1998).
20. B. Obst, *Handbook of Applied Superconductivity* (Ed. B. Seeger) (Philadelphia, Bristol: Institute of Physics Publishing: 1998), p. 969.
21. H. Margolin, Y. Mahajan, and Y. Saleh, *Scr. Metall.*, **10**: 1115 (1976).

22. V. G. Gavriljuk, A. I. Tyshchenko, V. V. Bliznuk, I. L. Yakovleva, S. Riedner, and H. Berns, *Steel Res. Intern.*, **79**: 413 (2008).
23. R. L. Tobler and R. P. Reed, *J. Testing Evaluation*, **12**: 364 (1984).
24. J. B. Vogt, J. Foct, C. Regnard, G. Robert, and J. Dhers, *Metall. Trans. A*, **22**: 2385 (1991).
25. R. Taillard and J. Foct, *High Nitrogen Steels, HNS 88* (Eds. J. Foct and A. Hendry) (London: The Institute of Metals: 1989), p. 387.
26. S. Degallaix, J. I. Dickson, and J. Foct, *High Nitrogen Steels, HNS 88* (Eds. J. Foct and A. Hendry) (London: Institute of Metals: 1989), p. 380.
27. V. G. Gavriljuk, V. M. Shyvaniuk, and S. M. Teus, *Hydrogen in Engineering Metallic Materials* (Springer Nature Switzerland AG: 2022), p. 26.
28. V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina, V. N. Shyvanyuk, and S. M. Teus, *Corros. Rev.*, **31**, No. 2: 33 (2013).
29. B. D. Shanina, V. G. Gavriljuk, S. P. Kolesnik, and V. N. Shivanyuk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**: 298 (1999).
30. V. G. Gavriljuk, S. P. Efimenko, Ye. E. Smuk, S. Yu. Smuk, B. D. Shanina, N. P. Baran, and V. M. Maximenko, *Phys. Rev. B*, **48**: 3224 (1993).
31. V. G. Gavriljuk, V. N. Shivanyuk, and B. D. Shanina, *Acta Mater.*, **53**: 5017 (2005).
32. V. G. Gavriljuk, V. N. Shyvaniuk, and S. M. Teus, *Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (IFMS-19)* (Eds. Igor S. Golovin and Francesco Cordero) *J. Alloys Compd.*, Special Issue ICIFMS-19: Article 161260 (2021).
33. A. E. Pontini and J. D. Hermida, *Scr. Mater.*, **37**: 1831 (1997).
34. P. J. Ferreira, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum, *Mater. Sci. Forum*, **207**, Iss. 209: 207 (1996).
35. V. Gerold and H. P. Karnthaler, *Acta Metall.*, **37**: 2177 (1989).
36. V. G. Gavriljuk, V. M. Shyvaniuk, and S. M. Teus, *Hydrogen in Engineering Metallic Materials* (Springer: 2022), p. 255.
37. V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina, and H. Berns, *Acta Mater.*, **48**: 3879 (2000).
38. J. E. Epperson, P. Fürnrohr, and C. Ortiz, *Acta Crystallogr., Section A*, **34**: 667 (1978).

PACS numbers: 06.30.Ft, 67.30.hr, 81.40.Np, 82.30.Rs, 68.35.B, 68.43-h

Особливості формування сульфідних плівок на поверхні криці 17Г1СУ у сірководневмісних середовищах

М. С. Хома, Н. Б. Рацька, Х. Б. Василів, Б. М. Дацко

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79060 Львів, Україна*

Проаналізовано особливості формування сульфідних плівок на поверхні криці 17Г1СУ після експозиції 150, 480 та 720 годин у хлоридноацетатному розчині за різної концентрації сірководню. Досліджено вплив вмісту сірководню (100, 500 і 1500 мг/дм³) у корозивному середовищі на характер корозії і наводнювання криці. Методом вакуумної екстракції водню виявили, що об'єм дифузійно активного водню значно більший, ніж залишкового і становить 70–80%. Встановлено, що зі збільшенням експозиції криці від 150 до 720 годин загальна кількість абсорбованого водню зростає за концентрації сірководню у корозивному середовищі 100 мг/дм³ у 2,8 рази, за 500 і 1500 мг/дм³ — у $\cong 1,6$ рази. Розвиток корозії залежить від вмісту сірководню, тривалості витримки криці та визначається природою сульфідних плівок, що формуються на поверхні. Встановлено, що за концентрації сірководню 500 мг/дм³ після експозиції 480 годин на поверхні утворюються воднем ініційовані тріщини, а їх кількість істотно зростає зі збільшенням вмісту H₂S і часу витримки криці у корозивному середовищі.

Ключові слова: сульфідні плівки, сірководень, трубна криця, наводнювання, сірководнева корозія.

The peculiarities of the formation of sulphide films on the surface of 17Г1СУ steel after exposure for 150, 480, and 720 hours in a chloride-acetate solution

Corresponding author: Nadiya Bogdanivna Ratska
E-mail: nadijaratska@gmail.com

*G. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine,
5 Naukova Str., UA-79060 Lviv, Ukraine*

Citation: M. S. Khoma, N. B. Ratska, Kh. B. Vasylyv, and B. M. Datsko, Features of the Formation of Sulfide Films on the Surface of 17Г1СУ Steel in Environments Containing Hydrogen Sulphide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1407–1416 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1407](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1407)

with different concentrations of hydrogen sulphide are analysed. The influence of the content of hydrogen sulphide (100, 500 and 1500 mg/dm³) in a corrosive environment on the nature of corrosion and flooding of steel is studied. Using the method of vacuum extraction of hydrogen, it is found that the volume of diffusion-active hydrogen is much larger than that of residual hydrogen and amounts to 70–80%. As established, with an increase in the exposure of steel from 150 to 720 hours, the total amount of absorbed hydrogen increases by 2.8 times at a concentration of hydrogen sulphide in a corrosive environment of 100 mg/dm³, by ≈ 1.6 times at 500 and 1500 mg/dm³. The development of corrosion depends on the content of hydrogen sulphide, the duration of exposure of the steel and is determined by the nature of the sulphide films formed on the surface. As established, at a concentration of hydrogen sulphide of 500 mg/dm³ after exposure for 480 hours, hydrogen-initiated cracks form on the surface, and their number increases significantly with an increase in the H₂S content and the time the steel is exposed to a corrosive environment.

Key words: sulphide films, hydrogen sulphide, pipe steel, flooding, hydrogen sulphide corrosion.

(Отримано 28 липня 2022 р.; остаточн. варіант — 16 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП

Працездатність обладнання нафтогазової промисловості суттєво знижується за присутності у робочих середовищах сірководню, який сприяє руйнуванню металевих конструкцій в результаті електрохімічної та хімічної корозії, а також водневого окрихчення. Ступінь агресивності технологічних середовищ, визначається присутністю у ньому й інших корозійних домішок, зокрема вуглекислого газу, хлорорганічних сполук тощо [1, 3–5]. Одним із основних чинників, що впливають на кінетику сірководневої корозії і формування сульфідних плівок, є концентрація сірководню. Враховуючи вплив сірководню різної концентрації на характер формування продуктів корозії на поверхні криці 17Г1СУ можна передбачити небезпеку руйнування трубних систем під час транспортування корозивних середовищ.

Залежно від характеристик середовища і властивостей криці, таких як фазовий склад, структура, наявність домішок, кількість і морфологія неметалевих включень, форми корозійних руйнувань можуть бути різними: загальна і точкова корозія (пітинг), корозія у вигляді протяжних канавок, корозійне розтріскування, вибіркова корозія та ін. Відомо, що локальна корозія криці супроводжується наводнюванням металу навколо зародків виразок, які приводять до її окрихчування, яке полегшує зародження і розповсюдження тріщин. Проте природу корозійного пошкодження поверхні криці, зокрема у середовищах із різним вмістом сірководню та після трива-

лої експлуатації труб вивчено недостатньо. Тому дослідження корозійних процесів трубної криці за впливу сірководню актуальні, що сприятиме поліпшенню протикорозійного захисту промислових труб і дасть змогу прогнозувати їх експлуатаційний ресурс.

Мета роботи — вивчити вплив концентрації сірководню після різної експозиції криці 17Г1СУ у хлоридноацетатному розчині на особливості формування сульфідних плівок та оцінити характер її корозії.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках криці 17Г1СУ (рисунок 1) розміром $25 \times 20 \times 9$ мм після експозиції 150, 480 та 720 годин у розчині $5\% \text{ NaCl} + 0,5\% \text{ CH}_3\text{COOH}$ ($\text{pH} = 2,9$) з концентрацією сірководню 100, 500, 1500 мг/дм^3 , відхилення від концентрації складало не більше 10%.

Продукти корозії після витримки у сірководневому середовищі із поверхні криць зачищали, зразки промивали водою і ретельно висушували.

Сірководневі розчини готували, пропускаючи газову суміш сірководню та аргону відповідних концентрацій через робочий розчин; експерименти починали після 2 годин барботування. Сірководень одержували гідролізом сульфиду алюмінію, що гарантувало його чистоту. Концентрацію сірководню в розчині визначали фотоколориметричною метою з використанням *N,N*-диметил-*n*-фенілендіаміну за його вмісту у 50 мг/дм^3 та йодометричною — за

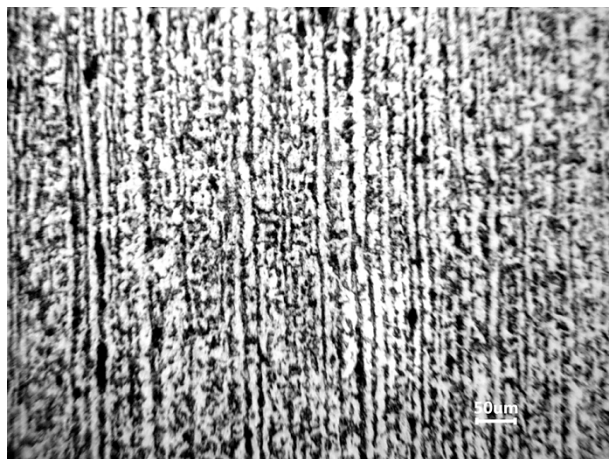


Рис. 1. Мікроструктура криці 17Г1СУ.

Fig. 1. Microstructure of 17Г1СУ steel.

вищих концентрацій (ГОСТ 22387.2-97).

Методом вакуумної екстракції встановлювали кількість дифузійно активного водню в криях, що десорбується при 200°C (C_{200}), залишкового (C_{800}), який десорбується при 800°C і сумарний їх вміст (C_{Σ}).

Для металографічних досліджень використовували оптичний мікроскоп МЕТАМ РВ-2, оснащений камерою із виведенням та фіксацією зображень на моніторі. Глибину корозійного ураження визначали на металографічному шліфі за допомогою мікроскопа. Похибка вимірювання глибини корозійного ураження не більше $\pm 10\%$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У сірководневмісному середовищі різної агресивності на поверхні трубної криці 17Г1СУ розвивається нерівномірна корозія. Візуальна аналіза зразків криці після експозиції 150 годин у хлоридно-ацетатному розчині показала, що незалежно від концентрації сірководню, їх поверхня набуває темного забарвлення в результаті утворення суцільних сульфідних плівок зі слабкою адгезією, які легко видаляються. Продукти корозії складаються з композиції сульфідів троїліт-макінаївіт ($\text{FeS}-\text{Fe}_{1+x}\text{S}$) [5, 7], розмір їх кристалітів становить до 20 нм і вони дещо гальмують дифузію водню (рис. 2, а).

Зі збільшенням тривалости витримки криці до 480 годин корозійні процеси інтенсифікуються, що пов'язано із формуванням нещільних рихлих продуктів корозії, які містять канзит Fe_9S_8 із утричі більшим розміром кристалітів [7]. Корозійні процеси прояв-

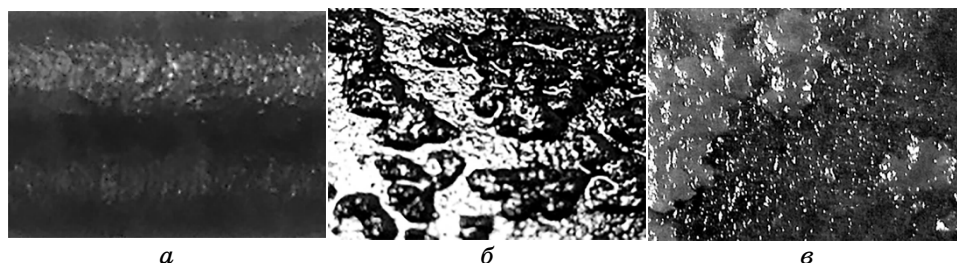


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні криці 17Г1СУ після експозиції 150 (а), 480 (б) і 720 годин (в) у хлоридноацетатному розчині з концентрацією сірководню 1500 мг/дм³ ($\times 50$).

Fig. 2. Photomicrographs of the surface of 17Г1СУ steel after exposure for 150 (a), 480 (b), and 720 hours (c) in a chloride-acetate solution with a hydrogen sulphide concentration of 1500 mg/dm³ ($\times 50$).

ляються незначно за вмісту сірководню 100 мг/дм^3 . За концентрації сірководню 1500 мг/дм^3 корозія криці має більш виражений характер, ніж за 500 мг/дм^3 , на поверхні спостерігаються поодинокі пухирі, що є ознакою проникнення водню в глибину криці (рис. 2, б).

Після експозиції 720 годин по всій поверхні зразків криці утворюються більш рихлі продукти корозії у середовищі за вмісту сірководню 500 мг/дм^3 і в більшій мірі за 1500 мг/дм^3 (рис. 2, в). За концентрації 100 мг/дм^3 суттєвих змін на поверхні не виявили. Встановлено, що зі збільшенням концентрації сірководню видалення продуктів корозії ускладнюється. Значне наводнювання криці за вмісту сірководню 500 мг/дм^3 і 1500 мг/дм^3 забезпечується формуванням плівок сульфідів з підвищеним вмістом канзиту, які відіграють роль резервуарів водню, що пришвидшує його абсорбцію металом [6].

Після видалення сульфідних плівок на поверхні зразків криці виявлено пошкодження внаслідок підповерхневої корозії, причому зі збільшенням концентрації сірководню у хлоридноацетатному розчині їх кількість зростає. Зокрема, після витримки криці впродовж 150 годин на поверхні зразків зафіксовано локальні виразки і їх чисельність найбільша за вмісту сірководню 1500 мг/дм^3 (рис. 3). Після експозиції 480 годин — крім локальних виразок виявили пошкодження у вигляді канавок, за вмісту H_2S 100 мг/дм^3 їх кількість мінімальна. Разом з тим, за концентрацій 500 і 1500 мг/дм^3 спостерігаються поодинокі тріщини, які утворилися, очевидно, внаслідок з'єднання пошкоджень. Зі збільшенням часу витримки до 720 годин корозійні процеси пришвидшуються, на поверхні суттєво зростає кількість пошкоджень у вигляді канавок. За концентрації H_2S 500 і 1500 мг/дм^3 збільшується чисельність та ширина тріщин, які

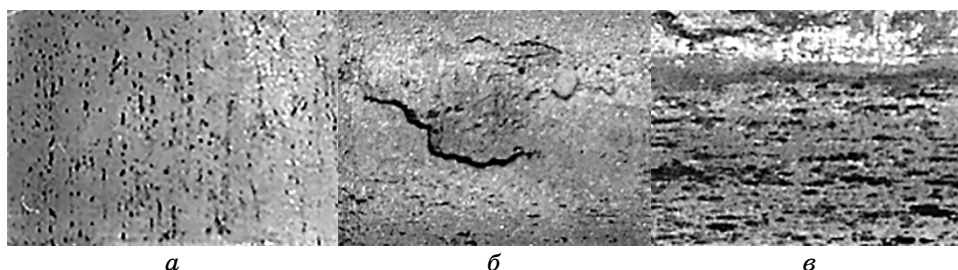


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні криці 17Г1СУ без продуктів корозії після експозиції 150 (а), 480 (б) і 720 годин (в) у хлоридноацетатному розчині з концентрацією сірководню 1500 мг/дм^3 ($\times 50$).

Fig. 3. Photomicrographs of the surface of 17Г1СУ steel without corrosion products after exposure for 150 (a), 480 (b), and 720 hours (v) in a chloride-acetate solution with a hydrogen sulphide concentration of 1500 мг/дм^3 ($\times 50$).

за вмісту сірководню 100 мг/дм^3 не зафіксовано. Утворення тріщин можна пояснити абсорбцією із наступною дифузією в крицю водню, який виділяється в результаті хемічної реакції сірководню з залізом з утворенням сульфідів [2, 5]. Накопичуючись в молекулярній формі на поверхні границь зерен та інших внутрішніх дефектів, водень ініціює формування тріщин, що надалі може привести до сірководневого корозійного розтріскування. Ступінь наводнювання залежить від концентрації сірководню у корозивному середовищі.

Методом вакуумної екстракції водню виявили, що об'єм дифузійно активного водню значно більший, ніж залишкового і рівний 70–80%. Залежності десорбції водню від концентрації H_2S за різної експозиції свідчать, що після 150 годин загальна кількість абсорбованого газу за вмісту сірководню 100 мг/дм^3 досягає значень $3,19 \text{ млн}^{-1}$ і зростає до $9,11 \text{ млн}^{-1}$. За концентрації 500 та 1500 мг/дм^3 на початку досліджень кількість абсорбованого водню становить відповідно 7,77 і $10,01 \text{ млн}^{-1}$, тобто у 2,4 і 3,1 рази більша, ніж за концентрації 100 мг/дм^3 . Після 480 годин експозиції це співвідношення збільшується і після 720 годин зростає за вмісту H_2S 500 мг/дм^3 у ≈ 4 рази та за 1500 мг/дм^3 у — 8 разів (рис. 4).

Металографічна аналіза поверхневих шарів криці 17Г1СУ пока-

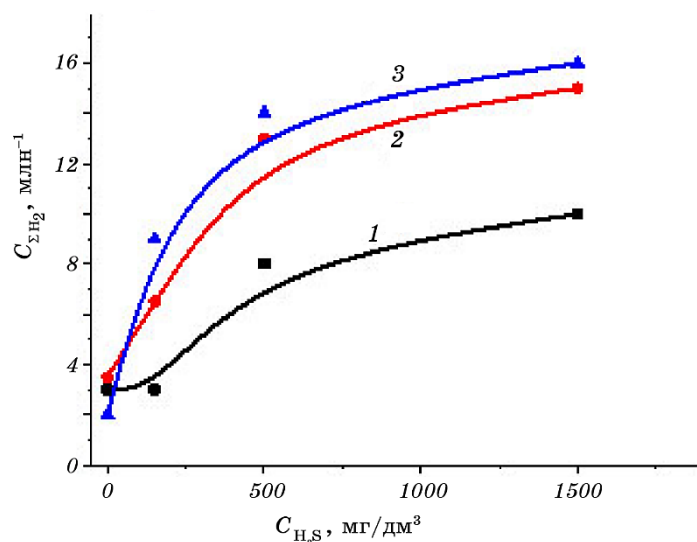


Рис. 4. Залежність концентрації абсорбованого водню в криці 17Г1СУ від вмісту сірководню у розчині 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH за експозиції, годин: 1 — 150, 2 — 480, 3 — 720.

Fig. 4. Dependence of the concentration of absorbed hydrogen in 17Г1СУ steel on the content of hydrogen sulphide in a solution of 5% NaCl + 0.5% CH_3COOH during exposure, hours: 1—150, 2—480, 3—720.

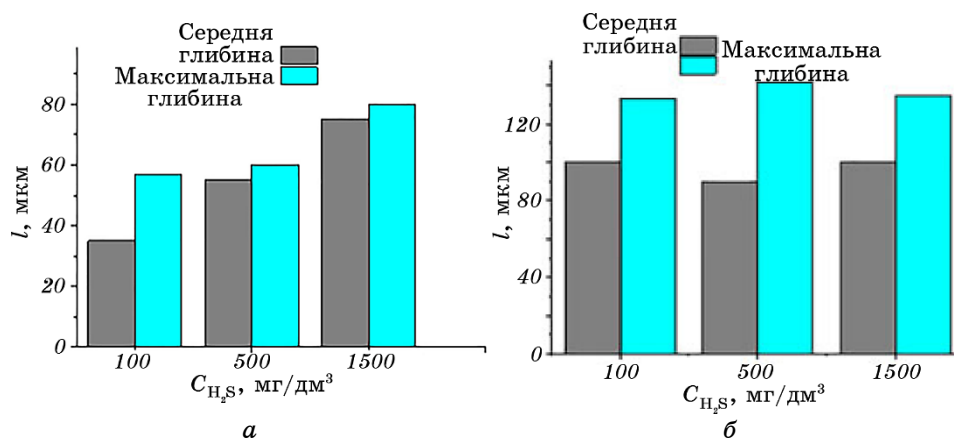


Рис. 5. Глибина корозійних пошкоджень криці 17Г1СУ за експозиції 150 годин (а) і 720 годин (б) у хлоридноацетатному розчині з різною концентрацією сірководню.

Fig. 5. The depth of corrosion damage of 17Г1СУ steel after exposure for 150 hours (a) and 720 hours (б) in a chloride-acetate solution with different concentrations of hydrogen sulphide.

зала, що у хлоридноацетатному розчині після експозиції 150 годин середня глибина виразок зі збільшенням концентрації сірководню від 100 до 1500 mg/dm^3 зростає більше, ніж удвічі (рис. 5, 6). Максимальна глибина за цих умов становить 50–80 μm .

Зі збільшенням тривалості експозиції криці у корозивному розчині до 720 годин глибина виразок становить в середньому ~ 100 μm і практично не залежить від вмісту сірководню. За кон-

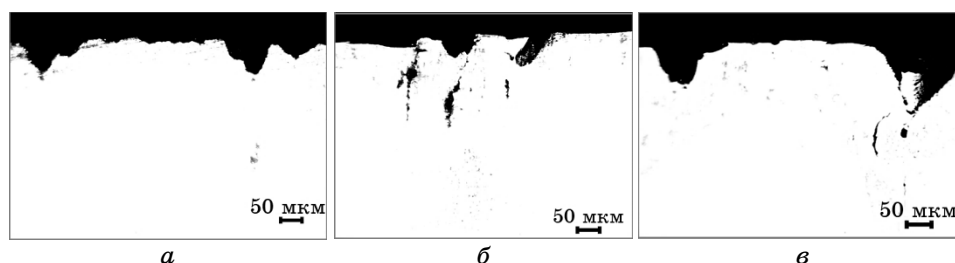


Рис. 6. Мікрофотографії корозійних пошкоджень криці 17Г1СУ після витримки 720 годин у хлоридноацетатному розчині з різною концентрацією сірководню, mg/dm^3 : 100 (а), 500 (б), 1500 (в).

Fig. 6. Photomicrographs of corrosion damage of 17Г1СУ steel after exposure for 720 hours in a chloride-acetate solution with different concentrations of hydrogen sulphide, mg/dm^3 : 100 (a), 500 (б), 1500 (в).

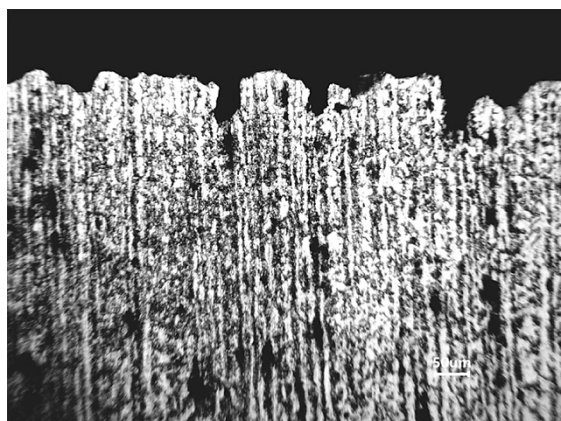


Рис. 7. Мікрофотографія криці 17Г1СУ після витримки 480 годин у хлоридноацетатному розчині з концентрацією сірководню 1500 мг/дм³.

Fig. 7. Photomicrograph of 17Г1СУ steel after exposure for 480 hours in a chloride-acetate solution with a hydrogen sulphide concentration of 1500 mg/dm³.

центрації H₂S 100 мг/дм³ біля дна виразок виявлено зародки воднем ініційованих тріщин довжиною до 10 мкм.

За вищих концентрацій сірководню (500 і 1500 мг/дм³) виразки мають яскраво виражений клиноподібний характер, спостерігається подальший розвиток тріщин, довжина яких перевищує 200 мкм (рис. 5, 6) [3, 4]. Ширина тріщин різна завдяки моляризації водню, що супроводжується збільшенням його об'єму і деформацією металу.

Поява корозійних пошкоджень нерівномірно на поверхні трубної криці пов'язана із неоднорідністю структури у вигляді пластин цементиту і фериту, розміщених по чергово паралельно до напрямку оброблення. У сірководневому середовищі, зокрема, за експозиції впродовж 480 годин у середовищі із концентрацією сірководню 1500 мг/дм³, утворення і розвиток виразок спостерігається насамперед вздовж напрямку оброблення між структурними складовими (рис. 7).

Отже, формування сульфідних плівок і розвиток корозійних процесів на поверхні залежить від концентрації сірководню та експозиції криці у хлоридноацетатному розчині. Після витримки криці 150 годин, за концентрації сірководню у розчині 100, 500 і 1500 мг/дм³, на поверхні формуються сульфідні плівки ймовірно типу троїліт-макінаїт, які є незначним бар'єрним шаром, що дещо гальмує анодне розчинення криці. Однак ці плівки легко видаляються і на поверхні криці спостерігається зростання від поодиноких локальних пошкоджень за нижчих концентрацій сірководню у корозивному середовищі, та до значно більшої їхньої кількості.

ти та глибини за вищих.

Після експозиції 480 годин і високого вмісту сірководню 500 і 1500 мг/дм³, коли склад продуктів сірководневої корозії змінюється, спостерігається руйнування плівок, які стимулюють значне анодне розчинення, оскільки мають позитивніший потенціал від криці. Так виникають гальванопари, у яких сульфід служить катодом і провокує анодне розчинення оточувального металу. Водночас на можливість утворення та розвиток тріщин, крім корозійного чинника має вплив і водневий.

У результаті витримки криці впродовж 720 годин на поверхні формуються виразки (виразкові канавки) різної глибини, а за концентрації H₂S 500 мг/дм³ і з більшою ймовірністю за 1500 мг/дм³ виникають воднем ініційовані тріщини, які можуть сприяти корозійному розтріскуванню матеріалу [1, 7].

4. ВИСНОВКИ

1. За експозиції криці 17Г1СУ впродовж 150 годин у хлоридноацетатному розчині різної концентрації сірководню формуються щільні змішані плівки троїліт–макінаївіт, які перешкоджають абсорбції водню і корозійні пошкодження матеріалу найменші за концентрації H₂S 100 мг/дм³. За витримки впродовж 480 і 720 годин у розчинах з концентрацією сірководню 100 мг/дм³ корозійні процеси суттєво не пришвидшуються, проте за присутності у розчині сірководню 500 і 1500 мг/дм³ на поверхні криці формуються нещільні плівки, які містять канзит, що істотно змінює характер корозії криці.

2. Криця у середовищі за концентрації сірководню 100, 500 та 1500 мг/дм³ і експозиції 720 годин максимально абсорбує, відповідно, 9,2, 14,1 та 16,3 млн⁻¹ водню, в якому дифузійно рухливого 70–80%.

3. Досліджено характер сірководневої корозії трубної криці і виявлено, що зі зростанням у корозивному середовищі концентрації сірководню на поверхні збільшується кількість і глибина виразок (≤ 140 мкм), які розміщуються вибірково. За вмісту сірководню у розчині 500 і 1500 мг/дм³ із зростанням часу витримки розвиваються тріщини (понад 200 мкм) не лише в глибину криці, але й по поверхні, внаслідок впливу водню.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. Rickard and G. W. Luther, *Chem. Rev.*, **107**: 514 (2007).
2. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, and L. Niu, *Corros. Sci.*, **42**, Iss. 10: 1669 (2000).
3. M. S. Khoma, K. B. Vasylyv, and M. R. Ivashkiv, *Mater. Sci.*, **57**: 308 (2021).

4. M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, N. B. Ratska, and B. M. Datsko, *Mater. Sci.*, **56**: 544 (2021).
5. M. S. Khoma, V. A. Vinar, O. V. Chorny, Yu. Ya. Maksishko, V. R. Ivashkiv, and N. B. Rats'ka, *Mater. Sci.*, **55**: 617 (2020).
6. F. Huang, P. Cheng, X. Y. Zhao, J. Liu, Q. Hu, and Frank Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, Iss. 7: 4561 (2017).
7. M. S. Khoma, S. A. Holovei, V. R. Ivashkiv, and K. B. Vasylyv, *Mater. Sci.*, **53**: 761 (2018).

PACS numbers: 61.44.Br, 61.50.Lt, 68.37.Hk, 81.15.Cd, 81.40.Np, 81.70.Bt, 81.70.Fy

Structure–Phase State and Properties of Al–Cu–Fe Quasi-Crystalline HVOF Coating Produced from Water-Atomized Powder

Tian Haoliang, Wang Changliang, Li Zhang, M. O. Iefimov*,
N. P. Zakharova*, and V. A. Goncharuk*

*Aviation Key Laboratory of Science and Technology
on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material Beijing,
Beijing Institute of Aeronautical Materials,
CN-100095 Beijing, China*

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

High-velocity air fuel (HVOF) spraying is used to produce an Al–Cu–Fe quasi-crystalline (QC) coating from a water-atomized powder on a low-carbon steel (A284Gr.D/SS330). As shown, HVOF method shows a good efficiency in the production of protective coatings with acceptable porosity, needed thickness, sufficiently high mechanical characteristics, and anti-corrosion properties. As shown, HVOF process allows controlling the volume fraction of $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ quasi-crystalline phase in the produced coating. The produced QC coating possesses a high cohesion strength (≈ 565 MPa) and good adhesion to the steel substrate providing avoidance of the coating detachment at bending. As shown, the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ quasi-crystalline coating has satisfactory resistance and hindered formation of surface corrosion damage in artificial sea water due to the formation of a passivating oxide film based on aluminium oxide.

Key words: Al–Cu–Fe quasi-crystal, mechanical properties, coating, high-velocity oxygen fuel spraying, water-atomized powder.

Високошвидкісне повітряно-паливне (HVOF) напорошування використа-

Corresponding author: Nataliya Petrivna Zakharova
E-mail: Zah@ipms.kiev.ua

Citation: Tian Haoliang, Wang Changliang, Li Zhang, M. O. Iefimov, N. P. Zakharova, and V. A. Goncharuk, Structure–Phase State and Properties of Al–Cu–Fe Quasi-Crystalline HVOF Coating Produced from Water-Atomized Powder, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 11: 1417–1432 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1417](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1417)

но для одержання квазикристалічного покриття Al–Cu–Fe з розпорошеною водою порошку на низьковуглецевій криці (сталь Ст3). Показана хороша ефективність методи HVAF у виробництві захисних покриттів з прийнятною поруватістю, необхідною товщиною, достатньо високими механічними характеристиками та антикорозійними властивостями. Показано, що процес HVAF дає змогу контролювати об'ємну частку квазикристалічної фази $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ у виготовленому покритті. Одержане квазикристалічне покриття має високу когезійну міцність ($\cong 565$ МПа) і хорошу адгезію до крицевої основи, що дає змогу уникнути відшарування покриття за випробувань на вигин. Показано, що квазикристалічне покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ має задовільну стійкість до утворення поверхневих корозійних пошкоджень у штучній морській воді завдяки утворенню пасивувальної оксидної плівки на основі оксиду алюмінію.

Ключові слова: квазикристал Al–Cu–Fe, механічні властивості, покриття, високошвидкісне повітряно-паливне напорошування, розпилений водою порошок.

(Received August 17, 2022; in final version, September 12, 2022)

1. INTRODUCTION

Metallic materials with a quasi-crystalline atomic structure are characterized by a number of unique properties, namely high hardness, stiffness, wear resistance, and thermal barrier properties, which are of great interest to researchers in the point view of possible industrial application [1–3]. However, very low fracture toughness K_{IC} [4] causes rather low plasticity and thus brittleness of quasi-crystals at room temperature, which limit the possibility of obtaining the final products from quasi-crystalline (QC) materials by plastic deformation. Hardness and fracture toughness measurements, for example, have been performed by means of indentation technique on the decagonal Al–Cu–Co–Si and the icosahedral Al–Cu–Li, Al–Cu–Fe, Al–Fe–Cr quasi-crystals [2–6].

At the same time, a number of recent works are devoted to the research of composite protective layers strengthened by quasi-crystalline particles, which demonstrate increased operational characteristics. This applies both to the so-called natural composites containing QC particles [6], and to artificially manufactured layers of composite strengthened by QC particles during severe plastic deformation of the matrix material surface [7–12]. However, such protective composite layers may only be effective in providing sufficient wear resistance, but are less suitable for the surfaces operating in aggressive environments and thus subjected to corrosion attack.

Another approach, which is based on the formation of protective coatings with a QC structure, may be more promising, as it simultane-

ously provides increased resistance to corrosion and wear [13, 14]. However, the specified operational characteristics largely depend on a number of parameters of the resulting coating, such as the coating thickness, porosity, adhesion, as well as physical and mechanical properties, which, in turn, depend on the production method of the protective coating.

The literature survey shows that a number of atomic deposition methods are currently used to obtain QC coatings, including thermal spraying [13, 14], air plasma spraying [15] magnetron sputtering [16, 17], electron beam (EB) PVD technique [18,19], *etc.* The listed methods make it possible to form coatings of different thickness, structural phase state and properties.

Recently, one of the most promising approaches are the methods that use a pre-made powder of a given composition and structural phase state. For instance, for the manufacturing of the 3D-built products, laser or electron beams are frequently used in laser powder bed fusion (L-PBF), selective laser melting (SLM), or electron beam melting (EBM) techniques.

Quasi-crystalline powders were reported can be produced by mechanical milling [20, 21], gas-atomization [7], and/or water atomization [22–24]. The sequence of solid-state phase transformations in high-energy ball-milled Al-Cu-Fe alloy powders upon constant-rate heating were examined by in situ synchrotron radiation diffraction and thermal analysis (DSC/DTA) methods. The as-milled Al-Cu-Fe nanopowders were consolidated into disk-shape pellets using field-activated spark-plasma sintering (FAST/SPS) [25]. It was also reported that gas-atomized powders of an Al-2.6Cr-1.6Co-1.5Mn-0.5Zr alloy (at.%) exhibited a nano-composite microstructure consisting of a face centered cubic (f.c.c.) Al matrix with $\approx 35\%$ by volume of icosahedral quasi-crystalline dispersoids. Powders of three more dilute Al-Cr-Mn-Co-Zr alloys were studied in [26]. As shown, the same main phases (f.c.c. Al and I phase) were produced in these three alloys, but that the size, morphology, and distribution of the I-phase vary significantly with both the alloy composition and the cooling rate, *i.e.*, with the powder particle size. A water-atomization method was developed in IPMS, NAS of Ukraine [22]. It was shown that QC powders and QC containing powders of various systems (Al-Cu-Fe, Al-Fe-Ti-Cr) can be obtained.

Accounting for some limitations for QC powder remelting or heating up to the temperature higher than some critical one, a high-velocity air-fuel (HVAF) technique can be considered as a prospective method for QC coating production. This method allows controlling the temperature applied during the deposition process, and this feature permits producing the coatings with different contents of QC phase starting from the QC powder.

This work aims to characterize the quasi-crystalline $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ coating produced by HVOF method. The coating microstructure and phase state, porosity, hardness, and cohesion/adhesion are particularly assessed for the coating obtained by the optimized HVOF regime.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

To produce a quasi-crystalline coating, powders of the Al–Cu–Fe system obtained by spraying the melt with a high-pressure water jet were used [22, 24]. The melt was prepared from A5 aluminium (99.95%), cathode copper (99.99%), and Armco iron (99.92%). Estimates of the cooling rate of powders for this type of production gives 10^6 K/s [22]. The SEM image of the powders is shown in Fig. 1, and their size distribution is shown in Table 1. To obtain coatings, powders with a size ranges 40–80 μm were used. The use of special inhibitors makes it possible to almost completely eliminate the oxidation of powders.

Coatings were deposited on a low-carbon steel (Cr3/A284Gr.D/SS330) substrate by the HVOF spraying method, which is successfully used to obtain heat- and wear-resistant metal and composite coatings [27]. To provide higher adhesion, the shot peening treatment was performed prior the HVOF deposition to form a clean and rough enough substrate surface. Coatings were applied to samples in the form of disks 25.4 mm in diameter and 10 mm high (coating thickness was 225 ± 25 μm), as well as stripes $100 \times 25 \times 2$ mm in size (coating thickness was 100–125 μm).

The phase composition of the water-atomized powders and produced coatings was controlled by x-ray diffraction analysis using a DART-UM1 diffractometer in $\text{CuK}\alpha$ irradiation. The amount of the icosahedral QC phase was determined in accordance with the calibration curve proposed in [14] (correlation of the phase structure with the intensity of x-ray maxima from the quasi-crystalline and b.c.c. β -phases). The structure of the resulting coatings was monitored by scanning electron

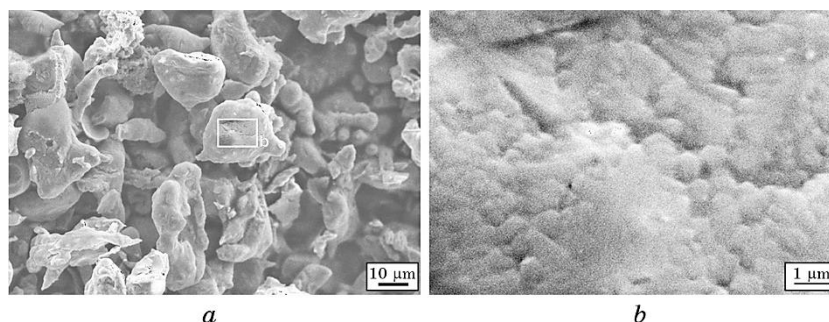


Fig. 1. SEM images of the water-atomized powder $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$.

TABLE 1. Size distribution and chemical composition of the water-atomized QC powder used for production of QC Al-Cu-Fe coating.

Obtained powder		Chemical composition, % wt./at. %			
Particle size μm	Volume fraction, %	Al	Cu	Fe	O
–40	7.5	42.4/62.6	39.6/24.7	17.8/12.6	0.2/0.5
–80+40	50	42.5/62.3	40.3/25.1	17.0/12.1	0.2/1.2
–100+80	13.5	42.1/62.0	40.2/25.2	17.5/12.4	0.18/0.45
+100	29	–	–	–	–

microscopy (SEM) (using a Superbrobe microscope). The porosity of the resulting coatings was evaluated using optical microscopy (Neophot 32) using the secant method, as well as using ImagePro software for the image analysis.

The microhardness of the produced QC coatings before and after annealing was measured using a PMT-3 device with a load of 100 g on a Vickers diamond indenter. The hardness values were averages on the base of 10–15 measurements.

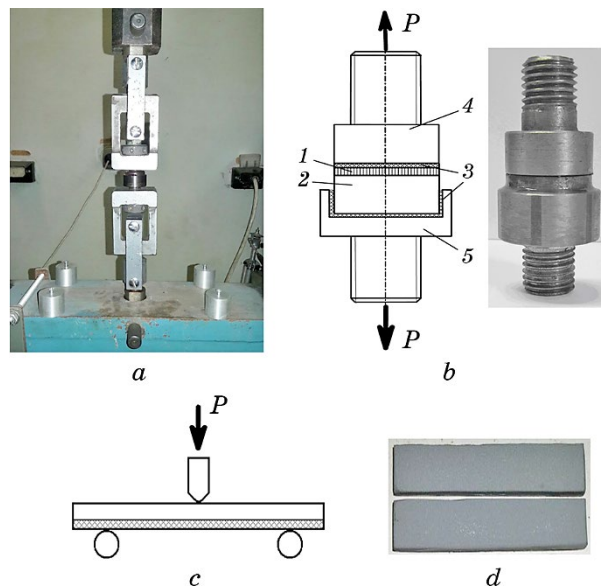


Fig. 2. The upper (fixed) and lower (movable) grips of the P-5 tensile machine (*a*), scheme and photo of the sample tested for assessment of the adhesion strength (*b*), scheme for three-point bending test (*c*), and view of the bend samples with QC coating (*d*). *P* is the load.

The disc-shaped specimens were used to assess the adhesive strength of the ‘coating-substrate’ complex samples through the tensile tests on a R-5 testing machine (Fig. 2, *a*). The fastening of the sample was carried out by gluing the coated sample between the punches (Fig. 2, *b*), which, in turn, were fastened with threads in the upper (fixed) and lower (movable) grips. Adhesion was determined using the formula: $\sigma = P_{\max}/S$, where $S = \pi d^2/4$ is the area of the coated surface, $P_{\max}$ is the maximum tensile force.

Additionally, the adhesive strength of the coating-substrate pair was assessed by using the three-point bending tests, the test base was 23 mm (Fig. 2, *c*). Samples in the form of strips with QC coating were used. The moving gripper speed was 0.25 mm/min. During mechanical testing of both types, the loading curves were recorded in the ‘load–displacement’ coordinates.

Assessment of the corrosion resistance was performed on the base of visual analysis of the coating surface after holding in the artificial sea water (3% NaCl) for various times (up to 10 days). Metallographic microscope Neophot 32 was used to reveal any corrosion damage after holding in aggressive medium.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the SEM images of the surface topography (Fig. 3, *f*) and cross-section appearance (Fig. 3, *b*) of the QC coating produced on the Steel Cr3 substrate. It is seen that the powder particles appear as deformed plates of irregular shape after the HVOF spraying. The surface integrity is high enough since no visible cracks and/or defects are visible. The surface roughness is seen to be not very high. The formed surface volleys are broad and shallow, *i.e.*, the maximum surface

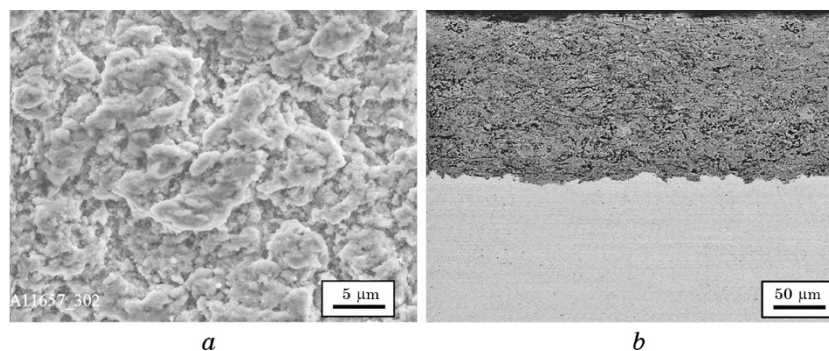


Fig. 3. SEM images of the surface morphology (*a*) and cross-section (*b*) of the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ HVOF-coating produced on the substrate made of low-carbon steel.

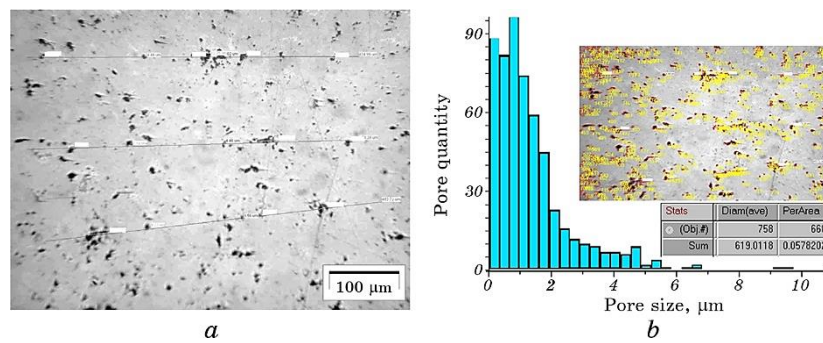


Fig. 4. Examples of the measurements of the porosity of QC coating on low-carbon steel substrate using a secant method (*a*) and analysis by the computer-aided ImagePro software (*b*). Evaluated porosity is about 6%.

roughness R_t is relatively low and the average spacing of adjacent peaks in the surface roughness profile D_p is large. It thus can be considered that the stress concentration factor $K_t = 1 + 4(R_t/D_p)^{1.3} = 1.103$ ($R_t \approx 7.2 \mu\text{m}$, $D_p \approx 120 \mu\text{m}$) is well allowable in the sense of the avoid of probable deterioration of the overall properties of the coating. Similar stress concentration factor was reported for the Ni-based HVAF coating ($K_t \approx 1.089$) [27], while it even lower than that assessed for the surface formed by the electric discharge surface alloying ($K_t \approx 1.17$) [28].

The thickness of the formed QC coating is about 100–130 μm (Fig. 3, *b*). The transition zone between the coating and the steel substrate can supply a good adhesion because of the purposely performed shot peening treatment prior the HVAF spraying. Such preparative shot peen-

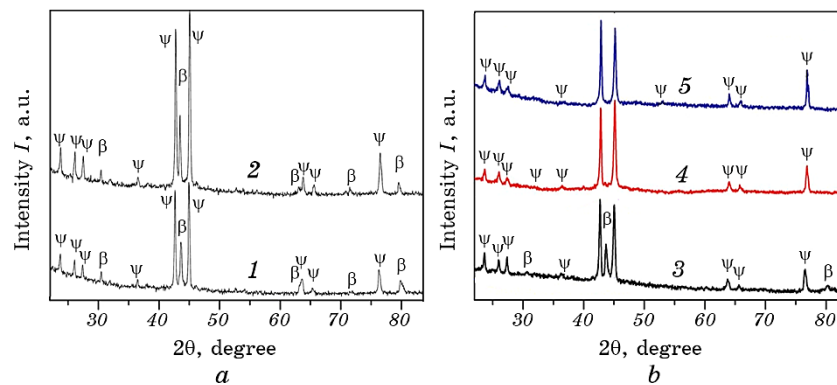


Fig. 5. X-ray patterns from the water-atomized $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ powder (75% QC) (1), from the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ coating (2) deposited on a substrate from steel Cr3 (*a*) and after annealing at 400°C for 60 min (3), 725°C for 20 min (4) and 725°C for 60 min (5) (*b*).

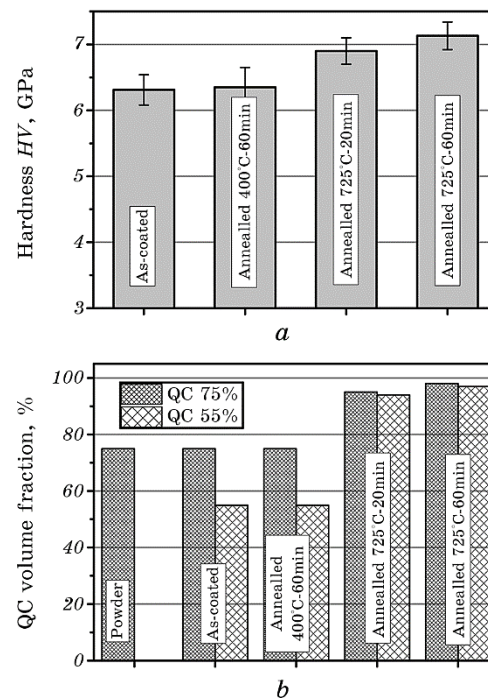


Fig. 6. Dependence of microhardness HV (a) and phase composition (b) of the Al-Cu-Fe QC coating on the heat-treatment regime.

ing provides appearance of some irregularities that further play a role of specific sites of coupling (Fig. 3, b).

One of the important characteristics of the resulting coatings is their porosity. Usually, the pore sizes ranges in a fairly wide interval. Figure 4 shows the outcomes of the application of two methods for measuring porosity of the coatings deposited on the steel Cr3 substrate: a secant method (Fig. 4, a) and analysis by the computer-aided ImagePro software (Fig. 4, b).

Both methods lead to similar results—porosity of the formed QC coating was assessed to be $\cong 6-7\%$ (a secant method) and 5.78% (ImagePro). The latter analysis allows considering the size and quantity of the observed pores (see histogram in Fig. 4, b) as well as their shape characteristics of various types (not shown). A vast majority of the pores are lower than $2\ \mu\text{m}$ in size, while some portion of slightly larger pores is also observed. Nevertheless, analysis of the average pore size allows expecting their low influence on the mechanical properties of the coating. Additional annealing at 400°C was also used to perform the relaxation of residual stress formed in the coating during the HVAF-induced warm deformation of the water-atomized powder fol-

lowed by natural cooling.

Determination of the volume fraction of QC phase in both the water-atomized powder and the HVAF produced coating was performed using the XRD data and a calibration graph suggested by Sordélet [14] that established the correlation between the intensity of appropriate XRD peaks and the volume fractions of the QC and beta- phases in the Al-Cu-Fe samples. Naturally, the volume fraction of QC phase in the analysed coating may vary dependently on the HVAF regime. In this study, the HVAF spraying regime used allowed to sustained the volume fraction of QC phase to be 75% wt. (Fig. 5, *a*). However, a few coatings were produced with some overheating during the HVAF spraying process resulting in the 50–55% wt. content of QC phase in the coating to examine of the effects of further thermal treatments on the phase composition.

XRD data shown in Figure 5, *a* confirm that the used HVAF spraying regime allows obtaining the coating with the same content of the QC phase in comparison with that in the water-atomized powder. The effects of thermal treatments were studied for two temperatures, namely 400°C and 725°C. The first heat treatment (at 400°C) is only providing some stress-relieving effect on the HVAF coating, which manifests itself by slight increase in the microhardness of the QC coating (Fig. 6, *a*). Additionally, the coatings were annealed at 725°C for various durations. In accordance with the Al-Cu-Fe phase diagram [29], this temperature is just beneath the critical upper temperature limiting the existence of the QC phase. Measurements show that after this annealing at 725°C for 20 and 60 min, microhardness of the coating increases to 6.9 GPa and 7.13 GPa, respectively (Fig. 6, *a*). XRD

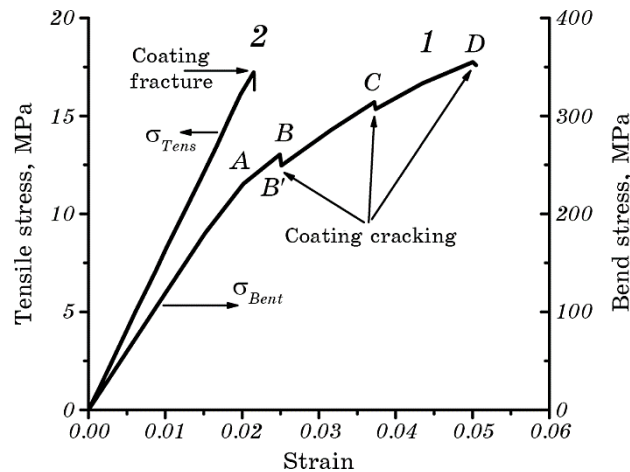


Fig. 7. Loading diagrams for the 'Al-Cu-Fe coating-substrate' complex specimen at bending test (1) and Al-Cu-Fe coating at tensile (adhesion) tests (2).

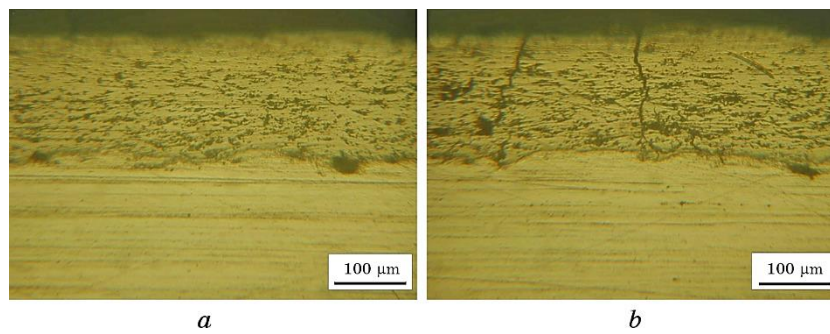


Fig. 8. Optical images of ‘Al-Cu-Fe coating-substrate’ complex specimen before (*a*) and after (*b*) three-point bend testing. Arrows indicate the cracks formed in the coating normally to the substrate surface.

data shows that the coating undergoes the transition from QC + beta two-phase state to mono-phase QC state after holding at 725°C for 20 min. Further holding at this temperature does not effect on the phase composition, but slightly increase the microhardness.

The results of an experimental study of the strength of the quasi-crystalline ‘QC coating-steel substrate’ (sample hereafter) system are shown in Fig. 5, and the nature of crack propagation in the coating and substrate at different loading stages is shown in Fig. 6. Tests have shown that several areas can be distinguished on the load diagrams, which correspond to separate stages of deformation and destruction of the sample (the beginning and end of the regions are indicated by letters).

The stress-strain diagram registered during bending (Figure 7) shows that from the beginning of loading to point A, corresponding to the yield strength of the steel substrate, the sample is elastically deformed without a noticeable discontinuity of the coating and substrate. After point A, plastic deformation of the substrate material begins $\sigma_{ys} = 231$ MPa. The presence of the coating does not significantly affect the curve in section A–B due to its small thickness compared to the thickness of the steel substrate. In the B–B’ interval, a significant stress drop occurs (from 260 to 249 MPa), due to the initiation and propagation of a crack. Repeatedly, the process of formation of a crack in the coating occurs near points C and D, but with a much smaller load drop. Further exposure was stopped to determine the relationship between adhesion and cohesion characteristics of the coating.

Microscopic examination of the cross-section of the coating after bending tests showed that flexural failure occurs perpendicular to the substrate, earlier than the detachment of the coating begins (Fig. 8, *b*). Thus, the adhesion strength of the ‘coating-substrate’ pair is higher than the cohesive strength of the QC coating itself. In addition, the

TABLE 2. Adhesion of the Al-Cu-Fe QC coating on low-carbon steel.

Test method	QC V_t , %	Sample state	Adhesion, MPa
Bent tests	75	As-coated	>
		As-coated	8.1
Tensile test	75	Annealing at 400°C for 60 min	7.4
	50–55	As-coated	16.7
		Annealing at 400°C for 60 min	15.5

quasi-crystalline coating is sufficiently strong and withstands stresses in the region of elastic deformation of the substrate before the substrate begins to flow. The destruction of the coating occurs almost immediately after the start of the flow of the substrate material. The deformation transferred from the plastic matrix to the elastic coating after reaching the yield point, but not leading to cracking in the coating, is $e = 0.003$.

The cohesive strength of the coating can be estimated [30] by the sum $\sigma_{Ys} + \Delta\sigma$, where σ_{Ys} is the yield strength of the substrate, and $\Delta\sigma = Ee$ is the increase in elastic stresses in the coating. To estimate this increase, it is necessary to know the value of the elasticity modulus QC of the coating E . However, various authors report different values of elastic modulus for QC of Al-Cu-Fe system. If we take the coverage modulus $\cong 100$ GPa [30], then the value of $\Delta\sigma$ can be estimated as 300 MPa. If we would follow Ref. [5], then the elastic modulus for icosahedral QC of Al-Cu-Fe would be 171 GPa, and thus $\Delta\sigma$ would be 513 MPa. According to the calculations from the melting temperatures, $E = 110$ GPa and $\Delta\sigma = 330$ MPa [4]. Therefore, dependently on the elastic modulus for Al-Cu-Fe QC used the cohesion strength of the coating would be different. Based on the magnitude obtained from the calculations [4] and experimentally observed strain ($e = 0.003$) the cohesion strength (565 MPa) would be very close to the similar estimation (560 MPa) obtained for QC coating on the 5056-aluminum alloy substrate in [30]. Relatively high cohesion is seemingly related to the irregular surface of the particles of the water-atomized QC powder (Fig. 1, *b*), which provides additional coupling sites and so-called ‘cold welding’ of the powder particles during plastic deformation induced by the collisions of the particles flight particles by the substrate surface at HVOF process.

To assess the adhesion of the QC coating to the steel substrate the tensile tests were performed using the clue fabricated samples (see Fig. 2, *b*). Example of the registered tensile curve is shown in Fig. 7 (curve

2). It demonstrates that during tensile loading the tested sample underwent only elastic deformation and fractured at a certain stress related to the coating cohesion strength and residual porosity of the coating, which might slightly decrease the real area of the tensile sample. The registered adhesion characteristics are listed in Table 2 for the tested coatings with various volume fractions of the QC phase and various states (as-coated, stress-relieving annealed at 400°C).

As shown by numerous studies [31, 32], plastic deformation in quasi-crystals is carried out by the movement and multiplication of dislocations, however, this mechanism manifests itself at temperatures above $(0.7-0.8)T_{\text{melt}}$ [5]. In a complex lattice of quasi-crystals, the activation energy of dislocation motion is very high (on the order of several eV [31]), and the temperature dependence of the yield stress is very sharp. Therefore, at low temperatures quasi-crystals do not exhibit microplasticity. For Al–Cu–Fe quasi-crystals, the critical temperature forbidding microplasticity is below 600°C. The fracture toughness of the Al–Cu–Fe quasi-crystal was estimated as $K_{\text{IC}} = (1.7 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (at the ceramic level), but the presence of the I phase in Al–Cu–Fe alloys containing the λ phase and Θ phase changed the character fracture from a brittle cleavage to a quasi-cleavage [4].

Figure 9 shows the microscopic images of the fracture surface of the tensile sample of QC coating. Optical micrograph (Fig. 9, *a*) shows that the fracture surface is relatively uniform. SEM images confirm that intercrystallite fracture is the main type of the destruction process of the QC coating. Moreover, the residual pores mainly remain nearby the intergranules areas after formation of HVOF coating appears to have only a little influence (Fig. 9, *b*, *c*).

The optical images describing the surface morphologies of the studied $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ coatings containing 75% wt. of the quasi-crystalline

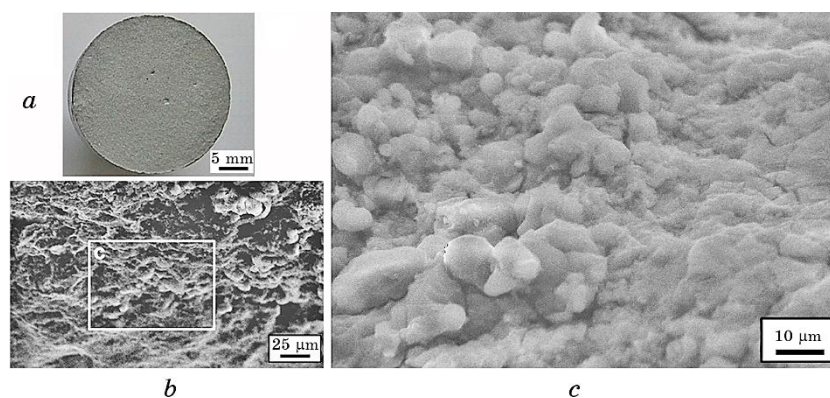


Fig. 9. Fracture surface of the tensile sample of QC containing coating on low-carbon steel substrate.

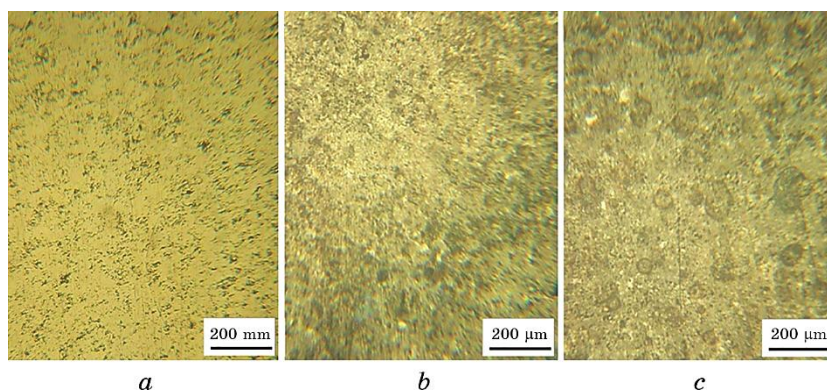


Fig. 10. Optical images of the QC containing coating surface in the as-coated state (*a*) and after holding in artificial sea-water (3% NaCl) for 3 days (*b*) and for 10 days (*c*) resulting in the formation of passive film.

phase after corrosion tests in a 3% NaCl solution (artificial sea water) for various holding times are shown in Fig. 10. After exposure to aggressive medium, the studied coating became darker, but no corrosion damage appeared on the coating surface. A metallographic study of the surface of the thin section of the coating showed that it is covered with a protective passivating film.

The study of corrosion properties of coatings should include the analysis of a number of factors, namely: surface roughness of the coating, its open porosity, the presence of phases of different chemical composition and the length of interphase boundaries, as well as residual elastic stresses in the coating [33, 34]. The electrochemical process of corrosion in electrolytes is very complex, it includes the selective dissolution of various elements and the formation of new phases on the surface, in particular oxide phases, which can create a strong passivating film.

Researches dwelt with the evaluation of corrosion behaviour of quasi-crystals based on the Al-Cu-Fe system are relatively rare. For example, the behaviour of quasi-crystalline $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ingots was studied in comparison with different crystalline phases of the Al-Cu-Fe system, and this comparison was performed in alkaline and acidic solutions in the range of pH values of the hydrogen index from 0 to 13 [35]. In particular, as established, the corrosion resistance of the cast alloy is significantly higher than that of coatings made of it due to the greater perfection of the cast, and the significant difference in the chemical composition of the β and λ phases from the quasi-crystalline and/or approximant phase causes galvanic effects at the interphase boundaries and, accordingly, worsens the corrosion resistance. As suggested, the increased corrosion resistance of the decagonal quasi-

crystalline phase compared to the icosahedral phase is also of great importance [36]. However, the authors of the work [35] believe that the quasi-crystalline nature of the packing of atoms in the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ lattice does not affect the corrosion properties of the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ingot, as they are very similar to the properties of the crystalline $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ intermetallic of similar composition.

In our case, the main factor that determines corrosion resistance is the rapid formation of a passivation oxide film. Copper is known to increase the corrosion resistance of aluminium alloys as an electropositive metal, while iron, having a fairly high standard electrode potential, *i.e.*, not a very strong tendency to dissolve in general, exhibits strong pitting corrosion in an environment with Cl^- ions. The formed passivation film mainly contains aluminium oxide. Aluminium, although it is an electronegative metal, has a very high tendency to passivation in this solution, in the series of passivities it stands directly behind titanium along with chromium [34]. The corrosion process is limited by the diffusion of oxygen dissolved in the electrolyte to the surface of the metal. The passivating oxide formed on aluminium has low electronic conductivity. It almost completely inhibits not only the anodic reaction of metal dissolution, but also the cathodic reduction of oxygen dissolved in the electrolyte.

4. CONCLUSIONS

This study shows a good efficiency of the method of high-velocity oxygen fuel spraying of water-atomized quasi-crystalline powders of the Al–Cu–Fe system on a low-carbon steel substrate in the production of protective coatings with sufficiently high mechanical characteristics and anti-corrosion properties.

It has been established that the HVOF spraying process allows producing the coating with controllable volume fraction of $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ quasi-crystalline phase, varied thickness and acceptable porosity. The produced QC coating possesses a high cohesion strength (~ 565 MPa) and good adhesion to the steel substrate providing avoidance of the coating detachment at bending.

A study of the behaviour of the $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ quasi-crystalline coating in artificial sea water showed its satisfactory resistance to the formation of surface corrosion damage due to the formation of a passivating oxide film based on aluminium oxide.

Sponsorships by the National Natural Scientific Foundation of China (52075508) and Financial National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFB3702000), National Science and Technology Major Project (2017-VII-0012-0109) are acknowledged. The authors also thank Dr. V. Kisyl and Dr. Yu. Yevdokimenko for ob-

taining HVOF coatings.

REFERENCES

1. J.-M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A*, **294–296**: 4 (2000).
2. E. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compounds*, **363**: 150 (2004).
3. H. R. Leonard, S. Rommel, T. J. Watson, T. Policandriotes, and M. Aindow, *Mater. Des.*, **182**: 108094 (2019).
4. U. Köster, W. Liu, H. Liebertz, and M. Michel, *J. Non-Cryst. Solids*, **153–154**: 446 (1993).
5. Yu. V. Milman, *Mater. Sci. Forum*, **482**: 77 (2005).
6. M. Galano, F. Audebert, A. Garcia Escorial, I. C. Stone, and B. Cantor, *Acta Mater.*, **57**: 5120 (2009).
7. S. M. Lee, J. H. Jung, E. Fleury, W. T. Kim, and D. H. Kim, *Mater. Sci. Eng. A*, **294–296**: 99 (2000).
8. G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville, R. Schaller, and T. El Kabir, *J. Alloys Compounds*, **493**: 453 (2010).
9. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1590 (2010).
10. W. Wolf, L. C. R. Aliaga, D. N. Travessa, C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Mater. Res.*, **19**: 74 (2016).
11. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
12. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**, Iss. 1–2: 84 (2014).
13. D. J. Sordelet, M. J. Kramer, and O. Unal, *J. Thermal Spray Technol.*, **4**: 235 (1995).
14. D. J. Sordelet, M. F. Besser, and L. E. Anderson, *J. Thermal Spray Technol.*, **5**: 161 (1996).
15. E. Fleury, S. M. Lee, W. T. Kim, and D. H. Kim, *J. Non-Cryst. Solids*, **278**: 194 (2000).
16. V. N. Balbyshev, D. J. King, A. N. Khramov, L. S. Kasten, and M. S. Donley, *Thin Solid Films*, **447–448**: 558 (2004).
17. M. Cekada, P. Panjan, D. Juric, J. Dolinsek, and A. Zalar, *Thin Solid Films*, **459**: 267 (2004).
18. M. O. Iefimov, D. V. Lotsko, Yu. V. Milman, A. L. Borisova, S. I. Chugunova, Ye. A. Astakhov, and O. D. Neikov, *High Temp. Mater. Proc.*, **25**: 31 (2006).
19. Yu. V. Milman, D. V. Lotsko, S. N. Dub, A. I. Ustinov, S. S. Polishchuk, and S. V. Ulshin, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 5937 (2007).
20. S. Yin, Q. Bian, L. Qian, and A. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **465**: 95 (2007).
21. F. Turquier, V. D. Cojocar, M. Stir, R. Nicula, and E. Burkel, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 3417 (2007).
22. O. D. Neikov, *Proc. of 2000 Powder Metallurgy World Congress (Nov. 12–16, 2000)* (Kyoto: Japan Society of Powder Metallurgy: 2000), p. 464.
23. O. D. Neikov, S. S. Naboychenko, I. B. Murashova, and N. A. Iefimov, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (Ed. O. D. Neikov) (Amsterdam: Elsevier: 2019), p. 685.
24. N. A. Iefimov, Powders with Quasicrystalline Structure, *Handbook of Non-*

- Ferrous Metal Powders* (Ed. O. D. Neikod) (Amsterdam: Elsevier: 2019), p. 313.
25. R. Nicula, F. Turquier, M. Stir, V. Y. Kodash, J. R. Groza, and E. Burkel, *J. Alloys Compounds*, **434–435**: 319 (2007).
 26. H. R. Leonard, S. Rommel, T. J. Watson, T. Policandriotes, and M. Aindow, *Mater. Des.*, **182**: 108094 (2019).
 27. Z. Bergant, U. Trdan, and J. Grum, *Corrosion Sci.*, **88**: 372 (2014).
 28. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and T. V. Popova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
 29. L. Zhu, S. Soto-Medina, W. Cuadrado-Castillo, R. G. Hennig, and M. V. Manuel, *Mater. Des.*, **185**: 108186 (2019).
 30. Yu. M. Podrezov, Yu. V. Milman, Ya. I. Evich, M. O. Efimov, N. P. Korzhova, T. M. Legka, V. M. Kisel, Yu. I. Evdokimenko, and V. Kh. Melnik, *Electron Microscopy Strength Mater.*, **19**: 44 (2013) (in Russian).
 31. M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Baufeld, M. Bartsch, and U. Messerschmidt, *Mater. Sci. Eng. A*, **233**: 103 (1997).
 32. E. Giacometti, P. Guyot, N. Baluc, and J. Bonneville, *Mater. Sci. Eng. A*, **319–321**: 429 (2001).
 33. V. N. Balbyshev, D. J. King, A. N. Khramov, L. S. Kasten, and M. S. Donley, *Thin Solid Films*, **447–448**: 558 (2004).
 34. C. Zhou, R. Cai, S. Gong, and H. Xu, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 1718 (2006).
 35. A. Rüdiger and U. Köster, *Mater. Sci. Eng. A*, **294–296**: 890 (2000).
 36. V. A. Polonsky, O. V. Sukhova, and V. A. Ivanov, *J. Chem. Technol.*, **30**, No. 2: 166 (2022).

PACS numbers: 62.40.+i, 64.70.dj, 81.20.Ev, 81.40.-z, 81.65.Kn

Твердість зразків стопу Ti–6Al–4V (BT6), виготовлених 3D-друком на основі електронно-променевого топлення дроту

Б. М. Мордюк^{*,**}, М. О. Васильєв^{*}, С. М. Волошко^{**}, Н. І. Хріпта^{*}

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

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

В роботі досліджено ефект зміцнення поверхні стопу Ti–6Al–4V (BT6) методом ультразвукового ударного оброблення зразків, одержаних за стандартною технологією та надрукованих за адитивною технологією «xBeam 3D Metal Printing». Для визначення оптимального рівня навантаження для вимірювання мікротвердості стопу Ti–6Al–4V (BT6) його значення оцінювали за зміни навантаження в інтервалі 25–200 г. Орієнтаційні залежності мікротвердості 3D-надрукованого стопу Ti–6Al–4V (BT6) мають незначний розкид значень ($\pm 0,2$ ГПа). Досліджено і проаналізовано зміни мікротвердості обох типів зразків залежно від тривалості ультразвукового ударного оброблення в струмені аргону. Збільшення ефекту зміцнення зразка 3D-Ti–6Al–4V (BT6) після оброблення (до $\sim 6,5$ –7 ГПа) порівняно з відпаленим зразком Ti–6Al–4V (BT6) можна пояснити зміною структурного стану, залишковими напруженнями стиснення, а також ефектом індукованої деформацією механо-хімічного окиснення поверхні. Різниця в міцності, твердості та пластичності приповерхневих шарів веде до

Corresponding author: Nataliya Ihorivna Khripta
E-mail: qnopik@gmail.com

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

^{**}National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine

Citation: B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, S. M. Voloshko, and N. I. Khripta, Hardness of Ti–6Al–4V (BT6) Alloy Samples Produced by 3D-Printing Based on Electron-Beam Melting of Wire, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1433–1451 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1433](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1433)

зміни механічної поведінки, що дає потенціал для подальшого покращення захисних характеристик. Вимірювання твердості можна використовувати для прогнозування міцності 3D-Ti-6Al-4V (BT6) в залежності від виду адитивної технології виготовлення та зазвичай необхідної подальшої механічного або термічного оброблення.

Ключові слова: титанові стопи, адитивні технології, ультразвукове ударне оброблення, механічні характеристики.

Paper examines the effects of ultrasonic impact treatment on the surface hardening of the Ti-6Al-4V (BT6) alloy samples obtained by the standard technology and printed by the additive technology 'xBeam 3D Metal Printing'. To determine the optimal level of the load on the indenter for the microhardness measurements this level is estimated by changing the load in the range of 25–200 g. Orientation dependences of the microhardness of the 3D-printed Ti-6Al-4V (BT6) alloy have a slight spread of values ($\pm 0,2$ GPa). The changes in microhardness of both types of samples are investigated and analysed depending on the duration of ultrasonic impact treatment in the argon stream. The increase in the ultrasonic impact treatment induced hardening effect of the 3D-Ti-6Al-4V (BT6) sample as compared to the annealed Ti-6Al-4V (BT6) sample can be explained by the change in the structural state, compressive residual stresses, as well as strain induced mechano-chemical oxidation of the surface. The difference in the strength, hardness and plasticity of the near-surface layers leads to a change in mechanical behaviour, which gives the potential for further improvement of the protective characteristics. Hardness measurements can be used to predict the strength of 3D-Ti-6Al-4V (BT6) depending on the type of additive manufacturing technology and on the usually required subsequent mechanical or heat treatment.

Key words: titanium alloys, additive technologies, ultrasonic impact treatment, mechanical characteristics.

(Отримано 2 липня 2022 р.; остаточн. варіант — 30 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

В останні роки, велика увага приділяється визначенню локальних механічних характеристик металевих зразків, виготовлених сучасними методами адитивних технологій (АТ, 3D-друк). Зокрема, ефективним способом вивчення неоднорідності механічних властивостей по товщині 3D-надрукованих блоків у різних напрямках, є вимірювання твердості або мікротвердості за Віккерсом. Такі вимірювання дають змогу встановити фізико-хімічні закономірності впливу режимів АТ, розмірів 3D-зразків, а також їх мікроструктури на механічні властивості у вихідному стані, та після подальших термічних або деформаційних впливів.

3D-друк металевих виробів широко використовується в багатьох галузях техніки, даючи змогу одержувати складні металеві деталі

відносно низької собівартості, в порівнянні з традиційними виробничими процесами, зокрема, в аерокосмічній, автомобільній, морській, військовій, медичній та інших сферах [1–7]. Як правило, процес 3D-друку провадиться за рахунок локального топлення вихідного металевих матеріалу у вигляді порошку або дроту, з використанням високоенергетичного джерела, такого як лазерний промінь або сфокусований електронний промінь. Адитивна технологія (технологія «додавання») (або 3D-друк) створює 3D-продукт шляхом топлення шару за шаром на одному етапі, відповідно до заздалегідь змодельованої 3D-системи автоматизованого проектування. Дана метода суттєво відрізняється від традиційних технологій «віднімання» (фрезерування, зварювання, лиття, формування, кування, токарного оброблення та ін.), заснованих на механічному видаленні непотрібної частини матеріалу для формування бажаного виробу складної форми.

Селективне лазерне та електронно-променеве топлення є двома найпоширенішими технологіями 3D-друку металом. Концепція 3D-друку металом з використанням систем селективного лазерного спікання та селективного лазерного топлення вперше описана в патенті [8].

На даний час, великі перспективи 3D-друку металом пов'язують із застосуванням електронних пучків для локального топлення дроту. Цей спосіб АТ був запатентований у США [9, 10]. У цій технології тривимірні об'єкти формуються пошарово, шляхом топлення електронним променем торця металевих дроту та його кристалізації на металевій підкладці (або попередньому шарі). При цьому електронний промінь спрямований під деяким кутом до підкладки.

Подальший прогрес у розвитку даного способу 3D-друку металами пов'язаний із запатентованою в Україні технологією, в якій використовується унікальний перпендикулярний електронний пучок та коаксіальна подача дроту. Дана метода АТ одержала назву «xBeam 3D Metal Printing» («xB3DMP») [11]. Дана технологія була успішно застосована для виготовлення деталей з титану комерційної чистоти (BT1-0) і титанового стопу Ti-6Al-4V (BT6) різного призначення [12–16]. На думку низки фахівців у галузі АТ, нова технологія вирішує багато технічних і технологічних проблем наявних адитивних технологій, а також усуває протиріччя між точністю виготовлення та високою продуктивністю. Це дає змогу забезпечити суттєве пониження собівартості виготовлення металевих деталей великих розмірів.

Механізми різноманітних фізико-хімічних та фізико-механічних процесів, що відбуваються за оброблення металевих деталей та їх експлуатації істотно залежать від будови їх найтонших поверхневих шарів. У зв'язку з цим, дослідженню властивостей поверхні конструкційних матеріалів в останні роки приділяється ве-

лика увага, зокрема, з точки зору їх міцності, зносостійкості та корозійної стійкості. Особливо актуальною є проблема опору втомі, який залежить від структури та механічних властивостей поверхні. Актуальність діагностики поверхні в останні роки обумовлена також розвитком нових способів виробництва металевих виробів, заснованих на АТ 3D-друку.

Протягом багатьох років для оцінки механічних властивостей матеріалів як у науково-дослідних лабораторіях, так і в промисловості широко використовується вимірювання твердості та мікротвердості. Дана метода вважається швидким і неруйнівним випробуванням властивостей поверхні матеріалу, що дає уявлення про цілий комплекс механічних властивостей металу (межі плинності, межі міцності, пластичності, модуля Юнга). У виробничій сфері визначення твердості проводиться частіше, ніж вимірювання інших механічних характеристик. Доведено, що між величиною твердості пластичних металів, яка визначається вдавленням твердого індентора, та іншими механічними характеристиками існує кількісна кореляція [17–23].

Стопи титану, зокрема Ti–6Al–4V (BT6), є найважливішими конструкційними матеріалами, які широко використовуються в машинобудуванні, хемічній промисловості, авіакосмічній техніці, медицині тощо. Це зумовлено поєднанням оптимальних властивостей даних матеріалів, такими як мала питома вага, низький модуль пружності, висока корозійна стійкість, біосумісність, немагнетність, висока питома міцність, жаростійкість. З іншого боку, відомо, що стопи на основі титану характеризуються низькими трибологічними властивостями з точки зору високих та нестабільних коефіцієнтів тертя в ковзних контактах, сильним адгезійним зношуванням та схильністю до стирання, що обмежує їх використання у парах тертя. В останні роки ця проблема вирішується шляхом зміни структури та складу поверхні за допомогою високоенергетичних впливів [24, 25] з метою підвищення механічних властивостей титанових стопів застосовують, наприклад, методи інтенсивної пластичної деформації, які дають змогу формувати субмікро-і нанокристалічні структури в поверхневих шарах, поліпшувати характеристики міцності за збереження високої пластичності та збільшувати межу витривалості за циклічного навантаження та опір зношуванню за умов тертя.

В останні роки з метою зняття напружень, оптимізації мікроструктури та властивостей 3D-надрукованих виробів досліджується вплив об'ємних інтенсивних деформацій. У цьому можна виділити два таких процеси, як застосування гарячого ізостатичного пресування [26, 27] і холодної прокатки у процесі друку [28].

Одним з ефективних сучасних способів поверхневої пластичної деформації є ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), що дає змогу

змінювати дислокаційну структуру матеріалу, підвищувати густину дислокацій, подрібнювати зерна і субзерна до нанорозмірів, збільшувати кути розорієнтації субзерен, або формувати певну кристалографічну текстуру, впливати на фізичні властивості металів і сплавів [29]. При цьому, ультразвукове деформування не змінює властивості всього об'єму матеріалу. Ефективність використання цього оброблення для зміцнення поверхні стовпів титану показано у [30, 31].

Мета даної роботи полягає у порівнянні ефекту зміцнення поверхні стовпу Ti-6Al-4V (BT6) методом УЗУО зразків, одержаних за стандартною технологією та надрукованих за адитивною технологією «xV3DMP».

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріалом для дослідження обрано сплав Ti-6Al-4V (BT6). Зразки для досліджень були одержані як за допомогою стандартної технології «віднімання» (катаний пруток діаметром 8 мм), так і методом 3D-друку «xV3DMP». Зразки, одержані за стандартною технологією, були нарізані товщиною 10 мм та попередньо відпалювалися у вакуумі ($P = 10^{-3}$ Па) за $T = 800^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин і охолоджувалися разом із піччю. Після відпалу сплав Ti-6Al-4V (BT6) мав двофазну ($\alpha + \beta$) структуру. Після цього термічного оброблення зразки піддавалися механічному шліфуванню та поліруванню.

Зразки, одержані методом 3D-друку «xV3DMP», були виготовлені із використанням у якості вихідного матеріалу для нагрівання дроту зі сплаву Ti-6Al-4V (BT6) діаметром 2 мм. Підкладкою була пластина технічно чистого титану BT1-0 товщиною 5 мм. Для виготовлення досліджуваних зразків застосовували наступні технологічні режими друку: потужність — 5,5 кВт, пришвиджувальна напруга — 16 кВ, товщина шару — 1,6 мм, швидкість подачі дроту — 16,5 мм/с, швидкість пересування підкладки — 17 мм/с.

Хімічний склад основних елементів досліджуваних зразків титанового сплаву Ti-6Al-4V (BT6) у стані постачання (% мас./ат.%): Ti — 89,05/85,21, Al — 6,18/10,51, V — 4,76/4,28.

Ультразвукове ударне оброблення виконувалося на установці [32, 33], що складається з ультразвукового генератора частотою 21 кГц та потужністю 0,6 кВт, та вібратора зі ступінчастим концентратором. На вібраторі за допомогою пружин розміщувалася ударна головка з одним циліндричним бойком (із загартованої криці ШХ15) діаметром 5 мм та довжиною 18 мм. Частота безпосереднього ударного впливу становила 1,5 кГц. УЗУО поверхні зразків сплаву Ti-6Al-4V (BT6) виконувалося за кімнатної температури у середовищі газу аргону. Амплітуда ультразвукових коливань концентратора становила 25 мкм. Експериментально визначено, що температура в зоні контакту для вибраних режимів УЗУО зразка і бойка не

перевищувала 60°C. Мікроструктура зразків, одержаних методом 3D-друку «xB3DMP», після її хемічного виявлення у реактиві Келлера досліджена за допомогою оптичного мікроскопа MIM-8M із реєстрацією на цифрову фотокамеру Nikon-4500. Морфологія поверхні зразків до і після УЗУО аналізувалась у растровому електронному мікроскопі TESCAN Mira 3 LMU.

Вимірювання мікротвердості за Віккерсом проводилося на приладі ПМТ-3 за навантаження 100 г впродовж 15 с. Для зменшення похибки середнє значення мікротвердості визначалося за кількістю вимірів (щонайменше 7).

3. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

Як зазначалося вище, визначення твердості є найпростішою, швидкою та надчутливою метою випробування механічних характеристик матеріалів. Визначення твердості здійснюється без руйнування матеріалу, ведеться на стандартному і простому для використання обладнанні, та дає змогу визначити не лише твердість, але й оцінити за її значеннями низку інших механічних характеристик (таких, як пластичність та межа плинності). Однак, при визначенні твердості з використанням різних типів індентора та широкого діапазону навантажень на індентор, встановлено так званий «розмірний ефект» — залежність одержаного значення твердості від прикладеного до індентора навантаження [34–36]. Знання багатфакторного механізму формування відбитка під впливом індентора має велике значення для одержання коректної величини макро- та мікротвердості (H_v). Незважаючи на те, що цій проблемі присвячено достатню кількість робіт і досягнуто значних успіхів, вона досі не вирішена в повній мірі.

Для оцінки оптимального рівня навантаження для вимірювань мікротвердості стопу Ti–6Al–4V (BT6) у цій роботі виконані попередні випробування за зміни навантаження в інтервалі 25–200 г (рис. 1). Оцінювали значення мікротвердості зразка з рівномірною у межах площі вимірювань мікроструктурою (вставка на рис. 1). Видно, що мікротвердість в залежності від збільшення навантаження на індентор монотонно збільшується і досягає насичення за навантажень більше 100 г. На підставі одержаних результатів зроблено висновок, що навантаження 100 г на алмазний індентор є найбільш прийнятним для вимірювання мікротвердості досліджуваних зразків стопу Ti–6Al–4V (BT6).

Орієнтаційні залежності мікротвердості 3D-надрукованого стопу Ti–6Al–4V (BT6) було виміряно на зразку, розрізаному навпіл уздовж вертикальної осі. Виміряні значення мікротвердості на полірованих поверхнях одержаного перерізу по висоті та ширині наведено на рис. 2, б та рис. 3, а. Незначний розкид значень мікротвердості

знаходиться в межах 3,4–3,8 ГПа та 3,5–3,7 ГПа для даних напрямків, відповідно. Деяке збільшення мікротвердості поблизу підкладки автори роботи [14] пояснюють формуванням у процесі друку методом «хВЗДМР» «зони термічного впливу», в якій завдяки перекристалізації металу утворюються рівновісні зерна α - та β -фаз меншого розміру. Це також підтверджено результатами мікроструктурних досліджень, проведених у даній роботі (рис. 2, а, в та рис. 3, б).

Для УЗУО були підготовлені поліровані поверхні відпаленого зразка стопу Ti-6Al-4V (BT6), одержаного за стандартною технологією віднімання, та верхньої площини надрукованого блоку 3D-Ti-6Al-4V (BT6). Для запобігання окиснення поверхні за умов УЗУО поверхні проводили у струмені газу аргону. На рисунку 4 проведене порівняння зміни мікротвердості зразків Ti-6Al-4V (BT6), одержаних за різними технологіями, залежно від тривалості ударного оброблення. Як видно, в обох випадках спостерігається монотонне зростання мікротвердості з максимальним ефектом зміцнення ($\cong 2$ рази) після оброблення впродовж 120 с. За подальшого збільшення часу оброблення відбувається пониження мікротвердості, яке є характерною рисою для всіх способів інтенсивної пластичної деформації поверхні, пов'язаною із знеміцненням, зумовленим або перебігом динамічної рекристалізації [24, 30, 31, 37, 38], або проковзуванням по межах сформованих нанорозмірних зерен [29–31]. Можливе також деформаційне окрихнення тонкого поверхневого шару за рахунок пересичення деформаційними дефектами, їх надмірної

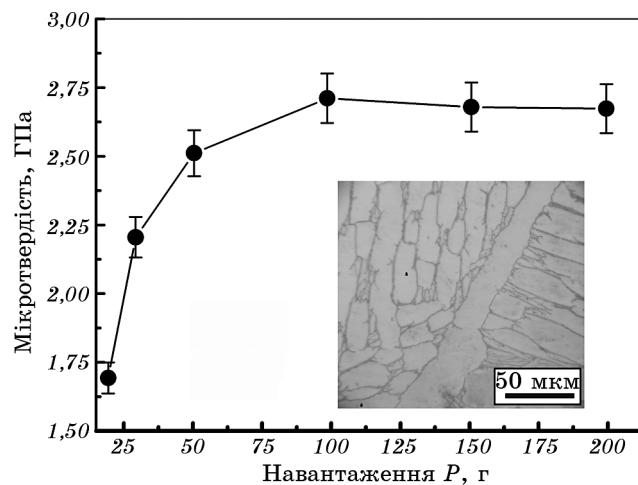


Рис. 1. Залежність мікротвердості стопу Ti-6Al-4V (BT6) від навантаження на індентор. Вставка показує мікроструктуру дослідженого зразка.

Fig. 1. Dependence of the microhardness of the Ti-6Al-4V (BT6) alloy on the load on the indenter. Inset shows the microstructure of the studied sample.

локалізації та утворення тріщин.

Збільшення ефекту зміцнення зразка 3D-Ti-6Al-4V (BT6) після УЗУО порівняно з холодно катаним і відпаленим зразком Ti-6Al-4V (BT6) можна пояснити зміною структурного стану, зокрема, зміною морфології зерен більш міцної α -фази та деяким зростанням її кількості, а також збереженням залишкових напружень стиснення [13, 14, 16]. Крім того, як показано в роботі [39], твердість збільшується зі зменшенням ширини ламелей цієї фази. Наприклад, при ширині α -пластинок $\cong 1$ мкм та 3 мкм твердість дорівнює 3,25 ГПа та 2,7 ГПа, відповідно. Ці дані добре узгоджуються з відомим співвідношенням Голла-Петча. Однак, на тип взаємозв'язку Голла-Петча впливає не тільки товщина α -пластинок, але і їх орієнтаційне розташування. Наприклад, переважне розташування зерен α -фази із базисною площиною паралельно до поверхні (тобто з базисною кристалографічною текстурою) може суттєво підвищити твердість у цій площині вимірювання за рахунок залучення до деформації при вдавлюванні індентора інших (більш енергетично затратних) систем ковзання/двійникування [40]. Вимірювання твердості можна використовувати для прогнозування механічних властивостей 3D-Ti-6Al-4V (BT6) в залежності від виду застосованої технології 3D-друку та необхідної, як правило, подальшого механі-

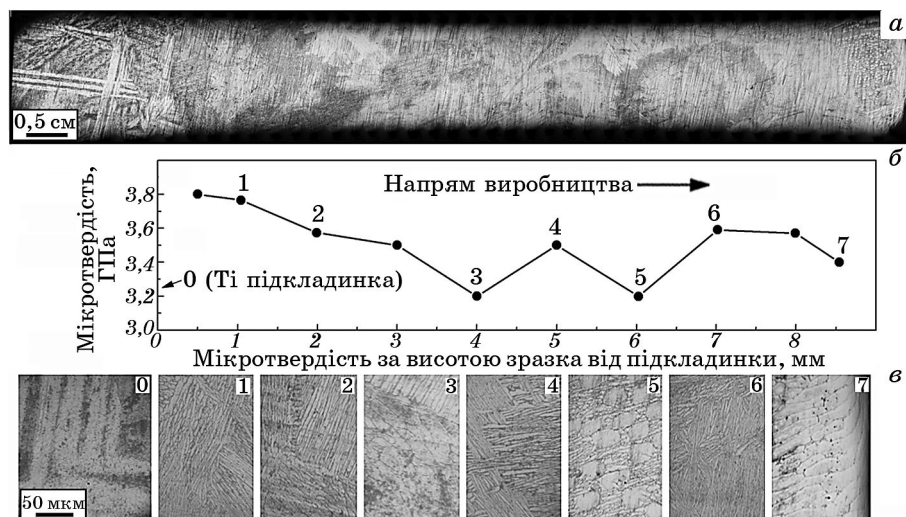


Рис. 2. Мікроструктура (а, б) та відповідний розподіл мікротвердості (в) за висотою перерізу зразка 3D-Ti-6Al-4V (BT6), надрукованого на пластині зі стопу BT1-0.

Fig. 2. Microstructure (a, б) and appropriate distribution of microhardness (в) in the height cross-section of the 3D Ti-6Al-4V (BT6) sample manufactured on the cp-Ti (BT1-0) alloy plate.

чного або термічного оброблення.

Раніше було встановлено, що за УЗУО ступу Ti-6Al-4V (BT6) в інертному газовому середовищі, формується модифікований поверхневий шар з нанорозмірною зеренною структурою (в середньому розмір зерен від ≈ 30 нм до ≈ 50 нм), високим рівнем мікротвердості та залишкових напружень. Рентгеноструктурною аналізою показано, що в поверхневому шарі відбуваються фазові $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення з частковим розпадом метастабільної β -фази на поверхні [29, 32, 33, 38]. Можна припустити, що аналогічні процеси мають місце і за УЗУО зразків 3D-Ti-6Al-4V (BT6).

Одержані в даній роботі експериментальні дані корелюють із нещодавно опублікованими результатами систематичних мірянь твердості зразків і виробів із титанового ступу Ti-6Al-4V (BT6), одержаних за допомогою різних АТ, коротку аналізу яких наведено нижче.

Дугова АТ нагрівання дроту. В одній з ранніх робіт [41] показаний істотний розкид мікротвердості (навантаження $P = 100$ г) по висоті зразка. Значення мікротвердості знаходяться в межах $H = 2,2\text{--}3,5$ ГПа. Автори цієї роботи пов'язують цей ефект із впливом розчиненого Оксигену.

Істотно менший розкид мікротвердості за товщиною зразка ($H \approx 3,1\text{--}3,7$ ГПа, навантаження 100 г) встановлено авторами [42], що було пов'язано із різною морфологією та орієнтацією ламелей всередині мікроструктури. У наступному дослідженні [43] виявлений аналогічний розкид даних по товщині зразка (3,1–3,4 ГПа). У

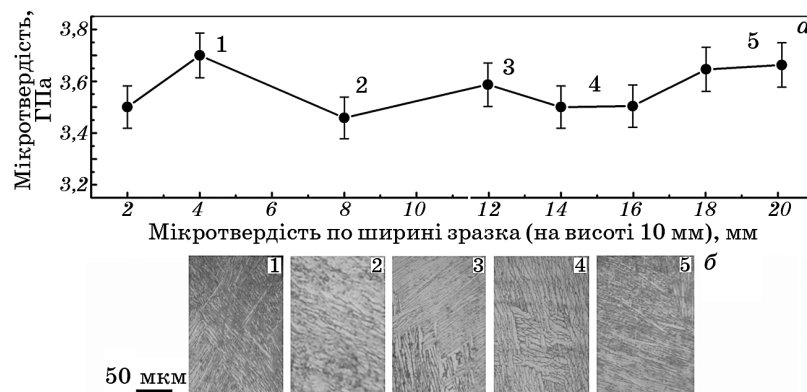


Рис. 3. Розподіл мікротвердості (а) за шириною перерізу зразка 3D-Ti-6Al-4V (BT6) та відповідна мікроструктура (б) на рівні перехідної зони між останнім нагрітим шаром і серцевиною 3D-друкованого зразка.

Fig. 3. Distribution of microhardness (a) by the width of the cross-section of the 3D-Ti-6Al-4V (BT6) sample and appropriate microstructure (b) in the transition zone between the top molten-added layer and 3D-printed bulk-sample.

роботі [44] мікротвердість виміряна на зразках, виготовлених за різних режимів 3D-друку, та одержаний розкид мікротвердості між зразками в межах 3,4–4,3 ГПа. Авторами даного дослідження висловлено припущення про те, що за певних режимів друку можливе додаткове зміцнення.

Лазерна АТ нагрівання дроту. У роботі [45] визначали профіль мікротвердості за товщиною зразка, одержаного АТ методом (крок вимірювань складав 0,5 мм). Мікротвердість знижується від максимального значення, одержаного у верхній частині зразка ($\cong 3,9$ ГПа) до постійної величини в його об'ємі (3,3 ГПа). Розкид мікротвердості за товщиною зразка (до 30 мм) знаходиться в межах $\pm 20\%$. Автори [46] вимірювали мікротвердість ($P = 500$ г) у паралельному та перпендикулярному перерізі надрукованого блоку, що складається з 7-ми шарів на підкладинці зі стопу Ti–6Al–4V (BT6). Одержано такі середні значення мікротвердості: підкладинка 3,7 ГПа, дріт 2,9 ГПа, блок 3,3 ГПа, розкид за товщиною блоку $\pm 15\%$. Вимірювання мікротвердості ($P = 500$ г) вздовж паралельного та поперечного перерізу надрукованого блоку не показало істотної відмінності: 3,3 ГПа та 3,4 ГПа, відповідно [47].

Електронно-променева АТ нагрівання дроту. У роботі [48] наведено середнє значення мікротвердості ($P = 500$ г) зразка, одержаного методом АТ нагрівання дроту електронним променем, що дорівнює 3,19 ГПа. Одержане у [49] середнє значення мікротвердості за перерізом зразка, одержаного такою самою метою, склало 3,34 ГПа. Однак на межі розділу з підкладинкою Ti–6Al–4V (BT6) вона збільшилася до 4,0 ГПа. Авторами [16] встановлено розкид твердості в межах 3,21–3,41 ГПа за перерізом зразка, надрукованого методом з коаксіальним напрямком електронного пучка та подачі дроту.

З широким впровадженням останніми роками АТ металевих матеріалів у різних промислових сферах, виникла потреба експресної аналізи механічних властивостей надрукованих виробів. Це, зокрема, необхідно для встановлення оптимальних параметрів 3D-технологій, що забезпечують досягнення необхідних характеристик міцності та пластичності. Необхідність проведення після друку термічного оброблення, необхідного для зняття напружень та формування ізотропної мікроструктури, зробила це завдання ще більш актуальним. У зв'язку з цим представляє великий інтерес встановлення кількісної кореляції між твердістю та такими найважливішими механічними характеристиками, як межа плинності ($\sigma_{0,2}$) межа міцності (σ_B) та модуль Юнга (E). Статистичне оброблення численних експериментальних результатів дало змогу визначити залежність між твердістю за Брінеллем (H_B) (сферичний індентор) та межею міцності σ_S для криць та інших металів та сплавів. Ця лінійна залежність описується простим рівнянням ($\sigma_S = KH_B$). Значення коефіцієнта K для різних металевих матері-

ялів знаходиться в межах 0,33–0,55 [50, 51].

Однак дана методика не застосовна для стопів на основі титану у зв'язку з особливим характером природи їхньої деформаційної поведінки.

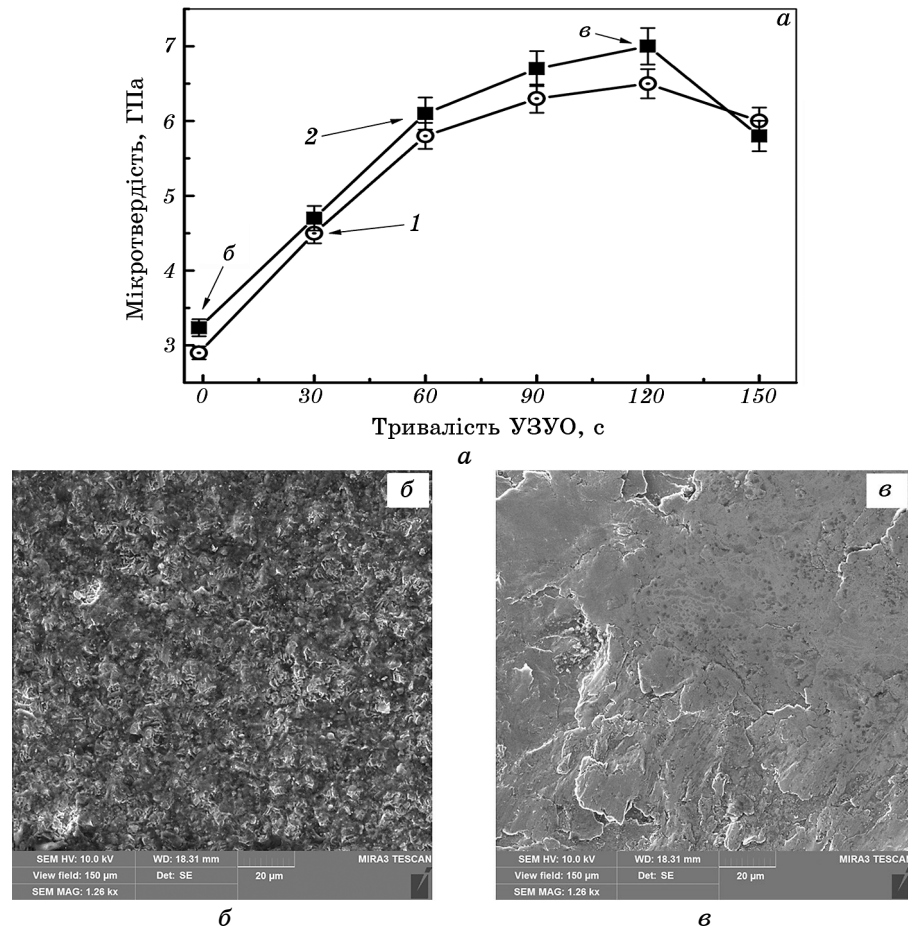


Рис. 4. Зміна мікротвердості (*а*) залежно від тривалості УЗУО в атмосфері газу аргону: зразка Ti-6Al-4V (BT6), виготовленого за традиційною технологією (*1*) та зразка Ti-6Al-4V (BT6), 3D-друкованого нагріттю доту електронним променем у вакуумі (*2*) та морфологія його поверхні до (*б*) і після (*в*) УЗУО.

Fig. 4. Change in the microhardness (*a*) depending on the duration of UIT in an argon gas atmosphere of Ti-6Al-4V (BT6) sample manufactured by traditional technology (*1*) and the Ti-6Al-4V (BT6) sample 3D-printed by electron beam melting in a vacuum (*2*), and surface morphologies of the 3D-printed sample before (*б*) and after (*в*) the UIT process.

В останні роки пропонуються кореляційні залежності між твердістю по Віккерсу та міцністю. Для зразків стопу Ti–6Al–4V (BT6), одержаних 3D-друком електронно-променевим топленням дроту, встановлена лінійна залежність між твердістю по Віккерсу (H_V) межею плинності ($\sigma_{0,2}$) та межею міцності (σ_B) [52–54]. Авторами [53] для оцінки зазначених характеристик було запропоновано такі емпіричні формули:

$$\sigma_{0,2}(\text{МПа}) = (H_V(\text{МПа})/3,6) - 90, \quad (1)$$

$$\sigma_B(\text{МПа}) = (H_V(\text{МПа})/3,34) - 56, \quad (2)$$

Результати проведених за рівняннями (1) і (2) оцінок механічних властивостей зразків 3D-Ti–6Al–4V (BT6) за одержаними експериментальними результатами щодо H_V даної роботи, а також за даними роботи [14], наведені в табл. 1. Невеликі відмінності характеристик у цих роботах можна пояснити застосуванням різних метод вимірювання твердості та мікротвердості та можливою різницею у технологічних параметрах методи «xV3DMP».

Інший підхід розвинуто в ряді робіт Ю. В. Мільмана із співробітниками, наприклад у [19–23]. Для одержання даних щодо межі плинності ($\sigma_{0,2}$) та міцності (σ_B) на основі величини твердості за Вікерсом (H_V) він передбачає врахування фізичних характеристик досліджуваного матеріалу, а саме модуля пружності Юнга (E) та коефіцієнта Пуассона (ν), а також їх взаємозв'язку із параметром пластичності δ_H та параметром Тейбора $C = f(\delta_H)$.

Межа плинності та межа міцності виражаються наступним чином [22, 23, 55]:

$$\sigma_{0,2} = H_V \sin \gamma / C, \quad (3)$$

$$\sigma_B = H_V / (0,28 + 0,5 \ln[3E / (4 + \nu) \sigma_{0,2}]), \quad (4)$$

де $\gamma = 68^\circ$ — кут при вершині індентора Віккерса, $C = f(\delta_H)$ — параметр Тейбора, $E = 115$ ГПа — модуль Юнга і $\nu = 0,33$ — коефіцієнт Пуассона досліджуваного стопу.

Вигляд та аналітичний вираз функціональної залежності $C = f(\delta_H)$ були експериментально та теоретично визначені для широкого спектру матеріалів, від металів і стопів до інтерметалідів, квазікристалів, нітридів і керамік [20, 22, 23]. Для титану та його стопів C має значення у межах 2,8–3,1. Параметр пластичності δ_H можна визначити із виразу [21, 22]:

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2)H_V/E. \quad (5)$$

Крім того, було показано, що знання таких механічних характе-

ТАБЛИЦЯ 1. Механічні характеристики зразків, одержаних методом «xB3DMP».**TABLE 1.** Mechanical characteristics of samples obtained by the ‘xB3DMP’ method.

Властивості	АТ «xB3DMP» [14]		АТ «xB3DMP»		АТ «xB3DMP» + + УЗУО	
			Дана робота			
	Вирази (1), (2)	Вирази (3)–(5)	Вирази (1), (2)	Вирази (3)–(5)	Вирази (1), (2)	Вирази (3)–(5)
δ_H	–	0,85	–	0,84– 0,86	–	0,7–0,75
$\sigma_{0,2}$, МПа	831	960	898	985	1729	1781
σ_s , МПа	936	993	1004	1019	1904	1897

ристик, як параметр пластичності (δ_H) і межа міцності (σ_s), а також врахування методу визначення опору зношуванню через коефіцієнт $N = \text{const}$, дає змогу оцінити швидкість зношування W матеріалу згідно виразу [23]:

$$W = N\delta_H/\sigma_{0,2}. \quad (6)$$

Результати оцінок, проведених на основі підходу Мільмана, також наведені у табл. 1. Показовими є одержані величини параметра пластичності ($\delta_H = 0,7\text{--}0,75$) для поверхні зразків 3D-Ti-6Al-4V (BT6) після інтенсивної пластичної деформації (УЗУО). Згідно даних роботи [23] величина $\delta_H = 0,7$ свідчить про суттєве зменшення пластичності та підвищену схильність матеріалу до окрихчення за умов циклічних навантажень при терті. Це корелює з результатами мікроскопічних досліджень даної роботи щодо утворення тріщин у поверхневому шарі зразка 3D-Ti-6Al-4V (BT6) після УЗУО та надлишкового зміцнення його поверхні. Додатковим фактором окрихчення може бути також перебіг механохімічних реакцій окиснення поверхневого шару за умов інтенсивної пластичної деформації поверхні [31, 33, 56]. Поява оксидного шару та поверхневого шару, додатково зміцненого за рахунок твердорозчинного (кисневого) зміцнення α -титану, ймовірно, можна пояснити одержані дуже високі величини твердості H_V і відповідно високі оціночні величини межі плинності й міцності зразка 3D-Ti-6Al-4V (BT6) після УЗУО (табл. 1).

4. ВИСНОВКИ

Розподіл мікротвердості H_V по висоті зразка 3D-Ti-6Al-4V (BT6) (у

напрямку нарощування) становить $3,4 \text{ ГПа} \pm 0,2 \text{ ГПа}$, підтверджуючи відносну рівномірність властивостей і мікроструктури. Розкид даних H_V не перевищує $\cong 11\%$, що значно менше від величин розкиду, які спостерігались у матеріялах, друкованих іншими методами із застосуванням дроту, а саме: із застосуванням дуги (16%) або лазерного променя (15%).

Показана можливість експрес-оцінки розподілу механічних властивостей 3D-друкованого зразка на основі вимірних величин мікротвердості у його різних перерізах (у напрямках вирощування та сканування). Проведені оцінки засвідчили відповідність механічних характеристик 3D-друкованого матеріялу та стопу Ti-6Al-4V (BT6), одержаного традиційними методами віднімання.

Інтенсивна пластична деформація поверхні за допомогою УЗУО, дає змогу додатково зміцнити поверхневий шар 3D-друкованого зразка стопу 3D-Ti-6Al-4V (BT6) до величини $\cong 6,5\text{--}7 \text{ ГПа}$. З'ясовано, що існує критична величина застосовуваної потужності ударного оброблення, вище якої відбувається руйнування поверхневого шару за рахунок окрихчення, ймовірно, спричиненого перебігом індукованих деформацією реакцій механохімічного окиснення.

Роботу виконано за підтримки НАН України найважливіших проблем фізико-математичних і технічних наук (відомча тематика 6541230: 0122U000897) і МОН України (держбюджетна тема Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» № 2405ф: 0121U109752).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Srivastava, S. Rathee, S. Maheshwari, and T. K. Kundra, *Additive Manufacturing: Fundamentals and Advancements* (Boca Raton: CRC Press: 2019).
2. В. В. Жуков, Г. М. Григоренко, В. А. Шаповалов, *Автоматическая сварка*, № 5–6: 148 (2016).
3. P. M. Rizwan Ali, C. R. Hara Theja, S. Mahammad Syed Sheb, and C. Yuvaraj, *Int. J. Res. Applied Sci. Eng. Technol.*, **3**, No. VII: 16 (2015).
4. D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, and H. Li, *Int. J. Advanc. Manufact. Technol.*, **81**: 465 (2015).
5. D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, and C. Emmelmann, *Acta Mater.*, **117**: 371 (2016).
6. M. Leary, *Design for Additive Manufacturing* (Amsterdam: Elsevier: 2020).
7. J. Pou, A. Riveiro, and P. Davim, *Additive Manufacturing* (Amsterdam: Elsevier: 2021).
8. R. Housholder, *Moulding Process*, Patent of USA No. 4247508 (Published January 27, 1981).
9. D. S. Henn, *Solid Freeform Fabrication System and Method*, Patent of USA No. 7073561 (Published July 11, 2006).
10. K. M. Taminger, J. K. Watson, R. A. Hafley, and D. D. Petersen, *Solid*

- Freeform Fabrication Apparatus and Methods*, Patent of USA No. 7168935 (Published January 30, 2007).
11. Д. В. Ковальчук, В. Г. Мельник, І. В. Мельник, Б. А. Тугай, *Способ виготовлення об'ємних об'єктів і пристрій для його реалізації*, Патент України № 112682 (Опубліковано 10 жовтня 2016).
 12. D. Kovalchuk, V. Melnyk, I. Melnyk, and B. Tugai, *J. Elektrotechnica Elektronika (E+E)*, **51**: 37 (2016).
 13. Д. В. Ковальчук, В. І. Мельник, І. В. Мельник, Б. А. Тугай, *Автоматическая сварка*, № 12: 770 (2017).
 14. Д. В. Ковальчук, Г. М. Григоренко, А. Ю. Туник, Л. І. Адеева, С. Г. Григоренко, С. Н. Степанюк, *Современная электрометаллургия*, № 4: 133 (2018).
 15. D. Kovalchuk, O. Ivasishin, and D. Savvakina, *MATEC Web of Conferences*, **321**: 03014 (2020).
 16. D. Kovalchuk, V. Melnyk, I. Melnyk, D. Savvakina, O. Dekhtyar, O. Stasiuk, and P. Markovsky, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 5307 (2021).
 17. М. С. Дрозду, Ю. И. Славский, А. А. Барон, *Заводская лаборатория*, **44**: 612 (1978).
 18. И. М. Павлов, Ю. Ф. Тарасович, Г. Г. Лешкевич, А. Е. Шелест, *Заводская лаборатория*, **44**: 605 (1978).
 19. Yu. V. Milman, B. A. Galanov, and S. I. Chugunova, *Acta Metall. Mater.*, **41**: 2523 (1993).
 20. Yu. V. Milman, A. A. Golubenko, and S. N. Dub, *Acta Mater.*, **59**: 7480 (2011).
 21. Ю. В. Мильман, *Порошковая металлургия*, № 7/8: 93 (1999).
 22. Y. V. Milman, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, and A. A. Golubenko, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, Iss. 3: 271 (2018).
 23. Y. V. Milman, B. M. Mordyuk, K. E. Grinkevych, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, A. I. Lukyanov, and D. A. Lesyk, *Успехи физ. мет.*, **21**: 554 (2020).
 24. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физ. мет.*, **5**: 345 (2004).
 25. М. А. Васильев, В. И. Беда, П. А. Гурин, *Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов* (Львов: ГалДент: 2010).
 26. N. Chekir, Y. Tian, J. J. Sixsmith, and M. Brochu, *Mater. Sci. Eng. A*, **724**: 376 (2018).
 27. N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, and S. M. Thompson, *Additive Manufact.*, **8**: 12 (2015).
 28. A. Gisario, M. Kazarian, F. Martina, and M. Mehrpouya, *J. Manufact. Systems*, **53**: 121 (2019).
 29. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, С. М. Волошко, *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
 30. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
 31. М. А. Васильєв, В. Н. Мордюк, В. Р. Бевз, С. М. Волошко, and О. В. Мордиук, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**: 1 (2020).
 32. М. О. Васильєв, В. С. Філатова, Л. Ф. Яценко, Д. В. Козирєв, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**: 821 (2012).
 33. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, Н. І. Хріпта, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 1029 (2018).

34. Г. А. Гогоци, В. И. Галенко, *Проблемы прочности*, № 3: 104 (1997).
35. J. G. Swadener, E. P. George, and G. M. Pharr, *J. Mech Phys. Sol.*, **50**: 681 (2002).
36. М. М. Хрущов, *Методы испытания на микротвердость. Приборы* (Москва: Наука: 1961).
37. Y. Pi, G. Agoda-Tandjawa, S. Potiron, C. Demangel, D. Retraint, and H. Benhayoune, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**: 4892 (2012).
38. М. А. Васильев, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, *Успехи физ. мет.*, **13**: 1001 (2012).
39. J. S. Zuback, and T. DebRoy, *Mater.*, **11**: 2070 (2018).
40. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
41. B. Baufeld and O. van der Biest, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**: 015008 (2009).
42. B. Baufeld, O. van der Biest, and R. Gault, *Int. J. Mat. Res.*, **100**, Iss. 11: 1536 (2009).
43. B. Baufeld, O. van der Biest, R. Gault, and K. Ridgway, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **26**: 012001 (2011).
44. F. Martina, J. Mehnen, S. W. Williams, P. Colegrove, and F. Wang, *J. Mater. Proc. Technol.*, **212**: 1377 (2012).
45. B. Baufeld, E. Brandl, and O. van der Biest, *J. Mater. Proc. Technol.*, **211**: 1146 (2011).
46. E. Brandl, A. Schoberth, and C. Leyens, *Mater. Sci. Eng. A*, **532**: 295 (2012).
47. P. Ekerfeldt, M.-L. Antti, and R. Pederson, *Mater. Sci. Eng. A*, **674**: 428 (2016).
48. P. Wanjara, K. Watanabe, C. de Formanoir, Q. Yang, C. Bescond, S. Godet, M. Brochu, K. Nezaki, J. Gholipour, and P. Patnaik, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2019**: 3979471 (2019).
49. F. Pixner, F. Warchomicka, P. Peter, A. Steuwer, M. H. Colliander, R. Pederson, and N. Enzinger, *Mater.*, **13**: 3310 (2020).
50. Я. Б. Фридман, *Механические свойства металлов* (Москва: Машиностроение: 1972).
51. В. С. Золоторевский, *Механические свойства металлов* (Москва: Металлургия: 1983).
52. D. J. Abson and F. J. Gurney, *Metals Technol.*, **1**: 483 (1974).
53. J. S. Keist and T. A. Palmer, *Mater. Sci. Eng. A*, **693**: 214 (2017).
54. V. Tuninetti, A. F. Jaramillo, G. Rojas-Ulloa Riu, C. Znaidi, A. Medina, C. Mateo, and A. M. Roa, *Metals*, **11**: 104 (2021).
55. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. И. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 11: 1499 (2019).
56. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).

REFERENCES

1. M. Srivastava, S. Rathee, S. Maheshwari, and T. K. Kundra, *Additive Manufacturing: Fundamentals and Advancements* (Boca Raton: CRC Press: 2019).
2. V. V. Zhukov, G. M. Grigorenko, and V. A. Shapovalov, *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 5–6: 148 (2016) (in Russian).
3. P. M. Rizwan Ali, C. R. Hara Theja, S. Mahammad Syed Sheb, and C. Yuvaraj,

- Int. J. Res. Applied Sci. Eng. Technol.*, **3**, No. VII: 16 (2015).
4. D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, and H. Li, *Int. J. Advanc. Manufact. Technol.*, **81**: 465 (2015).
 5. D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, and C. Emmelmann, *Acta Mater.*, **117**: 371 (2016).
 6. M. Leary, *Design for Additive Manufacturing* (Amsterdam: Elsevier: 2020).
 7. J. Pou, A. Riveiro, and P. Davim, *Additive Manufacturing* (Amsterdam: Elsevier: 2021).
 8. R. Housholder, *Moulding Process*, Patent of USA No. 4247508 (Published January 27, 1981).
 9. D. S. Henn, *Solid Freeform Fabrication System and Method*, Patent of USA No. 7073561 (Published July 11, 2006).
 10. K. M. Taminger, J. K. Watson, R. A. Hafley, and D. D. Petersen, *Solid Freeform Fabrication Apparatus and Methods*, Patent of USA No. 7168935 (Published January 30, 2007).
 11. D. V. Koval'chuk, V. H. Mel'nyk, I. V. Mel'nyk, and B. A. Tuhay, *Sposib Vyhotovlennya Ob'yemnykh Ob'yektiv i Prystryi dlya yoho Realizatsiyi* [The Method of Manufacturing Three-Dimensional Objects and the Device for its Implementation], Patent of Ukrainian No. 112682 (Published October 10, 2016) (in Ukrainian).
 12. D. Kovalchuk, V. Melnyk, I. Melnyk, and B. Tugai, *J. Elektrotechnika Elektronika (E+E)*, **51**: 37 (2016).
 13. D. V. Koval'chuk, V. I. Mel'nik, I. V. Mel'nik, and B. A. Tugay, *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 12: 770 (2017) (in Russian).
 14. D. V. Koval'chuk, G. M. Grigorenko, A. Yu. Tunik, L. I. Adeeva, S. G. Grigorenko, and S. N. Stepanyuk, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, No. 4: 133 (2018) (in Russian).
 15. D. Kovalchuk, O. Ivasishin, and D. Savvakina, *MATEC Web of Conferences*, **321**: 03014 (2020).
 16. D. Kovalchuk, V. Melnyk, I. Melnyk, D. Savvakina, O. Dekhtyar, O. Stasiuk, and P. Markovsky, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 5307 (2021).
 17. M. S. Drozu, Yu. I. Slavskiy, and A. A. Baron, *Zavodskaya Laboratoriya*, **44**: 612 (1978) (in Russian).
 18. I. M. Pavlov, Yu. F. Tarasovich, G. G. Leshkevich, and A. E. Shelest, *Zavodskaya Laboratoriya*, **44**: 605 (1978) (in Russian).
 19. Yu. V. Milman, B. A. Galanov, and S. I. Chugunova, *Acta Metall. Mater.*, **41**: 2523 (1993).
 20. Yu. V. Milman, A. A. Golubenko, and S. N. Dub, *Acta Mater.*, **59**: 7480 (2011).
 21. Yu. V. Mil'man, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 7/8: 93 (1999) (in Russian).
 22. Y. V. Milman, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, and A. A. Golubenko, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, Iss. 3: 271 (2018).
 23. Y. V. Milman, B. M. Mordyuk, K. E. Grinkevych, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, A. I. Lukyanov, and D. A. Lesyk, *Usp. Fiz. Met.*, **21**: 554 (2020).
 24. M. A. Vasyl'ev, H. Y. Prokopenko, and V. S. Fylatova, *Usp. Fiz. Met.*, **5**: 345 (2004) (in Russian).
 25. M. A. Vasil'ev, V. I. Beda, and P. A. Gurin, *Fiziologicheskii Otklik na Sostoyanie Poverkhnosti Metallicheskih Dental'nykh Implantatov* [Physiological Response on the Surface State of the Surface of Metallic Dental Implants]

- (Lviv: GalDent: 2010) (in Russian).
26. N. Chekir, Y. Tian, J. J. Sixsmith, and M. Brochu, *Mater. Sci. Eng. A*, **724**: 376 (2018).
 27. N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, and S. M. Thompson, *Additive Manufact.*, **8**: 12 (2015).
 28. A. Gisario, M. Kazarian, F. Martina, and M. Mehrpouya, *J. Manufact. Systems*, **53**: 121 (2019).
 29. H. I. Prokopenko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasyl'yev, and S. M. Voloshko, *Fizychni Osnovy Ul'trazvukovoho Udarnoho Zmitsnennya Metalevykh Pov-erkhon'* [Physical Principles for Ultrasonic Impact Hardening of Metallic Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
 30. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
 31. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**: 1 (2020).
 32. M. O. Vasyl'yev, V. S. Filatova, L. F. Yatsenko, and D. V. Kozyryev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 821 (2012) (in Ukrainian).
 33. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, L. F. Yatsenko, and N. I. Khripta, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1029 (2018) (in Ukrainian).
 34. G. A. Gogotsi and V. I. Galenko, *Problemy Prochnosti*, No. 3: 104 (1997) (in Russian).
 35. J. G. Swadener, E. P. George, and G. M. Pharr, *J. Mech Phys. Sol.*, **50**: 681 (2002).
 36. M. M. Khrushchov, *Metody Ispytaniya na Mikrotverdost'. Pribory* [Methods of Tests of Microhardness. Devices] (Moscow: Nauka: 1961) (in Russian).
 37. Y. Pi, G. Agoda-Tandjawa, S. Potiron, C. Demangel, D. Retraint, and H. Benhayoune, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**: 4892 (2012).
 38. M. A. Vasiliev, S. M. Voloshko, and L. F. Yatsenko, *Usp. Fiz. Met.*, **13**: 303 (2012) (in Russian).
 39. J. S. Zuback, and T. DebRoy, *Mater.*, **11**: 2070 (2018).
 40. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
 41. B. Baufeld and O. van der Biest, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**: 015008 (2009).
 42. B. Baufeld, O. van der Biest, and R. Gault, *Int. J. Mat. Res.*, **100**, Iss. 11: 1536 (2009).
 43. B. Baufeld, O. van der Biest, R. Gault, and K. Ridgway, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **26**: 012001 (2011).
 44. F. Martina, J. Mehnen, S. W. Williams, P. Colegrove, and F. Wang, *J. Mater. Proc. Technol.*, **212**: 1377 (2012).
 45. B. Baufeld, E. Brandl, and O. van der Biest, *J. Mater. Proc. Technol.*, **211**: 1146 (2011).
 46. E. Brandl, A. Schoberth, and C. Leyens, *Mater. Sci. Eng. A*, **532**: 295 (2012).
 47. P. Ekerfeldt, M.-L. Antti, and R. Pederson, *Mater. Sci. Eng. A*, **674**: 428 (2016).
 48. P. Wanjara, K. Watanabe, C. de Formanoir, Q. Yang, C. Bescond, S. Godet, M. Brochu, K. Nezaki, J. Gholipour, and P. Patnaik, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2019**: 3979471 (2019).
 49. F. Pixner, F. Warchomicka, P. Peter, A. Steuwer, M. H. Colliander, R. Pederson, and N. Enzinger, *Mater.*, **13**: 3310 (2020).
 50. Ya. B. Fridman, *Mekhanicheskie Svoystva Metallov* [Mechanical Properties of

- Metals] (Moscow: Mashinostroenie: 1972) (in Russian).
51. V. S. Zolotarevskiy, *Mekhanicheskie Svoystva Metallov* [Mechanical Properties of Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
 52. D. J. Abson and F. J. Gurney, *Metals Technol.*, **1**: 483 (1974).
 53. J. S. Keist and T. A. Palmer, *Mater. Sci. Eng. A*, **693**: 214 (2017).
 54. V. Tuninetti, A. F. Jaramillo, G. Rojas-Ulloa Riu, C. Znaidi, A. Medina, C. Mateo, and A. M. Roa, *Metals*, **11**: 104 (2021).
 55. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiyev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1499 (2019) (in Ukrainian).
 56. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.65.-b, 83.10.Tv, 85.40.-e

Зміцнення поверхні ступу ВТ6 механічними високочастотними ударами

А. П. Бурмак*, С. М. Волошко*, Б. М. Мордюк*, **, Т. А. Красовський***,
В. І. Закієв*, ****, І. А. Владимирський*, М. О. Васильєв**

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

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

****Київський академічний університет НАН та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

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

Проведене порівняння впливу високочастотного зміцнення кульками (ВЧЗК) та локального високочастотного ударного оброблення (ВЧУО) ударним елементом на мікромеханічні характеристики та структурно-фазовий стан поверхні ступу ВТ6 (Ti6Al4V). ВЧЗК поверхні зразків про-

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

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

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

****Kyiv Academic University, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

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

Citation: A. P. Burmak, S. M. Voloshko, B. M. Mordyuk, T. A. Krasovskiy, V. I. Zakiev, I. A. Vladymyrskyi, and M. A. Vasylyev, Surface Hardening of Ti6Al4V Alloy Using High-Frequency Mechanical Impacts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1453–1474 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1453](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1453)

водилось на повітрі упродовж 30–240 с крицевими кульками діаметром 2 мм, рух яких задавався ультразвуковим сонотродом, що коливався з частотою ≈ 20 кГц. Результати порівнювались з ВЧУО крицевим циліндричним бойком діаметром 5 мм за співставних часових режимів. За даними інструментального індентування визначено механічні характеристики, а рентгеноструктурної аналізи — структурні параметри та наявність оксидних фаз на поверхні. Встановлені особливості змін мікротвердості та визначених за рентгенівськими даними макронапружень, розміру кристалітів та структурно-фазового складу після оброблення високочастотними механічними ударами, спричиненими різним ультразвуковим збудженням.

Ключові слова: високочастотне зміцнення кульками, високочастотне механічне ударне оброблення, поверхня, залишкові напруження, мікротвердість, фазовий склад.

A comparison of the effects of high-frequency hardening by balls (SMAT) and local high-frequency mechanical impact (HFMI) treatment by an impact element on the micromechanical characteristics and microstructure-phase state of the surface of the Ti6Al4V (BT6) alloy is carried out. The SMAT processing of the sample surface is carried out in the air for 30–240 s with steel balls of 2 mm in diameter, the movement of which was induced by an ultrasonic sonotrode oscillating at a frequency of ≈ 20 kHz. The results are compared with the HFMI processing by cylindrical steel striker of 5 mm in diameter under comparable time regimes. The mechanical characteristics are determined based on the instrumental indentation data, and the microstructure parameters and the presence of the oxide phases on the surface are determined by x-ray diffraction analysis. The features of the microhardness changes and XRD based data regarding the macrostresses, crystallite size, and microstructure-phase state after high-frequency impact treatments of various ultrasonic excitations are established.

Key words: surface mechanical attrition treatment, high-frequency mechanical impact, surface, residual stress, microhardness, phase composition.

(Отримано 15 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 12 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Одним з найбільш широко використовуваних конструкційних матеріалів є титан і титанові стопи [1], які широко застосовуються в аерокосмічній [2], автомобільній [3], кораблебудівній [4, 5] та біомедичній інженерії [6, 7] завдяки своїм характеристикам, таким як: висока питома міцність та корозійна стійкість, біологічна сумісність та відносно низький модуль пружності [8]. Проте добре відомо, що титан і титанові стопи мають відносно низьку твердість та зносостійкість, що обмежує їх впровадження та застосування, особливо в парах тертя [9–11]. Наприклад, низький опір зношуванню

титану та його стопів зменшує термін служби біологічних імплантатів [12]. А для підвищення опору втомному руйнуванню відбувається в умовах циклічного змінного навантаження, наприклад, лопаток та дисків компресора авіаційних газотурбінних двигунів під час їх роботи, рекомендована модифікація поверхні, у тому числі деформаційними методами [13–15]. Крім того, титан та його стопи мають високу хемічну активність, що може привести до адгезійного формування крихких хемічних сполук, які можуть сприяти руйнуванню поверхні матеріалу за рахунок утворення дефектів і тріщин [16, 17].

Тому підвищення трибологічних та інших характеристик міцності титану та його стопів за допомогою різних метод модифікації поверхні є актуальним завданням сучасного матеріалознавства та машинобудування [18]. При цьому значний інтерес представляють технології оброблення металевих поверхонь, засновані на формуванні нанокристалічної структури в поверхневих шарах шляхом інтенсивної пластичної деформації (ІПД). На сьогодні існує цілий ряд метод модифікації об'єму (кручення під високим тиском [19], стиснення під прямим кутом [20] та ін.) і поверхні (поверхнєве механічне оброблення тертям (SMAT) [12, 21–26], дробоструменеве оброблення (shot peening — SP [13, 14]) високочастотне оброблення різними ударними елементами та ін. [15, 27, 28]) конструкційних матеріалів.

Найбільш високими технологічними можливостями володіють методи ІПД, які засновані на використанні ультразвукових коливань [11]. Зазначимо кілька вдалих прикладів модифікації поверхні комерційно чистого титану та титанового стопу ВТ6 (Grade 5 — Ti6Al4V). Комбіноване оброблення, яка поєднує локальний нагрів та ультразвукову модифікацію поверхні (УМП) на повітрі за кімнатної температури застосовано в [27]. Локальне нагрівання стопу проводилося до температур 400°C, 600°C, 800°C і дав змогу підвищити його мікротвердість на 32%, 38%, і 52% відповідно. Подальше застосування УМП дало змогу додатково підвищити мікротвердість з 500 HV до 620 HV, з 540 HV до 900 HV і з 700 HV до 940 HV відповідно. Зносостійкість зразків при цьому зростає на 69–78% порівняно із застосуванням лише локального нагріву. Це пов'язано зі зменшенням розміру зерен α -фази під час УМП з 9,9 мкм до 1,2 мкм, а β -фази — з 3,8 мкм до 0,8 мкм (для чистого титану — з 35,5 мкм до 200 нм) [28]. За даними цієї роботи мікротвердість чистого титану зростає з 146 HV до 193 HV, а стопу ВТ6 — з 328 HV до 379 HV, величина макронапружень в поверхневому шарі становить 1279,4 МПа і 1142,7 МПа відповідно. Ширина доріжок тертя, після випробувань на зносостійкість, зменшується з 680 мкм та 520 мкм у вихідному стані до 630 мкм і 480 мкм після УМП чистого титану та стопу Ti6Al4V відповідно.

Аналогічний результат стосовно зростання мікротвердості стопу ВТ6 в результаті застосування УМП одержаний в [29]. Зазначається, що ефект зміцнення спостерігається на відстані до 400 мкм від поверхні, мікротвердість зростає з 310 HV до 380 HV. Величина стискувальних напружень в поверхневому шарі після оброблення становить ≈ 544 МПа, а втомна міцність зростає на $\approx 11\%$.

Більш значний ефект зміцнення до 5,7 ГПа досягається ультразвуковим ударним обробленням поверхні стопу ВТ6 на повітрі [30] за рахунок подрібнення структурних елементів α - і β -фаз до наномасштабного рівня 40–60 нм, появи значних мікродеформацій та високої густини дислокацій на границі блоків. Після оброблення в модифікованому шарі товщиною ≈ 11 мкм залишкові макронапруження стиснення досягають ~ 1575 МПа. Значно покращується зносостійкість, зокрема, коефіцієнт тертя зменшується у 1,5 рази.

Однією з перспективних метод одержання нанокристалічної структури (30–100 нм) різних металевих матеріалів є технологія ВЧЗК (SMAT — surface mechanical attrition treatment) [31].

Суть такого оброблення полягає в наступному [32, 33]. У вакуумній камері, оснащений вібраційним генератором, розташовуються оброблюваний зразок і крицеві кульки (зазвичай із неіржавійної криці або ZrO_2 , $\text{WC} + \text{Co}$) з гладкою поверхнею. Кульки мають розміри в діапазоні 1–10 мм залежно від оброблюваного матеріалу. Частота вібрації вакуумної камери може змінюватись в межах від 20 Гц до 20 кГц. В процесі оброблення кульки резонують і вдаряються об поверхню зразка впродовж дуже короткого проміжку часу. Швидкість польоту кульок залежить від частоти генератора, відстані до поверхні зразка, а також їх розміру (маси), і може змінюватись від 1 м/с до 20 м/с. Напрями ударів кульок об поверхню є випадковими, оскільки напрями їх польоту у вібраційній камері також мають випадковий характер. Як наслідок, багатократні удари під різними кутами до поверхні, зумовлюють інтенсивну пластичну деформацію, подрібнення мікрокристалічних зерен до нанометрового розміру в поверхневому шарі певної товщини. Може відбуватися і нагрів цього шару до температур від 50°C до 100°C залежно від інтенсивності ударів і властивостей оброблюваного матеріалу. Залежно від частоти вібрації робочої камери існують два варіанти височастотного зміцнення кульками (ВЧЗК): з низькою (до 50 Гц) і високою (до 20 кГц) частотою відповідно. Надалі розглянемо деякі результати такого оброблення титану та стопу ВТ6.

Для підвищення трибологічних характеристик чистого комерційного титану технологію ВЧЗК використано в [34]. Застосовано постійну частоту 6 Гц, розмір кульок — 5 мм, загальна кількість кульок — 201 і тривалість експерименту — 3, 5, 10, 12 і 22 хв. Лист СР-Ті (клас 2) товщиною 0,5 мм із середньою зернистістю 70 мкм використовувався в даній роботі. В процесі оброблення відбувається

зменшення розміру кристалітів до 12 нм, підвищення твердості у 2,8 рази, зменшення коефіцієнту тертя на 66%. Товщина модифікованого шару — від 55 мкм до 200 мкм. Збільшення поверхневої твердості та створення деформованого шару сприяє зменшенню швидкості зношування на $\approx 60\%$. Шерсткість поверхні після ВЧЗК зростає майже в 6 разів внаслідок утворення западин і виступів.

У роботі [35] процес ВЧЗК стопу ВТ6 проводили у вакуумі (0,1 МПа) крицевими кульками SAE 52100 (ШХ15) діаметром 5 мм упродовж 30 та 60 хвилин за частоти вібрації 50 Гц. Мікротвердість після 30 та 60 хвилин оброблення зростає до 5,8 ГПа та 7 ГПа, макронапруження — до -679 МПа та -706 МПа, а розмір зерен зменшується до 148 нм та 115 нм відповідно. Але після більш тривалого оброблення спостерігаються значні пошкодження поверхні з великою кількістю глибших мікротріщин, що негативно впливає на втомні характеристики.

Подібний ефект характерний для багатьох матеріалів і навіть зазначається [36], що за довший час оброблення втомний термін служби знижується. Ще одним негативним ефектом є забруднення поверхні оброблюваного стопу матеріалом кульок [37]. Підтвердженням цього є результати [38]. Як вихідний матеріал в даному експерименті використовувався листовий прокат Ti-6Al-4V товщиною 2 мм виробництва Baotí Group. SMAT проводили в камері з атмосферою аргону за допомогою електромагнетного вібратора кулями з твердостопної криці YG8 (основний компонент — WC) діаметром 10 мм. Частота віброплатформи — 20 Гц, амплітуда віброплатформи — 5 мм, відстань між зразками та віброплатформою — 13 мм. Час оброблення становив 1, 2, 3 та 4 години відповідно. Вміст WC на поверхні зразка після години оброблення складає 0,46% мас., після 2 годин швидко збільшується до 3,52% мас. і досягає максимуму — 4,72% мас. після 3 годин оброблення. Для запобігання масопереносу та внесенню забруднень у деяких роботах використовуються кульки з стопу ВТ6 (діаметром 10 мм) так, як, наприклад, в [39] і зменшується час впливу (120 хвилин).

У роботі [40] оброблення стопу ВТ6 проведено за допомогою 500 кульок з оксиду цирконію діаметром 2,5 мм упродовж 480 с, 960 с і 1920 с. Мікротвердість $HV_{0,025}$ оброблених зразків досягає максимальних значень 437 ГПа, 449 ГПа та 468 ГПа (у вихідному стані — 372 ГПа) відповідно, а глибина модифікованого шару — приблизно 290 мкм, 330 мкм та 390 мкм. Максимальна мікротвердість за тривалості оброблення 1920 с є більш ніж на 25% вищою, ніж для необробленого зразка за рахунок подрібнення зерен, високої густини дислокацій та залишкових напружень стиснення (-653 МПа, -741 МПа і -875 МПа відповідно). Цікавий ефект одержаний стосовно корозійної стійкості у розчині NaCl — найкращий результат одержаний для 480 с, зі збільшенням часу оброблення опір корозії зменшується.

Результати [41] свідчать, що оброблення кульками із криці 100Cr6 діаметром 3 мм упродовж 30 хвилин з використанням високочастотного (20 кГц) ультразвукового генератору значно покращує механічні властивості готових виробів зі стопу ВТ6 навіть за потужності генератору 30%. Визначено вплив попередньої термічного оброблення за температури 400°C упродовж 2 годин. Зразок після термооброблення має дещо вищу мікротвердість (370 HV_{0,2}) порівняно із вихідним станом (345 HV_{0,2}). Для зразків, що зазнали обох оброблень (термічного та ВЧЗК), мікротвердість збільшується до значення близько 420 HV_{0,2}, що приблизно на 15% вище, ніж у необробленого зразка. ВЧЗК створює значні залишкові напруження стиснення до -300 МПа, на рівень яких не впливає попереднє термооброблення.

Результати [42] підтверджують те, що ВЧЗК значно покращує стійкість до втоми стопу Ti6Al4V. Оброблення проводили сферичними кульками (неіржавійна криця 304 + ZrO₂) діаметром 3 мм з ультразвуковою частотою (20 кГц) упродовж години. Гранична втомна міцність зразків після ВЧЗК досягає 580 МПа, що вдвічі більше ніж для зразків, виготовлених селективним лазерним нагріванням (290 МПа) і на 57% вище ніж для зразків, виготовлених ізостатичним пресуванням (370 МПа). Для інших технологій оброблення поверхні, таких як механічне полірування і дробоструменеве оброблення за порівнянних умов випробувань одержані значення 350 МПа та 370 МПа відповідно.

Інтерес представляють також результати [43] стосовно порівняння ефективності дробоструменевго оброблення (ДО) та ВЧЗК. Основні відмінності полягають у розмірі дробу (від 0,25 мм до 1 мм — для ДО і від 1 мм до 8 мм — для ВЧЗК) і швидкості (від 20 м/с до 150 м/с — для ДО і від 3 м/с до 20 м/с — для ВЧЗК), а також різній формі елементів, що обробляють поверхню, оскільки для ВЧЗК це жорсткі сфери правильної форми. Крім того, ВЧЗК проводиться у закритій камері з частотою коливань 20 кГц. Перевірялися різні умови для обох метод: з коефіцієнтом покриття 125% (ВЧЗК 1) та понад 3000% (ВЧЗК 2). У вихідному стані мікротвердість становила 323,7 HV (навантаження 1 кг), а після оброблення — 368,4 HV (ВЧЗК 1), 374,6 HV (ВЧЗК 2) та дробоструменевго — 374,2 HV (ВЧЗК 1) та 374,3 HV (ВЧЗК 2). Так, максимальне зростання мікротвердості відбувається в $\approx 1,16$ разів. Максимальні напруження -1000 МПа виявлені на глибині 50 мкм для ДО та 100–125 мкм для ВЧЗК. Тобто радіус кульок та дробу впливає на глибину шару з максимальним значенням стискувальних залишкових напружень і ця глибина більша для ВЧЗК. Звичайне дробоструменеве оброблення, на відміну від ВЧЗК, створює більш шерстку поверхню, яка виявляється пошкодженою і потребує подальшого інтенсивного полірування.

Таким чином, у порівнянні з іншими технологіями оброблення

поверхні ВЧЗК демонструє чудове пониження втоми, забезпечує кращу якість поверхні та підходить для оброблення деталей складної форми. У порівнянні з методою дробоструменевого оброблення, ВЧЗК забезпечує більш точний контроль параметрів оброблення та відповідно підходить для оброблення складних конструкцій. В цілому ВЧЗК вважається перспективною методою для підвищення, в першу чергу, втомної міцності матеріалів. Наноструктурний поверхневий шар може поліпшити опір великоцикловій втомі зразка за рахунок підвищення механічної міцності та залишкових напружень стиснення в поверхневому шарі [44].

Відомо, що високу ефективність щодо зміцнення та підвищення втомних характеристик металевих матеріалів демонструє також технологія високочастотного ударного оброблення (ВЧУО) [15, 45]. Тому, інтерес представляє порівняння ефективності високочастотного ВЧЗК крицевими кульками та високочастотного ударного оброблення — ВЧУО крицевим циліндричним бойком для зміцнення поверхні титанових стопів на прикладі ВТ6. Аналіза літератури свідчить, що збільшення часу оброблення понад певну критичну величину може несприятливим чином впливати на мікротвердість, корозійну та зносостійкість, оскільки викликає значні пошкодження поверхні з утворенням глибоких тріщин і високої шерсткості, а також масопереносу матеріалу ударних елементів. Сформований за рахунок механохімічних реакцій окисний шар може також піддаватися згодом окрихченню та руйнуванню. Тому у даній роботі зосереджено увагу на початкових стадіях оброблення, час яких співставний зі стандартними режимами ВЧУО крицевим бойком, що вже апробовані для стопу ВТ6 [30]. Проведене порівняння еволюції мікротвердості, залишкових макронапружень та структурно-фазових характеристик поверхні титанового стопу ВТ6 після ВЧУО [30] та ВЧЗК за допомогою спеціально виготовленого для цього пристрою на основі високотехнологічного цифрового ультразвукового обладнання. Завдяки можливості встановлення стабільної амплітуди механічних коливань в широких межах та підтримування резонансної частоти з відхиленням $\leq 0,2$ Гц, з автоматичним налаштуванням, вдалося підвищити якість і відтворюваність одержаних результатів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Використовувалися зразки титанового стопу ВТ6 (система Grade 5: Ti–6Al–4V) з наступним хімічним складом (% ваг.): Ti — 85,21, Al — 6,18, V — 4,28. Для досліджень використовувались зразки у вигляді пластин діаметром 20 мм і товщиною 3 мм ($\pm 0,5$ мм), одержані різанням прутків перпендикулярно напрямку прокатки. Перед обробленням зразки відпалювались у вакуумі ($P = 10^{-3}$ Па) за тем-

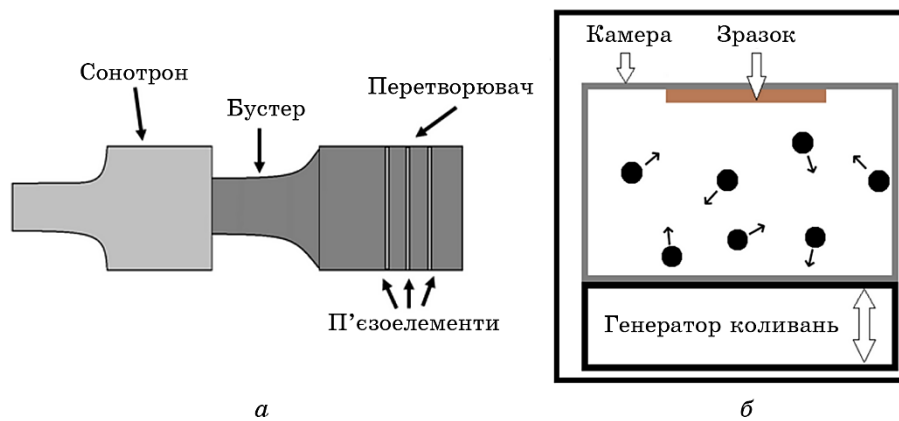
ТАБЛИЦЯ 1. Механічні властивості стопу ВТ6 [46].**TABLE 1.** Mechanical properties of the Ti6Al4V alloy [46].

Межа плинності, МПа	950
Межа міцності на розрив, МПа	1020
Мікротвердість за Віккерсом, HV	311
Модуль Юнга, ГПа	110
Густина, кг/м ³	4400
Коефіцієнт Пуассона	0,34

пературі 700°C впродовж 2 годин і охолоджувалися разом з піччю. У вихідному стані титановий стоп ВТ6 складається із α (ГЦП)-фази та β (ОЦК)-фази.

Високочастотна ударна обробка поверхні кульками з нержавіючої сталі діаметром 2 мм проводилася на повітрі за допомогою пристрою [21], який складається з цифрового електронного генератора [47], ультразвукової коливної системи (рис. 1, а) та камери для оброблення зразків (рис. 1, б). Амплітуда ультразвукових механічних коливань (peak-to-peak) складала $2A = 50$ мкм, тривалість оброблення — від 30 с до 240 с, відстань до зразка — 10 мм, кількість кульок — 35. До складу ультразвукової коливальної системи входять: ультразвуковий п'єзокерамічний перетворювач, трансформатор коливальної швидкості (бустер) і концентратор (сонотрод).

Перетворювач з високим коефіцієнтом ефективності конвертує височастотну електричну енергію в потужні ультразвукові меха-

**Рис. 1.** Схематичне зображення ВЧЗК пристрою [48].**Fig. 1.** Schematic image of the SMAT device [48].

нічні коливання частотою близько 20 кГц, які передаються через бустер і підсилюються сонотродом. Енергія ультразвукових коливань через торець сонотрода передається металевим кулькам і стимулює їх рух у обмеженому об'ємі повітряного середовища дослідної камери та високочастотні удари по поверхні зразка. Для пониження дисипативних втрат під час вібрацій сонотрод пристрою виготовлено з титану ВТ22.

Електронний генератор, з повністю цифровим керуванням, здійснює живлення п'єзокерамічного перетворювача. В схемі генератора використано сучасні мікропроцесорні технології: DDS-синтез частоти, цифрове фазове автопідстроювання резонансного режиму з автоматичним налаштуванням на ту чи іншу акустичну систему (для ВЧЗК або ВЧУО). Генератор має можливість регулювання та стабілізації амплітуди ультразвукових механічних коливань в межах від 5 до 100% (60 мкм) та встановлення часу роботи за допомогою цифрового таймера від 0,01 с до 30,0 хв. Напруга живлення генератора — 220 В, а вихідна потужність — до 2000 Вт [47].

ВЧУО на повітрі упродовж 120 с проводилася за методикою [30]. Використовувався бойок циліндричної форми діаметром 5 мм із загартованої криці ШХ15, який коливався у високочастотному діапазоні (1–3 кГц). Зразок знаходився у зоні дії бойка за умов, наближених до квазігидростатичного стиснення.

Вимірювання мікротвердості проводилось на приладі ПМТ-3 за методом Віккерса із навантаженням 100 г та за методом неперервного вдавлювання індентора (інструментального індентування) з використанням універсального мікро/нано твердоміра «Micron-Gamma» [49–51]. Випробування проводились з навантаженням 50 сН зі швидкістю навантаження 5 сН/с. На кожному зразку здійснювалось не менше 6 вимірювань з кроком 50 мкм між відбитками індентора. Корекція експериментальних діаграм індентування здійснювалась згідно методики, що описана у роботі [52]. Аналіза і оброблення зареєстрованих діаграм індентування для визначення твердості, контактного модулю пружності та коефіцієнта пластичності [53] проводились за допомогою програмного забезпечення приладу.

Рентгеноструктурну фазову аналізу проведено з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV, з графітовим монохроматором, у мідному випромінюванні ($\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 0,15418$ нм) з використанням схеми фокусування за Бреґгом–Брентано. Умови проведення досліджень: інтервал кутів $2\Theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, крок реєстрації — $0,04^\circ$, час витримки в точці — 2 с, тривалість реєстрації дифрактограми одного зразка — 90 хв.

Аналіза одержаних рентгенівських спектрів та проведення кількісної та якісної фазової аналізу здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL, міжнародної бази даних дифракції

ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD. Розрахунок розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) та ступеня деформації кристалічної ґратки проведено за методом Холдера–Вагнера. Кількісна фазова аналіза проведена методом RIR (Reference Intensity Ratio), яка полягає у порівнянні відношення інтенсивностей найбільш сильних рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками.

Визначення величини напружень 1-го роду проведено методом $\sin^2\psi$ з використанням дифракційного максимуму (102) та значень кутів $\psi = 0^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ, -40^\circ$. Оброблення одержаних спектрів проведена з використанням програмного забезпечення Rigaku.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2, *a* наведено відносні зміни мікротвердості для стопу ВТ6 після ВЧЗК різної тривалості (1) та після ВЧУО за даними [30]. Спостерігається однаковий характер цих залежностей. Мікротвердість максимально збільшується вдвічі після ВЧУО тривалістю 120 с і в 1,4 рази після ВЧЗК тривалістю 150 с. Подальше збільшення часу оброблення приводить до початку релаксаційних процесів, спричинених деформаційним нагріванням поверхні та відповідного зменшення мікротвердості.

Відомо, що ПД, як правило, є циклічним процесом — стадії зміцнення супроводжуються стадіями пластифікації. Уявлення щодо такої циклічності у ході мегапластичної (інтенсивної) об'ємної деформації твердих тіл розвинуті А. М. Глезером [54]. Завдяки дисипації пружної енергії впродовж низькотемпературного динамічного

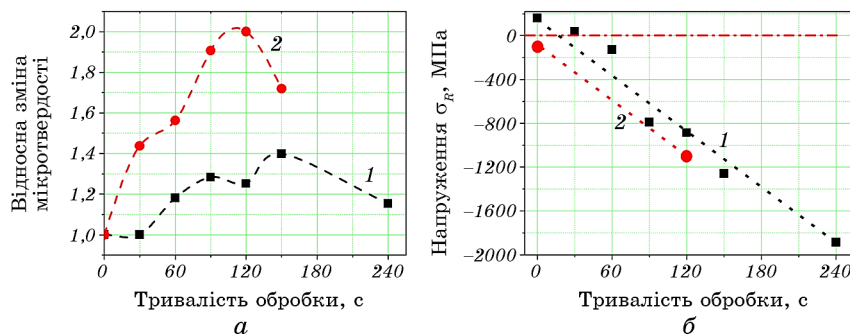


Рис. 2. Відносна зміна мікротвердості (*a*) та рівень залишкових напружень (*б*) в стопі ВТ6 після ВЧЗК тертям (1) та ВЧУО на повітрі (2) за результатами [30].

Fig. 2. Change of microhardness (*a*) and residual stresses (*б*) of Ti6Al4V alloy samples after SMAT (1) and HFMI (2) treatment for results [30].

ТАБЛИЦЯ 2. Механічні властивості поверхні стопу ВТ6 після ВЧЗК на повітрі за методом інструментального інденування (H_{IT} — середнє значення твердості за Мейером, E — контактний модуль пружности, δ_H — характеристика пластичности).

TABLE 2. Mechanical properties of the surface of the Ti6Al4V alloy after SMAT in air by the method of instrumental indentation (H_{IT} —average value of Meyer hardness, E —contact modulus of elasticity, δ_H —plasticity characteristic).

Характеристика	Тривалість ВЧЗК, с					
	0	30	60	90	120	150
H_{IT} , ГПа	4,27	5,05	5,48	5,35	5,978	6,096
H_{IT} , %	1,9	6	4,4	6,2	8,4	2,8
E , ГПа	125,73	125,16	115,85	121,76	120,02	117,52
E , %	3,1	5,5	4,1	4,2	8,8	4,7
δ_H	0,86	0,83	0,816	0,827	0,808	0,811
δ_H , %	0,4	1,4	3	1,6	3,2	0,6

повернення та динамічної рекристалізації накопичення та перерозподіл дефектів в процесі пластичної деформації може неодноразово повторюватися, починаючись, наче «з чистого аркуша». Для поверхневої методи ПД вперше такий ефект виявлений для алюмінійового стопу Д16 [55] і згодом підтверджений для стопу ВТ6 [30]. Можна бачити, що і для випадку ВЧЗК спостерігається аналогічний ефект, але процес деформації відбувається з меншою інтенсивністю, ніж під час ВЧУО, і повільніше (час досягнення максимального значення мікротвердості збільшується на 30 с). Це цілком узгоджується з літературними даними, наведеними вище. Як правило, ефект зміцнення поверхні стопу ВТ6 під час ВЧЗК не перевищує 15–25% навіть для значно більшого часу оброблення. Наприклад, у [56] це 25% після оброблення тривалістю 900 с за співставних умов.

В таблиці 2 наведено механічні характеристики за результатами наноінденування з використанням індентора Берковича поверхні зразків стопу ВТ6 у вихідному стані та після ВЧЗК різної тривалості (зазначена також похибка вимірювань). Приклад відповідних діаграм інденування наведено на рис. 3.

Результати методи наноінденування задовільно узгоджуються із тими, що одержані за методом Віккерса, і відповідають даним [57]: $H_{IT} = 3,6\text{--}4,5$ ГПа і $E = 125\text{--}129$ ГПа.

Максимальне зростання значення інструментальної твердості H_{IT} в 1,4 рази відбувається після 150 с оброблення і становить $\cong 6$ ГПа (у вихідному стані $\cong 4,3$ ГПа). Значення модулю Юнга зме-

ТАБЛИЦЯ 3. Порівняння впливу ВЧЗК та ВЧУО на розмір ОКР, ступінь мікродеформації (ε), параметер ґратниці (a), макронапруження (σ_R) та фазовий склад.

TABLE 3. Comparison of the effect of SMAT and UIT on the crystallite size, lattice strain (ε), lattice constants (a), residual stress (σ_R) and phase composition.

ВЧЗК крицевими кульками										
τ , с	ОКР, нм		ε , %		Параметер ґратниці a , нм		Склад, % ваг.			σ_R , МПа
	α -Ti	β -Ti	α -Ti	β -Ti	α -Ti	β -Ti	α -Ti	β -Ti	TiO ₂	α -Ti
Вих. стан	157	174	0,16	0,22	0,2918	0,3191	84	15	1	162
30	58	56	0,28	0,21	0,2930	0,3152	80,5	16	3,5	38
60	35	32	0,33	0,63	0,2932	0,3167	80	13	7	-128
90	19	19	0,28	0,38	0,2933	0,3156	85	10	5	-788
120	16	17	0,23	0,32	0,2937	0,3313	80	15	5	-885
150	17	21	0,17	0,21	0,2939	0,3311	81	11,5	7,5	-1259
240	13	22	0,2	0,21	0,2933	0,3013	80	11	9	-1885
ВЧУО крицевим бойком										
120	31	41	0,33	0,12	0,2920	0,3295	81	5	14	-1050

ншується на 8–10 ГПа із збільшенням тривалості оброблення. Оцінки характеристики пластичності свідчать, що процес зміцнення стопу ВТ6 супроводжується пониженням його пластичної податливості.

Як правило, ПД поверхні через зміни в мікроструктурі сприяє формуванню в приповерхневих шарах напружень стиснення високого рівня, що є основною причиною підвищення опору втомі металевих матеріалів. Порівняння напружень стиснення після ВЧУО [30] та ВЧЗК (рис. 2, б) засвідчує практично однаковий характер їх змін зі збільшенням тривалості оброблення із дещо вищими значеннями після ВЧУО. Слід зазначити, що такої істотної різниці значень як для мікротвердості у даному випадку не спостерігається.

Для більш докладного порівняння різних метод оброблення, зразок стопу ВТ6 оброблений ВЧУО аналогічно [30] упродовж 120 с, що відповідає максимальному значенню мікротвердості (рис. 2, а). Результати рентгеноструктурної аналізи наведено в табл. 3. У вихідному стані для стопу ВТ6 характерні напруження розтягу величиною $\cong 162$ МПа. На відміну від змін мікротвердості з тривалістю оброблення, спостерігається монотонне збільшення величини залишкових макроскопічних напружень з часом, при цьому напру-

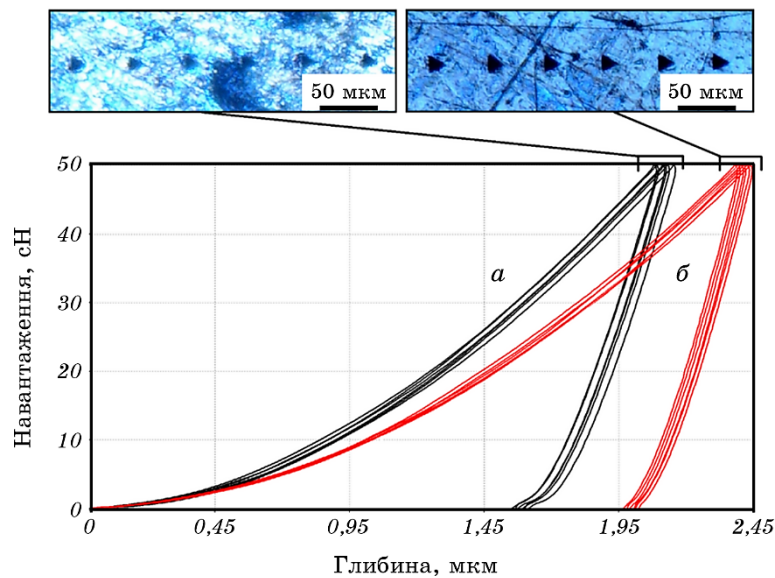


Рис. 3. Зареєстровані діаграми індентування зразків стопу ВТ6 після ВЧЗК упродовж 150 с (*а*) та у вихідному стані (*б*).

Fig. 3. Registered indentation diagrams of Ti6Al4V alloy samples after SMAT for 150 s (*a*) and in the initial state (*b*).

ження стають стискувальними. За умов досягнення максимального зміцнення значення напружень стиснення для ВЧЗК навіть перевищує те, що фіксується для ВЧУО: -1259 МПа проти -1050 МПа. За тривалості оброблення ВЧЗК 240 с досягається рекордний рівень напружень стиснення -1885 МПа.

Можна зробити висновок, що формування стискувальних напружень в поверхневому шарі стопу ВТ6 є одним з важливих факторів зміцнення за умов оброблення як методом ВЧУО, так і ВЧЗК. Було показано, що напруження стиснення є важливим чинником зростання втомних характеристик стопу ВТ6, одержаного за традиційними [58] і порошковими технологіями [15].

За даними рентгеноструктурної аналізи розраховано також розмір областей когерентного розсіювання, ступінь деформації кристалічної ґратниці, параметри кристалічної ґратниці та визначено кількісний фазовий склад стопу ВТ6. Результати показали (рис. 4, табл. 3), що у вихідному стані цей стоп є двофазним, з більшою кількістю об'ємної частки α (ГЦП)-фази. Оцінювання співвідношення інтегральних інтенсивностей від α - і β -фаз показало, що об'ємна частка β (ОЦК)-фази у вихідному стані стопу складає близько 15%. Після ВЧЗК на повітрі об'ємна частка β -фази зменшується до 10–11,5% залежно від тривалості оброблення. Дифракційні лінії зміщуються

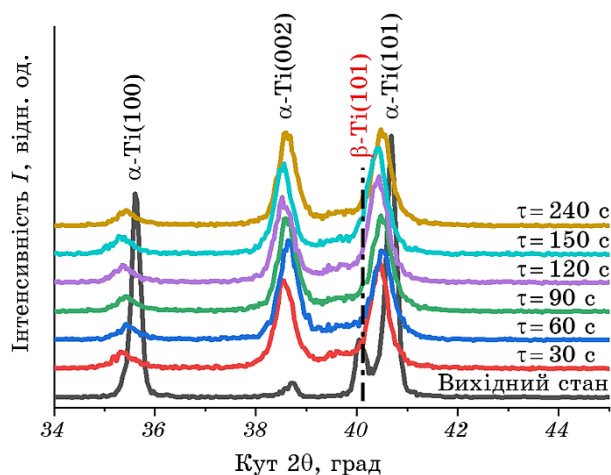


Рис. 4. Зміна положення дифракційних максимумів (100), (002), (101) α -Ti після ВЧЗК різної тривалості.

Fig. 4. Change the position of diffraction peaks (100), (002), (101) α -Ti after SMAT of different durations.

в бік менших кутів (із значним їхнім розширенням) з часом оброблення до 150 с і за тривалості 240 с наближуються до вихідного стану. Виявлений зсув дифракційних максимумів пов'язаний зі збільшенням параметру кристалічної ґратниці α -Ti та макронапруженнями, які виникають внаслідок спричиненої ВЧЗК деформацією. Також видно, що в результаті ВЧЗК знижується висота дифракційного максимуму (101) α -Ti стопу BT6, а інтенсивність максимуму (002), навпаки, суттєво зростає по відношенню до інтенсивності інших максимумів. Це корелює з даними [15, 60] щодо формування базисної текстури у поверхневих шарах ГЦУ-металів під дією ПД (ВЧУО) їх поверхні. Причиною розширення ліній є зменшення розміру областей когерентного розсіяння в процесі ВЧЗК α -Ti та β -Ti (рис. 5, а) та збільшення ступеню деформації кристалічної ґратниці (табл. 3).

У вихідному стані розмір ОКР α -Ti та β -Ti становить 150 нм та 174 нм відповідно. Збільшення тривалості оброблення супроводжується зменшенням розміру кристалітів і за тривалості оброблення 120 с цей параметер складає ≈ 16 –17 нм для обох фаз. Такий розмір кристалітів може пояснити зменшення мікротвердості за рахунок інтенсифікації зерномежового проковзування. Порівнюючи розмір ОКР для різних механічних ВЧ-ударів, можна зазначити, що ВЧЗК сприяє більш швидкому подрібненню елементів структури, ніж ВЧУО (рис. 5, а). Значення ОКР для часу оброблення з максимальною мікротвердістю приблизно вдвічі менше для ВЧЗК

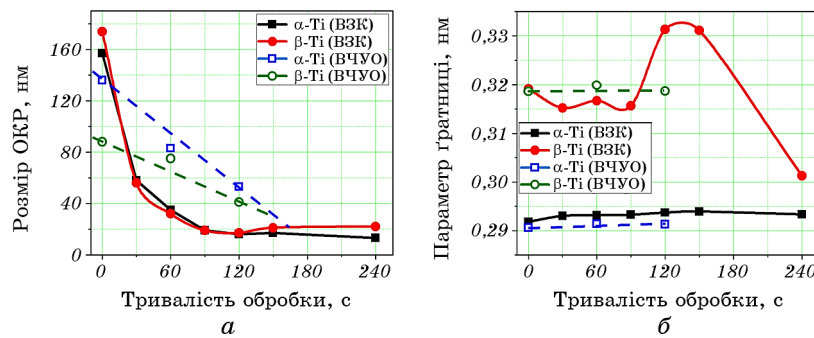


Рис. 5. Розмір областей когерентного розсіяння (а) та параметр кристалічної ґратниці (б) стопу ВТ6 після ВЧЗК (α -Ti (■) та β -Ti (●)) та ВЧУО (α -Ti (□) та β -Ti (○)) [30].

Fig. 5. The crystallite size (а) and the lattice constants (б) of the Ti6Al4V alloy after SMAT (α -Ti (■) and β -Ti (●)) and UIT (α -Ti (□) and β -Ti (○)) [30].

(табл. 3).

Ступінь деформації ε кристалічної ґратниці α -Ti та β -Ti у вихідному стані становить 0,16–0,22% (табл. 3). Зі збільшенням тривалості ВЧЗК до 120 с цей параметр досягає максимальних значень — 0,23% і 0,32% для α -Ti та β -Ti відповідно. Суттєвих відмінностей ε для ВЧУО не спостерігається. Це є додатковим підтвердженням перебігу вище згаданих процесів динамічного повернення–рекристалізації.

Зміна параметрів кристалічної ґратниці α - та β -фаз (рис. 5, б) відбувається ймовірно, за рахунок розчинення атомів Оксигену в ґратниці титану, що також викликає зростання ступеню деформації кристалічної ґратниці. Відомо, що втілений Оксиген може викликати розширення гексагональної ґратниці α -титану і зміщення дифракційних максимумів [30]. Найсильніше цей ефект проявляється в приповерхневих шарах і зменшується зі зростанням глибини проникнення рентгенового променя.

Перебіг механохімічних реакцій окиснення на поверхні стопу ВТ6 під час ІПД є відомим і механізми цього явища докладно обговорюються в роботі [30], у якій після ВЧУО вміст Оксигену на поверхні досягав 65,7 ат.%, що підтверджує формування оксиду титану. Представляє інтерес порівняти інтенсивність окиснення поверхні стопу ВТ6 у процесі ВЧ механічних ударів, спричинених різним ультразвуковим збудженням. Для цього проведена кількісна фазова аналіза (рис. 6) і визначено сумарний вміст оксидів. Встановлено, що в обох випадках (ВЧЗК і ВЧУО) переважає кристалічний діоксид титану — TiO_2 (типу рутил), але його приблизно вдвічі більше на поверхні зразків після ВЧУО порівняно з ВЧЗК (табл. 3).

Слід зазначити, що за тривалості 120–150 с параметр ґратниці

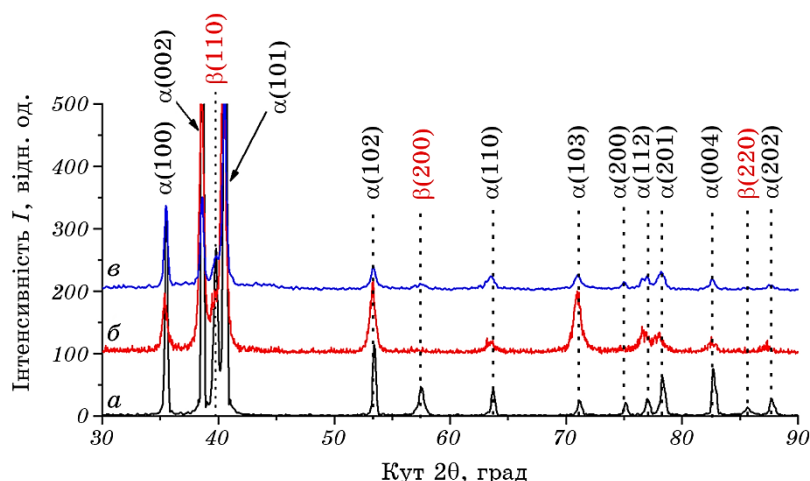


Рис. 6. Дифрактограми титанового ступу BT6: вихідний стан (а), після ВЧЗК ($\tau = 120$ с) (б), після ВЧУО на повітрі ($\tau = 150$ с) (в).

Fig. 6. Diffraction patterns of Ti6Al4V titanium alloy: initial state (a), after SMAT ($\tau = 120$ s) (b), after UIT in air ($\tau = 150$ s) (c).

β -фази різко збільшується після ВЧУО, що може зумовлюватись зростанням напружень розтягу саме у цій фазі. У багатьох роботах зазначається, що хоча вміст β -фази невеликий, вона відіграє істотну роль у деформаційній поведінці двофазного матеріалу. Але на сьогодні скоординована деформаційна поведінка α - та β -фаз у процесах нанокристалізації залишається недостатньо зрозумілою і вимагає подальшого вивчення [59].

4. ВИСНОВКИ

1. Показано можливість підвищення мікротвердості поверхневих шарів титанового ступу BT6 у 1,4 рази швидкоплинним високочастотним поверхневим механічним обробленням крицевими кульками діаметром 2 мм за кімнатної температури. Максимальне зростання твердості до 6 ГПа фіксується після 150 с оброблення, а напружень стиснення — до значення -1885 МПа після 240 с. Результати вимірювань мікротвердості за Віккерсом якісно корелюють з даними інструментального ідентування. Зменшення розміру ОКР до 17–22 нм свідчить про подрібнення елементів мікроструктури в процесі такого оброблення.

2. Проведено порівняння ВЧУО крицевим бойком діаметром 5 мм за умов квазігідростатичного стиснення зразка і ВЧЗК крицевими кульками. ВЧУО дає змогу досягти більш суттєвого зміцнення (у 2

рази) за менший час (120 с) порівняно з ВЧЗК і сприяє інтенсифікації механо-хімічних реакцій окиснення на поверхні — кількість кристалічного діоксиду титану TiO_2 (типу рутил) приблизно вдвічі більша після ВЧУО порівняно з ВЧЗК. Перевагою ВЧЗК є більш швидке подрібнення структури до менших розмірів кристалітів як α -, так і β -фаз, а також досягнення більш високих значень макроскопічних напружень стиснення. Крім того, не відбувається масоперенесення Fe з ударних елементів, тоді як після ВЧУО на повітрі його вміст може складати до 15 ат. % [30].

3. Вибір методи поверхневої ПІД слід провадити з урахуванням форми та розміру оброблюваних зразків (виробів), а також необхідного рівня зміцнення та шерсткості поверхні. ВЧЗК забезпечує більш точний контроль параметрів оброблення та відповідно придатний для деталей та конструкцій складної форми та більшої площі, в першу чергу, для підвищення втомної міцності. Наноструктурний поверхневий шар може поліпшити опір втомі зразка за рахунок високого рівня залишкових напружень стиснення. ВЧУО доцільно застосовувати для локального оброблення, наприклад, перехідних зон зварних з'єднань, і більш суттєвого підвищення механічної міцності матеріалу зі згладженим поверхневим рельєфом.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» № 2405ф (0121U109752) «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими, іонними та деформаційними впливами» та Державної наукової установи «Київський академічний університет» НАН та МОН України № 5256 (0121U107902) «Розробка промислового технологічного обладнання для ультразвукового зміцнення поверхні механічно відповідальних наноструктурованих металевих деталей та конструкцій за допомогою SMAT технології».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. Liu, S. Yuan, N. M. Lin, Q. F. Zeng, Z. H. Wang, and Y. C. Wu, *J. Mater. Res. Technol.*, **11**: 351 (2021).
2. R. R. Boyer, *Mater. Sci. Eng.*, **213**, Iss. 1–2: 103 (1996).
3. O. Schauerte, *Adv. Eng. Mater.*, **5**, Iss. 6: 411 (2003).
4. R. W. Schutz, C. F. Baxter, P. L. Boster, and F. H. Fores, *JOM*, **53**: 33 (2001).
5. J. Cheng, F. Li, S. G. Zhu, Y. Yu, Z. H. Qiao, and J. Yang, *Tribol. Int.*, **115**: 483 (2017).
6. L. Luo, Z. Y. Jiang, D. B. Wei, and X. F. He, *Adv. Mater. Res.*, **887–888**: 1115 (2014).
7. A. T. Sidambe, *Materials*, **7**, Iss. 12: 8168 (2014).
8. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mat. Sci. Eng.*

- A, **243**: 244 (1998).
9. K. G. Budinski, *Wear*, **151**, Iss. 2: 203 (1991).
10. A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, and T. Bacci, *Wear*, **208**, Iss. 1–2: 105 (1997).
11. D. Banerjee and J. C. Williams, *Acta. Mater.*, **61**, Iss. 3: 844 (2013).
12. M. Wen, C. Wen, P. Hodgson, and Y. C. Li, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **116**: 658 (2014).
13. X. H. Zhang and D. X. Liu, *Int. J. Fatigue*, **31**, Iss. 5: 889 (2009).
14. L. Wagner, *Mater. Sci. Eng. A*, **263**: 210 (1999).
15. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
16. L. Benea, E. Mardare-Danaila, and J.-P. Celis, *Tribol. Int.*, **78**: 168 (2014).
17. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**, Iss. 3: 209 (2016).
18. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
19. A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, *Progress Mater. Sci.*, **53**: 893 (2008).
20. R. Z. Valiev and T. G. Langdon, *Progress Mater. Sci.*, **51**: 881 (2006).
21. H. Chan, *Development of Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) and Electrodeposition Process for Generating Nanostructured Materials and Study of their Tensile Properties* (Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University: 2010).
22. H. Glaite, *Acta Mater.*, **48**: 1 (2000).
23. А. А. Мазилкин, Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, *Физика твёрдого тела*, **49**: 824 (2007).
24. K. Lu and J. J. Lu, *Mater. Sci. Technol.*, **15**, Iss. 03: 193 (1999).
25. K. Lu and J. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 38 (2004).
26. Y. S. Zhang, Z. Han, K. Wang, and K. Lu, *Wear*, **260**: 942 (2006).
27. A. Amanov and Y.-S. Pyun, *Surf. Coat. Technol.*, **326**: 343 (2017).
28. A. Amanov, I.-S. Cho, D.-E. Kim, and Y.-S. Pyun, *Surf. Coat. Technol.*, **207**: 135 (2012).
29. X. Y. Cao, P. Zhu, W. Wang, T. G. Liu, Y. H. Lu, and T. Shoji, *Mater. Characterization*, **137**: 77 (2018).
30. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, Н. І. Хрипта, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 1029 (2018).
31. N. R. Tao, H. W. Zhang, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Trans.*, **44**, Iss. 10: 1919 (2003).
32. М. О. Васильев, Г. І. Прокопенко, В. С. Філатова, *Успехи физ. мет.*, **5**, № 3: 345 (2004).
33. С. І. Сидоренко, М. О. Васильев, С. М. Волошко, *Наука про матеріали: досягнення та перспективи* (Ред. Л. М. Лобанов) (Київ: Академперіодика: 2018), т. 1, с. 295.
34. S. Alikhani Chamgordanis, R. Miresmaeili, and M. Aliofkhazraei, *Tribology Int.*, **119**: 744 (2018).
35. S. Anand Kuma, S. Ganesh Sundara Raman, and T. S. N. Sankara Narayanan, *Trans. Indian Inst. Met.*, **67**: 137 (2014).
36. S. B. Fard and M. Guagliano, *Frattura ed Integrita Strutturale*, **7**: 3 (2009).
37. J. W. Tian, J. C. Villegas, W. Yuan, D. Fielden, L. Shaw, P. K. Liaw, and D. L. Klarstrom, *Mater. Sci. Eng. A*, **468–470**: 164 (2007).

38. Y. Chen, G. Wang, Y. Liu, L. Zhan, H. Diao, and Y. Wang, *Metals*, **12**, Iss. 1: 94 (2022).
39. Q. Yao, J. Sun, G. Zhang, W. Tong, and H. Zhang, *Vacuum*, **142**: 45 (2017).
40. Q. Zhang, B. B. Duan, Z. Q. Zhang, J. B. Wang, and C. R. Si, *J. Mater. Res. Technol.*, **11**: 1090 (2021).
41. Y. Eyzat, M. Chemkhi, Q. Portella, J. Gardana, J. Remond, and D. Retraint, *Procedia CIRP*, **81**: 1225 (2019).
42. X. C. Yan, S. Yin, C. Y. Chen, R. Jenkins, R. Lupoi, R. Bolot, W. Ma, M. Kuang, H. Liao, J. Lu, and M. Liu, *Materials Research Letters*, **7**, Iss. 8: 327 (2019).
43. D. Gallitelli, D. Retraint, and E. Rouhaud, *Adv. Mater. Research*, **996**: 964 (2014).
44. Y. G. Chabak, V. I. Fedun, K. Shimizu, V. G. Efremenko, and V. I. Zurnadzhly, *Problems of Atomic Science and Technology. Series 'Plasma Electronics and New Acceleration Methods'*, **104**, Iss. 4: 100 (2016).
45. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, С. М. Волошко, *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
46. R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* (ASM International, Materials Park: 1994).
47. V. I. Prykhodko, M. V. Vysokolyan, V. V. Volochai, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, V. T. Cherepin, T. A. Krasovskiy, and T. V. Popova, *Science and Innovation*, **10**: 5 (2014).
48. С. І. Дерев'янюк, В. В. Морозович, Т. А. Красовський, Ю. О. Ляшенко, *Вісник Черкаського університету. Серія Фізико-математичні науки*, **1**: 60 (2019).
49. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics International*, **47**, Iss. 21: 29638 (2021).
50. I. Zakiev and E. Aznakayev, *J. Association for Laboratory Automation*, **7**: 44 (2002).
51. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
52. S. A. Firstov, S. R. Ignatovich, and I. M. Zakiev, *Strength Mater.*, **41**: 147 (2009).
53. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 11: 1499 (2019).
54. А. М. Глезер, Л. С. Метлов, *Физика твёрдого тела*, **52**: 1090 (2010).
55. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 9: 1269 (2015).
56. S. Jelliti, C. Richard, D. Retraint, T. Roland, M. Chemkhi, and C. Demangel, *Surf. Coat. Technol.*, **224**: 82 (2013).
57. V. Tuninetti, A. F. Jaramillo, G. Riu, C. Rojas-Ulloa, A. Znaidi, C. Medina, A. M. Mateo, and J. J. Roa, *Metals*, **11**: 104 (2021).
58. R. K. Nalla, I. Altenberger, U. Noster, G. Y. Liu, B. Scholtes, and R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A*, **355**: 216 (2003).
59. B. N. Mordyuk, A. I. Dekhtyar, D. G. Savvakina, and N. I. Khripta, *J. Mater. Eng. Perform.*, **31**: 5668 (2022).
60. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).

61. Y. G. Liu and M. Q. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **745**: 291 (2019).

REFERENCES

1. R. Liu, S. Yuan, N. M. Lin, Q. F. Zeng, Z. H. Wang, and Y. C. Wu, *J. Mater. Res. Technol.*, **11**: 351 (2021).
2. R. R. Boyer, *Mater. Sci. Eng.*, **213**, Iss. 1–2: 103 (1996).
3. O. Schauerte, *Adv. Eng. Mater.*, **5**, Iss. 6: 411 (2003).
4. R. W. Schutz, C. F. Baxter, P. L. Boster, and F. H. Fores, *JOM*, **53**: 33 (2001).
5. J. Cheng, F. Li, S. G. Zhu, Y. Yu, Z. H. Qiao, and J. Yang, *Tribol. Int.*, **115**: 483 (2017).
6. L. Luo, Z. Y. Jiang, D. B. Wei, and X. F. He, *Adv. Mater. Res.*, **887–888**: 1115 (2014).
7. A. T. Sidambe, *Materials*, **7**, Iss. 12: 8168 (2014).
8. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mat. Sci. Eng. A*, **243**: 244 (1998).
9. K. G. Budinski, *Wear*, **151**, Iss. 2: 203 (1991).
10. A. Molinari, G. Straffelini, B. Tesi, and T. Bacci, *Wear*, **208**, Iss. 1–2: 105 (1997).
11. D. Banerjee and J. C. Williams, *Acta. Mater.*, **61**, Iss. 3: 844 (2013).
12. M. Wen, C. Wen, P. Hodgson, and Y. C. Li, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **116**: 658 (2014).
13. X. H. Zhang and D. X. Liu, *Int. J. Fatigue*, **31**, Iss. 5: 889 (2009).
14. L. Wagner, *Mater. Sci. Eng. A*, **263**: 210 (1999).
15. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
16. L. Benea, E. Mardare-Danaila, and J.-P. Celis, *Tribol. Int.*, **78**: 168 (2014).
17. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**, Iss. 3: 209 (2016).
18. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
19. A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, *Progress Mater. Sci.*, **53**: 893 (2008).
20. R. Z. Valiev and T. G. Langdon, *Progress Mater. Sci.*, **51**: 881 (2006).
21. H. Chan, *Development of Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) and Electrodeposition Process for Generating Nanostructured Materials and Study of their Tensile Properties* (Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University: 2010).
22. H. Glaite, *Acta Mater.*, **48**: 1 (2000).
23. A. A. Mazilkin, B. B. Straumal, and S. G. Protasova, *Fizika Tverdogo Tela*, **49**: 824 (2007) (in Russian).
24. K. Lu and J. J. Lu, *Mater. Sci. Technol.*, **15**, Iss. 03: 193 (1999).
25. K. Lu and J. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 38 (2004).
26. Y. S. Zhang, Z. Han, K. Wang, and K. Lu, *Wear*, **260**: 942 (2006).
27. A. Amanov and Y.-S. Pyun, *Surf. Coat. Technol.*, **326**: 343 (2017).
28. A. Amanov, I.-S. Cho, D.-E. Kim, and Y.-S. Pyun, *Surf. Coat. Technol.*, **207**: 135 (2012).
29. X. Y. Cao, P. Zhu, W. Wang, T. G. Liu, Y. H. Lu, and T. Shoji, *Mater. Characterization*, **137**: 77 (2018).

30. M. O. Vasyly'yev, B. M. Mordyuk, H. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, L. F. Yatsenko, and N. I. Khripta, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1029 (2018) (in Ukrainian).
31. N. R. Tao, H. W. Zhang, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Trans.*, **44**, Iss. 10: 1919 (2003).
32. M. O. Vasiliev, G. I. Prokopenko, and V. S. Filatova, *Usp. Fiz. Met.*, **5**, Iss. 3: 345 (2004) (in Russian).
33. S. I. Sydorenko, M. O. Vasyly'yev, and S. M. Voloshko, *Nauka pro Materialy: Dosyahnennya ta Perspektyvy* [Materials Science: Achievements and Prospects] (Ed. L. M. Lobanov) (Kyiv: Akadempriodyka: 2018), vol. 1, p. 295 (in Ukrainian).
34. S. Alikhani Chamgordanis, R. Miresmaeili, and M. Aliofkhazraei, *Tribology Int.*, **119**: 744 (2018).
35. S. Anand Kuma, S. Ganesh Sundara Raman, and T. S. N. Sankara Narayanan, *Trans. Indian Inst. Met.*, **67**: 137 (2014).
36. S. B. Fard and M. Guagliano, *Frattura ed Integrita Strutturale*, **7**: 3 (2009).
37. J. W. Tian, J. C. Villegas, W. Yuan, D. Fielden, L. Shaw, P. K. Liaw, and D. L. Klarstrom, *Mater. Sci. Eng. A*, **468–470**: 164 (2007).
38. Y. Chen, G. Wang, Y. Liu, L. Zhan, H. Diao, and Y. Wang, *Metals*, **12**, Iss. 1: 94 (2022).
39. Q. Yao, J. Sun, G. Zhang, W. Tong, and H. Zhang, *Vacuum*, **142**: 45 (2017).
40. Q. Zhang, B. B. Duan, Z. Q. Zhang, J. B. Wang, and C. R. Si, *J. Mater. Res. Technol.*, **11**: 1090 (2021).
41. Y. Eyzat, M. Chemkhi, Q. Portella, J. Gardana, J. Remond, and D. Retraint, *Procedia CIRP*, **81**: 1225 (2019).
42. X. C. Yan, S. Yin, C. Y. Chen, R. Jenkins, R. Lupoi, R. Bolot, W. Ma, M. Kuang, H. Liao, J. Lu, and M. Liu, *Materials Research Letters*, **7**, Iss. 8: 327 (2019).
43. D. Gallitelli, D. Retraint, and E. Rouhaud, *Adv. Mater. Research*, **996**: 964 (2014).
44. Y. G. Chabak, V. I. Fedun, K. Shimizu, V. G. Efremenko, and V. I. Zurnadzy, *Problems of Atomic Science and Technology. Series 'Plasma Electronics and New Acceleration Methods'*, **104**, Iss. 4: 100 (2016).
45. H. I. Prokopenko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasyly'yev, and S. M. Voloshko, *Fizychni Osnovy Ul'trazvukovoho Udarnoho Zmitsnennya Metalevykh Poverkhon'* [Physical Principles for Ultrasonic Impact Hardening of Metallic Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
46. R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* (ASM International, Materials Park: 1994).
47. V. I. Prykhodko, M. V. Vysokolyan, V. V. Volochai, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, V. T. Cherepin, T. A. Krasovskiy, and T. V. Popova, *Science and Innovation*, **10**: 5 (2014).
48. S. I. Derev'yanko, V. V. Morozovych, T. A. Krasovskyy, and Yu. O. Lyashenko, *Visnyk Cherkas'koho Universytetu. Seriya Fizyko-Matematychni Nauky*, **1**: 60 (2019) (in Ukrainian).
49. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics International*, **47**, Iss. 21: 29638 (2021).
50. I. Zakiev and E. Aznakayev, *J. Association for Laboratory Automation*, **7**: 44 (2002).

51. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
52. S. A. Firstov, S. R. Ignatovich, and I. M. Zakiev, *Strength Mater.*, **41**: 147 (2009).
53. M. O. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiyev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1499 (2019).
54. A. M. Glezer and L. S. Metlov, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**: 1090 (2010) (in Russian).
55. M. O. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
56. S. Jelliti, C. Richard, D. Retraint, T. Roland, M. Chemkhi, and C. Demangel, *Surf. Coat. Technol.*, **224**: 82 (2013).
57. V. Tuninetti, A. F. Jaramillo, G. Riu, C. Rojas-Ulloa, A. Znaidi, C. Medina, A. M. Mateo, and J. J. Roa, *Metals*, **11**: 104 (2021).
58. R. K. Nalla, I. Altenberger, U. Noster, G. Y. Liu, B. Scholtes, and R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A*, **355**: 216 (2003).
59. B. N. Mordyuk, A. I. Dekhtyar, D. G. Savvakina, and N. I. Khripta, *J. Mater. Eng. Perform.*, **31**: 5668 (2022).
60. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
61. Y. G. Liu and M. Q. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **745**: 291 (2019).

PACS numbers: 46.32.+x, 46.35.+z, 46.50.+a, 46.55.+d, 61.72.Qq, 61.82.Bg

Розробка системи спрямованого вибору найбільш ефективної технології підвищення якості бабітових покриттів підшипників ковзання. Ч. 1. Особливості технологій нанесення бабітових покриттів

В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова*, Є. В. Коноплянченко,
Н. В. Тарельник, М. Ю. Думанчук, М. О. Мікуліна, В. О. Пирогов,
С. О. Горовий, Н. К. Медведчук**

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

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

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

В статті обґрунтовано важливість і актуальність проблеми підвищення робочих характеристик і ресурсу роботи бабітових підшипників ковзання (ПК), які є опорами роторів великої кількості відцентрових насосів, компресорів, турбін та іншого динамічного обладнання, що працює при висо-

Corresponding author: Vyacheslav Borysovykh Tarelnyk
E-mail: tarelnyk@i.ua

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

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

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

Citation: V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, N. V. Tarelnyk, M. Y. Dumanchuk, M. O. Mikulina, V. O. Pirogov, S. O. Gorovoy, and N. K. Medvedchuk, Development the Directed Choice System of the Most Efficient Technology for Improving the Sliding Bearings Babbitt Covers Quality. Pt. 1. Peculiarities of Babbitt Coating Technologies, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1475–1493 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1475](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1475)

ких режимних параметрах (швидкостях, навантаженнях і температурах), а також в умовах корозійного, абразивного та інших видів впливу робочих середовищ. Аналіза технології створення та умов роботи бабітових ПК показала, що причиною пониження їх довговічності є чинники, що формуються як на стадії виготовлення, так і при експлуатації. Вихід із ладу ПК при нормальних умовах експлуатації є наслідком різних видів зношування: кавітації, абразивного зносу, пошкодження внаслідок пластичних деформацій, усталеного пошкодження та ін. Стійкість до зносу антифрикційного шару залежить від режиму роботи та конструкції підшипника, фізичних властивостей з'єднання шару з основою, жорсткості валу та постелі під підшипниками. Встановлено, що якість антифрикційного шару підшипника необхідно оцінювати за такими критеріями: міцністю зчеплення покриття з основою, когезійною міцністю антифрикційного шару, пористістю, однорідністю структури. Встановлено, що при виготовленні ПК, формування методом електроіскрового легування (ЕІЛ) проміжного шару з міді, міцно зчепленого, з одного боку, із крицевою підкладкою, а з іншого — з шаром олова (утворення твердих розчинів заміщення) і бабіту, забезпечує більш міцне (на 35%) зчеплення в порівнянні з традиційною технологією (криця 20 + бабіт), крицевої підкладки з бабітом, а також інтенсивніше відведення тепла із зони тертя. Визначено, що резервом підвищення якості формування бабітових покриттів, що значною мірою впливає на довговічність ПК, може бути нова технологія, в якій всі операції здійснюються методом ЕІЛ. Означено, що для визначення більш раціональної технології нанесення бабітових покриттів необхідно розробити фізично обґрунтований математичний модель, що пов'язує знос певної кількості бабіту з витраченою на це роботою тертя.

Ключові слова: підшипник ковзання, бабіт, покриття, знос, структура, перехідний шар, міцність зчеплення, електроіскрове легування, математичний модель.

The article substantiates the importance and relevance of increasing problem of the performance and service life of babbitt sliding bearings (SB), which are the rotors supports of a large number of centrifugal pumps, compressors, turbines and other dynamic equipment operating at high operating parameters (speeds, loads and temperatures), as well as in conditions of corrosive, abrasive and other types of working environment's influence. The analysis of the babbitt SBs production technology and operating conditions showed that the reason for the decrease in their durability are factors that are formed both at the stage of manufacture and during operation. SB failure under normal operating conditions is a consequence of wear various types: cavitation, abrasive wear, damage due to plastic deformations, fatigue damage, etc. The antifriction layer wear resistance depends on the mode of operation and design of the bearing, the physical properties of the connection between the layer and the base, the rigidity of the shaft and the bed under the bearings. As established, the bearing anti-friction layer quality must be evaluated according to the following criteria: adhesion strength of the coating to the base, cohesive strength of the anti-friction layer, porosity, and homogeneity of the structure. As established, during the production of SBs, the formation by the method of electrospark alloying (ESA) of a copper intermediate layer, firmly

bonded with steel substrate, and tin layer (formation of solid substitution solutions) and babbitt provides a stronger (by 35%) of adhesion, compared to traditional technology (steel 20 + babbitt), steel substrate with babbitt, as well as more intensive removal of heat from the friction zone. As determined, a new technology in which all operations are carried out by the ESA method can be a reserve for improving the babbitt coatings formation quality, which significantly affects the durability of the SB. As determined, in order to determine a more rational technology for applying babbitt coatings, it is necessary to develop a physically based mathematical model that relates the wear of a certain amount of babbitt to the frictional work spent on it.

Key words: sliding bearing, babbitt, coating, wear, structure, transition layer, adhesion strength, electrosparc alloying, mathematical model.

(Отримано 8 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 12 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Більшість відповідальних деталей та вузлів динамічного обладнання працюють при високих режимних параметрах (швидкостях, навантаженнях і температурах), а також в умовах корозійного, абразивного та інших видів впливу робочих середовищ. Вирішення проблеми, пов'язаної зі збільшенням термінів служби машин та механізмів, безпосередньо залежить від підвищення зносостійкості та надійності вузлів тертя.

При великому розмаїтті умов роботи деталей найбільш навантаженим у них є поверхневий шар з якого, як правило, і починається їх руйнування. Тому реальний ресурс роботи обладнання залежить від несучої здатності поверхонь деталей, яка визначається якістю їх поверхневого шару, від якої і залежить стійкість до зношування.

З кожним роком як в Україні, так і в країнах ближнього та далекого зарубіжжя, вчені займаються створенням нових ефективних технологій підвищення якості поверхневого шару деталі. Серед великого різноманіття цих технологій немалий відсоток займають технологічні процеси формування поверхневого шару з наперед визначеними властивостями, які відрізняються від основного матеріалу, тобто створіння композиційних матеріалів типу «основа–покриття», що поєднують захисні властивості покриттів із механічною міцністю основи. Таким чином, створення поверхневих шарів з особливими властивостями для вузлів тертя ковзання, в даному випадку підшипників ковзання (ПК), є актуальним завданням.

2. АНАЛІЗА ОСНОВНИХ ДОСЯГНЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

В сучасному машинобудуванні дуже багато пар тертя вузлів динамічного обладнання підлягають зношуванню переважно в перехід-

них (пуск, зупинка) технологічних режимах. Це вузли опорних, упорних та опорно-упорних ПК [1–4], масляних ущільнень [5–7], торцевих імпульсних ущільнень [8–12], сполучних муфт [13–15].

Зростання швидкості, використання гнучких роторів, консольні та аеродинамічні навантаження, автоколивання та інші фактори ускладнили завдання регулювання характеристик системи «ротор–підшипник». Щоб мінімізувати нестійкість і схильність до вібрацій цієї системи, розробляються різні конструкції ПК. У цьому проблемі підвищення якості ПК вирішуються як технологічними [16, 17], так й конструктивними способами [5, 18].

Вихід із ладу ПК при нормальних умовах експлуатації є наслідком різних видів зношування: кавітації, абразивного зносу, пошкодження внаслідок пластичних деформацій, усталеного пошкодження та ін. Стійкість до зносу антифрикційного шару залежить від режиму роботи та конструкції підшипника, фізичних властивостей з'єднання шару з основою, жорсткості валу та постелі під підшипниками.

Надійність ПК значною мірою залежить від якості їх виготовлення, а також проведення монтажних і ремонтних робіт, виконання усіх вимог конструкторської й технологічної документації.

Якість поверхневого шару ПК залежить від матеріалу покриття, методи його нанесення, додержання технологічного процесу та ін. Найбільш широко при виготовленні вкладишів підшипників (ВП) використовують антифрикційні стопи на олов'яній і свинцевій основі (бабіти). Бабіти складаються з м'яких металів Sn, Pb, Cd, Sb, Zn і характеризуються наявністю твердих структурних складових у пластичній матриці. Залежно від конструкції ПК бабіт наносять як на криволінійні (рис. 1, а, б), так і на плоскі поверхні (рис. 1, в).

Основні вимоги до антифрикційних стопів визначаються умовами роботи ПК. Ці стопи повинні мати достатню жорсткість, але не дуже високу, щоб не викликати сильного зносу валу; порівняно легко деформуватися під впливом місцевих напруг; утримувати мастильний матеріал на поверхні; мати малий коефіцієнт тертя між валом та підшипником. Крім того, значною мірою на працездатність ПК впливає якість зчеплення антифрикційного бабітового шару з підкладкою.

Істотним недоліком бабітів є те, що з підвищенням температури понижуються всі показники механічної міцності, особливо опір втоми.

Зазначені явища мають місце у разі порушення нормальної роботи ПК через перевищення несучої здатності (допустимого навантаження на підшипник) збідненого мастила; недостатнього охолодження олії; неякісної олії; попадання в мастило абразивних включень; підвищеної механічної вібрації валу.

Однією із суттєвих причин виходу ПК з ладу є неякісна заливка

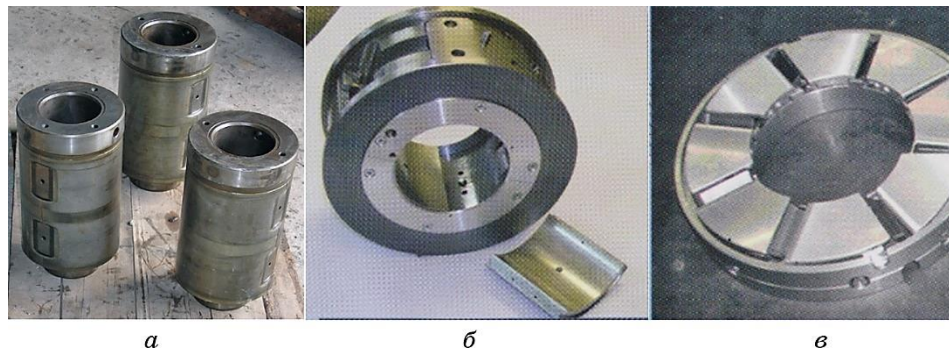


Рис. 1. Конструктивні елементи ПК із бабітовим покриттям: *а* — зовнішня поверхня опорних пальців зубчастих коліс; *б* — внутрішня поверхня вкладишів опорних ПК; *в* — плоска поверхня упорного ПК.

Fig. 1. Structural elements of SB with babbitt coatings: *a*—the gear wheels supporting fingers outer surface; *b*—the support SBs liners inner surface; *c*—the thrust SB flat surface.

бабіту (погане приставання бабіту до поверхні вкладиша, пористість та ін.) і, як наслідок, неможливість формування масляного клину (рис. 2, *а*).

Якість прилягання бабіту до корпусу вкладиша, як правило, перевіряють методом кольорової дефектоскопії (рис. 2, *б*). Існують і інші методи: перевірка ультразвуком, візуальний огляд, шляхом обстукування легким молотком, зануренням на 1,5–2,0 години у ванну з гасом, з наступним протиранням насухо і видавлюванням гасу або бульбашок повітря пальцями, та ін.

Зі сказаного вище можна визначити, що причиною пониження довговічності ПК є чинники, що формуються як на стадії виготовлення, так і при експлуатації.

Більшість способів формування поверхонь бабітових ПК слід розглядати як альтернативні. Один і той самий матеріал покриття може бути нанесений декількома способами (рис. 3). При цьому можуть відрізнятися як властивості покриття, так і витрати на його нанесення.

Зазвичай бабіти заливають на підігріті вкладиші (250°C) за температури 450–480°C. Найчастіше застосовують відцентрове заливання. Заливають також у кокіль під тиском, товщина заливки в підшипниках 1–3 мм.

Як правило, перед заливкою бабітів поверхня крицевого вкладиша піддається лудженню. Перехідний шар, що зумовлює міцний металевий зв'язок, при цьому відсутній, що негативно впливає на якість заливки бабіту, теплопровідність та працездатність підшипника загалом.



Рис. 2. Неякісна заливка бабітового шару ПК (а) і перевірка якості адгезії антифрикційного шару методом кольорової дефектоскопії (б) [19].

Fig. 2. Low-quality filling of the SB babbitt layer (a) and checking the adhesion quality of the anti-friction layer by the colour defectoscopy method (b) [19].

Необхідно відзначити, що зі зменшенням товщини антифрикційного бабітового шару збільшуються його механічні властивості. Найменша товщина заливки допускається 0,25–0,4 мм.

Останніми роками для виготовлення та ремонту ПК набули поширення декілька нових метод: газотермічне напорошення, гальванічне нарощування, штампування в температурному інтервалі кристалізації, надзвукове напорошення ДИМЕТ [20–24].

Аналіза літературних джерел засвідчила, що сучасна технологія має дуже велику кількість метод формування антифрикційних бабітових шарів ПК, кожен з яких має як переваги, так і недоліки, а також свою технологічну нішу. Таким чином, проблему підвищення якості ПК можна вирішити шляхом аналізу проблем і видів існуючих метод формування його поверхневого антифрикційного шару та вибором більш перспективного.

Нижче наведена аналіза переваг та недоліків більш поширених метод нанесення антифрикційних покриттів на елементи ПК.

Відцентрове лиття [20]. При відцентровому литті розтопленій бабіт вводять в середину обертового вкладиша, для цього використовують спеціальний верстат або пристосування, яке встановлюють на токарному верстаті. Враховуючи те, що кожен стоп бабіту має свої властивості, лиття повинне проходити із суворим додержанням режимів топлення й заливання, що потребує якісного контролю на всіх етапах технологічного процесу.

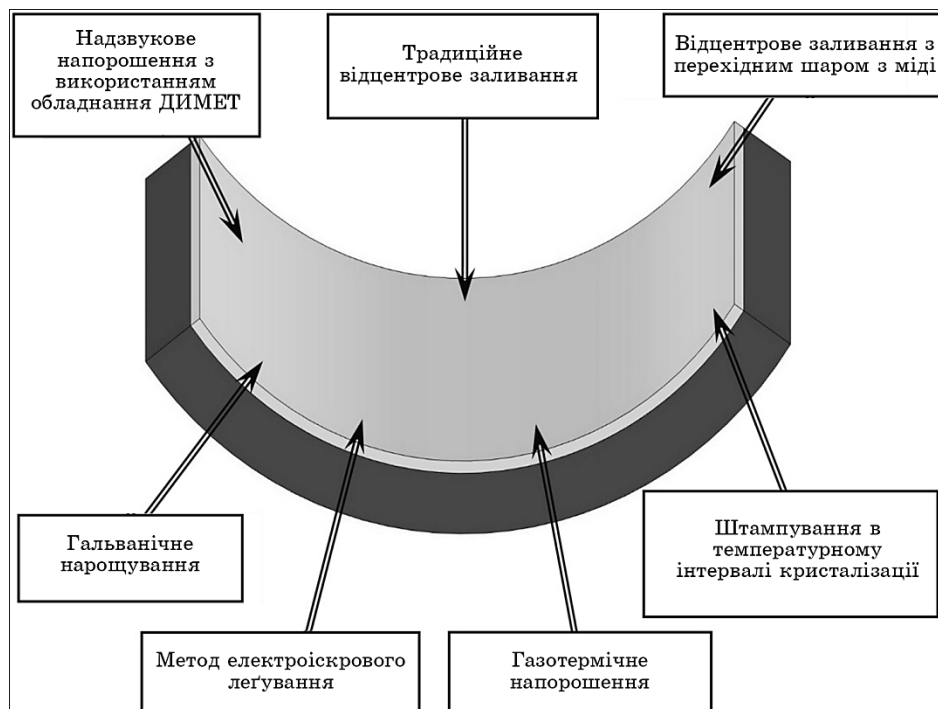


Рис. 3. Деякі способи нанесення бабітового шару на крицеву підкладинку вкладишів опорного ПК.

Fig. 3. Some methods of babbitt layer coating on the supporting SB liners steel substrate.

Газотермічне (газополум'яне) напорошення [21] — це процес нанесення на основу розтоплених частин металу з високою швидкістю. Цим способом можна виготовляти та відновлювати деталі машин, зокрема й ПК. Методом забезпечує високу продуктивність, дає змогу одержувати покриття в широкому діапазоні товщини (0,1–3 мм) і спектра властивостей з урахуванням умов експлуатації.

Недоліками газополум'яних покриттів є невисока міцність зчеплення напорошеного матеріалу з матеріалом основи, пористість покриття, зміна структури напорошеного матеріалу.

Гальванічне нарощування [22]. Спосіб виготовлення та відновлення зношених ВП шляхом гальванічного формування багатокомпонентних покриттів. Технологія гальванічного нарощування передбачає попереднє механічне оброблення вкладишів, їх знежирення, щавлення, осадження тонкого нікелевого покриття на алюмінієву основу внутрішньої поверхні деталі й осадження антифрикційних стопів Pb–Sn–Sb або Pb–Sn–Cu з борфтористоводневих електролітів. Уведення у свинцево-олов'яні стопи третього компонента під-

вищує їх мікротвердість, поліпшує припрацьовуваність, зносостійкість і стійкість проти ерозії.

Крім екологічних проблем, до недоліків пов'язаних із гальванічним нарощуванням, можна також віднести зростання внутрішніх напружень, що виникають у поверхневому шарі в міру збільшення товщини антифрикційного покриття. Розтягувальні внутрішні напруження приводять до зменшення втомної міцності. Ще одним істотним недоліком є невисока адгезія напорошених покриттів з основою.

Штампування в температурному інтервалі кристалізації [23]. Це відносно новий спосіб формування антифрикційного шару ПК. Він включає застосування штампування в температурному інтервалі кристалізації бабіту. Спосіб дає змогу максимально ефективно керувати процесом структуроутворення в стопі бабіту за рахунок кращих умов кристалізації, можливості впливати на структуру в широкому інтервалі температуро-швидкісних умов, що дає змогу формувати оптимальну, з погляду експлуатаційних властивостей, макро- і мікроструктуру по всій поверхні, а також по всьому об'єму антифрикційного шару. Недоліком способу є довготривалий і складний технологічний цикл.

У [24] ТОВ «Обнінський центр порошкового напилення» пропонує нову технологію нанесення металевих покриттів при надзвукowych зіткненнях з поверхнею частинок, прискорених повітрям, яка одержала назву ДИМЕТ. Таку саму назву має і обладнання, за допомогою якого такі покриття можна наносити.

Як правило, у всіх випадках основою для напорошення є криця 20 (ГОСТ 1050-88). Хоча можуть використовуватися інші матеріали, що мають хорошу адгезію з оловом, такі, як криця 10, криця 15, бронза, латунь. Під час заливання вкладишів з основою поверхні з чавуну, на яку наноситься бабітовий шар, нікелюються [25].

В [26] якість покриття характеризується такими властивостями: міцністю зчеплення покриття з основою, когезійною міцністю напорошеного шару, пористістю, рівномірною товщиною покриття, рівнем залишкових напруг, однорідністю структури та властивостей покриття.

У [27] стверджується, що міцність зчеплення покриттів з матеріалом деталі залежить від багатьох чинників та умов виконання технологічного процесу. Визначальний вплив на зчеплення мають хемічний склад матеріалу деталі, його термічне оброблення, механічні умови електрохімічних операцій, початкові та наступні режими електроосадження.

Розробку та впровадження ефективних технологій формування покриттів зумовлено, з одного боку, необхідністю економії дорогих леґувальних елементів матеріалу, щоносять, а з іншого — вже наявними умовами експлуатації деталей.

Одним із способів вирішення цієї проблеми є використання технологій, що застосовують концентровані потоки енергії (КПЕ): плазмове напорошення [28, 29] і плазмове оброблення [30, 31], лазерне оброблення [32, 33]. У нерівноважних умовах нагрівання і охолодження при обробленні КПЕ відбувається формування принципово інших, ніж при традиційних методах термічного і механічного впливу, структур поверхневого шару.

До числа сучасних метод поверхневого оброблення металевих поверхонь КПЕ відноситься електроіскрове легування (ЕІЛ), що дає змогу одержати поверхневі структури з унікальними фізико-механічними і трибологічними властивостями на нанорівні [34].

У порівнянні з традиційними технологіями нанесення покриттів метода ЕІЛ має переваги: локальність, високий ступінь адгезії, виникнення невеликого теплового фону і, як наслідок, відсутність поводок і деформацій, простий і гнучкий технологічний процес, екологічна безпека та ін. [35]. Не зважаючи на незаперечні переваги, метода ЕІЛ має і недоліки: відносно мала і нерівномірна товщина формованого шару, його пористість, шерсткість та ін. [36, 37].

Властивості поверхневих шарів, одержаних контактним і безконтактним способом ЕІЛ, в різних середовищах, на різних основах, з використанням електрод, виготовлених з різних струмопровідних матеріалів, описані в [38, 39].

При зближенні електрод поверхні піддаються локальній дії високих тисків ударних хвиль і температури [40]. При цьому відбувається миттєвий розігрів аноди, і капля або тверда частинка його матеріалу переміщується на катоду. Летючі від аноди до катода фрагменти нагріваються до високої температури. Максимально короткочасний нагрів поверхневих мікрооб'ємів досягає $(5-7) \cdot 10^3$ °C. Іскровий розряд відбувається в мікроскопічно малих об'ємах і триває 50–400 мікросекунд. На катоді утворюються лунки і мікротріщини, в яких частинки аноди і катода взаємодіють між собою і навколишнім середовищем, активізуються дифузійні процеси, що приводить до утворення нових фаз і зміни структур в поверхневому шарі.

В попередніх роботах [17] нами було запропоновано на крицеву підкладку перед лудінням оловом наносити проміжний шар із міді. Формування методом ЕІЛ проміжного шару з міді, міцно зчепленого, з одного боку, із крицевою підкладкою, а з іншого — з шаром олова (утворення твердих розчинів заміщення) і бабіту, забезпечує більш міцне зчеплення крицевої підкладки з бабітом, а також інтенсивніше відведення тепла із зони тертя.

Слід відмітити, що проміжний шар із міді можна було нанести і іншою методою, наприклад, гальванічним нарощуванням, яким можна наносити як одношарові [41, 42], так і багатошарові покриття [43], але при цьому відсутній перехідний шар, який забезпечує міцний зв'язок між міддю та підкладкою.

На рисунку 4, *а* показані мікроструктура і розподіл мікротвердості в граничній зоні між крицею 20 і оловом, нанесеним з використанням традиційної технології — лудінням. Перехідний шар між оловом і підкладкою (крицею 20) відсутній. Мікротвердість різко змінюється за величиною від 310–340 (олово) до 1750–1800 МПа (криця 20). Воднораз олово утримується на крицевій підкладці лише за допомогою адгезії.

При ЕІЛ криці 20 міддю між оловом і міддю в дифузійній зоні утворюються тверді розчини заміщення, що забезпечують міцніший зв'язок. Мікротвердість у перехідній зоні спочатку плавно підвищується від 210–230 (олово) до 2700–2800 МПа (ЗТВ), а потім поступово знижується до мікротвердості основи (рис. 4, *б, в*).

На рисунку 5, *а* зображено найбільш характерну ділянку поверхневого шару криці 20 після ЕІЛ міддю і оловом у площині, перпендикулярній покриттю. Сформований поверхневий шар складається

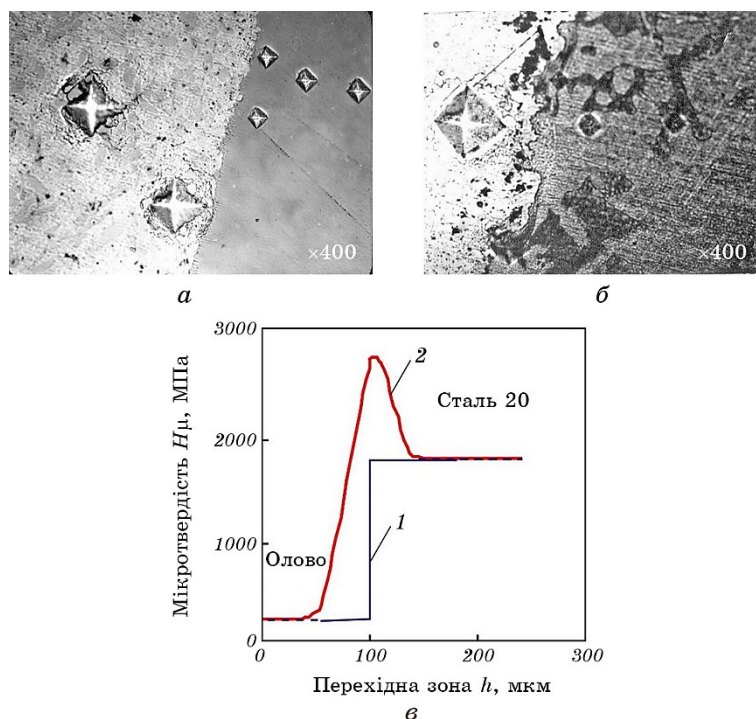


Рис. 4. Мікроструктура після лудіння оловом криці 20 (*а*) та з підшаром з міді (ЕІЛ) (*б*); розподіл мікротвердості (*в*): 1 — криця–олово; 2 — криця–мідь (ЕІЛ).

Fig. 4. Microstructure after tinning of steel 20 (*a*) and with a copper sublayer (ESA) (*b*); distribution of microhardness (*c*): 1—steel–tin; 2—steel–copper (ESA).

ся із двох зон. На поверхні розташовується шар олова товщиною 10–15 мкм. Нижче є шар, що складається переважно з міді завтовшки 15–20 мкм. Як у першому, так і в другому шарах є замкнуті пори розміром від часток до 3 мкм, причому пори більшого розміру знаходяться у шарі міді. Дослідження складу покриття по глибині свідчить про те, що граничні ділянки між оловом, міддю і крицею 20 складаються з елементів сусідніх шарів, що вказує на їх дифузійний перерозподіл у покритті. У міру поглиблення у нижніх шарах олова зростає концентрація міді. На межі між міддю та крицею концентрація міді знижується, а заліза — зростає. У разі ЕІЛ криці міддю і наступного лудіння оловом (рис. 5, б) істотних відмінностей у структурі сформованого поверхневого шару не спостерігається. Дослідження розподілу елементів у покритті вказує на відсутність перехідного шару між міддю та оловом. У перехідній зоні від покриття із міді до залізної основи концентрація міді знижується. На тій ділянці плавно зростає концентрація заліза. Це свідчить про інтенсивне перемішування та взаємну дифузію елементів підкладинки та покриття.

Порівняльними дослідженнями міцності зчеплення антифрикційного шару з бабіту (Б83 та Б88) з підкладинкою із криці 20, які проводилися при випробуваннях на стиск за ГОСТ ИСО 4386-2-99 методом відриву антифрикційного бабітового шару від підкладинки, встановлено, що застосування перехідних шарів із міді, що наносяться методом ЕІЛ у захисному середовищі (аргон), підвищує міцність зчеплення крицевої підкладинки з антифрикційним шаром бабіту в порівнянні з традиційною технологією (криця 20 + бабіт) на 35%.

Крім цього, нами був запропонований новий спосіб нанесення антифрикційного бабітового покриття на крицеві вкладиші ПК [44], який включає нанесення на поверхню вкладишів електроерозійного покриття з м'якого матеріалу (міді, олов'яної бронзи, або олова) методом ЕІЛ. Спосіб здійснюють спочатку з енергією розряду $W_p = 0,1\text{--}0,5$ Дж, а потім з $W_p = 0,01\text{--}0,05$ Дж. На одержане покриття наносять електроерозійне покриття з олов'яно-сурм'яного бабіту, після чого виконують ЕІЛ графітовою електродою спочатку з $W_p = 0,2\text{--}0,4$ Дж, а потім з $W_p = 0,05\text{--}0,15$ Дж. В результаті на поверхні вкладишів ПК одержують антифрикційне бабітове покриття, що забезпечує підвищення якості вкладишів, їх несучу та навантажувальну здатність, а також надійність та довговічність.

У спеціалізованій дослідницькій лабораторії ВАТ «Гродно Азот» проводили дослідження якості зразків із криці 20 з бабітовими покриттями, сформованими різними методами [45]. Результати переваг і недоліків досліджених антифрикційних бабітових покриттів, представлені в табл. 1.

Таким чином, в результаті проведених літературних досліджень

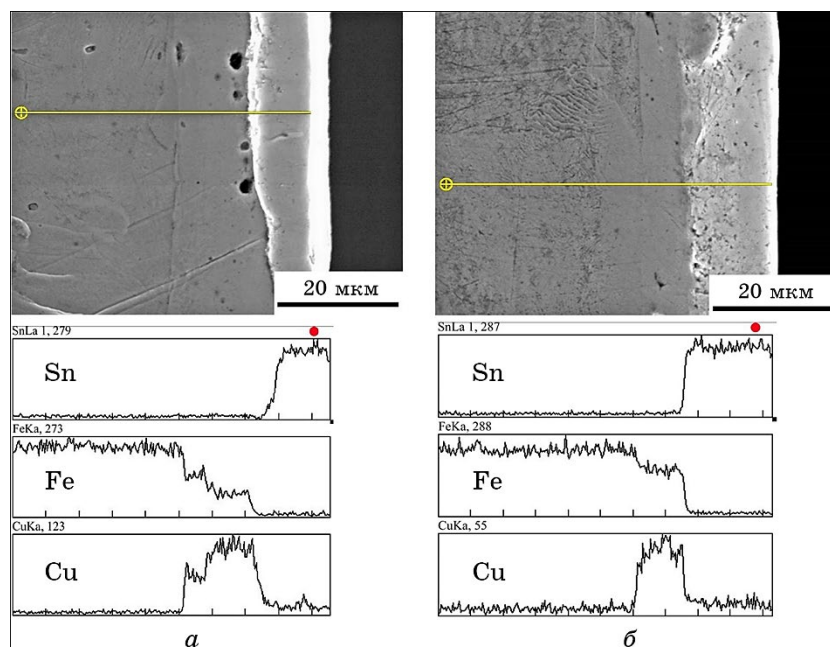


Рис. 5. Вид поперечного перерізу покриттів на криці 20: ЕІЛ послідовно міддю і оловом (а) і ЕІЛ міддю і наступним лудінням оловом (б) і розподіл Sn, Fe і Cu по глибині покриттів, $\times 2000$.

Fig. 5. Cross-section view of coatings on steel 20: EIL successively with copper and tin (a) and EIL with copper and subsequent tinning with tin (b) and the distribution of Sn, Fe and Cu along the depth of the coatings, $\times 2000$.

встановлено, що бабітові покриття ПК підлягають різним видам зношування: кавітації, абразивного зносу, пошкодженню внаслідок пластичних деформацій та ін. Враховуючи, що способів нанесення на крицеву підкладку антифрикційних бабітових покриттів існує велика кількість і кожен з них має як переваги так й недоліки, важко без проведення порівняльних іспитів віддати перевагу одному з них. Стійкість бабітових покриттів проти зношування в значній мірі залежить від способу їх нанесення. При цьому досить перспективними можуть бути антифрикційні бабітові покриття, сформовані з застосуванням перехідних шарів з міді, які наносяться методом ЕІЛ і значно підвищують міцність з'єднання крицевої підкладки з антифрикційним бабітовим шаром.

Метою роботи є встановлення кореляційної залежності між роботою тертя, затраченою при зношуванні бабітових покриттів, нанесених за різними технологіями, та зносом і на цій підставі розроблення фізично обґрунтованого математичного моделю, що дасть змогу визначати як пряму задачу — знос за відомою роботою тертя, так і зво-

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристика якості бабітових покриттів вкладишів ПК, сформованих різними методами.**TABLE 1.** Characterization of the SB liners babbitt coatings quality which formed by different methods.

№	Метода нанесення бабіту	Недоліки	Переваги
1	Надзвукове напорошення з використанням обладнання ДИМЕТ	Хемічна та спектральна аналізи бабіту не відповідають за хемічним складом бабіту Б83 ГОСТ 1320-74. Підвищений вміст свинцю 1,28%. Понижена твердість бабіту — 18,1 НВ. Збіднення (відсутність) кубоподібних кристалів β-фази, розмір сторін складових дуже дрібний — не більше 0,005 мм	Після кольорової дефектоскопії дефектів не виявлено
2	Традиційне відцентрове заливання		Хемічна та спектральна аналізи бабіту відповідають за хемічним складом бабіту Б83 ГОСТ 1320-74. Рівномірний розподіл кубоподібних кристалів β-фази з розмірами сторін 0,07 мм
3	Відцентрове заливання з перехідним шаром з міді	Після кольорової дефектоскопії виявлено поширені пори без переважної орієнтації*	Хемічна та спектральна аналізи бабіту відповідає за хемічним складом бабіту Б83 ГОСТ 1320-74. Рівномірний розподіл кубоподібних кристалів β-фази з розмірами сторін 0,07 мм
4	Традиційне наливне заливання	Відносно великі розміри (0,14–0,3 мм) кубоподібних кристалів — β-фази	Хемічна та спектральна аналізи бабіту відповідають за хемічним складом бабіту Б83 ГОСТ 1320-74
5	Наливне заливання з перехідним шаром з міді	Відносно великі розміри (0,14–0,3 мм) кубоподібних кристалів — β-фази	Хемічна та спектральна аналізи бабіту відповідають за хемічним складом бабіту Б83 ГОСТ 1320-74
6	Метода ЕІЛ	Після кольорової дефектоскопії виявлено поширені пори без переважної орієнтації*	Хемічна та спектральна аналізи бабіту відповідають за хемічним складом бабіту Б83 ГОСТ 1320-74

* — пори, виявлені кольоровою дефектоскопією на торці зразків №№ 3 і 6, утворюються в результаті ЕІЛ крицевої підкладинки та присутні лише на зовнішній поверхні заготовки.

ротню — роботу тертя, необхідну для досягнення певної кількості зносу.

3. ВИСНОВКИ

1. Обґрунтована важливість і актуальність проблеми підвищення робочих характеристик і ресурсу роботи бабітових підшипників ковзання (ПК).
2. Аналіза технології створення та умов роботи бабітових ПК показала, що причиною зниження їх довговічності є чинники, що формуються як на стадії виготовлення, так і при експлуатації.
3. Встановлено, що якість антифрикційного шару підшипника необхідно оцінювати за такими критеріями: міцністю зчеплення покриття з основою, когезійною міцністю антифрикційного шару, пористістю, однорідністю структури.
4. Визначено, що при виготовленні ПК, формування методом ЕІЛ проміжного шару з міді, міцно зчепленого з одного боку з крицевою підкладкою, а з іншого — з шаром олова (утворення твердих розчинів заміщення) і бабіту, забезпечує більш міцне (на 35%) зчеплення в порівнянні з традиційною технологією (криця 20 + бабіт) крицевої підкладки з бабітом, а також інтенсивніше відведення тепла із зони тертя.
5. Резервом підвищення якості формування бабітових покриттів, що значною мірою впливає на довговічність ПК, може бути нова технологія, в якій всі операції здійснюються методом ЕІЛ.
6. Для визначення більш раціональної технології нанесення бабітових покриттів необхідно розробити фізично обґрунтований математичний модель, що пов'яже знос певної кількості бабіту з витраченою на це роботою тертя.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 157 (2012).
2. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
3. I. Pavlenko, V. Simonovskiy, V. Ivanov, J. Zajac, and J. Pitel (Eds. V. Ivanov *et al.*), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Springer, Cham.: 2019), p. 325.
4. E. A. Petrovsky, K. A. Bashmur, Yu. N. Shadchina, V. V. Bukhtoyarov, and V. S. Tynchenko, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1399**: 055032 (2019).
5. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and V. I. Yurko, *Chem. Petrol. Eng.*, **51**: 328 (2015).
6. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and V. I. Yurko, *Chem. Petrol. Eng.*, **51**: 402 (2015).
7. V. Yurko and V. Martsynkovskyy, *Appl. Mech. Mater.*, **630**: 356 (2014).
8. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petrol. Eng.*, **53**: 114 (2017).
9. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petrol. Eng.*,

- 53: 266 (2017).
10. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petrol. Eng.*, **53**: 385 (2017).
 11. A. Zahorulko, *Eastern European J. Enterprise Technol.*, **4**, Iss. 7: 45 (2015).
 12. S. Blasiak and A. Zahorulko, *Tribology International*, **94**: 126 (2016).
 13. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, and M. Dumanchuk, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Springer: 2020), p. 216.
 14. John Crane, *Power Transmission Couplings. TLK Membrane Coupling for High Power Applications in the Process Industry*.
 15. J. Yao, L. Chen, F. Liu, C. Yin, et al., *International Conference on Advanced Vehicle Technologies and Integration (Chuangchun, People's Republic of China, July 16–19, 2012)* (Beijing: China Machine Press: 2012), paper A003, p. 16.
 16. A. S. Kalinichenko, U. L. Basiniuk, and E. I. Mardasevich, *Sci. Technique*, **18**, Iss. 3: 195 (2019).
 17. V. B. Tarel'nik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and B. Antoshevskii, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **53**: 285 (2017).
 18. I. F. Santos, *Mech. Ind.*, **12**: 275 (2011).
 19. В. Б. Тарельник, В. С. Марцинковский, А. В. Плякин, *Сборник докладов участников семинара «ЭККОН-11» X111 Международной научно-технической конференции «ГЕРВИКОН-2011»* (Сумы: 2011), с. 197.
 20. И. Г. Галияхметов, *Конструкционные материалы центробежных и винтовых компрессоров. Выбор и технология их применения* (Казань: Изд-во «ФОН»: 2009).
 21. С. К. Пометун, *Химическая техника*, № 4: 8 (2009).
 22. А. П. Лебедева, Т. Н. Погорелова, *Восстановление деталей машин* (Москва: Машиностроение: 2003).
 23. Н. П. Барыкин, Р. Ф. Фазлыяхметов, *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*, № 9: 27 (2006).
 24. ДИМЕТ — новая технология нанесения металлических покрытий (ООО «Обнинский центр порошкового напыления»), *Химическая техника*, № 5: 29 (2010).
 25. А. В. Сегаль, *Технология производства центробежных и винтовых компрессоров и холодильных машин* (Казань: Изд-во «ФОН»: 2009).
 26. С. О. Лузан, *Механика та машинобудування*, № 2: 211 (2011).
 27. Е. Д. Плешка, *Электронная обработка материалов*, № 2: 17 (2008).
 28. V. I. Kuz'min, A. A. Mikhal'chenko, O. B. Kovalev, E. V. Kartaev and N. A. Rudenskaya, *J. Therm. Spray Tech.*, **21**: 159 (2012).
 29. A. D. Pogrebnjak, V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynskiy, O. V. Bondar, P. Konarski, K. Zaleski, S. Jurga, and E. Coy, *Composites Part B-Engineering*, **142**: 85 (2018).
 30. G. Morand, P. Chevallier, L. Bonilla-Gameros, S. Turgeon, M. Cloutier, M. Da Silva Pires, A. Sarkissian, M. Tatoulian, L. Houssiau, and D. Mantovani, *Surface and Interface Analysis*, **53**, Iss. 7: 658 (2021).
 31. G. Maistro, S. Kante, L. Nyborg, and Y. Cao, *Surfaces and Interfaces*, **24**: 101093 (2021).
 32. B. Antoszewski, S. Tofil, M. Scendo, and W. Tarelnik, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **233**: 012036 (2017).
 33. I. Pliszka and N. Radek, *Procedia Engineering*, **192**: 707 (2017).
 34. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, Н. С. Евтушенко,

- В. О. Герасименко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 6: 795 (2018).
35. V. B. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, O. P. Gaponova, Ie. V. Konoplianchenko, M. Ya. Dovzyk, N. V. Tarelnyk, and S. A. Gorovoy, *15th Int. Sci. Eng. Conf. Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, HERVICON+PUMPS (Sep. 5–8, 2017, Sumy)*, vol. 233, p. 012049.
36. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, Ie. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *15th Int. Sci. Eng. Conf. Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, HERVICON+PUMPS (Sep. 5–8, 2017, Sumy)*, vol. 233, p. 012048.
37. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Yu. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
38. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, M. Dumanchuk, M. Goncharenko, B. Antoszewski, and O. Gaponova, *2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (Sept. 9–14, 2018)*, p. 1.
39. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, B. Antoszewski, Cz. Kundera, V. Martsynkovskyy, M. Dovzhyk, M. Dumanchuk, and O. Vasilenko, *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). Springer Proceedings in Physics* (Singapore: Springer: 2020), vol. 240, p. 195.
40. Д. Н. Коротаев, *Технологические возможности формирования износостойких наноструктур электроискровым легированием* (Омск: СибАДИ: 2009).
41. L. Ropyak and V. Ostapovych, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, **2**, No. 5: 50 (2016).
42. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskyy, *Energies*, **15**, No. 1: 83 (2022).
43. L. Ya. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskyy, *Func. Mater.*, **27**, No. 3: 638 (2020).
44. В. С. Марцинковский, В. Б. Тарельник, А. В. Дзюба, *Способ обработки вкладышей подшипников скольжения*: Патент 2598737 РФ на изобретение, МПК В23Н 9/00 (2006.01), заявл. 21.11.2016; опубл. 27.09.2016. Бюл. № 27 (2016).
45. В. Б. Тарельник, В. С. Марцинковский, А. В. Белоус, *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка*, вип. 94: 102 (2010).

REFERENCES

1. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 157 (2012).
2. V. Martsinkovsky, V. Yurko, V. Tarelnik, and Y. Filonenko, *Procedia Engineering*, **39**: 148 (2012).
3. I. Pavlenko, V. Simonovskiy, V. Ivanov, J. Zajac, and J. Pitel (Eds. V. Ivanov et al.), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Springer, Cham.: 2019), p. 325.
4. E. A. Petrovsky, K. A. Bashmur, Yu. N. Shadchina, V. V. Bukhtoyarov, and

- V. S. Tynchenko, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1399**: 055032 (2019).
5. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and V. I. Yurko, *Chem. Petrol. Eng.*, **51**: 328 (2015).
 6. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and V. I. Yurko, *Chem. Petrol. Eng.*, **51**: 402 (2015).
 7. V. Yurko and V. Martsynkovskyy, *Appl. Mech. Mater.*, **630**: 356 (2014).
 8. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petrol. Eng.*, **53**: 114 (2017).
 9. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petrol. Eng.*, **53**: 266 (2017).
 10. V. B. Tarel'nik, V. S. Martsinkovskii, and A. N. Zhukov, *Chem. Petrol. Eng.*, **53**: 385 (2017).
 11. A. Zahorulko, *Eastern European J. Enterprise Technol.*, **4**, Iss. 7: 45 (2015).
 12. S. Blasiak and A. Zahorulko, *Tribology International*, **94**: 126 (2016).
 13. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, and M. Dumanchuk, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Springer: 2020), p. 216.
 14. John Crane, *Power Transmission Couplings. TLK Membrane Coupling for High Power Applications in the Process Industry*.
 15. J. Yao, L. Chen, F. Liu, C. Yin, et al., *International Conference on Advanced Vehicle Technologies and Integration (Chuangchun, People's Republic of China, July 16–19, 2012)* (Beijing: China Machine Press: 2012), paper A003, p. 16.
 16. A. S. Kalinichenko, U. L. Basiniuk, and E. I. Mardasevich, *Sci. Technique*, **18**, Iss. 3: 195 (2019).
 17. V. B. Tarel'nik, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, E. V. Konoplyanchenko, and B. Antoshevskii, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, **53**: 285 (2017).
 18. I. F. Santos, *Mech. Ind.*, **12**: 275 (2011).
 19. V. B. Tarel'nik, V. S. Marcinkovskij, and A. V. Pljakin, *Sbornik Dokladov Uchastnikov Seminara 'JeKKON-11' H111 Mezhdunarodnoy Nauchno-Tekhnicheskoy Konferentsii 'HERVIKON-2011'* (Sumy: 2011), p. 197 (in Russian).
 20. I. G. Galiahmetov, *Konstrukcionnye Materialy Tsentrobeznykh i Vintovykh Kompresorov. Vybory i Tekhnologiya Ikh Primeneniya* [Structural Materials of Centrifugal and Screw Compressors. The Choice and Technology of Their Application] (Kazan': Izd-vo 'FON': 2009) (in Russian).
 21. S. K. Pometun, *Khimicheskaya Tekhnika*, No. 4: 8 (2009) (in Russian).
 22. A. P. Lebedeva and T. N. Pogorelova, *Vosstanovlenie Detaley Mashin* [Restoration of Machine Parts] (Moscow: Mashinostroenie: 2003) (in Russian).
 23. N. P. Barykin and R. F. Fazlyahmetov, *Kuznechno-Shtampovochnoe Proizvodstvo. Obrabotka Materialov Davleniem*, **9**: 27 (2006) (in Russian).
 24. DIMET—Novaya Tekhnologiya Naneseniya Metallicheskih Pokrytiy (OOO 'Obninskii Centr Poroshkovogo Napyleniya) [DIMET—a New Technology for Applying Metal Coatings (LLC Obninsk Center for Powder Spraying)], *Khimicheskaya Tekhnika*, **5**: 29 (2010) (in Russian).
 25. A. V. Segal', *Tekhnologiya Proizvodstva Centrobezhnykh i Vintovykh Kompresorov i Holodil'nykh Mashin* [Production Technology of Centrifugal and Screw Compressors and Refrigeration Machines] (Kazan': Izd-vo 'FON':

- 2009) (in Russian).
26. S. O. Luzan, *Mekhanika ta Mashynobuduvannya*, **2**: 211 (2011) (in Russian).
27. E. D. Pleshka, *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, **2**: 17 (2008) (in Russian).
28. V. I. Kuz'min, A. A. Mikhal'chenko, O. B. Kovalev, E. V. Kartaev and N. A. Rudenskaya, *J. Therm. Spray Tech.*, **21**: 159 (2012).
29. A. D. Pogrebnjak, V. I. Ivashchenko, P. L. Skrynsky, O. V. Bondar, P. Konarski, K. Zaleski, S. Jurga, and E. Coy, *Composites Part B-Engineering*, **142**: 85 (2018).
30. G. Morand, P. Chevallier, L. Bonilla-Gameros, S. Turgeon, M. Cloutier, M. Da Silva Pires, A. Sarkissian, M. Tatouliau, L. Houssiau, and D. Mantovani, *Surface and Interface Analysis*, **53**, Iss. 7: 658 (2021).
31. G. Maistro, S. Kante, L. Nyborg, and Y. Cao, *Surfaces and Interfaces*, **24**: 101093 (2021).
32. B. Antoszewski, S. Tofil, M. Scendo, and W. Tarelnik, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **233**: 012036 (2017).
33. I. Pliszka and N. Radek, *Procedia Engineering*, **192**: 707 (2017).
34. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplyanchenko, N. S. Yevtushenko, and V. O. Herasymenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 6: 795 (2018) (in Russian).
35. V. B. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy, O. P. Gaponova, Ie. V. Konoplianchenko, M. Ya. Dovzyk, N. V. Tarelnyk, and S. A. Gorovoy, *15th Int. Sci. Eng. Conf. Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, HERVICON+PUMPS (Sep. 5–8, 2017, Sumy)*, vol. 233, p. 012049.
36. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, Ie. Konoplianchenko, A. Belous, V. Gerasimenko, and M. Zakharov, *15th Int. Sci. Eng. Conf. Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, HERVICON+PUMPS (Sep. 5–8, 2017, Sumy)*, vol. 233, p. 012048.
37. V. B. Tarelnyk, A. V. Paustovskii, Yu. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, and B. Antoszewski, *Powder Metall. Metal Ceramics*, **55**: 585 (2017).
38. V. Martsynkovskyy, V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, M. Dovzhyk, M. Dumanchuk, M. Goncharenko, B. Antoszewski, and O. Gaponova, *2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (Sept. 9–14, 2018)*, p. 1.
39. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, O. Gaponova, B. Antoszewski, Cz. Kundera, V. Martsynkovskyy, M. Dovzhyk, M. Dumanchuk, and O. Vasilenko, *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). Springer Proceedings in Physics* (Singapore: Springer: 2020), vol. 240, p. 195.
40. D. N. Korotaev, *Tekhnologicheskie Vozmozhnosti Formirovaniya Iznosostoikikh Nanostruktur Elektroiskrovym Legirovaniem* [Technological Possibilities of Wear-Resistant Nanostructure Formation by Electric-Spark Alloying] (Omsk: SibADI: 2009) (in Russian).
41. L. Ropyak and V. Ostapovych, *Eastern-European J. Enterprise Technologies*, **2**, No. 5: 50 (2016).
42. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskyy, *Energies*, **15**, No. 1: 83 (2022).

43. L. Ya. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskiy, *Func. Mater.*, **27**, No. 3: 638 (2020).
44. V. S. Marcinkovskij, V. B. Tarel'nik, and A. V. Dzjuba, *Sposob Obrabotki Vkladyshyey Podshipnikov Skol'zheniya* [Processing Method for Plain Bearing Shells]: Patent 2598737 RF, MPK B23N 9/00 (2006. 01) (Bulletin 27) (2016) (in Russian).
45. V. B. Tarel'nik, V. S. Marcinkovskij, and A. V. Belous, *Visnyk Kharkivskoho Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu Silskoho Hospodarstva Imeni Petra Vasylenka*, **94**: 102 (2010) (in Russian).

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.35.Gy, 68.55.J-, 68.55.Nq, 68.60.Bs, 81.05.Je

Вплив захисних нанокompозитних покриттів на стан теплових та деформаційних полів у різальній пластині

Д. О. Білоус, А. Ю. Бадалян, О. А. Гончаров, О. В. Хоменко,
С. А. Гончарова

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

В роботі представлено результати дослідження впливу теплових полів на деформаційні процеси, що виникають у поверхневих шарах різального інструменту в зоні різання. Запропонований модель тертя, який враховує структурно-фазовий склад матеріалу покриття, деформаційні процеси в покритті та виникаючі напруження під впливом температурного потоку в області контакту. Досліджено термодинамічний вплив на фізико-механічні характеристики покриття методом фазової площини шляхом аналітичного дослідження та побудови фазових портретів числовим інтегруванням відповідної системи диференціальних рівнянь за алгоритмом Рунге–Кутти. Проведено аналізу показників Ляпунова для особливих точок системи, зроблено висновки щодо особливостей поведінки системи «динамічне напруження–деформація» для поверхонь інструментів із покриттям і без нього.

Ключові слова: багатшарове покриття, деформаційні процеси, зсувні деформації, температурне поле, зона тертя, трибологічний контакт.

The paper presents the results of the study of the influence of thermal fields on the deformation processes occurring in the surface layers of the cutting tool in the cutting zone. The proposed friction model takes into account the

Corresponding author: Oleksandr Andriyovych Goncharov
E-mail: o.goncharov@mss.sumdu.edu.ua

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

Citation: D. A. Belous, A. Yu. Badalian, A. A. Goncharov, O. V. Khomenko, and S. A. Goncharova, Influence of Protective Nanocomposite Coatings on the State of Thermal and Strain Fields in Cutting Plate, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1495–1508 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1495](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1495)

structural and phase composition of the coating material, deformation processes in the coating and emerging stresses under the influence of temperature flow in the contact area. The thermodynamic influence on the physical and mechanical characteristics of the coating was studied by the phase plane method through analytical research and construction of phase portraits by numerical integration of the corresponding system of differential equations using the Runge–Kutta algorithm. An analysis of Lyapunov indices for special points of the system was carried out, conclusions were drawn regarding the characteristics of the behavior of the ‘dynamic stress-strain’ system for tool surfaces with and without coating.

Key words: multilayer coating, deformation processes, shear strain, temperature field, friction zone, tribological contact.

(Отримано 14 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 23 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Модифікація поверхонь, що знаходяться в складних експлуатаційних умовах із високою температурою, значними механічними навантаженнями, агресивним середовищем та іншими локальними фізико-хімічними процесами, ефективно реалізується нанесенням багатошарових зносостійких покриттів на основі нітридів, карбідів та карбонітридів тугоплавких металів [1–5]. Наявність на поверхні такого захисного покриття приводить до корінної зміни механіки та фізико-хімічної контактної взаємодії об’єктів впливу. Це визначається перерозподілом напружень на поверхнях інструменту, зміною коефіцієнта тертя і, як наслідок, сил і температури різання [6–10]. Покриття підвищує такі важливі властивості інструментального матеріалу як твердість, теплостійкість, зносостійкість, фізико-хімічну пасивність по відношенню до матеріалу, що обробляється, сприятливо впливає на контактні процеси та параметри різання, що визначають характеристики зношування інструменту. Актуальними є карбідні та нітридні багатошарові покриття [11–14]. Такі покриття забезпечують високу термічну стабільність при високих швидкостях різання та достатню зносостійкість інструменту.

Складність процесів у системі «динамічне напруження–деформація» є проблемою моделювання термодинамічних процесів в зоні механічного оброблення металів інструментом із покриттям. Такі процеси залежать від розвитку мікроструктури поверхонь, часто вимагають даних про мікроструктуру, зміни розміру зерна як функції деформації, швидкості деформації та температури тощо. Аналіза впливу наноструктурних нанокомпозитних багатошарових покриттів на процеси теплопереносу та формування деформаційних полів в різальному інструменті залежно від структурного стану, а відповідно і фізико-механічних характеристик багатошарових плі-

вкових покриттів є актуальним питанням інженерії поверхні.

Метою роботи є дослідження впливу наноструктурних наноконкомпозитних багат шарових покриттів на процеси теплопереносу та формування деформаційних полів в різальному інструменті.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

2.1. Термодинамічні явища в контактній зоні

Зона контакту характеризується значним тепловиділенням в результаті того, що механічна робота різання переходить в теплову енергію. Поширення теплового потоку представляється рівнянням теплового балансу [15], яке описує рівновагу теплоти, що виділяється в зоні різання, і теплоти, що видаляється з неї за той же проміжок часу. Теплота, що переходить в інструмент, концентруючись у малих об'ємах матеріалу інструменту, приводить до сильного розігріву його поверхні та пониження різальних властивостей та зносостійкості інструменту.

Поверхнєве покриття, завдяки своїм властивостям, вносить деякі зміни в розподіл теплоти. Багат шарове покриття забезпечує функції пов'язані із екрануванням або блокуванням теплових потоків від фрикційних джерел тепла інструменту, впливає на характеристики тертя між поверхнями, змінює параметри процесів пластичної деформації тощо [16]. На даний час не існує узгодженості щодо тлумачення процесів термозахисної функції багат шарових покриттів [17–20].

Дослідження теплових процесів [21, 22], що відбуваються в зоні різання, показало теплові профілі та поле температур в різці з різальною пластиною без покриття та з тришаровим ($\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$) покриттям. Аналіза даних (рис. 1, 2) показує, що зменшення температури різання відбувається за рахунок зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, що спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталей–різець у випадку різальної пластини з покриттям. Менший коефіцієнт тертя приводить до пониження зносу різця та збільшення його стійкості.

Результати узгоджуються з дослідженнями [23], де встановлено, що максимальна температура зони різання формується поблизу різальної кромки для тришарового покриття $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$. Встановлено, що міжфазне тертя інструментальної стружки впливає на температурні поля при використанні інструмента з покриттям.

Розрахунки [24] показують, що пластична деформація є домінантним явищем тертя інтегрованим в молекулярно-механічну теорію тертя. Виділено складові цього явища: адгезія (m_a), яка включає зсув мікрозварних з'єднань, утворених контактними нерівностями поверхні під високим тиском і температурою; пластичну деформацію не-

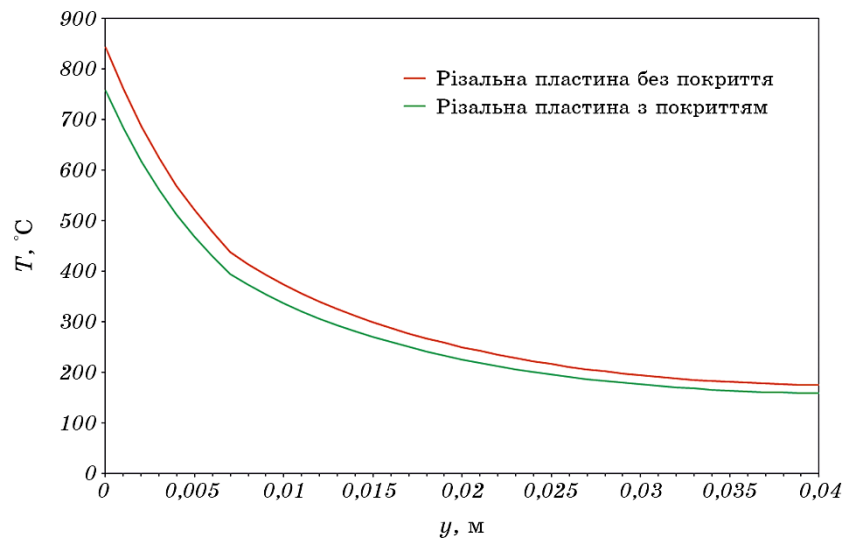


Рис. 1. Теплові профілі у різці з різальною пластиною без покриття та з покриттям в перерізі, що відповідає $x = 0,037$ м [21].

Fig. 1. Thermal profiles in a cutter with a cutting plate without coating and with coating in the section corresponding to $x = 0.037$ m [21].

рівностей (m_d), що викликає потік матеріалу при ковзанні тіла по іншому, що відповідає за статичний коефіцієнт тертя; розорювальна дія закруглених різальних кромки (m_p), що створює канавку за рахунок пластичного потоку, але без видалення матеріалу.

На думку авторів [24], генезис тертя базується на трьох встановле-

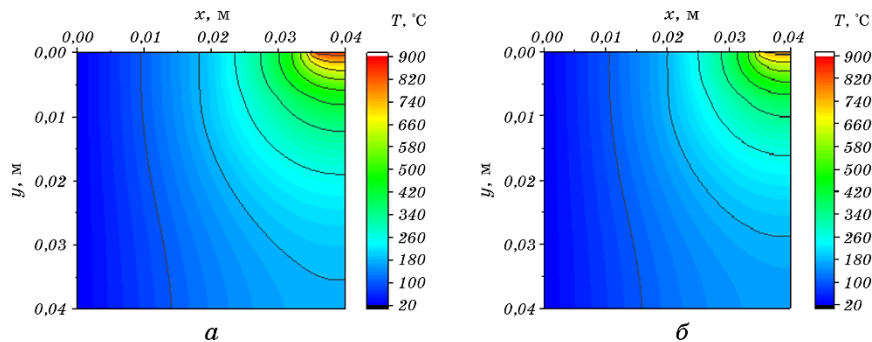


Рис. 2. Температурне поле в області різання: різальна пластина без покриття (а); різальна пластина з тришаровим покриттям [21] (б).

Fig. 2. Temperature field in the cutting area: cutting plate without coating (a); cutting plate with a three-layer coating [21] (b).

них складових коефіцієнта тертя (максимальні значення в дужках): $m_a = 0-0,4$ (0,51), $m_d = 0-0,43$ (0,75) і $m_p = 0-0,4$ (1,0). Відповідно, важливим механізмом тертя є розорювання контактних поверхонь твердими нерівностями і частинками зношування. Однак його участь залежить від умов трибологічного контакту. Наявність покриттів з низьким коефіцієнтом тертя різко зменшує показники тертя.

В роботі [25] досліджено змінне місцеве тертя через відмінності контактної поведінки через наявність мікротекстур. Встановлено, що періодична або аперіодична мікроскопічна ієрархія на текстурованій поверхні інструменту змінює трибологічні характеристики та продуктивність різання металу. Покриття та текстура на твердостопових штифтах зменшили тертя на 27% порівняно з гладкими твердостоповими зразками без покриття.

2.1. Деформаційні процеси в контактній зоні

Фізико-механічні процеси, що відбуваються під час оброблення металевих матеріалів різанням, багатоаспектні та взаємопов'язані. У процесі різання металу під час дії механічного навантаження зростає пластична деформація, що приводить до зсувних деформацій — зсування елементів або кристалів один щодо одного. Зсувні деформації викликають ковзання окремих частин зерен по кристалографічних площинах у певних напрямках. Площини ковзання, що виникають внаслідок незворотнього переміщення атомів, дроблять зерна на окремі частини (пластини), які в процесі деформації повертаються у певному напрямку до діяльної сили. Всі фізико-механічні процеси відбуваються в динамічному тепловому полі.

В результаті пластичної деформації відбувається зміна параметрів ґратниці та збільшення внутрішньої енергії. Для пониження внутрішнього напруження в зоні різання між обробним та інструментальним матеріялами віддають перевагу покриттю, яке підвищує працездатність інструменту завдяки жорсткій структурі за рахунок властивостей матеріалів його багатошарової конструкції.

Основною проблемою в розробці моделей тертя для опису процесів оброблення металу є складність одержання даних про систему «динамічне напруження σ –деформація ε » та даних про тертя в зоні нестационарного температурного поля. При моделюванні тертя, часто використовують дуже спрощені моделі тертя, наприклад, кулонівське тертя [25, 26]. Деякі моделі [27–29] включають залежні від температури теплофізичні властивості та дані мікроструктури заготовки, які часто важко знайти або виміряти для відповідних матеріалів і умов деформації. Частина новітніх моделей [30] базується на мікроструктурних аспектах пластичної деформації. Вони математично описують силу течії металу як функцію мікомасштабних фізичних процесів, відповідальних за зміцнення, наприклад, взаємо-

дія дислокації та перешкоди або пом'якшення, наприклад, динамічне відновлення, безперервна динамічна рекристалізація, ковзання по межі зерен металу. Але часто не враховується, що при пластичній деформації мікроструктура безперервно змінюється, оскільки термічно активовані рухомі дислокації взаємодіють з найближчими та далекими перешкодами, включаючи кристалічну ґратницю, атоми розчиненої речовини, дислокації та межі зерен [31].

Моделювання тертя стає дуже складним завданням через низку потенційних чинників впливу, включаючи мікрогеометрію контакту (шерсткість поверхні), відносний рух (постійність руху, поверхнева швидкість), прикладені сили (контактний тиск, постійність прикладених зусиль), температуру (термічні сили), вплив на властивості матеріалу і мастила, а також жорсткість і вібрацію (відповідність контакту, гасіння тертя вібрацій, зворотний зв'язок між тертям і структурною реакцією). Загалом значення коефіцієнта тертя, які використовуються при аналітичному та чисельному моделюванні різання металу, значно нижчі, ніж ті, що вимірюються в випробуваннях на ортогональне різання. Моделі враховують коефіцієнт тертя $\mu = 0-0,5$ (0,6), тоді як експериментально одержані результати розрахунку такого коефіцієнта можуть перевищувати 1, а іноді наближатися до 2 [32]. В той же час [33] спостерігається явно виражена залежність механічних властивостей покриттів від їх структурного стану та складу.

Тому залишається актуальним питання представлення моделі тертя, що враховує структурно-фазовий склад матеріалу покриття, деформаційні процеси в покритті та виникаючі напруження під впливом температурного потоку в області різання.

2.3. Дослідження деформаційних процесів під впливом температури

Згідно синергетичній концепції розгляду процесів пластичної деформації [34–39], деформаційні зміни, напруження, густина дефектів ведуть себе не автономно, а самоузгоджено. На феноменологічному рівні така поведінка описується системою диференціальних рівнянь, які містять нелінійні доданки. Розв'язок таких систем ефективно представляється графічно у вигляді фазових портретів.

Модель, взятий за основу, — це поверхнева плівкова структура для зміцнення та підвищення термічної стабільності різального інструменту. Маємо систему рівнянь для аналізу цього моделю [39]:

$$\tau_{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \sigma; \quad (1)$$

$$\tau_{\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + g(T-1)\varepsilon; \quad (2)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = (T_e - T) - \sigma \varepsilon. \quad (3)$$

Тут введені часи релаксації напружень τ_σ , температури τ_T та деформації τ_ε , температура T_e — температура вдалі від поверхні різання, тобто термостату, стала $g < 1$. Ці рівняння формально впливають із синергетичної системи Лоренца, в якій роль параметра порядку відіграє деформація, спряжене поле зводиться до напруження, а температура є керувальним параметром.

Використаємо методу фазової площини, яка дає змогу визначити фазові портрети системи. Точний вигляд їх знаходиться шляхом числового інтегрування рівнянь методом Рунге–Кутти 4-го порядку точності [35–39]. Фактично, система рівнянь (1)–(3) є безрозмірною, але для зручності введемо масштаб τ_ε для міряння часу. Оскільки $\tau_\sigma \ll \tau_\varepsilon$, τ_T , то в (2) можна покласти $d\sigma/dt = 0$, що дає зв'язок

$$\sigma = g(T - 1)\varepsilon, \quad (4)$$

підстановка якого в (1), (3) приводить до системи

$$\tau_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + g\varepsilon(T - 1); \quad (5)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = (T_e - T) - g(T - 1)\varepsilon^2. \quad (6)$$

Введемо безрозмірний час $z = t/\tau_\varepsilon$ і параметер $\tau \equiv \tau_T/\tau_\varepsilon$. Для визначення стійких станів системи з точки зору методи фазової площини необхідно знайти координати особливих точок. Для знайдення особливих точок системи розділимо (5) на (6). Одержуємо

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{-\varepsilon + g\varepsilon(T - 1)}{\tau^{-1}[(T_e - T) - g(T - 1)\varepsilon^2]}. \quad (7)$$

Використовуючи (7), знайдемо особливі точки фазової площини, в яких напрям дотичної до фазової траєкторії $\varepsilon = \varepsilon(T)$ невизначений. Для цього напишемо систему рівнянь $d\varepsilon/dT = 0$, $d\varepsilon/dT = \infty$:

$$-\varepsilon[1 - g(T - 1)] = 0, \quad (8)$$

$$\tau^{-1}[(T_e - T) - g(T - 1)\varepsilon^2] = 0. \quad (9)$$

Розглянемо можливі випадки.

1) $\varepsilon = 0$. Тоді в (8) вираз у квадратних дужках може набувати будь-яких значень. Підставимо $\varepsilon = 0$ в (9). Одержимо $T = T_e$. Таким чи-

ном, перша особлива точка $D(T_e, 0)$.

2) $\varepsilon \neq 0$. У цьому разі вираз зліва в (8) дорівнює нулю, якщо дорівнює нулю вираз в квадратних дужках. Одержимо критичну температуру різання $T_e = 1 + g^{-1}$. Підставимо в (9), в результаті маємо координати другої точки $O(T_e, \sqrt{T_e - T_c})$. Очевидно, що система більше не має особливих точок.

Знайдемо показники Ляпунова для особливих точок.

1) Для точки $D(T_e, 0)$ показник Ляпунова має вигляд:

$$\lambda_D = \frac{1}{2} [g(T_e - 1) - \tau^{-1} - 1] \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + 4\tau^{-1} \frac{g(T_e - 1) - 1}{[\tau^{-1} - g(T_e - 1) + 1]^2}} \right\}. \quad (10)$$

2) Для точки $O(T_e, \sqrt{T_e - T_c})$

$$\lambda_O = \frac{1}{2\tau} \left[(1 + g\sqrt{T_e - T_c}) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - 8\tau \frac{g(T_e - T_c)}{(1 + g\sqrt{T_e - T_c})^2}} \right\} \right]. \quad (11)$$

Для визначення виду особливих точок необхідно визначити, за яких значень параметрів показники Ляпунова набувають комплексних, а за яких — дійсних значень.

Для точки D показники λ_D будуть дійсними, якщо підкореневий вираз в (10) буде невід'ємним:

$$1 + 4\tau^{-1} \frac{g(T_e - 1) - 1}{[\tau^{-1} - g(T_e - 1) + 1]^2} \geq 0. \quad (12)$$

Аналіза останнього виразу показала, що показники Ляпунова можуть набувати лише дійсних значень, тобто точка D може бути лише або вузлом, або сідлом. Визначимо умови, за яких точка D є вузлом, а за яких — сідлом.

Із виразу (12) випливає наступне.

а) Якщо $g(T_e - 1) > 1$ (що аналогічно умові $T_e > 1 + g^{-1}$), то дріб у (12) додатний, отже, корінь в (10) більше 1, і залежно від того, віднімається або додається корінь у фігурних дужках, знак буде або «+» або «-». Оскільки знак виразу в квадратних дужках має стале значення, то показники Ляпунова мають різні знаки. Висновок: точка D для $T_e > 1 + g^{-1}$ є сідлом.

б) Якщо $g(T_e - 1) < 1$ (що аналогічно умові $T_e < 1 + g^{-1}$), то корінь в (10) менше 1; отже, показники Ляпунова мають однаковий знак. Оскільки при зазначеній умові вираз у фігурних дужках додатний, а

вираз у квадратних дужках від'ємний, то показники Ляпунова від'ємні. Висновок: точка D для $T_e < 1 + g^{-1}$ є стійким вузлом.

2) Для точки O показники Ляпунова мають вигляд (11). Із співвідношення $\varepsilon = \sqrt{T_e - T_c}$, випливає, що точка реалізується лише при $T_e > 1 + g^{-1}$, оскільки ε — фізична величина, що не може набувати комплексних значень. Визначимо умови, залежно від яких показники Ляпунова набувають або комплексних, або дійсних значень. Знайдемо критичне значення τ_c , при переході через яке в (11) з'являється уявна частина

$$\tau_c = \frac{1 + 2g\sqrt{T_e - T_c} + g(T_e - T_c)}{8g(T_e - T_c)}.$$

Розглянемо можливі випадки.

а) Якщо $\tau < \tau_c$, вираз $8\tau^{-1} \frac{g(T_e - T_c)}{(\tau^{-1} + g\tau^{-1}\sqrt{T_e - T_c})^2} < 1$, корінь в (11) є

дійсним і меншим за 1 (оскільки у підкореновому виразі із 1 віднімають деяке додатне число, менше за 1); після віднімання в квадратних дужках із 1 кореня виходить дійсне додатне число. Отже, показники Ляпунова дійсні і від'ємні. Висновок: для $\tau < \tau_c$ точка O — стійкий вузол.

б) Якщо $\tau > \tau_c$, вираз $8\tau^{-1} \frac{g(T_e - T_c)}{(\tau^{-1} + g\tau^{-1}\sqrt{T_e - T_c})^2} > 1$, корінь в (11) є

уявним. Показники Ляпунова — комплексні з від'ємною дійсною частиною. Висновок: для $\tau > \tau_c$ точка O — стійкий фокус.

Аналіза показників Ляпунова показує, що при значеннях $0 < T_e < T_c$ точка D подає стійкий вузол. Беручи до уваги, що за таких значень T_e особлива точка O не реалізується, робимо висновок — з плином часу система еволюціонує у відповідний точці D стаціонарний тепловий режим згідно з фазовим портретом, наведеним на рис. 3, а. При $T_e > T_c$ одержимо стійкий фокус O (рис. 3, б).

Аналіза результатів дослідження та наведених математичних співвідношень показує, що фазовий портрет пластичної деформації характеризується наявністю двох особливих точок (рис. 3), розглянутих для поверхні без покриття і з покриттям. Вхідними параметрами системи було обрано такі значення: $T_e = 1$ та $T_e = 5$, $g = 0,5$, $\tau = 1$.

Спостерігається еволюція системи у відповідний точці $D(T_e, 0)$ у стаціонарному стані згідно з графіком, що наведений на рис. 3, а. У передкритичній області, де $T_e \leq T_c$ вона дає стійкий вузол. Результати вказують на те, що зростання параметра $\tau = \tau_T/\tau_\varepsilon$ приводить до закручування траєкторій навколо особливої точки. Таким чином,

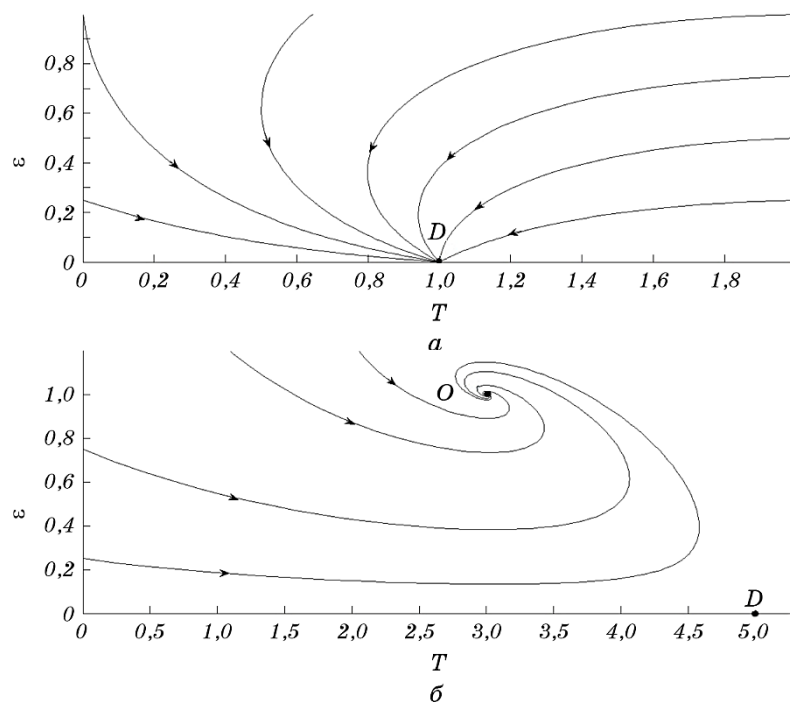


Рис. 3. Фазові портрети ($g = 0,5, \tau = 1$): $0 < T_e < T_c, T_e = 1$ (а); $T_e > T_c, T_e = 5$ (б).

Fig. 3. Phase portraits ($g = 0.5, \tau = 1$): $0 < T_e < T_c, T_e = 1$ (a); $T_e > T_c, T_e = 5$ (b).

цей стан відповідає відносно повільній зміні температури та швидкій зміні напружень, що характерно переривчастому режиму оброблення різанням. При малих напруженнях або значному їх пониженні пластична деформація розвивається в режимі близькому до плазучості (рис. 3, а). При цьому втрати стійкості не відбуваються.

З ростом густини дислокацій, що характерно для багат шарового покриття, до значень, за яких взаємодія їх характеризується напруженням, створеним зовнішнім полем, поведінка ансамблю дефектів стає колективною, і принципова роль належить процесам релаксації напруження [40]. Фазовий портрет має вигляд (рис. 3, б), що відповідає поверхні із покриттям. За напружень, набагато вищих поля взаємодії дислокації, колективні ефекти піддаються зовнішньому впливу, й ансамбль дефектів еволюціонує до кінцевих густин дефектів.

3. ВИСНОВКИ

Нанесення багат шарового покриття впливає на поширення теплового навантаження в глибині поверхні інструменту, що пов'язано із

зменшенням теплового потоку від тертя в зоні різання, що спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталь–різець у випадку різальної пластини з покриттям. Теплота із зони різання частково поглинається у процесах міжфазного тертя, пластичної деформації, зміни деформаційних напружень, які відбуваються у багатопаровій структурі покриття під час різання, що приводить до пониження інтенсивності теплового потоку в глибині інструменту і пояснює частково теплоекранувальну дію поверхневого шару покриття. Представлений математичний модель деформаційних процесів, що відбуваються у поверхневих шарах різальної поверхні у вигляді системи диференціальних рівнянь, які формально даються синергетичною системою Лоренца, в якій роль параметра порядку відіграє деформація, спряжене поле зводиться до напруження, а температура є керувальним параметром.

Результати моделювання у вигляді побудованих фазових портретів системи показали дві особливі точки у вигляді вузлу/фокусу, що характерні для поверхні без покриття та із покриттям. Досліджено еволюцію системи. Показано, що для поверхні без покриття спостерігається відносно повільна зміна температури та швидка зміна напружень. За малих напружень або значного пониження їх пластична деформація розвивається в режимі, близькому до плазучості. Зростання густини дислокацій у поверхневому покритті приводить до відчутного впливу релаксації напруження.

ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку МОН України за фінансову підтримку роботи в рамках проекту «Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких сполук с прогнозованими механічними характеристиками» (№ 0122U000776).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. D. Pogrebnjak, V. N. Borisyuk, and A. A. Bagdasaryan, *Condens. Matter Phys.*, **16**, No. 3: 33803 (2013).
2. A. D. Pogrebnjak and V. M. Beresnev, *Nanocomposites—New Trends and Developments* (Ed. Farzad Ebrahimi) (2012), p. 123.
3. M. Pogorielov, K. Smyrnova, S. Kyrylenko, O. Gogotsi, V. Zahorodna, and A. Pogrebnjak, *Nanomaterials*, **11**, No. 12: 3412 (2021).
4. W. Grzesik, *J. Mach. Eng.*, **20**: 24 (2020).
5. Sh. N. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, V. Schulze, H. Attia, P.-J. Arrazola, R. M'Saoubi, and C. Saldana, *CIRP Annals*, **66**, No. 2: 731 (2017).
6. А. Д. Погребняк, М. А. Лисовенко, А. Турлыбекулы, В. В. Буранич, *УФН*, **191**: 262 (2021).

7. J. Zhang and Z. Liu, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **91**: 59 (2017).
8. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russ. Chem. Rev.*, **83**, No. 11: 1027 (2014).
9. В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Н. А. Азаренков, В. И. Фареник, Г. В. Кирик, *PSE*, **5**, № 1–2: 4 (2007).
10. P. K. Huang and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, No. 13: 1891 (2009).
11. V. V. Uglov, V. M. Anishchik, S. V. Zlotski, and G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Nos. 22–23: 6389 (2006).
12. A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, and I. Fried, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 6136 (2007).
13. S. Veprek and M. J. G. Veprek-Heijman, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 5063 (2008).
14. А. Д. Погребняк, А. А. Гончаров, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 9: 1145 (2016).
15. О. А. Гончаров, Д. О. Білоус, А. М. Юнда, О. В. Хоменко, Є. В. Міроненко, Л. В. Васильєва, С. А. Гончарова, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **20**, 2: 385 (2022).
16. B. Haddag, S. Atlati, M. Nouari, and M. Zenasni, *Heat Mass Transfer*, **51**: 1355 (2015).
17. B. Wang, Z. Liu, X. Hou, and J. Zhao, *Materials (Basel, Switzerland)*, **11**, No. 4: 461 (2018).
18. W. Zhang, J. Weng, and K. Zhuang, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **118**: 2105 (2022).
19. D. Ulutan and T. Özel, *J. Mater. Processing Technol.*, **213**: 2217 (2013).
20. W. Grzesik, J. Rech, and K. Žak, *Wear*, **317**, Nos. 1–2: 8 (2014).
21. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, and L. Vasilyeva, *High Temp. Mater. Process.*, **22**: 279 (2018).
22. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva, and D. Belous, *High Temp. Mater. Process.*, **24**: 81 (2020).
23. W. Grzesik, M. Bartoszek, and P. Nieslony, *J. Mater. Processing Technol.*, **164–165**: 1204 (2005).
24. I. V. Kragelsky, M. N. Dobychin, and V. S. Komalov, *Friction and Wear: Calculation Methods* (Pergamon: Elsevier: 2013).
25. Y. Guo, C. Saldana, W. D. Compton, and S. Chandrasekar, *Acta Mater.*, **59**, No. 11: 4538 (2011).
26. S. Lee, J. Hwang, and M. R. Shankar, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**: 1633 (2006).
27. T. Brown, C. Saldana, T. G. Murthy, J. B. Mann, Y. G. L. F. Allard, A. H. King, W. D. Compton, K. P. Trumble, and S. Chandrasekar, *Acta Mater.*, **57**, No. 18: 5491 (2009).
28. C. Huang, T. G. Murthy, M. R. Shankar, R. M'Saoubi, and S. Chandrasekar, *Scr. Mater.*, **58**, No. 8: 663 (2008).
29. L. A. Denguir, J. C. Outeiro, G. Fromentin, V. Vignal, and R. Besnard, *Procedia CIRP*, **46**: 238 (2016).
30. S. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, and V. Schulze, *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, **66**, No. 2: 731 (2017).
31. H. Mecking and U. F. Kocks, *Acta Metall.*, **29**, No. 11: 1865 (1981).
32. N. Maharjan, W. Zhou, and N. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **385**: 125399 (2020).
33. А. А. Гончаров, С. Н. Дуб, А. В. Агулов, В. В. Петухов, *Сверхтвердые материалы*, **6**: 76 (2015).
34. Г. Хакен, *Синергетика* (Москва: Мир: 1980) (пер. с англ.).

35. А. В. Хоменко, Д. С. Трощенко, Л. С. Метлов, П. Е. Трофименко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, № 2: 203 (2017).
36. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *J. Phys. Studies*, **11**, No. 3: 268 (2007).
37. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *Fluctuation and Noise Letters*, **7**, No. 2: 111 (2007).
38. O. Mazur, K.-I. Tozaki, Y. Yoshimura, and L. Stefanovich, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, **599**: 127436 (2022).
39. A. Khomenko, M. Khomenko, B. Persson, and K. Khomenko, *Tribology Letters*, **65**, No. 2: 71 (2017).
40. Б. М. Мордюк, О. О. Мікосянчик, Р. Г. Мнацаканов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 2: 175 (2020).

REFERENCES

1. A. D. Pogrebnjak, V. N. Borisyuk, and A. A. Bagdasaryan, *Condens. Matter Phys.*, **16**, No. 3: 33803 (2013).
2. A. D. Pogrebnjak and V. M. Beresnev, *Nanocomposites—New Trends and Developments* (Ed. Farzad Ebrahimi) (2012), p. 123.
3. M. Pogorielov, K. Smyrnova, S. Kyrylenko, O. Gogotsi, V. Zahorodna, and A. Pogrebnjak, *Nanomaterials*, **11**, No. 12: 3412 (2021).
4. W. Grzesik, *J. Mach. Eng.*, **20**: 24 (2020).
5. Sh. N. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, V. Schulze, H. Attia, P.-J. Arrazola, R. M'Saoubi, and C. Saldana, *CIRP Annals*, **66**, No. 2: 731 (2017).
6. A. D. Pogrebnjak, M. A. Lisovenko, A. Turlybekuly, and V. V. Buranich, *Phys.-Usp.*, **191**: 262 (2021) (in Russian).
7. J. J. Zhang and Z. Liu, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **91**: 59 (2017).
8. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russ. Chem. Rev.*, **83**, No. 11: 1027 (2014).
9. V. M. Beresnev, A. D. Pogrebnjak, N. A. Azarenkov, V. I. Farenik, and G. V. Kirik, *PSE*, **5**, Nos. 1–2: 4 (2007) (in Russian).
10. P. K. Huang and J. W. Yeh, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, No. 13: 1891 (2009).
11. V. V. Uglov, V. M. Anishchik, S. V. Zlotski, and G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Nos. 22–23: 6389 (2006).
12. A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, and I. Fried, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 6136 (2007).
13. S. Veprek and M. J. G. Veprek-Heijman, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 5063 (2008).
14. O. D. Pogrebnjak and O. O. Goncharov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1145 (2016) (in Russian).
15. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, and L. Vasilyeva, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, 2: 385 (2022).
16. B. Haddag, S. Atlati, M. Nouari, and M. Zenasni, *Heat Mass Transfer*, **51**: 1355 (2015).
17. B. Wang, Z. Liu, X. Hou, and J. Zhao, *Materials (Basel, Switzerland)*, **11**, No. 4: 461 (2018).
18. W. Zhang, J. Weng, and K. Zhuang, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **118**: 2105 (2022).
19. D. Ulutan and T. Özel, *J. Mater. Processing Technol.*, **213**: 2217 (2013).

20. W. Grzesik, J. Rech, and K. Żak, *Wear*, **317**, Nos. 1–2: 8 (2014).
21. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, and L. Vasilyeva, *High Temp. Mater. Process.*, **22**: 279 (2018).
22. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva, and D. Belous, *High Temp. Mater. Process.*, **24**: 81 (2020).
23. W. Grzesik, M. Bartoszuik, and P. Nieslony, *J. Mater. Processing Technol.*, **164–165**: 1204 (2005).
24. I. V. Kragelsky, M. N. Dobychin, and V. S. Komalov, *Friction and Wear: Calculation Methods* (Pergamon–Elsevier: 2013).
25. Y. Guo, C. Saldana, W. D. Compton, and S. Chandrasekar, *Acta Mater.*, **59**, No. 11: 4538 (2011).
26. S. Lee, J. Hwang, and M. R. Shankar, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**: 1633 (2006).
27. T. Brown, C. Saldana, T. G. Murthy, J. B. Mann, Y. G. L. F. Allard, A. H. King, W. D. Compton, K. P. Trumble, and S. Chandrasekar, *Acta Mater.*, **57**, No. 18: 5491 (2009).
28. C. Huang, T. G. Murthy, M. R. Shankar, R. M'Saoubi, and S. Chandrasekar, *Scr. Mater.*, **58**, No. 8: 663 (2008).
29. L. A. Denguir, J. C. Outeiro, G. Fromentin, V. Vignal, and R. Besnard, *Procedia CIRP*, **46**: 238 (2016).
30. S. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, and V. Schulze, *CIRP Annals–Manufacturing Technology*, **66**, No. 2: 731 (2017).
31. H. Mecking and U. F. Kocks, *Acta Metall.*, **29**, No. 11: 1865 (1981).
32. N. Maharjan, W. Zhou, and N. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **385**: 125399 (2020).
33. A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, and V. V. Petukhov, *Superhard Materials*, **6**: 76 (2015) (in Russian).
34. H. Haken, *Synergetics* (Moscow: Mir: 1980) (Russian translation).
35. A. V. Khomenko, D. S. Troshchenko, L. S. Metlov, and P. E. Trofimenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 2: 203 (2017) (in Russian).
36. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *J. Phys. Studies*, **11**, No. 3: 268 (2007).
37. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *Fluctuation and Noise Letters*, **7**, No. 2: 111 (2007).
38. O. Mazur, K.-I. Tozaki, Y. Yoshimura, and L. Stefanovich, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, **599**: 127436 (2022).
39. A. Khomenko, M. Khomenko, B. Persson, and K. Khomenko, *Tribology Letters*, **65**, No. 2: 71 (2017).
40. B. N. Mordiyuk, O. O. Mikosyanchik, and R. G. Mnatsakanov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 175 (2020) (in Ukrainian).

PACS numbers: 51.50.+v, 52.80.Mg, 52.80.-s, 52.80.Tn, 52.90.+z, 79.60.Jv

Умови осадження поверхневих мікро-наноструктур срібла та цинку з плазми перенапруженого наносекундного розряду в аргоні

О. К. Шуаїбов, Р. В. Грицак, О. Й. Миня, З. Т. Гомокі, М. І. Ватрала

*Ужгородський національний університет,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна*

Наведено просторові, електричні та спектральні характеристики перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла та цинку в аргоні атмосферного тиску. В процесі мікрровибухів природніх неоднорідностей на поверхнях металевих електрод у сильному електричному полі в проміжок між електродами в процесі формування ектонів вносяться пари срібла та цинку. Це створює передумови для утворення збуджених атомів і йонів Аргентуму, Цинку й Аргону. Під час осадження продуктів плазми на підкладку з кварцу, встановлену біля системи електрод, можлива синтеза поверхневих структур на основі срібла та цинку, які перспективні для використання в мікро-наноелектроніці, медицині та біомедичній інженерії. Встановлено просторові характеристики розряду й імпульси напруги та струму на розрядному проміжку, що дало змогу одержати імпульсну потужність розряду й енергетичний внесок за один імпульс. Спектральні характеристики розряду досліджувалися з центральної частини розрядного проміжку величиною у 2 мм. Встановлено основні збуджені складові плазми газопарових сумішей на основі парів срібла та цинку з аргонем за високих значень параметра E/N (E — напруженість електричного поля; N — сумарна концентрація частинок у плазмі).

Corresponding author: Oleksandr Kamilovych Shuaibov
E-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

*Uzhhorod National University,
3 Narodna Sqr., UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

Citation: O. K. Shuaibov, R. V. Hrytsak, O. I. Minya, Z. T. Gomoki, and M. I. Vatralla, Conditions for the Deposition of Surface Micro-Nanostructures of Silver and Zinc from the Plasma of an Overvoltage Nanosecond Discharge in Argon, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1509–1521 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1509](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1509)

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, срібло, цинк, аргон, ектони, плазма.

The spatial, electrical, and spectral characteristics of an overvoltage nanosecond discharge between silver and zinc electrodes in atmospheric pressure argon are presented. In the process of microexplosions of natural inhomogeneities on the surfaces of metal electrodes in a strong electric field, silver and zinc vapours are introduced into the gap between the electrodes during the formation of ectons. This creates prerequisites for the formation of excited atoms and ions of silver, zinc, and argon. When plasma products are deposited on a quartz substrate installed near the electrode system, it is possible to synthesize surface structures based on silver and zinc, which are promising for use in micronanoelectronics, medicine, and biomedical engineering. The spatial characteristics of the discharge and the voltage and current pulses across the discharge gap are established, which made it possible to obtain the discharge pulse power and the energy contribution per pulse. The spectral characteristics of the discharge are studied from the central part of the 2 mm discharge gap. The main excited components of the plasma of gas-vapour mixtures based on silver and zinc vapours with argon at high values of the parameter E/N (E is the electric field strength and N is the total concentration of particles in the plasma) are established.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, silver, zinc, argon, ectons, plasma.

(Отримано 8 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 13 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП

При віддалі між металевими електродами 1–3 мм і атмосферному тиску повітря ($p = 101$ кПа) в спектрах випромінювання наносекундного розряду реєструються переважно спектральні лінії атомів та йонів металу електрод (Купруму, Феруму, Цинку та ін.) [1]. При перенапрузі міжелектродного проміжку в плазмі генеруються «електрони-втікачі», які переходять в режим неперервного прискорення з енергіями на рівні десятків, сотень кіловольт [2]. Під дією пучка електронів-втікачів відбувається передйонізація газу в міжелектродному проміжку, тому навіть при неоднорідному розподілі напруженості електричного поля формується досить однорідний розряд, який може бути використаний для розробок нових УФ-ламп з малим об'ємом плазмового середовища або плазмохімічного реактора з синтези тонких плівок, які можуть бути осажені (за межами плазми) на твердій діелектричній підкладинці [3]. При цьому, в таких реакторах важлива наявність УФ-випромінювання. Так, в [4] під час синтези плівкових наноструктур оксиду цинку в вигляді набору наностовпчиків за неперервної підсвітки підкладинки в процесі синтезу УФ-випромінюванням ртутної лампи одержано

зменшення опору плівкових наноструктур.

При запалюванні перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді його плазма виступає не лише джерелом бактерицидного УФ-випромінення ($\Delta\lambda = 200\text{--}330$ нм), але і потоком наночастинок оксиду міді або цинку, які володіють сильними антибактеріальними властивостями [5].

На значний інтерес до наночастинок чистих металів та на їх важливі практичні застосування вказує праця [6], де приведені результати дослідження характеристик композитних плівок на основі наночастинок міді, які були синтезовані методом електричного вибуху провідників. Вони характеризувались значними антибактеріальними властивостями відносно золотистого стафілококу і виявились перспективними як захисні матеріали від радіаційних випромінювань.

Зацікавленість в синтезі поверхневих структур і дрібнодисперсного порошку срібла зумовлена високою ефективністю знищення бактерій препаратами срібла. Він в 1750 разів сильніше діє в порівнянні з тією ж концентрацією карболової кислоти. Вже при концентрації 0,1 мг/л срібло має виражену фунгіцидну дію. Розчини срібла є найефективнішим засобом при безпосередньому зіткненні з поверхнями гнійними і запаленими внаслідок бактеріального зараження [7].

У загальних рисах механізм боротьби срібла з одноклітинними (бактеріями) і безклітинними мікроорганізмами (вірусами) представляє наступне: срібло реагує з клітинною мембраною бактерії, яка є структурою з особливих білків (пептидогліканів), з'єднаних амінокислотами для забезпечення механічної міцності і стабільності. Срібло взаємодіє з зовнішніми пептидогліканами, блокуючи їх здатність передавати кисень всередину клітини бактерії, що приводить до «задухи» мікроорганізму і його загибелі.

Дія срібла специфічна не по інфекції (як у антибіотиків), а по клітинній структурі. Будь-яка клітина без хемічно стійкої стінки (таку клітинну будову мають бактерії та інші організми без клітинної стінки, наприклад, позаклітинні віруси) піддається впливу срібла. Оскільки клітини ссавців мають мембрану абсолютно іншого типу, що не містить пептидогліканів, срібло ніяким чином не діє на них [8].

Серед нових метод формування поверхневих наноструктур важливе місце належить методам на основі газового розряду. До переваг цієї методи можна віднести можливість налаштування параметрів синтезованих частинок шляхом зміни схеми розряду, високу продуктивність і можливість масштабування процесу синтезу, відносно просту конструкцію реактора і простий процес приготування вихідного матеріалу.

Результати дослідження характеристик і параметрів плазми пе-

перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді в аргоні низького тиску ($p = 6,7$ кПа) приведені в [9]. Проте характеристики такого розряду між електродами з міді або срібла при атмосферному тиску аргону не досліджувались, тому відсутні дані, які б дали змогу оптимізувати роботу плазмохемічного реактора з синтези поверхневих мікро-наноструктур міді чи цинку, а також одержанню дрібнодисперсного порошку цих металів.

В статті приводяться результати дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла і цинку в аргоні атмосферного тиску, який може бути застосований в якості точкової ультрафіолетової лампи на переходах атома і йона Аргентуму або Цинку, а також для синтези плівкових мікро-наноструктур на основі срібла або цинку при автоматичному опроміненні підкладки ультрафіолетовим випромінюванням плазми.

2. ТЕХНІКА І УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду використовувалась експериментальна установка, схема якої приведена в праці [1].

Дослідження перенапруженого наносекундного розряду проводилось в газорозрядному модулі виготовленому з органічного скла з двома боковими герметично під'єднаними фланцями з вмонтованими віконцями для виводу випромінювання розряду (рис. 1).

Діаметр циліндричних електрод, виготовлених з срібла або цинку, складав 5 мм, а радіус заокруглення робочої торцевої частини електрод був рівним 3 мм.

Розряд між срібними або цинковими електродами запалювався з допомогою генератора біполярних високовольтних імпульсів напруги тривалістю 50–100 нс амплітудою $\pm(20-60)$ кВ. Амплітуда імпульсів струму могла досягати 300 А, а об'єм плазми розряду був в діапазоні 5–20 мм³.

Осцилограми імпульсів напруги на розрядному проміжку і осцилограми імпульсів струму реєструвались за допомогою широкосмугового ємнісного дільника напруги, поясу Роговського та широкосмугового осцилографа 6ЛОР-04. Часове розділення цієї системи вимірювання характеристик електричних імпульсів складало 2–3 нс.

Для реєстрації спектрів випромінювання плазми використовувався цифровий двоканальний спектрометр з компенсацією астигматизму «SL-40-2-1024USB». Робочий діапазон спектрометра — 200–1200 нм.

За міжелектродної віддалі у 2 мм розрядний проміжок був перенапруженим, що створювало сприятливі умови для формування пучка електронів-втікачів високої енергії, які вступають в режим неперервного прискорення і залишають розрядний проміжок [2].

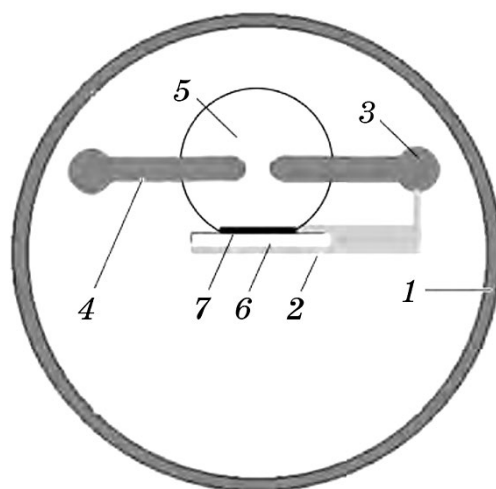


Рис. 1. Схема розрядної камери: 1 — корпус діелектричної розрядної камери; 2 — система фіксації підкладки для напорошення тонких плівок; 3 — система регулювання міжелектродної відстані; 4 — металеві електрода; 5 — зона осадження плівок; 6 — підкладка зі скла; 7 — плівкова структура.

Fig. 1. Scheme of the discharge chamber: 1—housing of the dielectric discharge chamber; 2—substrate fixation system for deposition of thin films; 3—system for regulating the interelectrode distance; 4—metal electrodes; 5—film deposition zone; 6—glass lining; 7—film structure.

Під дією пучка електронів-втікачів і супутнього йому рентгенівського випромінювання, які виконують роль передйонізації, в розрядних проміжках навіть з неоднорідним розподілом напруженості електричного поля формується досить однорідний розряд. Що і проявилось в наших експериментах з перенапруженим наносекундним розрядом атмосферного тиску в аргоні (рис. 2).

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНАПРУЖЕНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ

На рисунку 3 наведені характерні осцилограми напруги і струму на прикладі перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла. Для розряду між електродами з цинку вигляд електричних осцилограм був подібним, вони відрізнялись лише абсолютними величинами напруги, струму, імпульсної потужності і енергетичним внеском в плазму.

Повна тривалість імпульсів напруги досягала 400–450 нс, а сам імпульс напруги складався з згасних у часі осциляцій. Максималь-

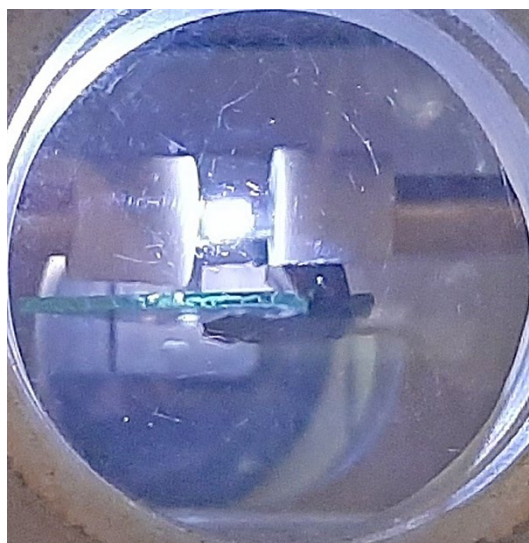


Рис. 2. Світлина перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла при віддалі між електродами 2 мм і тиску повітря 101 кПа при частоті слідування розрядних імпульсів $f = 1000$ Гц.

Fig. 2. A photo of an overvoltage nanosecond discharge between silver electrodes at a distance of 2 mm between the electrodes and air pressure of 101 kPa at a discharge pulse repetition rate of $f = 1000$ Hz.

на величина спаду напруги в повітрі на розрядному проміжку складала 45 кВ, враховуючи додатну та від'ємну складові амплітуди імпульсу.

Максимальна імпульсна потужність досягала 1200 кВт в часових проміжках 60–80 нс та 240–260 нс, а енергетичний внесок за один імпульс був рівним 126,5 мДж. Відповідні характеристики в аргоні були наступними: 40 кВ, 140 А, 1500 кВт, 134,6 мДж. Максимальна імпульсна потужність в аргоні спостерігалась в часових проміжках 30–60 нс і 200–240 нс.

Для перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку в аргоні при тиску 101 кПа (при $d = 2$ мм) амплітуда найбільшого спаду напруги одної полярності між електродами складала $\approx \pm 7$ –8 кВ, струму ± 100 А, а імпульсної потужності — 1,2 МВт, що забезпечувало енергетичний внесок за один розрядний імпульс в плазму ≈ 167 мДж.

Спектральні характеристики ультрафіолетового випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в газопаровій суміші аргон–срібло приведені на рис. 4, а результати ідентифікації спектральних ліній в цьому спектрі представлені в табл. 1. При розшифровці спектрів випромінювання плазми були використані до-

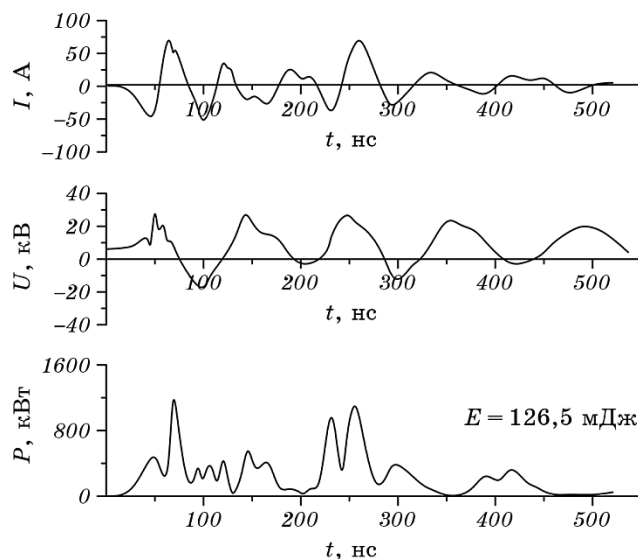


Рис. 3. Осцилограми струму, напруги та імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла при віддалі $d = 2$ мм при тиску повітря 101,3 кПа і частоті $f = 1000$ Гц.

Fig. 3. Oscillograms of current, voltage and pulsed power of an overvoltage nanosecond discharge between silver electrodes at a distance of $d = 2$ mm at an air pressure of 101.3 kPa and a frequency of $f = 1000$ Hz.

відники з спектроскопії [10, 11].

Випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду на основі аргону і парів срібла було представлено спектральними лініями, які спостерігались на фоні неперервного випромінювання (континууму) в спектральному діапазоні $\Delta\lambda = 200\text{--}1000$ нм (рис. 4). Природа континууму, який так сильно проявлявся в умовах нашого експерименту, пов'язана з тепловим і рекомбінаційним випромінюванням плазми.

Як впливає з таблиці 1, в ультрафіолетовій частині спектру випромінювання розряду в газопарових сумішах парів срібла з аргонном, атмосферного тиску спостерігались найбільш інтенсивні спектральні лінії однозарядних йонів та атомів Аргентуму.

Пари срібла вносились в плазму в результаті мікрровибухів природних неоднорідностей поверхні металевих електрод в сильному електричному полі розряду «ектонний механізм випаровування електрод» [12].

Такий спосіб внесення парів матеріалу електрод може реалізовуватись в імпульсно-періодичному режимі роботи ($f = 80\text{--}1000$ Гц), практично за кімнатних температур розрядної камери і для імпульсів наносекундної тривалості. Це значно відрізняється від методи

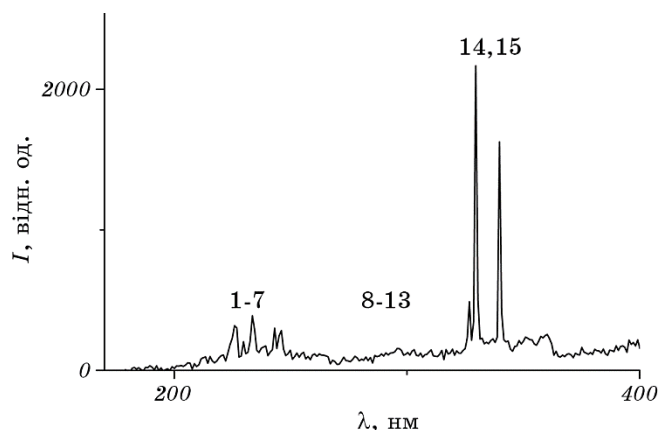


Рис. 4. Спектр випромінювання перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла при $p(\text{Ar}) = 103$ кПа; $f = 1000$ Гц, $d = 2$ мм.

Fig. 4. Emission spectrum of an overvoltage nanosecond discharge between silver electrodes at $p(\text{Ar}) = 103$ kPa; $f = 1000$ Hz, $d = 2$ mm.

вибухів тонких дротин чи пластин металу при пропусканні через них великих струмів, який характерний для переважно одноразового режиму запалювання розряду за його тривалості у 10–1000 мкс.

Збільшення частоти слідування розрядних імпульсів з 80 до 1000 Гц (в 12,5 разів) приводило до збільшення густини парів срібла в розряді і до значного збільшення інтенсивності спектральних ліній атомів та йонів Аргентуму. Так, із збільшенням частоти в 12,5 разів інтенсивності найбільш характеристичних спектральних ліній одностарядного йона Аргентуму 224,64 і 243,77 нм збільшилися, відповідно, в 5,3 і 6,0 разів, інтенсивності ліній атома Аргентуму 328,06 і 338,28 зросли в 5,5 і 5,6 рази відповідно, а інтенсивність лінії атома Аргону 763,55 нм — в 4,0 рази. Як впливає з приведених результатів впливу частоти на інтенсивність спектральних ліній, збільшення частоти не привело до прямопропорційного росту інтенсивності цих ліній випромінювання. Це може бути зумовлено процесами гасіння верхніх енергетичних рівнів атомів та йонів Аргентуму у міжімпульсний проміжок часу атомами Аргону.

Спектр УФ-випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в суміші аргону з парами цинку приведено на рис. 5, а результати ідентифікації спектральних ліній та відносні інтенсивності випромінювання ліній зведені в табл. 2.

Основними в УФ-спектрі випромінювання плазми на основі парів цинку (рис. 5) були спектральні лінії атома й одностарядного йона Цинку, які розташовані в спектральних інтервалах 206–280 нм та в 330–335 нм (лінії Zn I).

ТАБЛИЦЯ 1. Результати ідентифікації спектрів УФ-випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з срібла при тиску аргону 101 кПа, $d = 2$ мм; $f = 80; 1000$ Гц.

TABLE 1. Results of the identification of UV spectra-plasma radiation of an overvoltage nanosecond discharge between silver electrodes at an argon pressure of 101 kPa, $d = 2$ mm; $f = 80; 1000$ Hz.

№	$\lambda_{\text{табл}},$ нм	$I_{\text{експ}},$ відн. од. $f = 80$ Гц	$I_{\text{експ}},$ відн. од. $f = 1000$ Гц	Об'єкт	$E_{\text{нижн}},$ еВ	$E_{\text{верх}},$ еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	224,64	318	1677	Ag II	4,85	10,37	$4d^9(^2D_{5/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{5/2})$
2	227,99	203	1059	Ag II	5,70	11,05	$4d^9(^2D_{3/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{3/2})$
3	232,02	206	1157	Ag II	5,05	10,36	$4d^9(^2D_{5/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{5/2})$
4	233,13	388	2018	Ag II	5,05	10,36	$4d^9(^2D_{5/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{5/2})$
5	241,13	147	969	Ag II	5,42	10,56	$4d^9(^2D_{3/2})$	$4d^9(^2D_{5/2})$
6	243,77	300	1781	Ag II	4,85	9,94	$4d^9(^2D_{5/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{5/2})$
7	244,78	282	1435	Ag II	5,70	10,77	$4d^9(^2D_{3/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{3/2})$
8	260,59	116	784	Ag II	10,18	14,94	$4d^9(^2D_{5/2}) 5p$	$4d^9(^2D_{5/2})$
9	261,43	116	793	Ag II	10,77	15,51	$4d^9(^2D_{3/2}) 5p$	$4d^9(^2D_{3/2})$
10	266,04	96	553	Ag II	12,14	16,78	$4d^8 5s^2 {}^3F_3$	$4d^8(^3F) 5s$
11	271,17	93	508	Ag II	10,37	14,94	$4d^9(^2D_{5/2}) 5p$	$4d^9(^2D_{5/2})$
12	276,75	100	639	Ag II	5,70	10,18	$4d^9(^2D_{3/2}) 5s$	$4d^9(^2D_{5/2})$
13	293,83	132	1086	Ag II	10,77	14,99	$4d^9(^2D_{3/2}) 5p$	$4d^9(^2D_{5/2})$
14	328,06	2167	11271	Ag I	0,00	3,77	$4d^{10} 5s^2 S_{1/2}$	$4d^{10} 5p$
15	338,28	1625	9045	Ag I	0,00	3,66	$4d^{10} 5s^2 S_{1/2}$	$4d^{10} 5p$

Найбільш інтенсивними з йонних спектральних ліній Цинку були 206,20; 209,99 нм Zn II, а з атомарних ліній — 213,85; 330,25; 334,50 нм Zn I, що корелюється з спектральними характеристиками лампи на парах цинку, характеристики якої наведені в [13].

Порівняння співвідношення ефективних перерізів спектральних ліній атома Цинку: $\lambda = 275,64$ і $258,24$ нм, взятих з [14], з даними

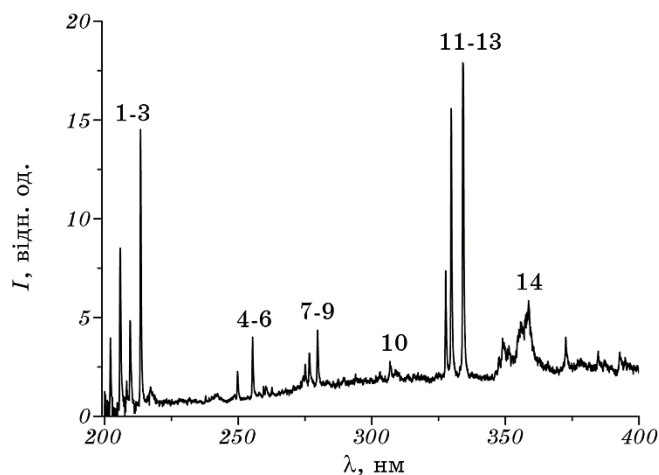


Рис. 5. Спектер випромінення перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку при тиску аргону 101 кПа.

Fig. 5. The emission spectrum of an overvoltage nanosecond discharge between zinc electrodes at an argon pressure of 101 kPa.

експерименту показало, відношення перерізів прямого електронного збудження цих ліній при енергії електронів $E = 30$ еВ складало 0,5, а відношення інтенсивності цих спектральних ліній з нашого експерименту — 1,1. Для відношень відповідних перерізів спектральних ліній атома Цинку 328,23 і 307,20 нм одержано 1,0, а для відношення інтенсивності цих ліній з плазми перенапруженого наносекундного розряду — 2,4. Внаслідок такої значної відмінності між даними експерименту і відношення ефективних перерізів збудження відповідних спектральних ліній Zn I впливає, що прямий електронний удар в даному експерименті не є основним механізмом заселення верхніх енергетичних рівнів для цих спектральних ліній атома Цинку.

При зменшенні тиску аргону від 101 до 6,7 кПа погіршувалося узгодження виходу високовольтного модулятора з плазмою розряду, що приводило до зменшення енергетичного внеску в плазму і зменшенню інтенсивності випромінювання спектральних ліній Цинку. Проте відносний розподіл інтенсивності спектральних ліній та інші закономірності залишалися близькими до випадку, коли тиск аргону складав 6,7 кПа.

Основна частина енергії перенапруженого наносекундного розряду вноситься на плазмовій фазі спочатку в електронну складову, а після цього енергія передається від електронів до атомів в збуджених енергетичних станах та до йонів. Тому, найбільш імовірні механізми утворення збуджених атомів і йонів Цинку в даному ро-

ТАБЛИЦЯ 2. Результати ідентифікації спектру випромінювання наносекундного розряду між електродами з цинку ($d = 2$ мм; $p(\text{Ar}) = 101$ кПа).**TABLE 2.** Results of identifying the radiation spectrum of a nanosecond discharge between zinc electrodes ($d = 2$ mm; $p(\text{Ar}) = 101$ kPa).

№	$\lambda_{\text{табл}}, \text{нм}$	$I_{\text{експ}},$ відн. од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн}},$ еВ	$E_{\text{верх}},$ еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	206,20	8,74	Zn II	0	6,01	$3d^{10}4s^2S_{1/2}$	$3d^{10}4p^2P_{1/2}^0$
2	209,99	4,85	Zn II	6,11	12,02	$3d^{10}4p^2P_{3/2}^0$	$3d^{10}4d^2D_{5/2}$
3	213,85	13,08	Zn I	0	5,79	$3d^{10}4s^2^1S_0$	$3d^{10}4s4p^2P_1^0$
4	250,19	2,35	Zn I	6,01	10,96	$3d^{10}4p^2P_{1/2}^0$	$3d^{10}5s^2S_{1/2}$
5	255,79	3,97	Zn II	6,11	10,96	$3d^{10}4p^2P_{3/2}^0$	$3d^{10}5s^2S_{1/2}$
6	258,24	1,12	Zn I	4,02	8,82	$3d^{10}4s4p^3P_1^0$	$3d^{10}4s6d^3D_2$
7	275,64	2,65	Zn I	4,00	8,50	$3d^{10}4s4p^3P_0^0$	$3d^{10}4s5d^3D_1$
8	277,08	3,16	Zn I	4,02	8,50	$3d^{10}4s4p^3P_1^0$	$3d^{10}4s5d^3D_2$
9	280,08	4,11	Zn I	4,07	8,50	$3d^{10}4s4p^3P_2^0$	$3d^{10}4s5d^3D_3$
10	307,206	2,49	Zn I	4,07	8,11	$3d^{10}4s4p^3P_2^0$	$3d^{10}4s6s^3S_1$
11	328,23	7,43	Zn I	4,00	7,78	$3d^{10}4s4p^3P_0^0$	$3d^{10}4s4d^3D_1$
12	330,25	15,57	Zn I	4,02	7,78	$3d^{10}4s4p^3P_1^0$	$3d^{10}4s4d^3D_2$
13	334,50	17,89	Zn I	4,07	7,78	$3d^{10}4s4p^3P_2^0$	$3d^{10}4s4d^3D_3$
14	357,69	5,08	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ –B ³ Π _g ⁺ (0;1)			

зряді можуть визначатися процесами їх збудження і йонізації електронами з метастабільних рівнів, з основного стану відповідного йона та процесами діелектронної рекомбінації [15]. Ефективні перерізи збудження йонів перехідних металів електронним ударом є великими і для йонів Цинку і досягають 10^{-16} см^2 [16]. Передумовою протікання таких процесів виступає висока концентрація електронів в плазмі перенапруженого розряду на канальній стадії, яка досягає 10^{17} см^{-3} [17].

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, експериментальні дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду в сумішах аргону з парами срібла і цинку, які вносяться в плазму за ектонним механізмом показано, що при атмосферних тисках аргону між двома електродами з срібла або цинку, за міжелектродної віддалі у 2 мм в газопаровій суміші аргон–срібло запалювався достатньо однорідний розряд з імпульсною електричною потужністю до 1,5 МВт і енергетичним

внеском в плазму за один імпульс — 134,6 мДж; в газопаровій суміші аргон–цинк ці величини складали 1,2 МВт і 167 мДж, відповідно.

Дослідження спектральних характеристик плазми на основі газопарових сумішей і аргон–срібло і аргон–цинк показало, що найбільш інтенсивними в ультрафіолетовій ділянці спектру були спектральні лінії атомів і однозарядних йонів Аргентуму або Цинку. Інтенсивність спектральних ліній атомів і йонів Аргентуму або Цинку зростала із збільшенням частоти слідування імпульсів не прямопропорційно зміні частоти, що вказує на значний вплив процесів гасіння верхніх енергетичних рівнів атомів та йонів цих металів буферним газом — аргоном у міжімпульсний проміжок часу.

Наявність у плазмі, що досліджувалась, інтенсивного УФ-випромінювання в спектральному діапазоні 200–350 нм важливо для використання в плазмохімічних реакторах синтезу поверхневих мікро-наноструктур срібла або цинку з автоматичним асистуванням зародків плівки на підкладинці УФ-випромінюванням атомів і йонів Аргентуму або Цинку, що перспективно для впливу на електричні характеристики синтезованих плівок (можливо зменшення їх опору). При встановленні підкладинки з кварцу біля системи електрод і роботі з частотою 1000 Гц протягом 30–50 хвилин на ній формувалися достатньо однорідні плівки срібла або цинку площею біля 1 см².

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021).
2. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
3. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American J. Mechanical Mater. Engineering*, **2**, No. 1: 8 (2018).
4. A. Kh. Abduev, A. Sh. Asvarov, A. K. Akhmedov, R. M. Emirov, and V. V. Belyaev, *Tech. Phys. Lett.*, **43**, No. 11: 1016 (2017).
5. О. К. Шуайбов, А. Й. Міня, М. П. Чучман, А. О. Малініна, О. М. Малінін, В. В. Данило, З. Т. Гомокі, *Укр. фіз. журн.*, **63**, № 9: 790 (2018).
6. G. Palani, K. Kannan, D. Radhika, P. Vijayakumar, and K. Pakiyaraj, *Phys. Chem. Solid State*, **21**, No. 4: 571 (2020).
7. C. Marambio-Jones and E. M. Hoek, *J. Nanoparticle Res.*, **12**: 1531 (2010).
8. A. B. G. Lansdown, *Curr. Probl. Dermatol.*, **33**: 17 (2006).
9. O. K. Shuaibov, A. O. Malinina, R. V. Hrytsak, O. M. Malinin, Yu. Yu. Bilak, Z. T. Gomoki, and M. I. Vatralla, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1683 (2021).
10. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer New York: 1968).

11. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form.*
12. С. И. Максимов, А. В. Кретьнина, Н. С. Фомина, Л. Н. Галль, *Научное приборостроение*, **25**, № 1: 36 (2015).
13. Г. А. Месяц, *Усп. физических наук*, **165**, № 6: 601 (1995).
14. Yu. M. Smirnov, *Optics and Spectroscopy*, **104**, No. 2: 159 (2008).
15. R. Shyker, Y. Binur, and A. Szoke, *Phys. Rev. A*, **12**, No. 2: 512 (1975).
16. A. N. Gomonai, *J. Appl. Spectroscopy*, **82**, No. 1: 17 (2015).
17. D. Levko and L. R. Laxminarayan, *Physics of Plasmas*, **22**: 123518 (2015).

REFERENCES

1. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021).
2. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
3. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American J. Mechanical Mater. Engineering*, **2**, No. 1: 8 (2018).
4. A. Kh. Abduev, A. Sh. Asvarov, A. K. Akhmedov, R. M. Emirov, and V. V. Belyaev, *Tech. Phys. Lett.*, **43**, No. 11: 1016 (2017).
5. O. K. Shuaibov, A. Y. Minya, M. P. Chuchman, A. O. Malinina, O. M. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 9: 790 (2018) (in Ukrainian).
6. G. Palani, K. Kannan, D. Radhika, P. Vijayakumar, and K. Pakiyaraj, *Phys. Chem. Solid State*, **21**, No. 4: 571 (2020).
7. C. Marambio-Jones and E. M. Hoek, *J. Nanoparticle Res.*, **12**: 1531 (2010).
8. A. B. G. Lansdown, *Curr. Probl. Dermatol.*, **33**: 17 (2006).
9. O. K. Shuaibov, A. O. Malinina, R. V. Hrytsak, O. M. Malinin, Yu. Yu. Bilak, Z. T. Gomoki, and M. I. Vatralla, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1683 (2021).
10. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer New York: 1968).
11. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form.*
12. S. I. Maksimov, A. V. Kretinina, N. S. Fomina, and L. N. Gall, *Nauchnoye Priborostroenie*, **25**, No. 1: 36 (2015) (in Russian).
13. G. A. Mesyats, *Physics-Uspekhi*, **38**, No. 6: 567 (1995).
14. Yu. M. Smirnov, *Optics and Spectroscopy*, **104**, No. 2: 159 (2008).
15. R. Shyker, Y. Binur, and A. Szoke, *Phys. Rev. A*, **12**, No. 2: 512 (1975).
16. A. N. Gomonai, *J. Appl. Spectroscopy*, **82**, No. 1: 17 (2015).
17. D. Levko and L. R. Laxminarayan, *Physics of Plasmas*, **22**: 123518 (2015).

PACS numbers: 61.48.De, 62.23.Pq, 72.80.Tm, 72.80.Vp, 73.63.Fg, 81.07.De

Electrophysical Properties of Composites Based on Hydrogenated Titanium with Different Contents of Thermally Expanded Graphite

H. Yu. Mykhailova*, E. G. Len^{*,**}, M. M. Yakymchuk*,
V. A. Dekhtyarenko*, I. Ye. Galstian*, M. Ya. Shevchenko*,
O. Yu. Gerasymov*, E. A. Tsapko*, V. I. Patoka*, and M. O. Rud*

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

***Kyiv Academic University, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

The formation of carbon-containing composites based on metals opens the prospect of combining the advantages of their components and manifesting new electrophysical properties, which are not characteristic of the original materials. Mechanical synthesis of hydrogenated titanium (TiH) and thermally expanded graphite (TEG) powders leads to such composites formation. As shown, the increase by 1.65 and 6.3 times in their electrical conductivity is observed in comparison with original TiH and TEG components, respectively. It is due to an increase of free electrons in the TEG because of their transport from the metal component.

Key words: powder materials, composite, thermally expanded graphite, hydrogenated titanium, mechanical properties, electrical conductivity.

Формування вуглецевмісних композитів на основі металів відкриває перспективу поєднання переваг кожної з компонент і прояву в створених композитах нових електрофізичних властивостей, які не властиві вихідним матеріалам. Показано, що поєднання порошку гідрогенізованого титану та термо розширеного графіту призводить до утворення композитів, які характеризуються збільшенням електричної провідності в 1,65 та 6,3 рази порівняно з вихідними компонентами. Це пов'язано з збільшенням вільних електронів у графіті через їхній транспорт від металевих компонентів.

Corresponding author: Halina Yuriivna Mykhailova
E-mail: mihajlova.halina@gmail.com

Citation: H. Yu. Mykhailova, E. G. Len, M. M. Yakymchuk, V. A. Dekhtyarenko, I. Ye. Galstian, M. Ya. Shevchenko, O. Yu. Gerasymov, E. A. Tsapko, V. I. Patoka, and M. O. Rud, Electrophysical Properties of Composites Based on Hydrogenated Titanium with Different Contents of Thermally Expanded Graphite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 11: 1523–1533 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1523](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1523)

тану (TiH) з терморозширенням графітом (ТРГ) за допомогою механосинтези сприяє утворенню такого роду композитів. Спостерігається зростання їхньої електропровідності у 1,65 і 6,3 разів порівняно з вихідними компонентами TiH та ТРГ відповідно, що зумовлено збільшенням концентрації вільних електронів у ТРГ за рахунок металічної складової композиту.

Ключові слова: порошкові матеріали, композит, терморозширений графіт, гідрогенізований титан, механічні властивості, електропровідність.

(Received October 10, 2022)

1. INTRODUCTION

Specific electrophysical properties of carbon nanostructures determine their extensive research and use in various fields of science and technology. The electronic properties of individual particles of carbon nanostructures and composites or materials containing such structures differ significantly. The properties of heterostructures based on nanostructured carbon depend not only on the characteristics of the original components, but also on the number and type of contacts between neighbouring particles, and the presence and type of defects and impurities in them. Contact phenomena play a significant role in determining specific properties in such structures and composites.

The synthesis of metal–nanocarbon composites is interesting because they combine components that have completely different mechanical, electronic, and thermal properties, which, in turn, contributes to the emergence of composites with properties and characteristics that are not inherent to the original components [1, 2].

The optimizing of materials' properties is widespread in materials science because it permits to improve the properties in the desired direction. Adding of carbon component (carbon nanotubes, graphene, carbon fibbers, *etc.*) to matrices of various types (ceramic, metal, polymer, *etc.*) makes possible a significant mechanical strengthening and a significant change in other properties of such heterosystems [3, 4, 5].

It is known that graphite has a wide range of applications, for example, it can be a sealing material, an admixture for lubricants and heat insulating materials, to use in gas sensors [6–9]. Today, its modifications in the form of thermally expanded graphite (TEG) are widely used and studied as electrode materials for power sources [10, 11, 12]. Thermally expanded graphite is a plastic, chemically inert material that almost does not change its properties under the influences of high temperatures. It occupies a special place among dispersed forms of carbon. In this state, carbon can be pressed without bonding agent into a continuous material, which makes it possible to use it in many fields [13, 14], in particular, in microelectronics and current sources [15, 16]. The addition of TEG to the composite materials opens up more

possibilities for creating composites with unusual physicochemical properties, for example, it makes it possible to synthesize a conductive polymer matrix being dielectric in its initial state.

Metals have a high concentration of charge carriers with low mobility ($n_M \cong 10^{25} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_M = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{c}$). Conducting carbon nanostructures (CNS), on the contrary, have a low concentration of charge carriers with high mobility along the graphene area ($n_{\text{CNS}} \cong 1.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_{\text{CNS}} = 10 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{c}$) [17]. The last is higher by 3–4 orders compared to metals. Specific conductivity is directly proportional to these quantities ($\sigma = en\mu$).

The metal particles have mainly less value of the work function (ϕ) than carbon nanostructures with graphene-like electron structure. Therefore, when the carbon component of the nanocomposite is in contact with metal, some part of free electrons pass from metal to carbon (for the opposite ratio of work functions there is analogously moving of holes). In addition, after certain heat treatments [18], new carbon nanostructures can be formed on the surface of metal–carbon composites. They have a wide band-gap and a negative affinity to electrons, which are simplified autoelectronic emission from the surface of such systems. That makes it possible to use such composites as cathode materials for low-temperature thermionic converters (TECs). At the same time, not only electronic structure, and morphology of surface but the ability to transfer electronic subsystem of composite to a very non-equilibrium state due to many types of external excitations of electrons are important. Thus, for the possibility of emission at temperatures lower than the working temperatures ($\sim 2000^\circ\text{C}$) of traditional TECs based on refractory metals, the carbon nanostructures are added to a cathode metal. They play a role of electron emitters on the surface. It is possible to control the structure, orientation, and aspect ratio of carbon nanostructures, which allows determining the optimal technological conditions for synthesis new materials for thermal and solar energy.

For mass use of thermionic conversion of energy from traditional and alternative sources, it is necessary, on the one hand, to try to maintain the high values of electrons emission currents characteristic as for high-temperature TEC, and, on the other hand, to significantly reduce the operating temperature of the cathode. Today, the lowest temperature ($< 200^\circ\text{C}$) of the electrons emission has been achieved when we use for cathode a composite material of the Ti–TEG system [18]. That determines our interest in this system.

In the present work, the features of the formation and change of mechanical and electrophysical properties of composite materials of the Ti–TEG system at different content of carbon (TEG) component are considered.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

The composites of Ti-TEG are obtained by mechanical mixing of original components in the agate mortar during 2 hours. As original materials, there are used titanium hydride powder with particles up to 200 μm in size and thermally expanded graphite powder.

Electrophysical properties are study by the method described in [19]. The powder samples are placed in a dielectric cylinder under a well-conductive piston, which also plays a role of upper electrode; the metallic bottom of the cylinder is the second electrode. The density of the sample increases by reducing the distance between the electrodes. It promotes the establishment of electrical contacts between the particles of the investigated material and creates conditions for measuring electrical characteristics during the loading (compression) of the system. After reaching the maximum compression (on the used equipment) of the powder sample, the system is unloaded. In this case, the piston gradually rises, and the material can elastically relax while it maintains contacts with the electrodes. The termination of the relaxation process is accompanied by a sharp fall in electrical conductivity and the rupture of the electrical circuit.

The coefficient of relative mechanical deformation is calculated as $\varepsilon = \Delta L/L$, where L is a sample length in the cylinder after unloading, ΔL is a magnitude of sample elastic relaxation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the results of studies of the electromechanical properties of TiH-TEG composites for different concentrations of TEG depending on the density of the composites. The powder samples placed in the dielectric cylinder under the piston (Fig. 2) are compressed until the electrical circuit is closed. Therefore, the samples show the transition to a conductive state at a certain critical value of density ρ_{cr} (see Fig. 3). At the higher values of density ρ , there is a sharp increase in the specific electrical conductivity σ , with the subsequent release of its values on saturation.

For the studied sample of the disordered pure TEG array (Fig. 1, *a*) under load, the transition to the conductive state is at a density of $\rho_{\text{cr}} = 0.19 \text{ g/cm}^3$, and a corresponding value of the specific electrical conductivity is $\sigma = 5,1 \cdot 10^{-6} (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$. The subsequent compression to the density of $\rho = 0.20 \text{ g/cm}^3$ is accompanied by an increase in electrical conductivity by five orders of magnitude. At density $\rho = 0.95 \text{ g/cm}^3$, the electrical conductivity reaches its maximum value $\sigma = 0.95 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$. Further increase in density up to $\rho \cong 2.04 \text{ g/cm}^3$, on the contrary, leads to a decrease in the specific electrical conductivity by 7%. The last phenomenon can be explained by the partial destruction

of graphene-like layers in TEG under compression.

For powder of pure titanium hydride, the maximal value of the specific electrical conductivity during compression is $\sigma = 3.62 \text{ (Ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ at density $\rho = 3.10 \text{ g/cm}^3$. With a further increasing in density up to $\rho \approx 3.52 \text{ g/cm}^3$, there is also a fall in electrical conductivity to $3.01 \text{ (Ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ (by $\approx 17\%$, Fig. 4). The obtained values of electrical conductivity of hydrogenated titanium powder differ significantly from the known in literature values of electrical conductivity of massive pure titanium [20–22] due to the presence of an oxide film on the surface of metal particles and their leaky contacts with each other.

The mixing of hydrogenated titanium particles with TEG powder leads to a decrease in the critical density of the transition in conductive state with an increase in the carbon component concentration c (Fig. 3). Therefore, the main influence on the transport properties of the composite under its minimal compression and $c \geq 15 \text{ wt.}\%$ TEG is mainly due to the peculiarity of the structure and electronic properties of TEG.

At the same time, for samples of nanocomposite $\text{TiH} + c \text{ wt.}\%$ TEG, the character of the curve $\sigma(\rho)$ is changed when the content of the carbon component increases (Fig. 1, *b, c*). At low concentrations of TEG (up to 30 wt.%) at the initial compression stage, it is observed an increase in electrical conductivity without a sharp jump. When $c \geq 30 \text{ wt.}\%$, as well as for pure TEG, there is a sharp increasing in electrical conductivity at the initial stage of compression, due to the peculiarities of the structure of TEG particles.

Significant deformation of the composite causes mechanical stresses, which contribute to the appearance of additional potentials for the scattering of conduction electrons, which is accompanied by a drop in specific electrical conductivity. Note, that at high deformation, a solid sample (see Fig. 2) is formed due to coupling of the metal particles with each other by squeezing the graphite interlayers. Therefore, in addi-

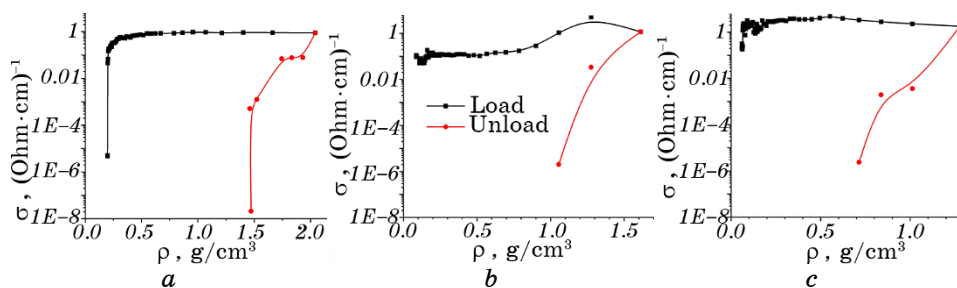


Fig. 1. Dependences of the specific electrical conductivity σ on the materials density ρ in the loading and subsequent unloading process: *a*—pure powder of TEG, *b, c*—nanocomposites TiH with 20 and 49.4 wt. % TEG, respectively.

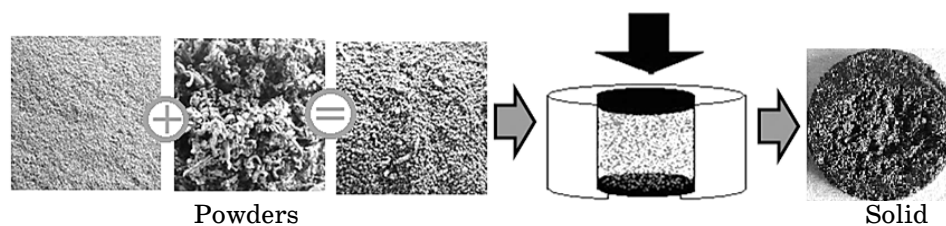


Fig. 2. The structure of the original components and the nanocomposite TiH + TEG, as well as the scheme of resistometric studies.

tion to increasing the defects (deformation) of both components, there is also an increase in the number of contacts between the metal particles with the simultaneously reducing the number of contacts between them and TEG. Since the contacts between metal particles with oxide shells have a higher electrical resistance compared to other contacts in this two-component heterosystem, this also contributes to a decrease in the specific electrical conductivity of the composites under high loads (Fig. 1, *b, c*).

The electrical conductivity of studied samples for the values of the density near the transition to the conducting state has an exponential dependence, *i.e.*, the curve $\sigma(\rho)$ (Fig. 1) in the logarithmic scale has a linear law of increase at low values of the density. This is a consequence of the fact that such objects are actually two-component systems, which, in addition to the solid component (in our case it is a com-

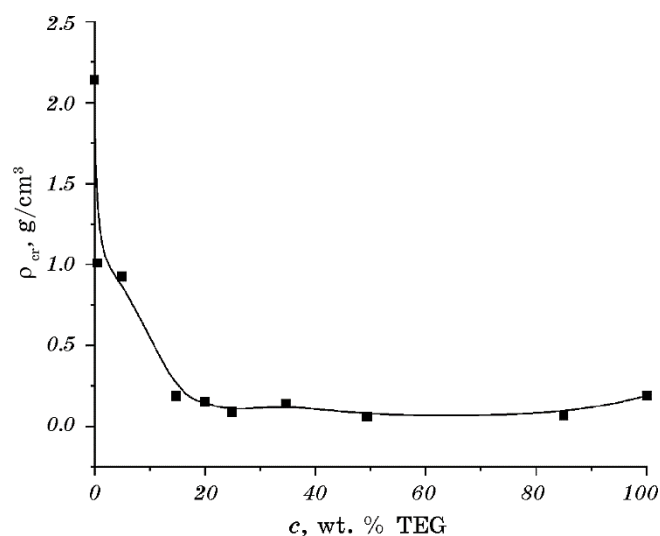


Fig. 3. The dependence of critical density ρ_{cr} corresponded to transition of composite into conductive state on the TEG concentration.

posite), contain cavities filled with air. After reaching the compression at which the maximum values of specific electrical conductivity $\sigma_{\max}$ is observed (all the more at the maximal compression $\rho_{\max}$ available on our equipment, which corresponds to the value of electrical conductivity $\sigma_{\rho_{\max}}$), the composite is compacted and its porosity is significantly reduced. Therefore, investigated material practically becomes a two-component system of the TEG + metal type.

After reaching the maximum possible compression, the unloading process is carried out, and the specific electrical conductivity is measured during the piston return stripping. The end of the elastic relaxation process is accompanied by a sharp drop in electrical conductivity; a decrease in the contact area between the composite components and electrodes leads to a breakdown of the electrical circuit.

The coefficient of relative mechanical deformation ε is calculated based on the value of elastic relaxation ΔL (Table 1). The metal component of the composite is characterized by the absence of an elastic component, so its shape recovery practically does not occur (Fig. 1). The addition of TEG to hydrogenated titanium powder does not significantly affect the elastic characteristics of the obtained composite (Table 1), but a significant change in its electrical conductivity is observed (Figs. 1, 4).

As already mentioned, at the initial stages of samples compressing, the porosity of the composite decreases and TEG particles fill the cavi-

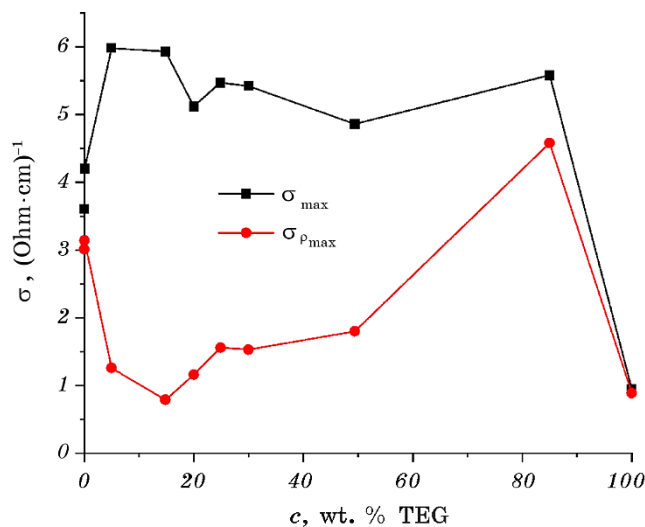


Fig. 4. Dependences of the maximum value of specific electrical conductivity $\sigma_{\max}$ and the specific electrical conductivity $\sigma_{\rho_{\max}}$ at maximal compression of the powder nanocomposites TiH-TEG on the TEG concentration.

TABLE 1. Coefficient of relative mechanical deformation ε of nanocomposites TiH + c wt.% TEG and their density $\rho_{\sigma_{\max}}$ at which the maximum values of specific electrical conductivity are reached.

c , wt.% TEG	0	0.53	4.96	14.83	20	25	34.66	49.4	85	100
ε , %	9	6	9	37	9	29.5	12	44	9.7	14.6
$\rho_{\sigma_{\max}}$, g/cm ³	3.10	1.88	1.24	0.45	1.27	0.42	0.90	0.55	0.29	0.95

ties between the metal particles of hydrogenated titanium, which contributes to the appearance of conductive bridges between the composite components during compression. The TEG is characterized by the possibility of creating solid bodies without a binding material [23]. In the obtained samples, TEG particles do not have a specific orientation: they are randomly oriented. It can also assume that in the process of mechanosynthesis, a thin layer of TEG is formed around the hydrogenated titanium particles (this was observed in work [24]). The TEG wraps the metal particles when an amount of the carbon component is sufficient and the required loads are enough to the formation of a continuous sample. In this case, during the lowering of the piston and compaction of the sample, the contribution to the specific electrical conductivity is made by the effects on the boundaries between the components of the composite of different types. The influence of these interfacial effects determines the behaviour of the dependences $\sigma(\rho)$ in Fig. 1.

An increase in specific electrical conductivity by orders of magnitude is characteristic of all samples when they are compressed under a piston (Fig. 1). At the same time, the maximum value of the specific electrical conductivity $\sigma_{\max} = 5.98 \text{ (Ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ is observed in the composite with 4.96 wt.% TEG for its density value of 1.24 g/cm³. It is 1.65 and 6.3 times bigger than the similar values for the initial TiH and TEG components, respectively (Fig. 4). As can be seen from the Table 1, for various samples, the values of $\sigma_{\max}$ are observed at densities in the range of $\rho_{\sigma_{\max}} \cong 0.3\text{--}3.1 \text{ g/cm}^3$. After adding TEG to Ti, the values of $\rho_{\sigma_{\max}}$ decrease significantly ($< 1.27 \text{ g/cm}^3$).

For all studied samples, further compression is accompanied by a decrease in electrical conductivity relative to its maximum values: from 6.3% (for pure TEG) to 86.7% (for a composite with $\cong 15$ wt.% TEG) (Fig. 4). This dependence of the specific electrical conductivity on the degree of loading is conditioned by a change in the dominant mechanism of formation of the transport properties of the system: in the beginning, an increase in the contact area between the particles of the powder sample leads to an increase in the electrical conductivity, and then the deformation of the TEG and metal particles as well as the

increasing of number of contacts between metal particles contribute to a decrease in the electrical conductivity.

When particles of hydrogenated titanium have contacts with TEG, electrons begin to pass from the metal particles to the carbon component due to $\varphi_{\text{Ti}} < \varphi_{\text{TEG}}$, and the electron concentration in TEG increases (with a slight change in their mobility) [25]. Thus, higher values of σ_{max} in all composites (Fig. 4) compared to the original components are associated with the main role of metal–TEG interfaces, through which a redistribution of charges occurs between the composite components. Since the density of electronic states of TEG remain graphene-like and the Fermi level must lie in the region of the (quasi)gap in the energy spectrum, even small changes in the electron concentration can lead to a significant increase in the value of the density of electronic states at the Fermi level, which determines the electrical conductivity of carbon component of the composite.

The transfer of charges also leads to the opposite charging of TEG and metal particles, as a result, a Coulomb attraction between them occurs, which causes an additional bond strength in the studied samples at low concentrations of TEG and probably the above-discussed absence of a sharp jump on $\sigma(\rho)$ curve at the initial stage of compression (Fig. 1, *b, c*) for TEG concentrations up to 30 wt.%. Therefore, this effect is an additional evidence of charge transfer through the interfaces in the composites of the Ti–TEG system.

Note, that the electrons transferred from Ti particles are distributed overall volume of the carbon component of composite, which is increased with an increase in the concentration of TEG. This leads to a decrease in the average electron concentration and corresponding decrease in the specific electrical conductivity (Fig. 4) at $c \geq 15$ wt.% TEG (in comparison with the maximal value of σ_{max} of the composite with 4.96 wt.% TEG).

4. CONCLUSIONS

1. In the hydrogenated titanium–TEG composite, there is an increase in the maximum values of electrical conductivity compared to the initial TiH and TEG components by 1.65 and 6.3 times, respectively, which is associated with the transport of electrons from metal particles to TEG through the corresponding interfaces. This effect indicates that the current in the studied systems flows mainly through their carbon component.

2. For all investigated powder samples, the maximum values of specific electrical conductivity are observed in the range of the density values $\cong 0.3\text{--}3.1$ g/cm³, which corresponds to the maximum contact area between powder particles. Subsequent compression of the materials is accompanied by a decrease in electrical conductivity relative to its

maximum values from 6.3% (for pure TEG) to 86.7% (for a composite with ≈ 15 wt.% TEG). Such changes of transport properties are due to deformation of TEG and metal particles as well as increasing of number of contacts between metal particles with oxide shells.

3. The transfer of charges through the interfaces also leads to the appearance of the Coulomb component of the bond force between the TEG and the metal particles that mostly manifests itself at the initial stages of compression of samples with low TEG concentrations (up to 30 wt.%).

4. An increase in the concentration of TEG in the composite (≥ 15 wt.%) leads to a decrease in the average electron concentration and a corresponding decrease in its specific electrical conductivity.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by projects for young scientists according to Contract No. 06/01-2022(3) and Order No. 156 of the National Academy of Sciences of Ukraine.

REFERENCES

1. F. Ma'Mari, T. Moorsom, G. Teobaldi et al., *Nature*, **524**: 69 (2015).
2. H. Yu. Mykhailova, E. G. Len, I. Ye. Galstyan, E. A. Tsapko, O. Yu. Gerasymov, V. I. Patoka, I. M. Sidorchenko, and M. M. Yakymchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 575 (2020).
3. L. Nadaraia, N. Jalabadze, L. Khundadze, L. Rurua, M. Japaridze, and R. Chedia, *Diamond and Related Materials*, **114**: 108319 (2021).
4. X. Ji, S. Qi, R. Ahmed, and A. A. Rifat, *Handbook of Graphene Set* (Scrivener Publishing LLC: 2019), p. 27.
5. L. Wang et al., *Appl. Surf. Sci.*, **492**: 272 (2019).
6. S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska, and M. Setkiewicz, *Sensors*, **16**, No. 1: 103 (2016).
7. A. I. Kachmar, V. M. Boichuk, I. M. Budzulyak, V. O. Kotsyubynsky, B. I. Rachiy, and R. P. Lisovskiy, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **27**, Iss. 9: 669 (2019).
8. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, *Carbon*, **38**, No. 2: 183 (2000).
9. Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, C. Wang, *Nature Communications*, **5**, No. 1: 1 (2014).
10. P. Murugan, R. D. Nagarajan, B. H. Shetty, M. Govindasamy, and A. K. Sundramoorthy, *Nanoscale Adv.*, **3**: 6294 (2021).
11. Yang Wen, Kai He, Yujie Zhu, Fudong Han, Yunhua Xu, Isamu Matsuda, Yoshitaka Ishii, John Cumings, and Chunsheng Wang, *Nature Communications*, **5**: 4033 (2014).
12. Le Li, W. Zhang, W. Pan, M. Wang, H. Zhang, D. Zhang, and Dan Zhang, *Nanoscale*, **13**: 19291 (2021).
13. Y. I. Sementsov, M. L. Pyatkovsky, G. P. Prikhod'ko, V. M. Ogenko, I. G. Sidorenko, and V. V. Yanchenko, *Surface*, **7–8**: 190 (2002).
14. I. M. Yurkovskiy and T. Yu. Smirnova, *Khim. Tverdogo Topliva*, No. 4: 134

- (1990).
15. M. Yu. Belova, *Materialy v Armaturostroyeni*, **52**, No. 1: 42 (2002).
 16. D. Yu. Karaman, V. S. Kopan, and S. L. Revo, *Func. Mat.*, **12**, No. 3: 507 (2005).
 17. A. V. Mavrinskiy, V. P. Andriychuk, and E. M. Baytinger, *Izvestiya Chelyabinskogo Nauchnogo Tsentra*, No. 3: 16 (2002).
 18. I. Ye. Galstian, E. G. Len, E. A. Tsapko, H. Yu. Mykhailova, V. Yu. Koda, M. O. Rud, M. Ya. Shevchenko, V. I. Patoka, M. M. Yakymchuk, and G. O. Frolov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 451 (2020).
 19. V. V. Anikeyev, B. V. Kovalchuk, V. M. Lazorenko et al., *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **7**: 204 (2016).
 20. T. Zehnder, P. Schwaller, F. Munnik, S. Mikhailov, and J. Patscheider, *Journal of Applied Physics*, **95**(8): 4327 (2013).
 21. A. I. Lopatynskiy, B. L. Melnychuk, and Z. V. Stasyuk, *Fizyko-Khimichni, Strukturni i Emisiyni Vlastyvosti Tonkykh Plivok i Poverkhni Tverdoho Tila* (Zaporizhzhia: 1995).
 22. N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, N. Vityuk, O. Linnik, A. Eremenko, V. Vorobets, and G. Kolbasov, *International Journal of Materials Engineering*, **3**(6): 124 (2013).
 23. Yu. I. Sementsov, S. L. Revo, K. O. Ivanenko, and S. Hamamda, *Expanded Graphite and Its Composites* (Kyiv: Akademperiodyka: 2019).
 24. A. D. Rud, A. M. Lakhnik, V. G. Ivanchenko et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 1310 (2008).
 25. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature Letters*, **438**, No. 10: 197 (2005).

PACS numbers: 61.82.bg, 66.20.-d, 71.20.Be, 71.20.Gj, 71.55.Ak

Thermophysical Study of Sodium–Indium Alloy

N. Panthi, I. B. Bhandari*, and I. Koirala*

*Patan Multiple Campus, Tribhuvan University,
44618 Kirtipur, Nepal*

**Central Department of Physics, Tribhuvan University,
44618 Kirtipur, Nepal*

This study explores the mixing nature of sodium–indium liquid alloy at temperatures of 713 K, 850 K, 950 K and 1050 K. It uses quasi-lattice approximation for the thermodynamic analysis of concentration dependent mixing behaviours of sodium–indium liquid alloy under the assumption of Na_3In complex. It compares the obtained theoretical results with the experimental result and result of Redlich–Kister (R–K) equation for the validity. The researchers concentrate on the viscosity and surface tension of the alloy under the modelling equations as suggested by Kaptay and improved derivation of Butler equation, respectively. This paper focuses on the interaction energy parameters among neighbouring atoms of the alloy. It observes that the alloy is moderately interacting and ordering nature at the lower concentration of sodium. The theoretical results of the thermodynamic properties are nearly in agreement with the corresponding experimental data as well as results obtained by R–K equation at 713 K. It claims that the ordering behaviour, viscosity and surface tension of the alloy decreases with the increase in temperature.

Key words: liquid alloys, thermodynamic properties, R–K equation, energy parameters, ordering.

Досліджено характер змішування рідкого стопу натрій–індій за температур у 713 К, 850 К, 950 К і 1050 К. Було використано квазіґратницьке наближення для термодинамічної аналізи залежних від концентрації характеристик змішування рідкого стопу натрій–індій за припущенням наяв-

Corresponding author: Narayan Panthi
E-mail: narayan.755711@cdp.tu.edu.np

Citation: N. Panthi, I. B. Bhandari, and I. Koirala, Thermophysical Study of Sodium–Indium Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1535–1549 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1535](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1535)

ности комплексу Na_3In . Порівняно одержані теоретичні результати з експериментальними та результатами, що дає рівняння Редліха–Кістера. Дослідники переважно зосереджуються на вивченні в'язкості та поверхневого натягу стопу відповідно до рівнянь, запропонованих Каптаєм, і вдосконаленого виведення рівняння Батлера. Цю статтю присвячено дослідженню енергетичних параметрів взаємодії між сусідніми атомами стопу. Зазначається, що взаємодія для цього стопу є помірною; крім того, наявне впорядкування за нижчої концентрації Натрію. Теоретичні результати для термодинамічних властивостей узгоджуються з відповідними експериментальними даними, а також результатами, одержаними за допомогою рівняння Редліха–Кістера для 713 К. Стверджується, що впорядкування, в'язкість і поверхневий натяг стопу зменшуються з підвищенням температури.

Ключові слова: рідкі стопи, термодинамічні властивості, рівняння Редліха–Кістера, енергетичні параметри, впорядкування.

(Received January 20, 2022; in final version, September 23, 2022)

1. INTRODUCTION

The properties of liquid alloys mainly depend on composition of constituent elements, temperature and pressure. The alloying phenomena play an important role on stability, strength, electrical character *etc.* of the materials. Thus, the study of mixing nature of elements forming alloys has been given great attention by researchers. However, detailed analysis of different behaviour of the alloys at high temperature and at all compositions of constituent elements becomes strenuous due to inconvenience in experimental task and time limitation. To overcome such difficulties and to speed up the study, many theoreticians have put forward different theoretical models [1–7].

The sodium element is highly reactive and makes complex alloys with other elements like lead, potassium, calcium and so on. Because of the development of such complexes, the thermodynamic properties of binary sodium alloys frequently deviate significantly from those of regular alloys. This makes it fascinating to investigate the properties of various alloys of sodium. Hence, different researchers [8–14] have investigated different properties of sodium alloys. However, the alloying nature of sodium with indium is found lacking till now except few experimental thermodynamic results explored by few experimentalists [15].

The present study aims to study the thermophysical behaviours of sodium–indium alloy at temperatures 713 K, 850 K, 950 K and 1050 K by assuming Na_3In complex. The thermodynamic behaviours of the alloy are analysed by quasi lattice approximation [4]. The validity of this model is tested comparing result obtained with theoretical results of

Redlich–Kister (R–K) equation [2] and experimental results at temperature 713 K. The viscosity and surface tension of the alloy have been studied at aforementioned temperature by Kaptay model [16] and improved Butler equation [17], respectively.

2. THEORETICAL DETAILS

2.1. Thermodynamic Properties

Let an alloy of constituent metals X and Y has chemical complexes $X_\mu Y_\vartheta$ in such a way that $\mu X + \vartheta Y = X_\mu Y_\vartheta$, where μ and ϑ are small integers. The excess Gibbs free energy of mixing G_M^{xs} in the case of quasi lattice approximation [4] can be written as:

$$G_M^{xs} = N(\theta\omega + \theta_{XY}\Delta\omega_{XY} + \theta_{XX}\Delta\omega_{XX} + \theta_{YY}\Delta\omega_{YY}), \quad (1)$$

where N is Avogadro's number, $\theta_{i,j}$ ($i, j = X, Y$) are simple polynomials in concentration (C), ω is interchange energy and $\Delta\omega_{i,j}$ are interaction energy parameters.

The value of θ is always $C_X C_Y$, where C_X and C_Y are concentration of constituent elements X and Y respectively. The sum of concentration of two components is always one (*i.e.*, $C_X + C_Y = 1$). The values of $\theta_{i,j}$ in the case of $\mu = 3$ and $\vartheta = 1$ are found to be [4, 18]:

$$\theta_{XY} = \frac{1}{5}C_X + \frac{2}{3}C_X^3 - C_X^4 - \frac{1}{5}C_X^5 + \frac{1}{3}C_X^6, \quad (2)$$

$$\theta_{XX} = -\frac{3}{20}C_X + \frac{2}{3}C_X^3 - \frac{3}{4}C_X^4 + \frac{2}{5}C_X^5 - \frac{1}{6}C_X^6, \quad (3)$$

$$\theta_{YY} = 0. \quad (4)$$

The Gibbs free energy of complex formation of an alloy is given by standard equation as:

$$G_M = G_M^{xs} + RT(C_X \ln C_X + C_Y \ln C_Y) = N(\theta\omega + \theta_{XY}\Delta\omega_{XY} + \theta_{XX}\Delta\omega_{XX} + \theta_{YY}\Delta\omega_{YY}) + RT(C_X \ln C_X + C_Y \ln C_Y). \quad (5)$$

The enthalpy of mixing of an alloy is found out from Gibbs free energy by standard thermodynamic equation as:

$$H_M = G_M - T \left(\frac{\partial G_M}{\partial T} \right)_{C,N,P} = G_M - TN \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \theta + \frac{\partial \Delta\omega_{XY}}{\partial T} \theta_{XY} + \frac{\partial \Delta\omega_{XX}}{\partial T} \theta_{XX} \right). \quad (6)$$

The activity a_i of each constituent element of the alloy is related to Gibbs free energy by standard relation given as:

$$RT \ln a_X = G_M + C_Y \left(\frac{\partial G_M}{\partial C_X} \right)_{T,P,N} \quad \text{and} \quad RT \ln a_Y = G_M - C_X \left(\frac{\partial G_M}{\partial C_Y} \right)_{T,P,N}. \quad (7)$$

Similarly, the partial excess Gibbs free energy is related to activity of each component by the following relation [19, 20]:

$$G_i^{Xs} = RT \ln(a_i / C_i). \quad (8)$$

2.2. Structural Properties

For the theoretical study of arrangement of atoms in the binary alloy, we compute concentration fluctuation in long-wavelength limit and Warren–Cowley chemical short-range order parameter.

The concentration fluctuation in long-wavelength limit $S_{cc}(0)$ is given as [21]:

$$S_{cc}(0) = RT \left(\frac{\partial^2 G_M}{\partial C^2} \right)_{T,P,N}^{-1}. \quad (9)$$

$S_{cc}(0)$ can also be found out by observed activities as:

$$S_{cc}(0) = C_Y a_X \left(\frac{\partial a_X}{\partial C_X} \right)_{T,P,N}^{-1} = C_X a_Y \left(\frac{\partial a_Y}{\partial C_Y} \right)_{T,P,N}^{-1}. \quad (10)$$

Thus, $S_{cc}(0)$ obtained from observed activities is also called as experimental $S_{cc}(0)$.

From equations (5) and (9), the theoretical $S_{cc}(0)$ can be obtained as:

$$S_{cc}(0) = \frac{RT}{(-2\omega + \theta_{XY}'' \Delta\omega_{XY} + \theta_{XX}'' \Delta\omega_{XX} + RT / C_X C_Y)}. \quad (11)$$

The Warren–Cowley chemical short range order parameter α_1 is related to the ratio of concentration fluctuation in long-wavelength limit S to coordination number Z [22, 23] as:

$$\alpha_1 = (S - 1)[S(Z - 1) + 1]^{-1}, \quad (12)$$

where

$$S = \frac{S_{cc}(0)}{S_{cc}^{id}(0)},$$

and $S_{cc}^{id}(0)$ is the concentration fluctuation in long-wavelength limit for an ideal alloy. Z is co-ordination number and its value is taken 10

[24, 25] for the liquid alloy study.

2.3. Transport Property: Viscosity

Kaptay considered the relationship between the cohesive energy and activation energy of the viscous flow and developed an equation of viscosity η for binary alloy as given below [16]:

$$\eta = \frac{hN}{C_X V_X + C_Y V_Y + V^E} \exp\left(\frac{C_X G_X + C_Y G_Y - \Phi H_M}{RT}\right), \quad (13)$$

where h is Planck's constant, V_i ($i = X, Y$) is the molar volume of pure metal, V^E is excess molar volume upon alloy formation, G_i is Gibbs activation energy of viscous flow in pure metals and Φ is a constant whose value is (0.155 ± 0.015) [26]. The Gibbs energy of activation of pure metal i is calculated by the following equation:

$$G_i = RT \ln\left(\frac{\eta_i V_i}{hN}\right), \quad (14)$$

where η_i is viscosity of individual elements X and Y, respectively. The variation of viscosity of a metal with temperature is given as [27]:

$$\eta_i = \eta_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (15)$$

where η_0 and ε are constants of each metal having units of viscosity and energy per mole respectively.

2.4. Surface Properties: Surface Tension

According to this model, there is an existence of a monoatomic layer, called surface monolayer at the surface of the molten alloy as a separate phase and it is in thermodynamic equilibrium with that of the bulk phase. The surface tension σ of binary alloy at temperature T is given by the improved Butler equation [17] as:

$$\sigma = \frac{\gamma_i^0}{\gamma_i} \sigma_i^0 + \frac{RT}{\gamma_i} \ln \frac{C_i^S}{C_i^b} + \frac{G_i^{S,Xs} - G_i^{b,Xs}}{\gamma_i}, \quad (16)$$

where $\sigma_i^0, \gamma_i^0, \gamma_i$ are surface tension, molar surface area of each liquid metal and partial molar surface area of i^{th} component, respectively. $G_i^{S,Xs}$ and $G_i^{b,Xs}$ are partial excess free energy of mixing in the surface and bulk of constituent elements of the alloy respectively and are related as $G_i^{S,Xs} = \beta G_i^{b,Xs}$. For the liquid phase, the value of β is taken as

0.818 [28].

The molar surface area of i^{th} component is given as [26]:

$$\gamma_i^0 = \chi \left(\frac{M_i^0}{\rho_i^0} \right)^{2/3} N^{1/3}, \quad (17)$$

where M_i^0, ρ_i^0, χ are respectively molar mass, density of each constituent element at its melting temperature, and geometrical constant. The value of χ is obtained from volume packing fraction f_v and surface packing fraction f_s by the expression as [26]:

$$\chi = \left(\frac{3f_v}{4} \right)^{2/3} \frac{\pi^{1/3}}{f_s}. \quad (18)$$

For the liquid metal, the values of both f_v and f_s are taken as 0.66 and 0.906, respectively [26, 28].

The density ρ_i^0 and surface tension σ_i^0 of each constituent metal of the liquid alloy at any temperature T are expressed as [27]:

$$\rho_i^0 = \rho_i + \frac{d\rho}{dT} (T - T_0), \quad (19)$$

$$\sigma_i^0 = \sigma_i + \frac{d\sigma}{dT} (T - T_0), \quad (20)$$

where ρ_i and σ_i are density and surface tension of each component at its melting temperature T_0 . Similarly, $d\rho/dT$ and $d\sigma/dT$ are temperature coefficient of density and surface tension, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermodynamic and Structural Properties

In order to analyse thermodynamic properties of an alloy under the quasi-chemical treatment, it is necessary to determine the interaction energy parameters and their temperature derivatives. The energy parameters between the atoms of the alloy at a temperature are carried out by successive approximation method using Eq. (1) and experimental results [15] within concentration range 0.1 to 0.9. Now such parameters at high temperatures are obtained using Eq. (21) under the assumption that the parameters are linearly dependent on temperature and independent on the concentration of each component of the alloy:

$$d[\omega_{ij}(T)]_c = \frac{\partial \omega_{ij}(T)}{\partial T} dT, \quad i \neq j; \quad \omega_{ij}(T_K) - \omega_{ij}(T) = \frac{\partial \omega_{ij}}{\partial T} (T_j - T). \quad (21)$$

TABLE 1. Interaction energy parameters (J/mol) at different temperatures.

Temperature, K	ω	$\Delta\omega_{xy}$	$\Delta\omega_{xx}$
713	-2641.197	-7800.238	77408.543
850	-2088.8403	-4156.642	65842.259
950	-1685.587	-1497.082	57399.716
1050	-1282.334	1162.477	48957.172

The parameters thus found at different temperature are shown in the Table 1.

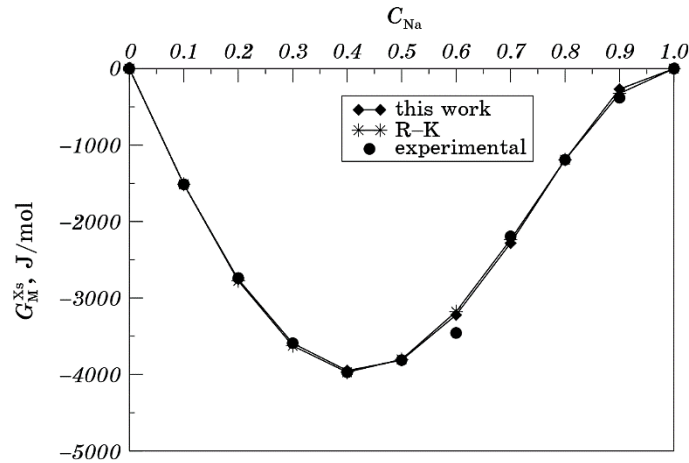
Similarly, we optimized linear temperature dependent R-K polynomials [29] to compare our results with Redlich–Kister equation [2]. The R–K polynomials thus optimized are given below:

$$L_0 = -35087.119 + 27.878T,$$

$$L_1 = 8399.395 - 0.220T,$$

$$L_2 = 16556.200 - 12.267T.$$

The plot of Gibbs free energy versus concentration of Na of the alloy at temperature 713 K is shown in Fig. 1. As clear, the theoretically computed result is in good agreement with experimental result. This proves the validity of model and interaction parameters. Figure 2 is the Gibbs free energy of mixing at higher temperatures at three different compositions, Na₁₀In₉₀, Na₅₀In₅₀, and Na₉₀In₁₀ of the alloy. The figure depicts that as temperature increases the Gibbs free energy of mix-

**Fig. 1.** Excess Gibbs energy *vs.* concentration of Na at 713 K.

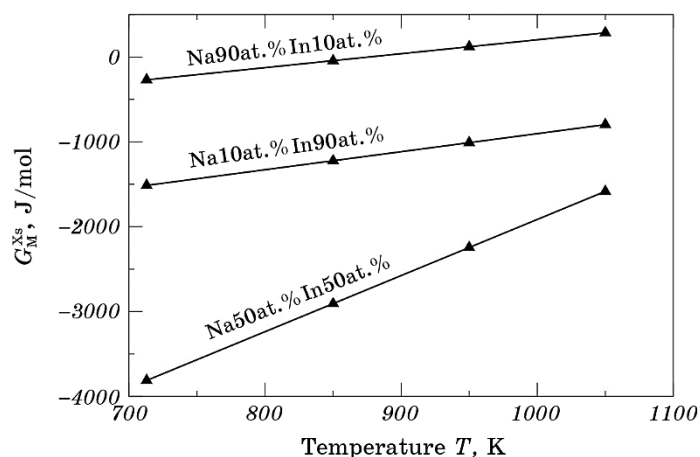


Fig. 2. Excess Gibbs energy *vs.* temperature.

ing becomes less negative indicating that interaction decreases with increase in temperature.

The temperature derivatives of interaction energy parameters are also acquired by successive approximation method by using Eq. (6) and experimental result [15] within concentration range 0.1 to 0.9. The values of such parameters at temperature 713 K are $\partial\omega/\partial T = 0.485R$, $\partial\omega_{XY}/\partial T = 3.198R$, and $\partial\omega_{XX}/\partial T = -10.154R$. However, for small change in temperature the temperature derivatives of such parameters are considered constant. Figure 3 is the computed enthalpy of mixing of alloy at 713 K, which nearly agrees with experimental results. The computed enthalpy of mixing of alloy at higher temperature and at

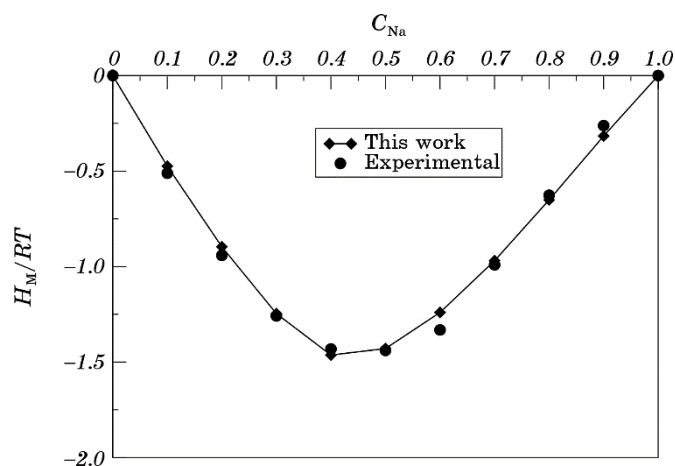


Fig. 3. Enthalpy of mixing *vs.* concentration of Na at 713 K.

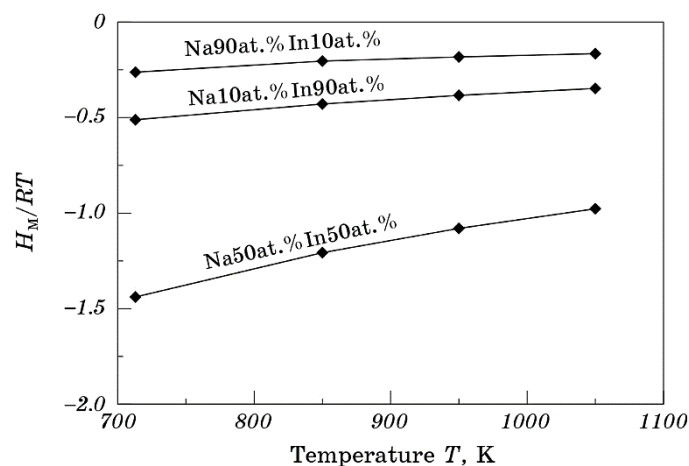


Fig. 4. Enthalpy *vs.* temperature.

$\text{Na}_{10}\text{In}_{90}$, $\text{Na}_{50}\text{In}_{50}$, and $\text{Na}_{90}\text{In}_{10}$ compositions of the alloy is shown in the Fig. 4. The less negative values of enthalpy of mixing at higher temperatures indicates that the alloy shows less interacting behaviour with increase in temperatures.

Chemical activity of constituent of the alloy is considered another important thermodynamic property of the alloy. It mainly gives the idea about the deviation of constituent element from the ideal behaviour. According to Porter and Easterling [30], the activity informs the tendency of constituents of the alloy whether they are willing to leave the mixture or not. If the activity is high, the atoms show high tenden-

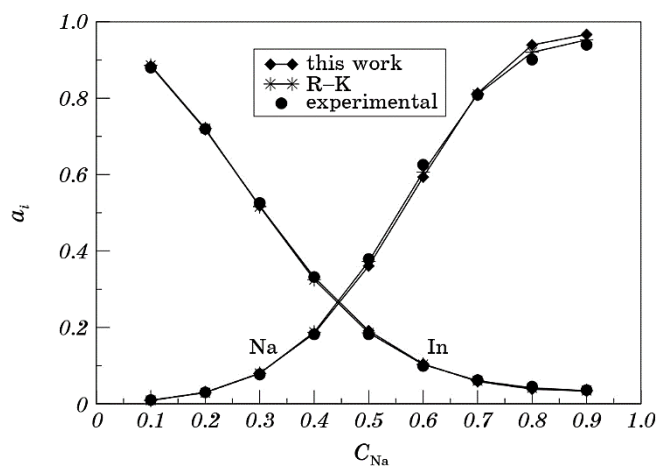


Fig. 5. Activity *vs.* concentration of Na at 713 K.

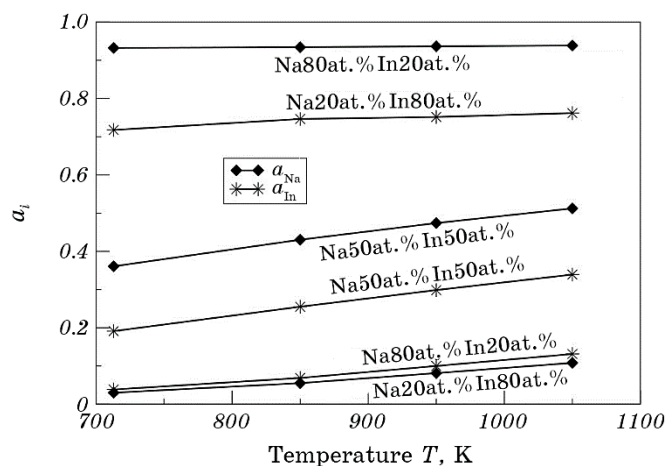


Fig. 6. Activity *vs.* temperature.

cy to leave the mixture and *vice-versa*. Equation (7) is used to calculate the chemical activity of components of alloy NaIn. Figure 5 is the result of experimental, theoretical and R–K equation of the chemical activity of the alloy at 713 K which shows a good agreement between the experimental and theoretical results. It suggests that at lower concentrations of Na, there is probability of pairing of unlike atoms. However, as temperature increases, the activity of each component increases as shown in Fig. 6 indicating that the atoms of constituent elements have less tendency to mix together when temperature of the alloy's increases.

For the theoretical analysis of internal adjustment of atoms in the binary alloy, the concentration fluctuations in the long-wavelength limit $S_{cc}(0)$ and Warren–Cowley short-range order parameter α_1 are considered important tools. The concept of $S_{cc}(0)$ removes difficulties on diffraction experiments [21].

The $S_{cc}(0)$ provides the qualitative information whereas the α_1 provides quantitative information of local arrangement of atoms. For given concentration and temperature, if $S_{cc}(0) < S_{cc}^{id}(0)$, then, $\alpha_1 = -1$. In this situation the alloy is expected to have ordering nature and if $S_{cc}(0) > S_{cc}^{id}(0)$, then, $\alpha_1 = 1$ and expected nature of the alloy is segregating. The value of $S_{cc}(0)$ goes to be zero for strong interacting alloys. The graph of experimental and theoretical values of $S_{cc}(0)$ at temperature 713 K is shown in Fig. 7, which suggests that the alloy has ordering tendency up to concentration 0.7 of Na, but at above concentration 0.7, it shows segregating nature as shown in Fig. 8. Accordingly, the value of α_1 is less than zero at 0.7 and more than zero above concentration 0.7 of Na at all temperatures as in Fig. 9.

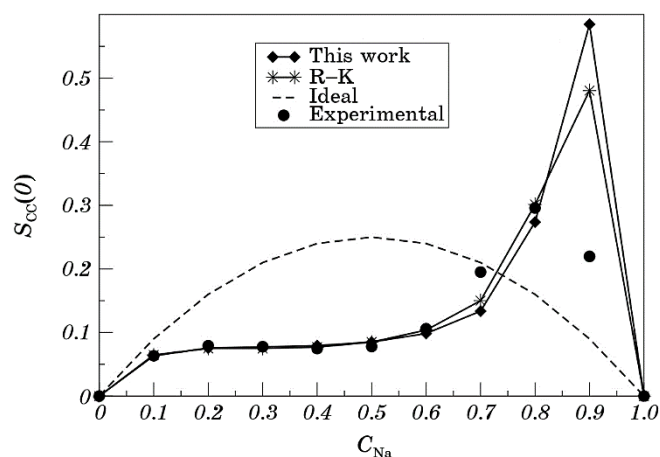


Fig. 7. Concentration fluctuation in long-wavelength limit *vs.* concentration of Na at 713 K.

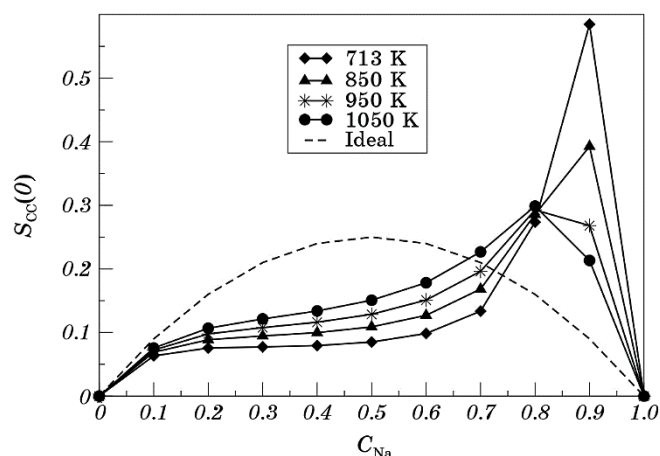


Fig. 8. Concentration fluctuation in long-wavelength limit at different temperatures.

3.2. Transport Properties

The concentration and temperature dependent viscosity at temperature 713 K–1050 K is calculated by Kaptay model as shown in Fig. 10. During the calculation, the value of V^E is taken zero due to the lack of experimental values [16, 31]. As clear, the viscosity of alloy decreases with increase in temperature which is the indication of reduction of interatomic attractive forces with rise in temperature and it is obvious.

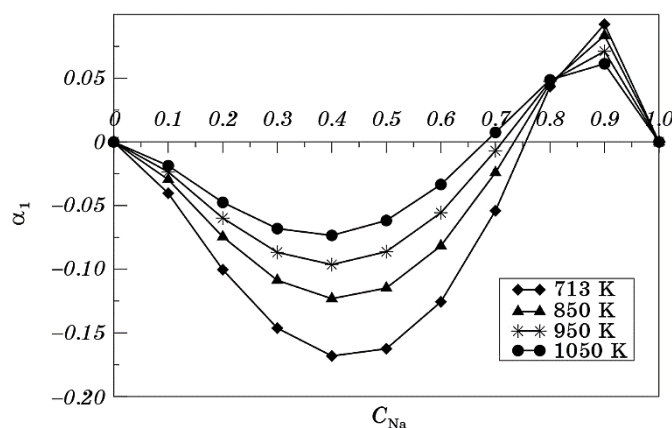


Fig. 9. Warren-Cowley short-range order parameter *vs.* concentration of Na at different temperatures.

3.3. Surface Properties

In order to calculate the surface tension of the NaIn liquid alloy, the densities and surface tension required for each metal at temperatures 713 K–1050 K are calculated using equations (19) and (20). Similarly, the partial excess free energy of Na and In at afore-mentioned temperatures are obtained by the theoretical activities obtained from equation (8).

Kaptay [17, 32] suggested that for unknown or negligible excess molar volume of the mixing, the partial molar volume of each component can be replaced by the molar volume of same component. In such situa-

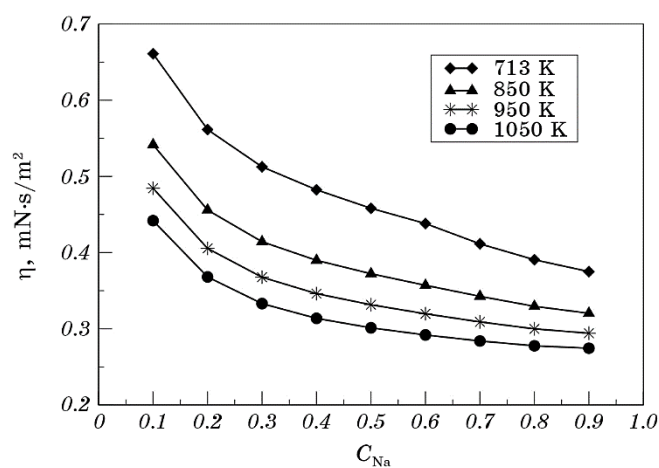


Fig. 10. Viscosity *vs.* concentration of Na at different temperatures.

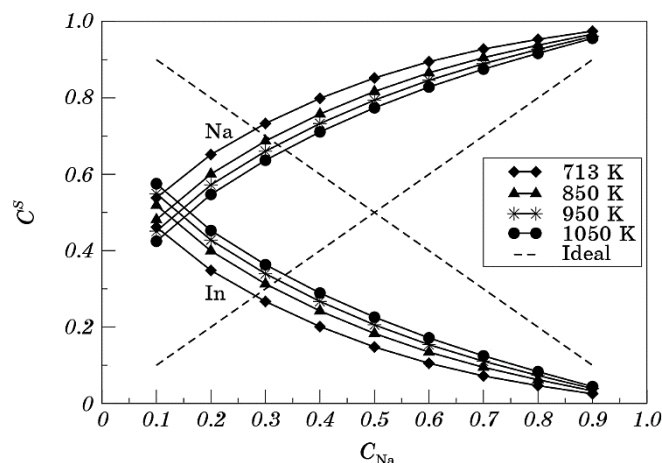


Fig. 11. Surface segregation *vs.* concentration Na at different temperatures.

tion, the surface area γ_i^0 of each component replaces the partial surface area γ_i . Now, using above-input parameters and solving Eq. (16), we find surface concentration of each component. The surface concentration of Na at afore-mentioned temperature is shown in the Fig. 11. The figure indicates that the sodium atoms prefer to stay on the surface. Similarly, at higher concentration of Na, the surface segregation of both components shifts towards the ideal value to revoke the temperature effect. Thus, it can be said that at higher concentration of Na, there appears phase separation in the alloy. Similarly, the surface segregation of Na decreases with increase in temperature. The computed values of surface tension obtained at different temperatures are shown in Fig. 12. The figure suggests that the surface tension of the alloy reduces with increase in temperature.

4. CONCLUSION

The present study is the theoretical investigation of thermodynamic, structural, transport and surface behaviours of binary liquid NaIn alloy at 713 K, 850 K, 950 K and 1050 K under the assumption of existence of Na_3In complex in the binary liquid mixture. From the thermodynamic study, we got the information that the alloy is moderately interacting and exhibits asymmetric behaviour as a function of concentration. The less negative values of thermodynamic properties at higher temperature indicate the weak tendency of compound forming alloy. The study also insights ordered tendencies of the alloy at about 0.7 concentration of Na at 713 K, but it becomes weaker with increase in temperature. As also observed, the surface segregation of sodium in-

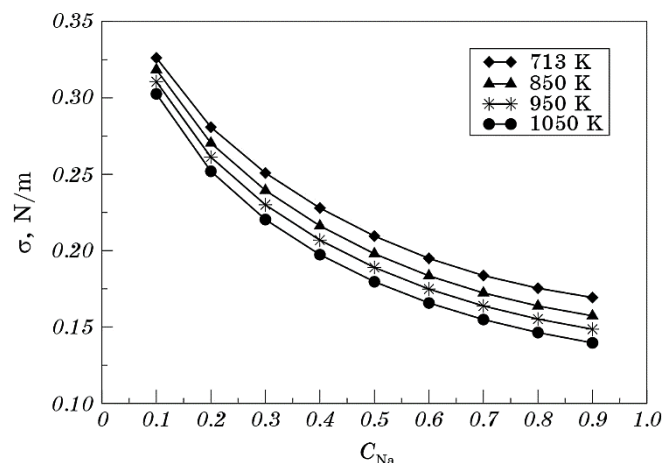


Fig. 12. Surface tension *vs.* concentration Na at different temperatures.

creases and that of indium decreases with increase in concentration of Na, which is the proof of segregating nature of alloy beyond 0.7 concentration of sodium. The thermophysical properties, viscosity and surface tension both decrease with rise in temperature.

This contribution was created under the support of University Grants Commission, Nepal.

REFERENCES

1. J. A. V. Butler, *Proc. Royal Society of London. Series A*, **135**, Iss. 827: 248 (1932).
2. O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, No. 2: 345 (1948).
3. A. B. Bhatia and N. H. March, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**: 1100 (1975).
4. A. B. Bhatia and R. N. Singh, *Phys. Chem. Liquids*, **11**, Iss. 4: 343 (1982).
5. A. B. Bhatia and R. N. Singh, *Phys. Chem. Liquids*, **13**, Iss. 3: 177 (1984).
6. R. N. Singh and I. K. Mishra, *Phys. Chem. Liquids*, **18**, Iss. 4: 303 (1988).
7. L. C. Prasad and R. N. Singh, *Phys. Chem. Liquids*, **22**, Iss. 1–2: 1 (1990).
8. A. G. Morachevskii, *Russian J. Applied Chem.*, **87**, No. 7: 837 (2014).
9. N. Panthi, I. B. Bhandari, and I. Koirala, *J. Phys. Commun.*, **5**: 085005 (2021).
10. N. Panthi, I. B. Bhandari, R. K. Rai, and I. Koirala, *Adv. Studies Theoretical Phys.*, **15**, No. 4: 153 (2021).
11. C. Hoch and A. Simon, *Angewandte Chemie*, **51**, Iss. 13: 3262 (2012).
12. L. Wang, Y. Liu, and J. Liu, *J. Phase Equilibria Diffusion*, **34**: 447 (2013).
13. S. Larose and A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria*, **12**, No. 3: 371 (1991).
14. H. E. Bartlett, A. J. Neethling, and P. Crowther, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, Iss. 4: 523 (1970).
15. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (Metal Park, Ohio:

- 1973).
16. I. Budai, M. Z., Benko, and G. Kaptay, *Materials Science Forum*, **537–538**: 489 (2007).
 17. G. Kaptay, *Langmuir*, **35**, No. 33: 10987 (2019).
 18. R. N. Singh, *Canadian J. Phys.*, **65**, No. 3: 309 (1987).
 19. H. Li, X. Sun, and S. Zhang, *Mater. Trans.*, **55**, No. 12: 1816 (2014).
 20. S. K. Yadav, M. Gautam, and D. Adhikari, *AIP Adv.*, **10**, Iss. 12: 125320 (2020).
 21. A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, No. 8: 3004 (1970).
 22. J. M. Cowley, *Phys. Rev.*, **77**, No. 5: 669 (1950).
 23. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley: 1969).
 24. E. A. Guggenheim, *Mixtures* (Oxford: Oxford University Press: 1952).
 25. R. Novakovic, E. Ricci, M. L. Muolo, D. Giuranno, and A. Passerone, *Intermetallics*, **11**, No. 11–12: 1301 (2003).
 26. G. Kaptay, *Z. Metallkd.*, **96**, No. 1: 24 (2005).
 27. E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book* (Elsevier: 2013).
 28. G. Kaptay, *Calphad*, **29**, No. 1: 56 (2005).
 29. R. K. Gohivar, S. K. Yadav, R. P. Koirala, and D. Adhikari, *Phys. Chem. Liquids*, **59**, Iss. 5: 679 (2021).
 30. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Boca Raton: CRC press: 2009).
 31. I. S. Jha, R. Khadka, R. P. Koirala, B. P. Singh, and D. Adhikari, *Phil. Mag.*, **96**, No. 16: 1664 (2016).
 32. G. Kaptay, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **283**: 102212 (2020).

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.72.Mm, 71.20.Lp, 81.30.Fb, 96.12.Hg

Особливості початкового етапу взаємодії компонентів стопу Cu–Fe під час топлення в індукційній тигельній печі

О. В. Ноговіцин, В. О. Середенко, О. В. Середенко, І. Р. Баранов,
В. П. Школярєнко

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

Досліджено особливості початкового періоду взаємодії добавки (1% мас.) заліза з мідним розтопом за індукційного топлення. Встановлено вплив характеристик добавки відносно рідкої міді (структури, температурних залежностей густини, питомого електроопору, магнетної проникності) на початковому етапі її розчинення за топлення в печі з графітовим тиглем і ламінарного руху розтопу та рівномірного підйому температури від 1,07 до 1,29 температури топлення міді. Встановлено, що за перші 30 с контакту добавки (маса — 8 г, температура — 293 К) з рідкою (1448 К) міддю виникли рідкі фази, які не змішувалися з нею та збереглися до кінця (30 хв.) топлення. Розчинення Fe відбувалось у змішаному режимі (кінетичний і дифузійний йшли паралельно). Одразу після контакту Fe з Cu теплопередачею від розтопу та дією височастотного (44 кГц) електромагнетного поля нагрівався дуже тонкий (до $5 \cdot 10^{-5}$ м) поверхневий шар феромагнетного заліза. Перегрів вище точки Кюрі зменшував інтенсивність впливу поля на поверхневий шар, але концентрована дія поля підтримувалася розвитком електровихрових течій біля поверхні добавки. Підняття температури до 1643 К інтенсифікувало розчинення та розповсюдження рідких і твердих мікрооб'ємів у розтопі та насичення його киснем. Згідно з одержаними результатами сприятливим діпазоном топлення є 1523–1623 К через визначення оптимального перемішування розтопу.

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

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

Citation: O. V. Nogovitsyn, V. O. Seredenko, O. V. Seredenko, I. R. Baranov, and V. P. Shkolyarenko, Peculiarities of the Initial Stage of Cu–Fe Alloy Components Interaction during Melting in an Induction Crucible Furnace, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1551–1564 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.11.1551](https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1551)

Формування мікроемульсійних, суспензійних або біметалевих структур може реалізуватися у зливках спеціальними технологічними прийомами.

Ключові слова: стоп Cu–Fe, індукційне топлення, взаємодія компонентів, початковий етап, структура.

The peculiarities of the initial stage of interaction of an iron solid additive (1% by mass) with a copper melt in the process of induction smelting are investigated. Some characteristics influence of the additive relative to liquid copper (structure, temperature dependence of density, specific electrical resistance, magnetic permeability) at the process initial stage of its dissolution in the conditions of melting in an induction furnace with a graphite crucible with laminar movement of the melt and a uniform rise in its temperature from 1.07 to 1.29 of the copper melting temperature. As established, during the first 30 seconds of contact of the additive (armco iron cylinder weighing 8 g with a temperature of 293 K) with liquid (1448 K) copper, liquid phases appeared that did not mix with it and remained in the alloy until the end (30 min) of melting. Dissolution of Fe took place in a mixed mode, with kinetic and diffusive processes proceeding in parallel. Immediately after the contact of Fe with Cu, due to both heat transfer from the melt and the action of a high-frequency (44 kHz) electromagnetic field, a very thin (up to $5 \cdot 10^{-5}$ m) surface layer of iron, which was in a ferromagnetic state, heats up sharply. Overheating the additive above the Curie point reduces the intensity of the field effect on its surface layer, but the concentrated effect of the electromagnetic field is supported by the development of electro-eddy currents directly near the surface of the additive. As found, raising the temperature of the melt to 1643 K intensified the dissolution and spread of both liquid and solid microvolumes in the alloy base and saturation of the melt with oxygen. Taking into account the obtained results, the most favourable melting temperatures are the range of 1523–1623 K when determining the optimal melt mixing intensity level. To create conditions for the formation of microemulsified, suspension or bimetallic structures, they can be implemented in ingots during the development of special technological methods.

Key words: Cu–Fe alloy, induction melting, components interaction, initial stage, structure.

(Отримано 4 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 16 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП

Стопи Cu–Fe поєднують високі механічні, електропровідні, теплопровідні властивості, здібність електромагнетного екранування, у тому числі за підвищених температур. Вони використовуються в автомобілебудуванні, електротехніці, електронній промисловості і матеріали в системах для акумулювання тепла [1, 2]. Ці матеріали перспективні для застосування в приладах нового покоління (комунікації 5G, промислові роботи, кабелі зв'язку, електромагнетні екранувальні матеріали, вакуумні пристрої, мостові з'єднання, мі-

сткості для зберігання, устаткуванні високошвидкісних залізниць) [2–4]. Такі матеріали можуть забезпечити довготривалу експлуатацію в умовах великих теплових і механічних навантажень, електромагнетних перешкод у функціонування спецтехніки (високопотужних радіотехнічних станцій, комунікацій зв'язку, безпілотних повітряних та підводних апаратів). Інтерес до системи Cu–Fe зумовлений тим, що добавка Fe є значно дешевшою ніж компоненти Nb, Ag, Co і нетоксичною як Cd, які використовуються для зміцнення мідних стопів і суттєво перевищує за температурою топлення ($T_{\text{топ}}$) мідь [5, 6]. Структура стопів, одержаних традиційними методами, складається з зерен α -твердого розчину на основі міді і дендритів заліза. Спеціальні властивості матеріалів зі стопів Cu–Fe забезпечуються особливими структурами, зокрема, що складаються з мідної основи і рівномірно розподілених вкраплень на основі заліза компактної, округлої, витягнутої форми або у вигляді волокон. Заготовки зі стопів системи Cu з вмістом Fe (від 0,3 до 50% мас.) одержуються методами лиття [7], порошкової металургії [1], осадом з газової фази [8], лазерним нагріванням суміші порошків [2]. Заготовки піддаються подальшому термообробленню, деформуванню або їх комбінованому впливу. Чим дрібнішою і одноріднішою є структура заготовки, тим менш затратними і тривалими є наступні операції її оброблення. Для збереження високої тепло- і електропровідності основи стопу прагнуть якнайменшого насичення основи атомами добавки [9].

Діаграма стану системи Cu–Fe характеризується зі сторони Fe евтектоїдним і перитектичним перетворенням, зі сторони Cu — перитектичним перетворенням. Система має ретроградний солідус і майже плоский ліквідус [10]. Вздовж такої лінії ліквідусу може існувати скупчення однорідних атомів [11]. При певних переохолодженнях проявляється незмішування рідких фаз на основі Cu і Fe. Тому в литому стопі можуть формуватися емульсовані структури. Злиття крапель емульсії через седиментацію, огрублення Оствальда, ефект Маранґоні приводить до формування шарів на основі рідин, що не змішуються навіть при швидкостях охолодження розтопу порядку 10^5 – 10^7 К/с [10]. У частинках порошків, розпилених з розтопу системи Cu–Fe, подібне злиття крапель викликає утворення оболонки Cu на осерді з Fe, або подвійної шаруватої оболонки з Cu і Fe на мідному осерді. Тенденція до утворення оболонки спостерігалась також в середині емульсованих крапель на основі заліза у мідній основі порошинки [12]. Ускладнення формування емульсованої структури в системі Cu–Fe через схильність до утворення шарів і дендритів заліза при охолодженні стримують використання литих заготовок з емульсованою структурою [2]. Основна кількість досліджень системи Cu–Fe спрямована на формування структури під час охолодження і твердіння, а дані, наведені в літературі стосовно оде-

ржання розтопів, є обмеженими. Відомо, що мікронеоднорідний стан розтопу значно впливає на структуру одержуваних литих заготовок.

Схильність до розшарування в стопах Cu-Fe , що пов'язана з особливістю ліквідусу системи, зумовлює складність стоплення компонентів і забезпечення однорідного стану розтопу. Згідно наведеної інформації для одержання розтопів застосовується вакуумно-дугове і електронно-променеве топлення, а також індукційне топлення в печах високої і середньої частоти в вакуумі і використання продувки Ar . Для забезпечення однорідності розтопу застосовувалось декілька перетопів, стоплення міді з лігатурою (що містила 50% заліза), гомогенізаційна витримка [3, 5, 6, 13, 14].

На теперішній час дані по характеру взаємодії компонентів стопу системи Cu-Fe при одержанні розтопу в індукційній тигельній печі обмежені. Через це виникають складнощі керування процесом одержання розтопу, що приводить до збільшення кількості операцій і тривалості подальшого оброблення литих заготовок. Як викладено [9] взаємодія твердої добавки з більшою температурою топлення ніж розтоп основи відбувається в дифузійному режимі або кінетичному. При дифузійній взаємодії має місце розчинення добавки з насиченням її атомами розтопу основи і через пониження температури топлення цього розчину може отоплюватися поверхневий шар добавки. При кінетичному режимі відбувається відрив мікроб'ємів з поверхні добавки, як з її рідкого шару, так і з твердих ділянок. Неоднорідності структури добавки і її нагрівання в розтопі сприяють розвитку кінетичного режиму взаємодії. Підвищення температури розтопу і швидкості обтікання ним добавки приводить до пришвидшення процесу її розчинення [9], а також приводить до суттєвого насичення розтопу киснем [15].

Мета представленої роботи — уточнення механізму розчинення твердої добавки Fe у рідкій Cu в інтервалі температур, що забезпечує низьке насичення розтопу киснем при невисокій інтенсивності перемішування шляхом дослідження особливостей початкового етапу взаємодії добавки з розтопленою Cu в індукційній тигельній печі в діапазоні $(0,80-0,96)T_{\text{топ Fe}}$ і відповідно $(1,07-1,29)T_{\text{топ Cu}}$ в ламінарному режимі руху розтопу.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для приготування розтопу масою 0,8 кг були використані Cu високої чистоти (99,99%) і армко залізо у кількості 1% мас. Мала концентрація заліза зумовлена метою пригнічення злиття об'ємів з різним вмістом Fe для чіткішого виявлення картин взаємодії. Добавка була у вигляді циліндра діаметром 8 мм і висотою 15 мм з середнім розміром зерна 30 мкм (рис. 1).

Топлення стопу відбувалося в індукційній тигельній печі високої частоти (44 кГц) з графітовим тиглем (товщина стінки 5 мм). В тиглі виділялось 77% потужності електромагнетного поля, а решта впливала на розтоп. Перед уводом у розтоп добавки з температурою 293 К співвідношення густин добавки і розтопу (K_1) становило 0,994, співвідношення їх питомих електроопорів (K_2) дорівнювало 0,463, а магнетна проникність заліза перевищувала цей показник міді — $K_3 = 500$. Вона вводилась в розтоплену мідь за рахунок сили тяжіння при скиданні з висоти $\cong 0,05$ м від поверхні розтопу в тиглі біля його стінки. Вводу добавки також сприяла ще одна сила. В зоні скидання діяло електромагнетне поле розсіювання індуктора. Його силові лінії завертали від центральної зони тигля до його стінок і там концентрувались [16]. Електромагнетне поле захоплювало феромагнетне тіло добавки та втягувало до зони своєї найбільшої напруженості.

В місті контакту добавки з рідкою міддю її нагрів, крім теплопередачі від розтопу, доповнювався Джоулевым теплом від вихрових електрострумів, що виникали завдяки електромагнетній індукції у самому тілі добавки і тими, що були згенеровані у мідному розтопі і почали замикатися та концентруватися в цей момент часу в більш електропровідній ніж розтоп добавці. Питома потужність нагріву заліза у початковий період складала 1 кВт/кг, міді — 0,1 кВт/кг. Протягом топлення потужність нагріву мідного розтопу зберігалась на вказаному рівні. При заглиблені добавки в рідку мідь почав інтенсивно протікати процес нагріву в режимі термоудару її поверх-



Рис. 1. Структура добавки (щавлено реактивом 2).

Fig. 1. The structure of the additive (etched with reagent 2).

невого шару та різким його розширенням. До того ж в частині добавки, що опинилась найближче до індуктора, потужно запрацював поверхневий ефект (скін-ефект) нагріву феромагнетного тіла електроострумом високої частоти. В розтопі виникли і активізувались електровихрові течії сконцентровані біля поверхні добавки [17], що занурювалась у глибину рідкометалевого середовища. Завдяки тому, що $K_1 \approx 1$ добавка швидко захоплювалась течією циркулювального розтопу і утримувалась в його об'ємі. В період нагріву до 585 К ($K_2 < 1$) в добавці мало місце локальне згущення ліній електричного струму, що переважно протікав по речовині з меншим питомим електроопором, ніж у оточувального мідного розтопу [17]. Це приводило до появи електровихрових течій біля твердого тіла в зонах рідкої міді входу та виходу струму з добавки. При подальшому нагріванні добавки показник $K_2 > 1$ і лінії електричного струму згущувались у зоні прилеглої до поверхні добавки. При досягненні температури залізом точки Кюрі (1043 К) значення $K_3 = 1$, яке при подальшому прогріві добавки залишалось незмінним. При зрівнянні температур добавки і розтопу (1448 К) $K_1 = 0,943$, $K_2 = 6,21$.

Таким чином, густина добавки при її нагріванні залишалась дуже близькою до густини розтопу. Співвідношення електричних і магнетних характеристик змінились кардинально. Глибина проникнення електромагнетного поля (Δ) у феромагнетну добавку до досягнення точки Кюрі була дуже малою (при 293 К, $\Delta = 3,4 \cdot 10^{-5}$ м, а при 975 К, $\Delta = 1,13 \cdot 10^{-4}$ м), що приводило до інтенсивного нагріву поверхневого шару добавки електричним струмом. Перегрів добавки вище точки Кюрі і перехід її у парамагнетний стан суттєво підвищив глибину проникнення поля — $\Delta = 2,8 \cdot 10^{-3}$ м, але концентрований нагрів її поверхневого шару зберігся. Локальні електромагнетні течії розтопу, що виникали біля поверхні добавки, сприяли динамічному впливу на її перегрітий поверхневий шар.

За результатами теплового розрахунку, згідно методики, яка враховувала тепловий контактний спротив [18], нагрів добавки до температури, при якій $K_2 = 1$ відбувся за 0,3 с за швидкості її нагріву 1285 К/с; $K_3 = 1$ за 2,1 с; а до температури розтопу за 3,2 с при середній швидкості 420 К/с.

По ходу топлення послідовно протягом 30 хв. відбирались проби розтопу з його поверхневого шару ($\cong 1/4$ глибини). Перша проба розтопу була взята через 30 с після уводу добавки, далі відбір проб здійснювався з середнім інтервалом 5 хв. Порції розтопу брались спеціальною лопаткою і скидались на крицеву поверхню, де охолоджувались і кристалізувались у вигляді пластинчастих часток зі швидкостями $\sim 10^3$ – 10^4 К/с. Швидкість охолодження була розрахована по рівнянню Ньютона–Ріхмана. Після відбору останньої проби увесь метал з тигля був залитий у ливарну форму, де охолоджувався з середньою швидкістю $\cong 10$ К/с, яка була визначена вимірюван-

ням температури в часі.

Одержаний циліндричний злиток для дослідження структури розрізався по вертикальній вісі. Структура металу виявлялась за допомогою щавлення реактивами: 1 — розчином лимонної кислоти

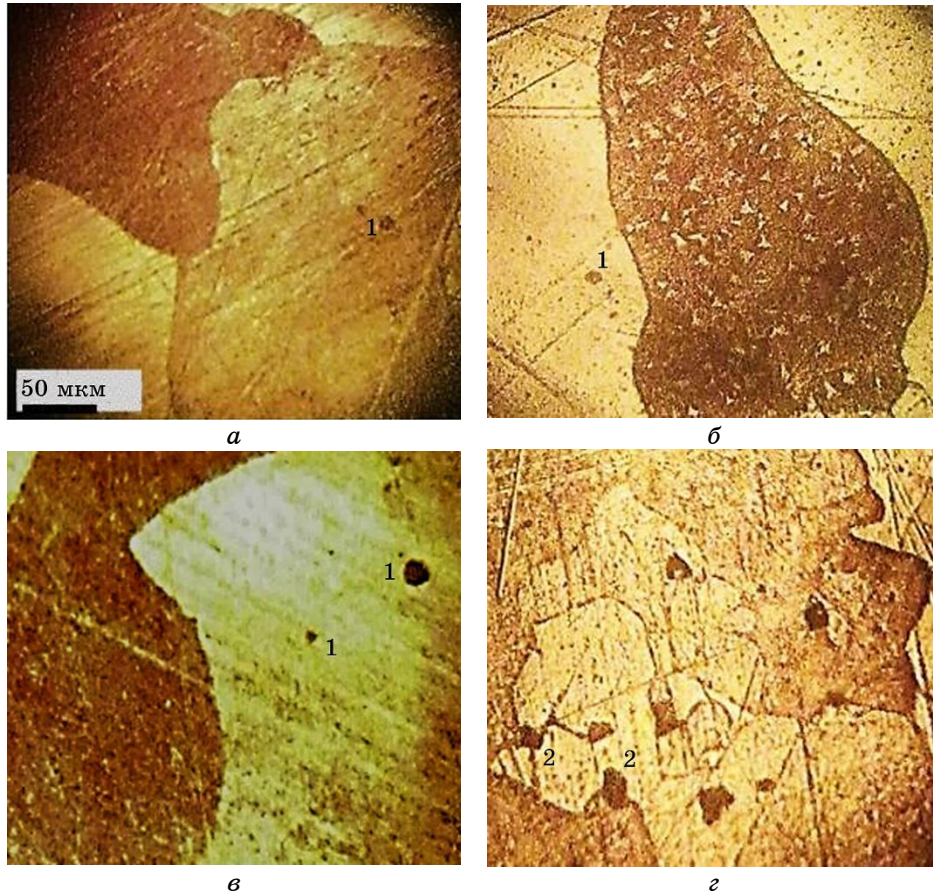


Рис. 2. Об'єми з різним складом в основі стопу (щавлено реактивом 1): зона стику трьох об'ємів отопленого шару добавки з різним складом (*а*), відокремлений рідкий об'єм з характерною товщиною отопленого шару добавки (*б*), окремі емульсовані вкраплення (*в*), скупчення вкраплень суспензії (*г*); 1 — вкраплення емульсії, 2 — вкраплення суспензії.

Fig. 2. Volumes with different compositions in the alloy base (etched with reagent 1): the junction zone of three volumes of the molten additive layer with different compositions (*a*), a separated liquid volume with the characteristic thickness of the molten additive layer (*б*), separate emulsified inclusions (*в*), accumulation of suspension inclusions (*г*); 1—emulsion inclusions, 2—suspension inclusions.

і повареної солі у перекису водню і 2 — розчином плавикової кислоти у суміші дистильованої води і етилового спирту. Реактив 1 використовувався для виявлення структури мідної основи, 2 — для аналізу вкраплень заліза.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза першої проби розтопу (1448 К) показала, що в розтопі містились локальні рідкі об'єми з різним вмістом заліза. На рисунку 2, а представлено стик трьох локальних об'ємів, що відрізнялися за кольором і мали чіткі межі поділу. Виникнення таких об'ємів через короткий час оброблення розтопу, вірогідно, пов'язано з дією електромагнетних течій, що сприяли відриву перегрітого шару добавки, що був насичений міддю і отопився. На цей факт вказує характерна товщина відокремленого об'єму на основі заліза — до 200 мкм (рис. 2, б), яка є співрозмірною з розрахованою величиною Δ для добавки до моменту досягнення нею температури точки Кюрі (див. розділ 2). Також у пробі спостерігались одиничні емульсовані вкраплення з розміром від 6 до 15 мкм, що, вірогідно, утворились внаслідок перемішування розтопу електромагнетними течіями (рис. 2, а, б, в). В пробі зафіксовано скупчення вкраплень суспензії з розмірами до 30 мкм, які представляли собою відокремлені від добавки зерна і блоки субзерен (рис. 2, г).

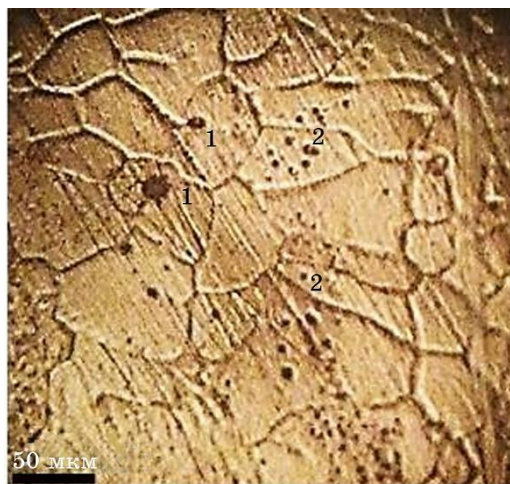


Рис. 3. Локальний об'єм з емульсованими вкрапленнями (щавлено реактивом 1): 1 — окремі емульсовані вкраплення, 2 — мікроемульсовані зони.

Fig. 3. Local volume with emulsified inclusions (etched with reagent 1): 1—separate emulsified inclusions, 2—microemulsified ones.

При температурі розтопу 1523 К в пробі було зафіксовано окремі емульсовані вкраплення з розміром до 15 мкм аналогічно попередній пробі (рис. 3 і див. рис. 2, а, б, в) і мікроемульсовані зони з розміром вкраплень до 6 мкм (див. рис. 3).

Згідно даних [9] одержаних при вивченні процесу розчинення добавки хромистого чавуну в розтопі міді емульсовані вкраплення можуть утворюватись внаслідок насичення міддю поверхневого шару добавки до концентрації, при якій в системі відбувається його розтоплення і відшарування від основи стопу.

В діапазоні температур розтопу 1548–1573 К в пробах було зафіксовано відокремлені локальні об'єми за формою і структурою аналогічні тим, що показані на рис. 2, б, але значно менші за товщиною (до 100 мкм). В пробі розтопу, відібраної при температурі 1643 К, спостерігались локальні об'єми з різним вмістом заліза, одна частина з яких була подібна до попередніх проб (діапазону температур 1548–1573 К), а інша втратила чітку поверхню розділу з основою стопу як показано на рис. 4, а. В структурі проби на площі шліфа співвідношення площ з об'ємами з чіткою поверхнею розділу між ним і осно-

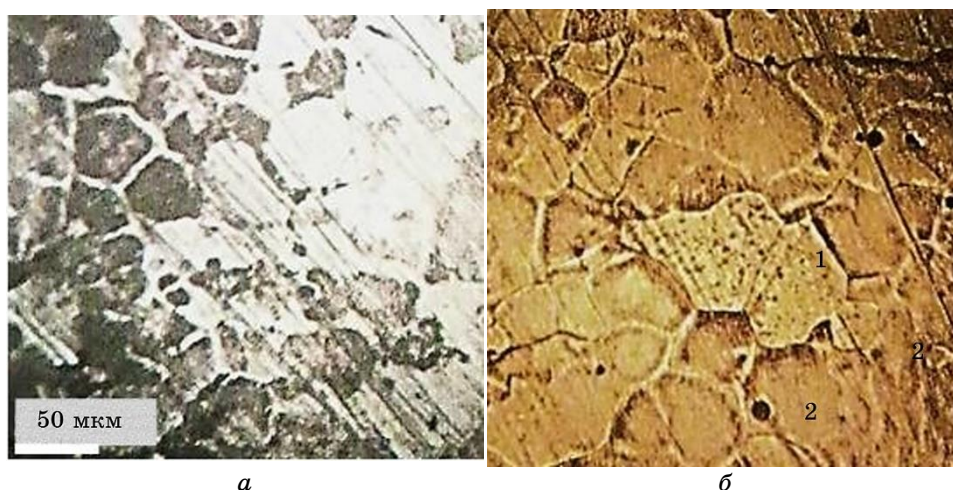


Рис. 4. Розчинення відокремлених частин добавки: втрата відокремленим об'ємом частково розтопленого шару добавки чіткої поверхні розділу з основою стопу (щавлено реактивом 2) (а), розповсюдження зон з розчиненим залізом без чіткої межі поділу в основі стопу (щавлено реактивом 1) (б); 1 — об'єм з чіткою поверхнею розділу, 2 — окремі емульсовані вкраплення.

Fig. 4. Dissolution of separated parts of the additive: loss of the separated volume of the partially molten additive layer of a clear interface with the base of the alloy (etched with reagent 2) (a), spreading of zones with dissolved iron without a clear interface in the base of the alloy (etched with reagent 1) (b); 1—volume with a clear interface, 2—separate emulsified inclusions.

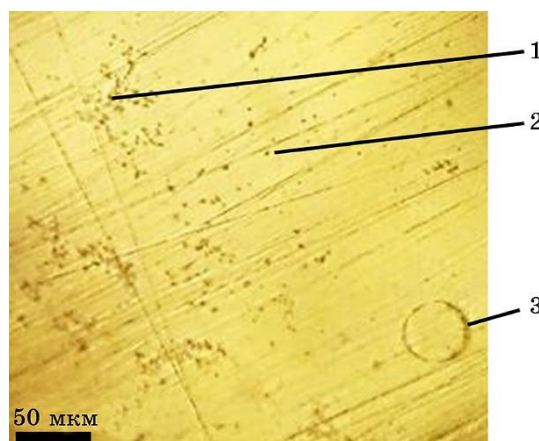


Рис. 5. Руйнування твердих часток добавки на дрібні суспензійовані вкраплення (щавлено реактивом 1): 1 — скупчення вкраплень, 2 — зона розосередження вкраплень, 3 — оболонкові форми.

Fig. 5. Destruction of solid particles of the additive into small suspended inclusions (etched with reagent 1): 1—accumulation of inclusions, 2—zone of dispersion of inclusions, 3—shell forms.

вою стопу і зон з різним вмістом заліза без чіткої поверхні приблизно дорівнювало 1. Також виявлено появу вкраплень оксиду міді. За 1706 К тенденція розчинення відокремлених рідких об'ємів в основі стопу і його насичення киснем посилилася. Це відобразилось у значному зменшенні кількості і розміру об'ємів з чіткою поверхнею розділу в порівнянні з попередніми пробами (до $\cong 5$ разів). Були зафіксовані окремі емульсовані вкраплення з розміром до 15 мкм (рис. 4, б).

Підвищення температури розтопу до 1743 К викликало появу в структурі проби дрібних вкраплень суспензії з розміром до 5 мкм (рис. 5). Вони, вірогідно, утворились в результаті руйнації зерен і блоків субзерен, відокремлених від твердої добавки (див. рис. 2, з) і представляли собою субзерна. Такі вкраплення утворювали скупчення в основі стопу і зони, де відбувалось їх розосередження. Поряд з тим в структурі виникали утворення, що на поверхні шліфа мали вигляд мідного осердя, оточеного тонкою залізною оболонкою (див. рис. 5).

При взаємодії добавки з розтопом її нагрівання було неоднорідним і одночасно мали місце як дифузійний так і кінетичний механізми розчинення, картини яких були зафіксовані на її відокремлених частинах (рис. 6).

Як видно з рисунку 6, а при дифузійному механізмі взаємодії відбувалось утворення шарів з різним вмістом компонентів. При кінетичному характері взаємодії здійснювалось відокремлення твер-

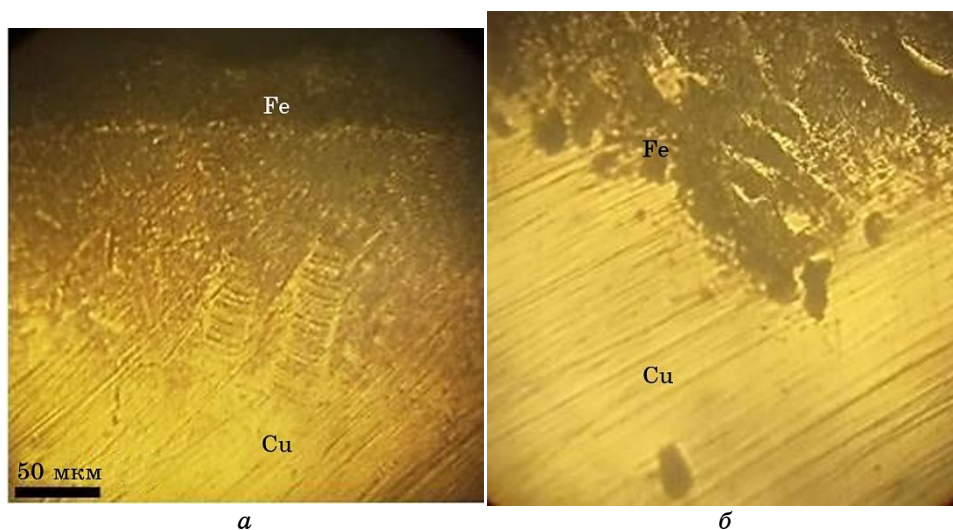


Рис. 6. Взаємодія твердої добавки Fe розтопом Cu (щавлено реактивом 2): дифузійний механізм (а), кінетичний механізм (б).

Fig. 6. Interaction of solid Fe additive with molten Cu (etched with reagent 2): diffusion mechanism (a), kinetic mechanism (б).

дих часток добавки, які в свою чергу руйнувались на частки 5–50 мкм по межах зерен і блоків субзерен (див. рис. 6, б). З урахуванням одержаних результатів найбільш сприятливими температурами ведення топлення є діапазон 1523–1623 К.

За аналізу структури злитка встановлено, що у ньому збереглися фази, виявлені за аналізу проб металу по ходу топлення (рис. 7). Значну частину площі шліфа злитка займали об'єми зі структурою типу замороженої дрібнодисперсної суспензії (див. рис. 7, а). Зафіксовані окремі ділянки, що містили об'єми різного складу, розділені чіткою міжфазною поверхнею типу біметалу (див. рис. 7, б), а також зони стику трьох об'ємів різного складу. Спостерігались окремі емульсовані вкраплення, які можна класифікувати як фрагменти структури типу замороженої емульсії (рис. 7, б). В структурі виявлені утворення оболонкової форми значно більші за розміром, ніж ті, що були виявлені в процесі топлення (див. рис. 7, в, з і рис. 5).

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що в умовах топлення в індукційній тигельній печі бінарного стопу на основі Cu з добавкою 1% мас. Fe при ламінарному режимі течії розтопу в ньому (період до 30 с після вводу в рідку мідь з температурою 1448 К добавки Fe циліндричної форми з тем-

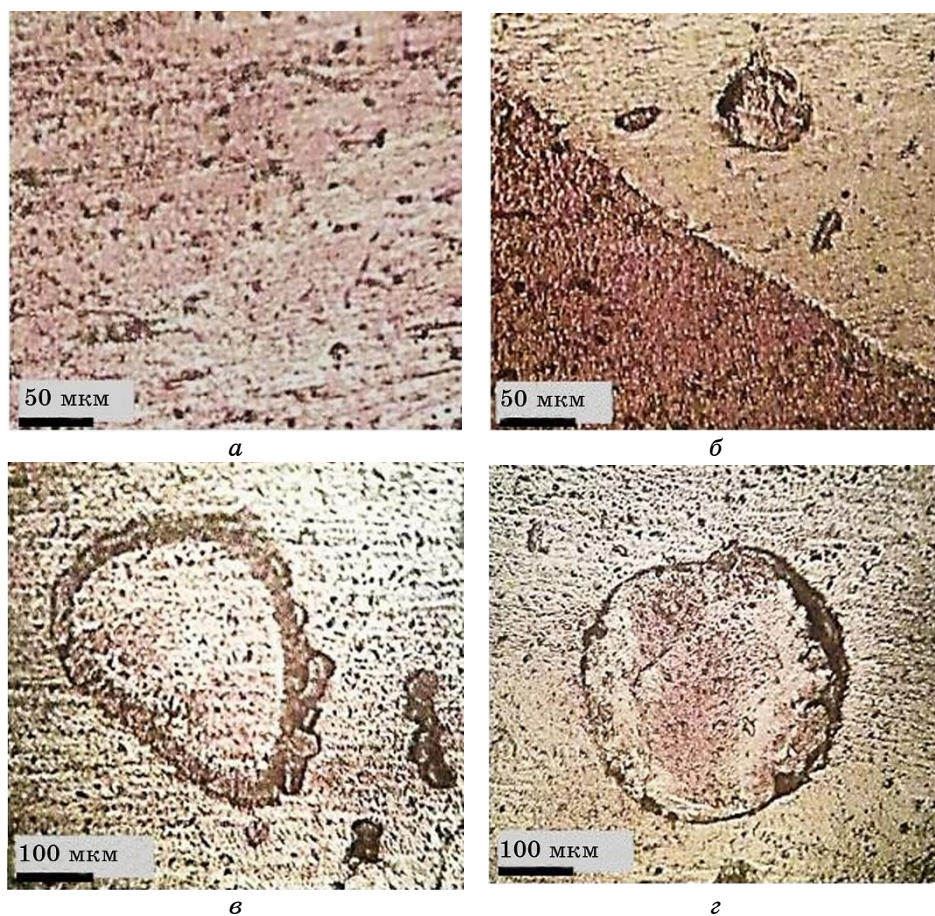


Рис. 7. Об'єми з різним складом в структурі стопку (щавлено реактивом 2): зона з розосередженими вкрапленнями суспензії (а), окремі емульсовані вкраплення і зона стику двох об'ємів з різним складом (б), об'єм міді, оточений оболонкою з частинок (в), об'єм міді, оточений плівкою (г).

Fig. 7. Volumes with different compositions in the ingot structure (etched with reagent 2): zone with dispersed inclusions of the suspension (a), separate emulsified inclusions and the junction zone of two volumes with different composition (б), a volume of copper surrounded by a shell of particles (в), the volume of copper surrounded by a film (г).

пературою у 293 К) виникали декілька рідких фаз, що мали чіткі міжфазні межі.

Визначено, що процес розчинення Fe відбувався у змішаному режимі причому кінетичний і дифузійний йшли паралельно. Одразу на початку взаємодії Fe з Cu починалось руйнування пограничного шару добавки, вірогідно, за рахунок інтенсивного перегріву тонкого зо-

внішнього шару феромагнетного тіла добавки індукованими в ній електрострумами високої частоти як прояв поверхневого ефекту (скін-ефекту). Цей процес після переходу добавки у парамагнетний стан після нагріву вище точки Кюрі тривав, але з меншою інтенсивністю через збільшення глибини проникнення електромагнетного поля в поверхневий шар добавки, що привело до зменшення величини виділеної питомої потужності електромагнетного поля в металі.

Встановлено, що всі зафіксовані в пробах по ходу топлення фази, що утворились в процесі взаємодії Cu з Fe, збереглись в злитку, одержаному після заливки всієї маси топлення (0,8 кг) в ливарну форму через 30 хв. після вводу Fe.

Виявлено, що підняття температури розтопу до 1643 К інтенсифікувало розчинення відокремлених рідких об'ємів в основі стопу і насичення розтопу киснем. Тому, для створення умов формування мікроемульсії, запобігання насичення основи стопу атомами добавки і киснем найбільш сприятливим діапазоном температур ведення топлення є 1523–1623 К при визначенні оптимального рівня інтенсивності перемішування розтопу.

Визначено, що зафіксовані структури типу заморожених суспензій і емульсій та біметалевої, у тому числі, які складались з мідного осердя і оболонки з фази на основі заліза, можуть бути реалізовані у злитках при розробці спеціальних технологічних прийомів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, Iss. 2–4: 256 (2005).
2. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. Alloys Comp.*, **740**: 194 (2018).
3. X. Luo, D. Yuan, H. Wang, H. Chen, X. Peng, X. Bao, J. Han, H. Huang, and B. Yang, *J. Magnetism Magnetic Mater.*, **556**: 15 (2022).
4. K. M. Liu, D. P. Lu, H. T. Zhou, Z. B. Chen, A. Atrens, and L. Lu., *Mater. Sci. Eng. A*, **584**: 114 (2013).
5. K. Liu, X. Sheng, Q. Li, M. Zhang, N. Han, G. He, J. Zou, W. Chen, and A. Atrens, *Materials*, **13**: 3464 (2020).
6. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li., *J. Alloys Comp.*, **742**: 99 (2018).
7. J. D. Verhoeven, S. C. Chen, and E. D. Gibson, *J. Mater. Sci.*, **24**, Iss. 5: 1748 (1989).
8. S. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *JPE DAV Section I: Basic and Appl. Res.*, **25**: 320 (2004).
9. Б. А. Кириевский, *Процессы литья*, № 2: 10 (2005).
10. X. Y. Lu, C. D. Cao, and B. Wei, *Mater. Sci. Eng. A*, **313**, Iss. 1: 198 (2001).
11. Д. Р. Вилсон, *Структура жидких металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1972).
12. R. Shi, Y. Wang, and D. Wheller, *Acta Mater.*, **61**: 1229 (2013).
13. Y. Chen, F. Liu, G. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. Alloys Comp.*, **1–2**: 427

- (2006).
14. J. Zhang, X. Cui, and Y. Wang, *Int. J. Cast Met. Res.*, **31**, Iss. 2: 87 (2018).
 15. В. М. Мальцев, Т. А. Барсукова, Ф. А. Борин, *Металлография цветных металлов и сплавов* (Москва: Metallurgizdat: 1960).
 16. Н. Н. Фомин, С. С. Затоловский, *Электрические печи и установки индукционного нагрева* (Москва: Metallurgiya: 1979).
 17. Ю. М. Гельфгат, О. А. Лиелаусис, Е. В. Щербинин, *Жидкий металл под воздействием электромагнитных сил* (Рига: Зинатне: 1975).
 18. М. Н. Сосненко, *Современные литейные формы* (Москва: Машиностроение: 1967).

REFERENCES

1. S. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, Iss. 2–4: 256 (2005).
2. X. Dai, M. Xie, S. Zhou, C. Wang, M. Gu, J. Yang, and Z. Li, *J. Alloys Comp.*, **740**: 194 (2018).
3. X. Luo, D. Yuan, H. Wang, H. Chen, X. Peng, X. Bao, J. Han, H. Huang, and B. Yang, *J. Magnetism Magnetic Mater.*, **556**: 15 (2022).
4. K. M. Liu, D. P. Lu, H. T. Zhou, Z. B. Chen, A. Atrens, and L. Lu., *Mater. Sci. Eng. A*, **584**: 114 (2013).
5. K. Liu, X. Sheng, Q. Li, M. Zhang, N. Han, G. He, J. Zou, W. Chen, and A. Atrens, *Materials*, **13**: 3464 (2020).
6. S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, I. Wang, and T. Li., *J. Alloys Comp.*, **742**: 99 (2018).
7. J. D. Verhoeven, S. C. Chen, and E. D. Gibson, *J. Mater. Sci.*, **24**, Iss. 5: 1748 (1989).
8. S. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *JPE DAV Section I: Basic and Appl. Res.*, **25**: 320 (2004).
9. B. A. Kirievskiy, *Protsessy Lit'ya*, No. 2: 10 (2005) (in Russian).
10. X. Y. Lu, C. D. Cao, and B. Wei, *Mater. Sci. Eng. A*, **313**, Iss. 1: 198 (2001).
11. D. R. Wilson, *Struktura Zhidkikh Metallov i Splavov* [Structure of Liquid Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1972) (in Russian).
12. R. Shi, Y. Wang, and D. Wheller, *Acta Mater.*, **61**: 1229 (2013).
13. Y. Chen, F. Liu, G. Yang, X. Q. Xu, and Y. H. Zhou, *J. Alloys Comp.*, **1–2**: 427 (2006).
14. J. Zhang, X. Cui, and Y. Wang, *Int. J. Cast Met. Res.*, **31**, Iss. 2: 87 (2018).
15. V. M. Mal'tsev, T. A. Barsukova, and F. A. Borin, *Metallografiya Tsvetnykh Metallov i Splavov* [Metallography of Non-Ferrous Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgizdat: 1960) (in Russian).
16. N. N. Fomin and S. S. Zatulovskiy, *Elektricheskie Pechi i Ustanovki Induktsionnogo Nagreva* [Electric Furnaces and Induction Heating Installations] (Moscow: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
17. Yu. M. Gel'fgat, O. A. Lielausis, and E. V. Shcherbinin, *Zhidkiy Metall pod Vozdeystviem Elektromagnitnykh Sil* [Liquid Metal under the Influence of Electromagnetic Forces] (Riga: Zinatne: 1975) (in Russian).
18. M. N. Sosnenko, *Sovremennyye Liteynyye Formy* [Modern Foundry Molds] (Moscow: Mashinostroenie: 1967) (in Russian).

Засновник: НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА 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 ДПРІВ «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-novejshie-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 (ЄДРПОУ): 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: передоплата 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^a 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-novejshie-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^б 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.