

Vol. 45, No. 2
February 2023

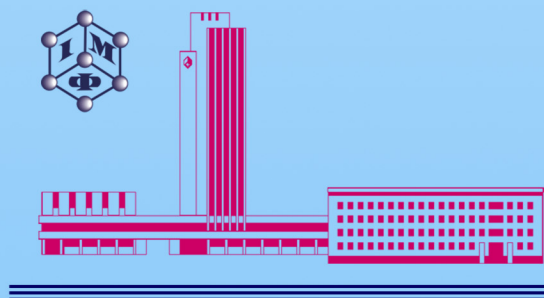
ISSN 1024-1809

METALLOPHYSICS and ADVANCED TECHNOLOGIES

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii

Том 45, № 2 (2023)



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

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

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

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

EDITORIAL ADVISORY BOARD MEMBERS AND REGIONAL EDITORS

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

AN INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL

METALLOPHYSICS AND ADVANCED TECHNOLOGIES

(Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

Volume 45, No. 2; February, 2023

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Foreign Subscribers	V
	Information for Contributors	VII
Electronic Structure and Properties	Impact Dielectric Thickness and Contact Area on Electrical Properties of Fe/MgO/Fe System <i>V. O. BURLAKOV, O. Ye. POHORELOV, and O. V. FILATOV</i>	157
	Peculiarities of Structuring of Thin Copper Films and Determination of Their Plasmon-Resonance Properties <i>M. Yu. BARABASH, A. A. KOLESNICHENKO, D. S. LEONOV, R. V. LYTUVYN, A. Yu. SEZONENKO, I. V. LUKIANENKO, Ie. G. BYBA, M. M. YAMSHYNSKYI, and Ye. M. BOBOSHKO</i>	169
Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials	The Surface Structure Modification of J163 Brass after Treatment with Ion Sputtering in a Helicon Discharge <i>E. M. RUDENKO, M. Ye. SVAVIL'NYY, T. Yu. KYRYCHOK, V. Ye. PANARIN, V. A. BAHLAY, M. A. SKORIK, V. H. OLIYNYK, and M. V. DYAKIN</i>	183
	Creation and Comparison of Properties of Composites Based on Ceramics Filled with Straight or Helical Carbon Nanotubes for CJP 3D Printing Technology <i>Ol. D. ZOLOTARENKO, E. P. RUDAKOVA, An. D. ZOLOTARENKO, N. Y. AKHANOVA, M. UALKHANOVA, D. V. SHCHUR, M. T. GABDULLIN, T. V. MYRONENKO, A. D. ZOLOTARENKO, M. V. CHYMBAI, and I. V. ZAGORULKO</i>	199
Physics of Strength and	Surface modification of 3D-printed alloy Ti–6Al–4V by ultrasonic impact treatment	

Plasticity	<i>S. M. VOLOSHKO, B. M. MORDYUK, M. O. VASYLYEV, V. I. ZAKIEV, A. P. BURMAK, and N. V. FRANCHIK</i>	217
	Stressed State of Chrome Parts During Diamond Burnishing	
	<i>M. BEMBENEK, V. KOPEI, L. ROPYAK, and K. LEVCHUK</i>	239
	Effect of Predeformation in the Microplasticity Interval on the Strength Characteristics of Superplastic Eutectic Bi-43% wt. Sn Alloy	
	<i>V. F. KORSHAK</i>	251
Crystal-Lattice Defects	The Influence of Hydrogen on the Process of Changing the Shape of Palladium Plates at a Temperature above at the Critical Temperature	
	<i>O. M. LYUBYMENKO</i>	263
	Features of Identifying the Primary Structure of Carbon Steels for the Production of Railway Axles	
	<i>O. I. BABACHENKO, T. V. BALAKHANOVA, O. A. SAFRONOVA, and Zh. A. DEMENT'EVA</i>	275

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

Executive Managing Editor—*O. S. Gatsenko*

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

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

Editorial Office Address:

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

36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

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

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

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

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

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

Printed by Publishing House 'Akademperiodyka', of the NAS of Ukraine

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

Registration Certificate of Publishing Subject: ДК № 544 on 27.07.2001

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

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

Issue DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.02>

МЕТАЛОФІЗИКА ТА НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.

Том 45, № 2; лютий, 2023

ЗМІСТ

Редакційні оголошення	Інформація для закордонних передплатників	V
	Інформація для авторів	VII
Електронні структура і властивості	Вплив товщини діелектрика та площі контакту на електричні властивості системи Fe/MgO/Fe <i>В. О. БУРЛАКОВ, О. Є. ПОГОРЕЛОВ, О. В. ФІЛАТОВ</i>	157
	Особливості структуроутворення тонких плівок міді та визначення їхніх плазмонно-резонансних властивостей <i>М. Ю. БАРАБАШ, А. А. КОЛЕСНІЧЕНКО, Д. С. ЛЕОНОВ, Р. В. ЛИТВИН, А. Ю. СЕЗОНЕНКО, І. В. ЛУК'ЯНЕНКО, Є. Г. БИБА, М. М. ЯМШИНСЬКИЙ, Є. М. БОБОШКО</i>	169
Будова та властивості наномасштабних і мезоскопічних матеріалів	Модифікування структури поверхні латуні Л63 після оброблення йонним розпорошенням у геліконному розряді <i>Є. М. РУДЕНКО, М. Є. СВАВІЛЬНИЙ, Т. Ю. КИРИЧОК, В. Є. ПАНАРІН, В. А. БАГЛАЙ, М. А. СКОРИК, В. Г. ОЛІЙНИК, М. В. ДЯКІН</i>	183
	Створення та порівняння властивостей композитів на основі кераміки, наповненої прямими або спіральними вуглецевими нанотрубками для технології кольорового струминного 3D-друку <i>О. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Е. П. РУДАКОВА, А. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Н. Й. АХАНОВА, М. УЛЬХАНОВА, Д. В. ЩУР, М. Т. ГАБДУЛЛІН, Т. В. МИРОНЕНКО, А. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, М. В. ЧИМБАЙ, І. В. ЗАГОРУЛЬКО</i>	199
Фізика міцності та пластичності	Модифікування поверхні 3D-друкованого стопу Ti-6Al-4V ультразвуковим ударним обробленням <i>С. М. ВОЛОШКО, Б. М. МОРДЮК, М. О. ВАСИЛЬЄВ,</i>	

Дефекти кристалічної ґратниці	<i>В. І. ЗАКІЄВ, А. П. БУРМАК, Н. В. ФРАНЧІК</i>	217
	Напружений стан хромованих деталей під час алмазного полірування під тиском	
	<i>М. БЕМБЕНЕК, В. КОПЕЙ, Л. РОПЯК, К. ЛЕВЧУК</i>	239
	Вплив попередньої деформації в інтервалі мікропластичності на характеристики міцності надпластичного евтектичного стопу Bi–43% мас. Sn	
	<i>В. Ф. КОРШАК</i>	251
	Вплив Гідроґену на процес зміни форми пластин з паладію за температури вище критичної	
	<i>О. М. ЛЮБИМЕНКО</i>	263
	Особливості виявлення первинної структури вуглецевих криць для виробництва залізничних осей	
	<i>О. І. БАБАЧЕНКО, Т. В. БАЛАХАНОВА, О. А. САФРОНОВА, Ж. А. ДЕМЕНТЬЄВА</i>	275

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

Відповідальний секретар редакційної колегії *О. С. Гаценко*

Редактор-коректор *О. С. Гаценко*

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

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

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

Адреса редакції:

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, РБВ—Редакція «МНТ»

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

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

Ел. пошта: mfint@imp.kiev.ua

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

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

Затверджено до друку вченою радою Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії журналу англійською, або українською мовами

Підписано до друку 23.02.2023 р. Формат 70 × 100/16.

Ум. друк. арк. 11,70. Обл.-вид. арк. 10,76.

Тираж 55 пр. Зам. №6922 від 03.05.2023 р.

Віддруковано ВД «Академперіодика» НАН України

вул. Терещенківська, 4; 01024 Київ, Україна

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

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

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

DOI (випуску): <https://doi.org/10.15407/mfint.45.02>

INFORMATION (GUIDELINES) FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Copyright Transfer Agreement

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

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

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ІНФОРМАЦІЯ (ПРАВИЛА) ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Написи на рисунках (особливо на півтонових) слід по можливості замінити літерними позначеннями (набраними на контрастному фоні), а криві позначити цифрами або різними типами ліній/маркерів, які мають бути роз'ясненими в підписах до рисунків або в тексті. На графіках усі лінії/маркери мають бути достатньої товщини/розміру для якісного відтворення їх у зменшеному в 2–3 рази вигляді (рекомендована початкова ширина рисунка — 12,7 см). Світlinи 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 чергово за першою згадкою джерела. Приклади оформлення посилань наведено нижче (просимо звернути увагу на порядок розташування ініціалів і прізвищ авторів, бібліографічних відомостей і на розділові знаки, а також на необхідність зазначення **всіх** співавторів цитованої роботи та її ідентифікатора **DOI**, якщо він є):

1. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 127 (2022) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0127>
2. V. B. Tarelny, O. P. Gaponova, and Ye. V. Konoplianchenko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 1: 27 (2022). <https://doi.org/10.15407/ufm.23.01.027>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tverdogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*. V (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. A. Eh. Krug, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
9. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for the Degree of Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35430.22089>
10. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Publ. November 21, 1979) (in Russian).
11. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
12. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Слід використовувати загальноприйняті скорочення назв журналів:

<https://www.cas.org/support/documentation/references/corejournals>;
<https://cdn.journals.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
https://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<https://mathscinet.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.

Необхідною вимогою є також надання авторами додаткового списку цитованої літератури (**References**) в латинський транслітерації (система BGN/PCGN; рекомендовані транслітератори: <http://www.slovyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>).

Після транслітерованих назв книг, дисертацій, патентів та ін. слід у квадратних дужках наводити їхній англomовний переклад (див. приклади вище). При транслітерації статей з МФНТ слід використовувати написання П.І.Б. авторів, наведені лише в англomовному змісті відповідного випуску, і офіційну транслітеровану назву журналу (див. також першу сторінку кожної статті та сайт).

12. Коректура авторам надсилається електронною поштою у вигляді pdf-файлу після завершення етапу **рецензування**. На перевірку коректури авторам відводяться 5 робочих днів. Після закінчення зазначеного терміну стаття автоматично направляється до друку. Виправлення слід відмітити та прокоментувати в самому pdf-файлі або оформити у вигляді переліку виправлень (підписаного уповноваженим представником колективу авторів) і переслати електронною поштою на адресу редакції.

Електронний варіант статті надсилається на e-mail: mfint@imp.kiev.ua (з темою, що починається словом 'mfint'). Друкована версія рукопису (якщо у ній є потреба) надсилається за адресою: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, редакція МФНТ; бульвар Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна або відповідному регіональному редактору (див. сайт).

Автори можуть вільно завантажити pdf-файли опублікованих статей з сайту журналу (<https://mfint.imp.kiev.ua>), а також замовити друковані примірники випуску журналу зі своєю статтею, надіславши до редакції журналу разом з **коректурою відповідну заявку та квитанцію про оплату** друку необхідної кількості примірників випуску на умовах, аналогічних передплатним.

Відповідно до угод між редакцією МФНТ, засновниками та видавцем журналу, редакція вважає, що автори, надсилаючи їй рукопис статті, передають засновникам, видавцю та редколегії право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами, і просить авторів відразу прикладати до рукопису «Угоду про передачу авторського права».

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «_____», передаємо засновникам, видавцю та редколегії журналу «Металофізика та новітні технології» (згідно з угодами між ними) право опублікувати цей рукопис мовою оригіналу та в перекладі іншими мовами. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб або організацій і принципів наукової етики. При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цього рукопису.

Підписи авторів: _____ (П.І.Б., дата, адреса, тел., e-mail)

PACS numbers: 73.61.Ng, 77.22.Jp, 77.55.+f, 81.07.Lk, 81.70.Bt, 84.37.+q

Вплив товщини діелектрика та площі контакту на електричні властивості системи Fe/MgO/Fe

В. О. Бурлаков, О. Є. Погорелов, О. В. Філатов

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

За допомогою оригінальної методики в роботі досліджено електричні властивості тунельної тонкоплівкової системи Fe/MgO/Fe, у якій одним із металевих елементів виступав залізний зонд, що контролювано заглиблювався в об'єм діелектрика. Це дозволило дослідити електричні властивості системи Fe/MgO/Fe за зміни фізичних параметрів, таких як площа контакту та товщина діелектрика. За отриманими результатами провідності для системи Fe/MgO/Fe визначено коефіцієнти та закономірності, що дали змогу аналітично розраховувати вольт-амперні характеристики в широкому діапазоні товщини діелектрика та площі контакту. Встановлено, що опір тунельної системи Fe/MgO/Fe має немонотонну залежність від товщини діелектрика та зростає приблизно в 3 рази при збільшенні товщини MgO на 0,21 нм. Збільшення площі контакту призводить до лінійного зменшення опору системи Fe/MgO/Fe зі збереженням величини густини струму та наближенню експериментальної вольт-амперної характеристики до лінійної залежності. Це пов'язували з впливом локальних областей провідності, що виникають за рахунок дефектів та домішок, на характер провідності системи. За допомогою електричного пробного діелектрика для отриманих вольт-амперних характеристик визначалась товщина діелектрика і гранична напруга, за якої зберігається тунельний характер провідності. Встановлено, що в діапазоні товщин MgO 1–4 нм діелектрична міцність зростає до 6,6 МВ/см, а в діапазоні 4–10 нм зменшу-

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

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

Citation: V. O. Burlakov, O. Ye. Pohorelov, and O. V. Filatov, Impact Dielectric Thickness and Contact Area on Electrical Properties of Fe/MgO/Fe System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 157–168 (2023) (in Ukrainian).
DOI: 10.15407/mfint.45.02.0157

ється до 6,2 МВ/см.

Ключові слова: оксид магнію, тунельний струм, товщина діелектрика, площа контакту, діелектрична міцність, вольт-амперна характеристика.

In this paper, the electrical properties of the Fe/MgO/Fe tunnel system are studied using an original technique, in which upper metal element was an iron probe inserted into the dielectric in a controlled manner. This makes it possible to study the electrical properties of the Fe/MgO/Fe system upon changing the physical parameters such as contact area and dielectric thickness. Based on the obtained results of the conductivity measurements, the corresponding approximation coefficients are determined. This allows to analytically calculating the I - V characteristics in a wide range of dielectric thickness and contacting area. It is established that the resistance of the Fe/MgO/Fe system is non-monotonically dependent on the dielectric thickness and growth in ~ 3 times when the MgO thickness increases by 0.21 nm. An increase of the contact area leads to a linear decrease of the resistance of the Fe/MgO/Fe system while preserving the value of current density and approaching the experimental I - V characteristic to a linear dependence. This effect is attributed to the influence of local areas of conductivity, arising due to the defects and impurities, on the specifics of the conductivity of the whole system. The thickness of the dielectric and the limit voltage, at which the tunnel type of conductivity is preserved, are determined from I - V characteristics during the process of electrical breakdown of the dielectric. It was established that the dielectric strength increases to 6.6 MV/cm for the MgO thicknesses ranging from 1 nm to 4 nm and decreases to 6.2 MV/cm in the range from 4 nm to 10 nm.

Key words: magnesium oxide, tunnel current, dielectric thickness, contact area, dielectric breakdown, I - V characteristic.

(Отримано 28 грудня 2022 р.; остаточн. варіант — 12 січня 2023 р.)

1. ВСТУП

Необхідність у нарощуванні щільності пам'яті, портативність сучасних інформаційних пристроїв та зменшення енерговитрат стимулює пошуки та застосування нових типів пам'яті. Перспективною наразі є енергонезалежна пам'ять нового покоління — магнетна пам'ять з довільним доступом (MRAM) на основі магнетного тунельного переходу. Цей тип пам'яті демонструє низькі витрати енергії [1], компактність [2], високу швидкість [3] та майже відсутність обмеження на кількість циклів запису чи стирання біту інформації і легку інтеграцію зі схемами CMOS [4]. Однак більшість механізмів перемикування (переорієнтації намагніченості) вимагають високої густини струму [5]. Це спонукає до створення структур з малою площею контакту та товщиною діелектрика [6], що в результаті може призводити до Джоулевого перегріву [7], стимуляції

електродифузійних процесів [8] і діелектричного пробою в тонкоплівкових тунельних системах [9]. На шляху до масштабного комерційного застосування MRAM стоїть комплексне вирішення нагальних проблем.

Тонкоплівкова система Fe/MgO/Fe може слугувати магнітним тунельним переходом — системою, в якій два феромагнетики розділені тонким шаром ізолятора. Якщо ізоляційний шар дуже тонкий (нанометри), то електрони, що відповідальні за електричну провідність, можуть тунелювати від одного електрода до іншого. Існує декілька аналітичних моделей, які дозволяють розраховувати тунельний струм в залежності від висоти потенціального бар'єра та товщини діелектрика [10] з урахуванням густини електронних станів в металах [11]. Однак необхідно з обережністю підходити до прогнозування експериментальних результатів, виходячи із розрахункових даних. Це пов'язано з рядом фізичних параметрів, які не враховуються в розрахунках, але можуть додати суттєвий внесок в величину тунельного струму. До них відносяться: спінова залежність густини станів магнітних електродів, спряженість кристалічних ґратниць, можливість тунелювання через «гарячі точки». Це є місця, де бар'єр тонший, спостерігається стрибкова провідність через локалізовані стани в бар'єрі, пов'язані з наявністю домішок, та локальні отвори у бар'єрі, де провідність є омичною.

На практиці це доповнюється проблемою коректного визначення величини густини струму, оскільки при виготовленні тунельних систем шерсткість підкладинки та спосіб напорошення можуть призводити до нерівномірності товщини діелектрика по площі контакту. В результаті струм, що протікає через систему, складається із суми потоків для всіх наявних значень товщини діелектрика. Це, в свою чергу, ускладнює оцінку впливу густини струму на довговічність та стабільність системи.

Враховуючи фундаментальний та прикладний інтерес до процесів, що відбуваються в тунельних системах, існує необхідність в проведенні комплексного дослідження електричних властивостей системи Fe/MgO/Fe в широкому діапазоні товщин діелектрика та площі контакту, що дозволить зробити узагальнюючі висновки щодо характеру провідності системи.

2. МЕТОДИКА І МАТЕРІЯЛИ

Для дослідження електричних властивостей тонкоплівкових тунельних систем було розроблено оригінальну методику, що уможливило реєструвати вольт-амперні характеристики за зміни фізичних параметрів контакту: товщини діелектрика та площі контакту. З цією метою було модифіковано пристрій кінетичного індентування установки УПМ-11 таким чином, що навантаження прикладалося

через п'єзоелектричний актуатор до залізного зонда, який розміщено замість алмазної пірамідки. Зонд під'єднано в схему вимірювання в якості одного із контактів. Другим контактом виступала плівка заліза, напорошена на ситалову підкладку. Аналогічно до 4-х точкового методу опір системи вимірювався безпосередньо на тунельному переході. Різниця потенціалів між контактами формувалась генератором знакозмінних трикутних імпульсів. Сигнал фіксувався цифровим осцилографом. Для забезпечення руху зонда в нанометровому діапазоні було модифіковано блок управління УПМ-11. Це дозволило на кілька порядків зменшити крок переміщення зонду. Розроблена методика дозволяла збільшувати площу контакту тунельної системи, змінюючи діаметр вістря зонда. Відповідно, дослідження електричних властивостей системи Fe/MgO/Fe в залежності від площі контакту проводились на одному зразку. Для дослідження використовували три зонди з різним діаметром вістря: 70 мкм, 140 мкм і 250 мкм, відповідно площа контакту складала $S \approx 4 \cdot 10^3$ мкм², $15 \cdot 10^3$ мкм², $50 \cdot 10^3$ мкм².

Досліджуваний зразок, складався з по чергово напорошених на підкладку з ситалу СТ-2 шарів металу Fe (50 нм) та діелектрика MgO (10 нм). Напорошення шарів Fe та MgO проводили в установці ВУП-5М електронно-променевим розпорошенням відповідної мішені. Схему контакту наведено на рис. 1.

За допомогою блока управління УПМ-11 здійснювали через п'єзоелектричний актуатор поступове заглиблювання залізного зонда в шар MgO, що призводило до зміни товщини діелектрика. Реєстрація вольт-амперних характеристик системи проводилась на

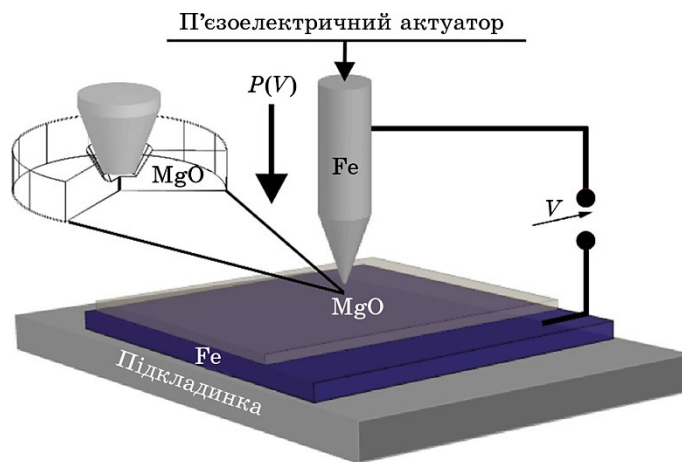


Рис. 1. Схема дослідження контакту Fe/MgO/Fe.

Fig. 1. Scheme of study of the Fe/MgO/Fe contact.

кожному кроці зміни товщини діелектрика, яку визначали за напругою діелектричного пробою. Використання зондів з різною площею вістря дозволило дослідити вплив площі контакту на електричні властивості системи Fe/MgO/Fe.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо, тунельний струм має нелінійну залежність від напруги, а диференційна провідність має параболічний характер за винятком невеликого зміщення [12]. Серія одержаних експериментальних вольт-амперних характеристик та диференційної провідності тришарової системи Fe/MgO/Fe–зонд представлена для різних товщин діелектрика (рис. 2).

Незначна несиметричність вольт-амперних характеристик і диференційної провідності за зміни полярності напруги пов'язана з відмінністю параметрів залізного зонда та тонкої плівки, які виступають в ролі верхнього та нижнього контактів системи Fe/MgO/Fe. Зі зменшенням товщини діелектрика MgO на один півперіод (0,21 нм) опір системи спадає в декілька разів, оскільки тунельний струм має експоненційну залежність від товщини діелектрика. В сканівній тунельній мікроскопії для оцінки величини тунельного струму можна використовувати спрощену формулу [13]:

$$I_T = envS \exp \left[-4\pi \sqrt{\frac{2m(\varphi - eV)}{h^2}} d \right], \quad (1)$$

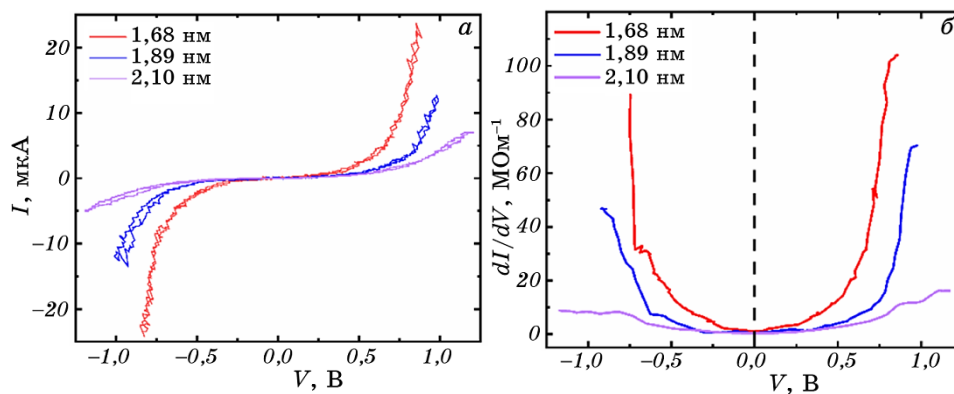


Рис. 2. Вплив товщини діелектрика в системі Fe/MgO/Fe на: вольт-амперні характеристики контакту (а) та його диференційну провідність (б).

Fig. 2. The influence of the dielectric thickness Fe/MgO/Fe system on: I – V characteristics of the contact (а), differential conductivity (б).

де e — заряд електрона, n — концентрація електронів провідності в металі, m — маса електрона, v — швидкість електронів, S — площа контакту, d — товщина діелектрика, ϕ — висота потенціального бар'єру (половина ширини забороненої зони діелектрика), V — різниця потенціалів.

Тоді з формули (1):

$$\ln I_T = \ln(en v S) - 4\pi \sqrt{\frac{2m(\phi - eV)}{h^2}} d, \quad (2)$$

З отриманого рівняння (2), у випадку потенціального бар'єру $\phi = 3-4$ еВ (що характерно для діелектрика MgO з шириною забороненої зони $\sim 7,8$ еВ) логарифмічна залежність тунельного струму від напруги матиме лінійний характер за напруги зміщення $0,3-1$ В, що відповідає результатам експерименту (рис. 3, а).

Для кожної з експериментальних кривих (рис. 3, а) визначається деякий коефіцієнт пропорційності η логарифмічної залежності $\ln I$ від напруги та початкове значення $\ln I_0$ (при $V \rightarrow 0$ В). Тоді можна одержати апроксимуючу залежність для побудови вольт-амперної характеристики у вигляді:

$$I = \exp[\ln I_0 + \eta V], \quad (3)$$

що узгоджується з експериментальними вольт-амперними характеристиками (рис. 3, б).

Оскільки серію вольт-амперних характеристик (рис. 2, а) одержано в одній точці контакту, то, з деяким наближенням, мож-

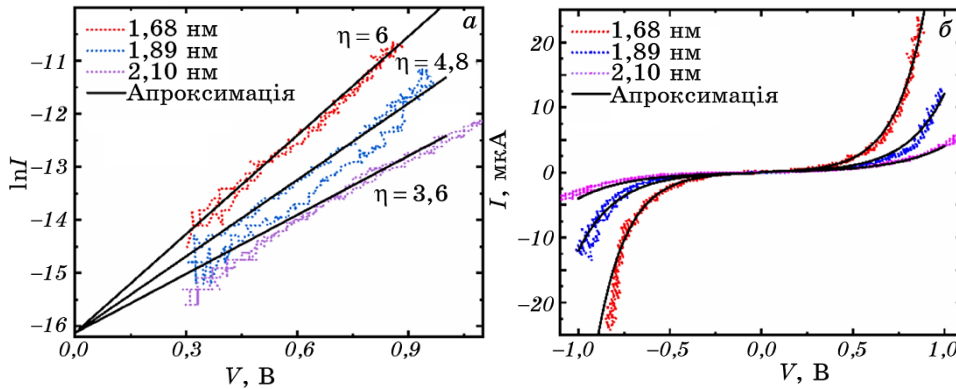


Рис. 3. Апроксимація експериментальних вольт-амперних характеристик: в напівлогарифмічних координатах (а), в лінійних координатах (б).

Fig. 3. Approximation of the experimental I - V characteristics: in semi-logarithmic coordinates (а), in linear coordinates (б).

на вважати, що параметри тунельної системи, які входять в формулу (1) та (2), є незмінними, окрім товщини діелектрика. Тоді, для одержаних кривих (рис. 3, *a*) коефіцієнт пропорційності η залежить лише від товщини діелектрика та має лінійну залежність, що описується рівнянням:

$$\eta = 15,6 - 5,71d, \quad (4)$$

де d — товщина діелектрика в нм.

З даного рівняння можливо розрахувати значення η для широкого діапазону товщин діелектрика. Підставивши отримані значення в рівняння (3), вдається побудувати серію вольт-амперних характеристик для досліджуваного контакту (рис. 4, *a*) та зміну опору системи Fe/MgO/Fe зі зміною товщини діелектрика (рис. 4, *б*).

Як видно з рисунку 4, *б* опір тунельної системи Fe/MgO/Fe має нелінійний характер від товщини діелектрика, що зростає в 3,32 рази зі зміною товщини на один півперіод ґратниці MgO (0,21 нм). Однак, якщо взяти характерні дані e , n , v , m , ϕ для системи Fe/MgO/Fe і підставити в формулу (1), то отримаємо емпіричну залежність:

$$I_T = 6,2 \cdot 10^5 \exp(-17,4d). \quad (5)$$

За такої залежності опір системи має зростати в 38,6 рази зі зміною товщини на один півперіод ґратниці MgO (0,21 нм). Виявлена невідповідність може бути пов'язана з неврахованими параметрами, що визначають прозорість потенціального бар'єра в системі ме-

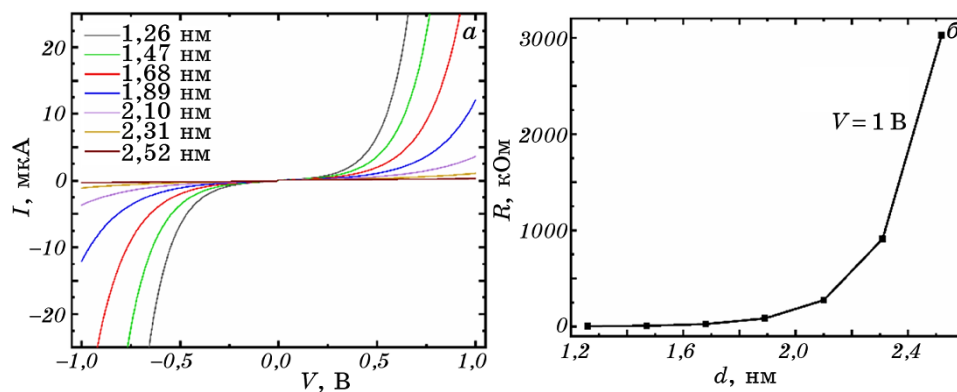


Рис. 4. Розраховані для системи Fe/MgO/Fe: вольт-амперні характеристики (*a*), залежність опору від товщини діелектрика за прикладеної напруги 1 В.

Fig. 4. Calculated for the Fe/MgO/Fe system: I - V characteristics (*a*), the resistance dependence vs. the dielectric thickness at the applied voltage of 1 V (*б*).

тал-діелектрик-метал, що не враховані в формулах (1), (5).

Щодо досліджень впливу площі контакту S на тунельний струм I , то за формулою (1) вона повинна мати лінійний характер за однієї товщини діелектрика. При збільшенні S зростає область, крізь яку електрони можуть тунелювати і, відповідно, зростає величина I зі збереженням величини густини струму. На рисунку 5, *а* представлені експериментальні вольт-амперні характеристики, отримані за різної площі контакту та однієї товщини діелектрика ($d = 2,6$ нм).

Незначна відмінність коефіцієнтів пропорційності η логарифмічної залежності струму $\ln I$ від напруги (рис. 5, *б*) може бути пов'язана з різними місцями контакту залізного зонду з поверхнею діелектрика. Екстраполюючи коефіцієнт η вдається визначити значення $\ln I_0$ для кожної з експериментальних кривих. Зі співставлення формул (2) і (3) I_0 повинна мати лінійну залежність від площі контакту (рис. 6, *а*). Визначивши параметри залежності, можна побудувати розрахункові вольт-амперні криві для системи Fe/MgO/Fe за різної площі контакту (рис. 6, *б*).

Для апроксимації вольт-амперних характеристик використовувалась спрощена формула, що є коректною за напруги більше 0,3 В, а для меншого діапазону напруги необхідно використовувати іншу апроксимуючу функцію, наприклад, [10]. Як видно з рисунку 5, *б* коефіцієнт нахилу η зменшується зі збільшенням площі контакту, що означає наближення до лінійної залежності струму від напруги. В експерименті збільшення площі контакту може призводити до збільшення впливу: дефектів, домішок, нерівномірності товщини діелектрика на характер провідності системи. Внаслідок цього зро-

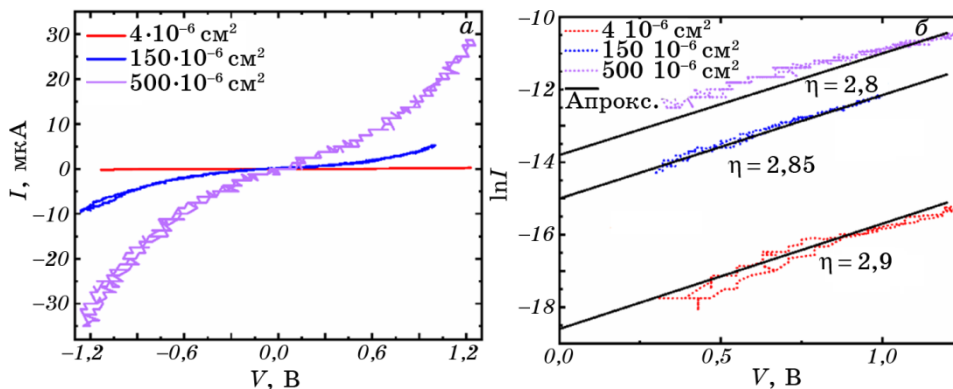


Рис. 5. Електричні властивості системи Fe/MgO/Fe за різної площі контакту: вольт-амперні характеристики (*а*), напівлогарифмічна залежність струму від напруги (*б*).

Fig. 5. Electrical properties of Fe/MgO/Fe system by different contact areas: I – V characteristics (*a*), semi-logarithmic I – V characteristics (*b*).

стає відхилення експериментальних результатів від лінійної залежності в напівлогарифмічних координатах. Це, в свою чергу, ускладнює визначення параметрів для апроксимації вольт-амперних характеристик.

Важливо зазначити, що для отриманих вольт-амперних характеристик визначалась гранична напруга, за якої зберігається тунельний характер провідності. При перевищенні граничного значення спостерігається електричний пробій діелектрика, коли ізолятор втрачає діелектричні властивості і провідність стає омичною. В тунельних системах це приводить до різкого зменшення опору. За напругою діелектричного пробою можливо визначити товщину діелектрика за формулою:

$$d = U / E, \quad (6)$$

де U — напруга діелектричного пробою, E — діелектрична міцність.

Шляхом поступового підвищення напруги трикутного сигналу визначалась напруга пробою для кожної з кривих вольт-амперних характеристик (рис. 7, а) в різних місцях контакту з діелектриком.

Для визначення діелектричної міцності системи Fe/MgO/Fe залізний зонд приводився в контакт з діелектриком та поступово збільшувалась прикладена напруга. Визначено, що за напруги 6,2 В струм різко зростає. Знаючи товщину напорошеного шару діелектрика ($d = 10$ нм) та напругу діелектричного пробою ($U = 6,2$ В) розраховано діелектричну міцність досліджуваної системи Fe/MgO/Fe

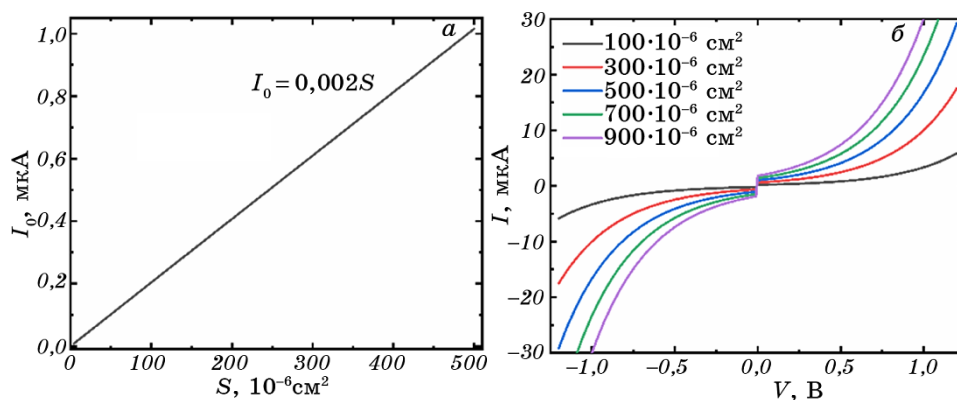


Рис. 6. Залежність I_0 від площі контакту (а), вольт-амперні характеристики системи Fe/MgO/Fe за товщини діелектрика $d = 2,6$ нм та різної площі контакту (б).

Fig. 6. Dependence of I_0 vs. contact area (a), I - V characteristics of Fe/MgO/Fe system for dielectric thickness $d = 2.6$ nm and different contact area (b).

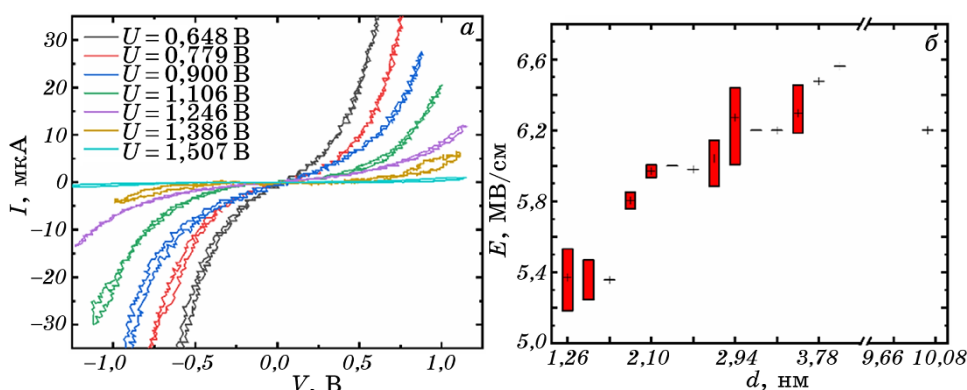


Рис. 7. Вольт-амперні характеристики з граничною напругою (а), залежності діелектричної міцності MgO від товщини (б).

Fig. 7. I - V characteristics with the limit voltage (a), dielectric strength of MgO by thickness (b).

($E = 6,2$ MB/cm). Оскільки розрахована діелектрична міцність відповідає літературними даними для системи FeCoB/MgO/FeCoB [14], то даний підхід є коректним для визначення товщини діелектрика.

Всі отримані результати напруги діелектричного пробою в залежності від товщини діелектрика показано на рис. 7, б з врахуванням розкиду значень. З літератури відомо [15], що діелектрична міцність не є константою в нанорозмірній області і за малих товщин діелектрика зростає, досягаючи максимуму, та починає спадати. Немонотонність діелектричної міцності від товщини діелектрика (рис. 7, б) може бути проявом пластичних властивостей матеріалу з утворенням структурних дефектів в результаті деформації шару MgO залізним зондом. Це також пояснює розкид значень діелектричної міцності для однієї товщини діелектрика отриманих в різних місцях контакту.

4. ВИСНОВКИ

Використання керованого зонда замість одного з металевих шарів у вивченні електричних характеристик тришарової тонкоплівкової системи дозволило провести унікальні дослідження властивостей тунельного контакту Fe/MgO/Fe за зміни товщини діелектрика. Аналіза та апроксимація експериментальних вольт-амперних характеристик контакту Fe/MgO/Fe дали можливість передбачувати і розраховувати вольт-амперні характеристики в широкому діапазоні товщин діелектрика та площі контакту. Встановлено, що опір

системи Fe/MgO/Fe зростає приблизно в 3 рази при збільшенні товщини MgO на 0,21 нм, що не відповідає розрахунковим оцінкам зміни опору на порядок. Дана невідповідність вказує на необхідність врахування додаткових параметрів діелектрика окрім його товщини при розрахунку прозорості тунельного бар'єру. Виявлена немонотонна залежність діелектричної міцності MgO від товщини, що пояснюється можливістю впливу структурних змін у шарі діелектрика із заглибленням в нього залізного зонда. Розроблена і апробована в роботі унікальна методика стане корисною для вивчення електрофізичних властивостей тунельних контактів і в інших системах, що використовуються, зокрема, для виготовлення комірок пам'яті MRAM.

Роботу виконано за підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми «Нерівноважні транспортні явища у матеріалах із шаруватою структурою» (0122U002366) та, частково, «Вплив товщини діелектрика та площі контакту на електричні властивості системи Fe/MgO/Fe» (0121U111996).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. J. Lin, S. H. Kang, Y. J. Wang, K. Lee, X. Zhu, W. C. Chen, X. Li, W. N. Hsu, Y. C. Kao, M. T. Liu, W. C. Chen, Yi Ching Lin, M. Nowak, N. Yu, and L. Tran, *IEEE Int. Electron Devices*, **1** (2009).
2. S. W. Chung, T. Kishi, J. W. Park, M. Yoshikawa, K. S. Park, T. Nagase, K. Sunouchi, H. Kanaya, G. C. Kim, K. Noma, M. S. Lee, A. Yamamoto, K. M. Rho, K. Tsuchida, S. J. Chung, J. Y. Yi, H. S. Kim, Y. S. Chun, H. Oyamatsu, and S. J. Hong, *IEEE Int. Electron Devices*, **27.1.1** (2016).
3. H. Noguchi, K. Ikegami, K. Kushida, K. Abe, S. Itai, S. Takaya, N. Shimomura, J. Ito, A. Kawasumi, H. Hara, and S. Fujita, *IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.*, **1** (2015).
4. Y. D. Chih, Y. C. Shih, C. F. Lee, Y. A. Chang, P. H. Lee, H. J. Lin, Y. L. Chen, C. P. Lo, M. C. Shih, K. H. Shen, H. Chuang, and T. Y. J. Chang, *IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.*, **222** (2020).
5. S. Yuasa, A. Fukushima, K. Yakushiji, T. Nozaki, M. Konoto, H. Maehara, H. Kubota, T. Taniguchi, H. Arai, H. Imamura, K. Ando, Y. Shiota, F. Bonell, Y. Suzuki, N. Shimomura, E. Kitagawa, J. Ito, S. Fujita, K. Abe, K. Nomura, H. Noguchi, and H. Yoda, *IEEE Int. Electron Devices*, **3.1.1** (2013).
6. K. C. Chun, H. Zhao, J. D. Harms, T. H. Kim, J. P. Wang, and C. H. Kim, *IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.*, **48**, No. 2: 598 (2013).
7. W. Zhao, X. Zhao, B. Zhang, K. Cao, L. Wang, W. Kang, Q. Shi, M. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Peng, J. O. Klein, L. A. De Barros Naviner, and D. Ravelosona, *Mater.*, **9**, Iss. 1: 41 (2016).
8. V. Burlakov, O. Filatov, and O. Pogorelov, *phys. status solidi (b)*, **258**, Iss. 4: 2000502 (2020).
9. D. V. Dimitrov, Zh. Gao, X. Wang, W. Jung, X. Lou, and O. G. Heinonen, *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 123110 (2009).

10. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**: 1793 (1963).
11. B. Koslowski, C. Dietrich, A. Tschetschetkin, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B*, **75**: 035421 (2007).
12. R. Lavrijsen, *MgO Based Magnetic Tunnel Junctions* (Eindhoven: Eindhoven University of Technology: 2006).
13. S. D. Karpukhin, J. A. Bykov, M. K. Boychenko, and V. O. Cheptsov, *Skanniruyushchaya Tunnel'naya Mikroskopiya. Apparatura, Printsip Raboty, Primenenie* [Scanning Tunnelling Microscopy. Equipment, Principle of Operation, Application] (Moscow: MGTU imeni N.J. Baumana: 2001) (in Russian).
14. A. A. Khan, J. Schmalhorst, A. Thomas, O. Schebaum, and G. Reiss, *J. Appl. Phys.*, **103**: 123705 (2008).
15. I. Yanagi, K. Fujisaki, H. Hamamura, and K. Takeda, *J. Appl. Phys.*, **121**: 045301 (2017).

PACS numbers: 68.37.-d, 68.55.-a, 78.20.-e, 78.67.-n, 81.15.-z, 81.15.Kk

Особливості структуроутворення тонких плівок міді та визначення їхніх плазмонно-резонансних властивостей

М. Ю. Барабаш^{*,**}, А. А. Колесніченко^{*}, Д. С. Леонов^{*},
Р. В. Литвин^{***}, А. Ю. Сезоненко^{*}, І. В. Лук'яненко^{*,**},
Є. Г. Биба^{*,**}, М. М. Ямшинський^{*,**}, Є. М. Бобошко^{*,**}

^{*}Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

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

^{***}Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

Основним завданням роботи було визначити особливості формування структури мідних плівок товщиною 100–300 нм на скляних підложжях, отриманих термічним напорошенням та вивчити ефекти оптичних резонансів в тонких металевих плівках міді за допомогою спектрів поглинання та комбінаційного розсіювання. Проведено дослідження атомно-кристалічної структури тонких плівок міді за допомогою рентгенівської дифрактометрії. Проаналізовано механізм утворення острівцевих тонких плівок. Результат

Corresponding authors: Maksim Yuriyovych Barabash
E-mail: mbarabash@nasu.kiev.ua

^{*}Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13 Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

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

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

Please cite this article as: M. Yu. Barabash, A. A. Kolesnichenko, D. S. Leonov, R. V. Lytvyn, A. Yu. Sezonenko, I. V. Lukianenko, Ye. G. Byba, M. M. Yamshynskiy and Ye. M. Boboshko, Peculiarities of Structuring of Thin Copper Films and Determination of Their Plasmon-Resonance Properties, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 169–182 (2023), DOI: 10.15407/mfint.45.02.0169.

перетворення структури визначається енергією взаємодії атомів плівки між собою та з підложжям, а також фізико-технологічними параметрами конденсації та наступних оброблень та відпалу. Ідентифіковано оптичні резонанси мідних плівок на скляних підложжях за допомогою спектрів поглинання та комбінаційного розсіювання.

Ключові слова: дифрактометрія, електронна мікроскопія, оптична спектроскопія, термічне напорошення, острівцеві плівки, розмірні ефекти.

The main task of the work was to determine the peculiarities of structure formation of the copper films with a thickness of 100–300 nm on glass substrates obtained by thermal sputtering and to study the effects of optical resonances in thin metal copper films using absorption and Raman scattering spectra. The research of the atomic crystal structure of thin copper films was carried out using X-ray diffractometry. The formation mechanism of insular thin films was analysed. The result of the structure transformation is determined by the interaction energy of atoms in film with each other and with the substrate, as well as physical and technological parameters of condensation and subsequent processing regime of deposition and annealing. Optical resonances of copper films on glass substrates were identified using absorption and Raman scattering spectra.

Key words: diffractometry, electron microscopy, optical spectroscopy, thermal spraying, thin films, dimensional effects.

(Отримано 21 лютого 2023 р.; остаточн. варіант — 10 березня 2023 р.)

1. ВСТУП

У теперішній час одержання тонких плівок металів і напівпровідників стає все більш актуальним завданням. Сучасна мікроелектроніка ґрунтується саме на тонкоплівкових технологіях [1]. Одними з найпоширеніших методів нанесення тонких плівок та шарів товщиною близько сотень і тисяч нанометрів є методи вакуумного напорошення. Такі методи забезпечують одержання плівок заданого складу та геометричного профілю з високою відтворюваністю. Тому вибір вірної стратегії у технології мікроелектроніки можливий лише на основі аналізу фізичної сутності складних явищ, які відбуваються у плівкових системах під впливом різних зовнішніх чинників. Це в першу чергу відноситься до острівцевих металічних плівок із особливими властивостями, які істотно відрізняються як кількісно, так і якісно від властивостей масивного матеріалу.

Острівцевими плівками прийнято називати тонкі конденсати, які складаються з безлічі ізольованих одна від одної мікрочастинок. Важливою особливістю острівцевих плівок, отриманих в умовах високих перенасичень, є істотно нерівноважний характер їх форми та структури [2]. Еволюція структурно-морфологічних па-

раметрів спричиняє нестабільність електрофізичних характеристик плівкових систем.

Підложжя з нанесеною на нього острівцевою плівкою у багатьох фізичних процесах являє собою єдину, істотно неоднорідну систему. Тому при розгляді фізичних явищ в таких плівках, крім властивостей самих острівців, необхідно враховувати властивості як границі розділу системи плівка — підложжя, так і приповерхневого шару підложжя. Наприклад, електропровідність та низка оптичних характеристик визначаються середньостатистичними параметрами всього масиву острівців, які залежать від фізичної природи підложжя. Особливості, які притаманні тонкоплівковим системам, а саме розмірні ефекти в острівцевих плівках, частинки яких обмежені у трьох вимірах, виражені найбільш яскраво. Морфологічна будова острівцевих плівок дуже сильно залежить від фізико-технологічних умов та параметрів осадження з подальшою обробкою.

2. ВПЛИВ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА КІНЕТИЧНІ ЯВИЩА У ТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ

Явища, що виникають у зразках з обмеженими розмірами, називають розмірними ефектами. Фізичні властивості таких плівок істотно відрізняються від аналогічних властивостей масивних зразків, що зумовлено значним впливом поверхні плівки. Розмірні ефекти умовно поділяються на фазові розмірні ефекти (виникнення нерівноважних фаз, зміни параметрів ґратки, температур фазових переходів внаслідок впливу обмеження розміру зразка) та кінетичні розмірні ефекти, які пов'язані зі зміною умов перенесення заряду в плівках у процесі зміни її товщини. Коли товщина плівки стає співрозмірною з довжиною вільного пробігу електрона, внесок поверхневого розсіювання у загальний час релаксації стає сумірним внеску об'ємного розсіювання. Даний ефект на експерименті виявляється у розмірних залежностях кінетичних коефіцієнтів тонких плівок (класичний розмірний ефект). Реальна плівка металу має більш дрібнозернисту структуру, ніж масивний зразок металу, а тому межі кристалітів можуть виступати в ролі додаткових центрів розсіювання носіїв струму, що в свою чергу, впливає на кінетичні параметри. Таке явище відоме, як внутрішній розмірний ефект. Моделі класичного розмірного ефекту не враховують можливої зміни електронного енергетичного спектру внаслідок зміни товщини плівки (квантовий розмірний ефект). Врахування даного ефекту особливо актуальне для ультратонких плівок, у яких довжина де Бройлевої хвилі електрона сумірна товщині плівки [3]. Квантовий розмірний ефект передбачає існування осциляційної залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини плівки, однак експериментально осциля-

ції кінетичних коефіцієнтів плівок металів часто не спостерігаються внаслідок порушення умов когерентності відбивання носіїв струму поверхнями плівки.

3. МАТЕРІАЛИ ТА ОБ'ЄКТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки міді отримано за допомогою модернізованого вакуум-

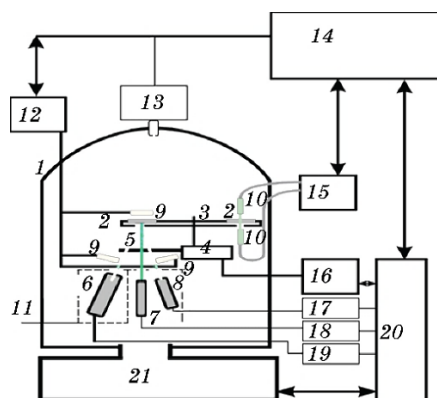


Рис. 1. Схема технологічної установки для виготовлення тонких плівок наноккомпозитів та тонкоплівкових гетероструктур одночасним осадженням у вакуумі: 1 — вакуумна камера; 2 — зразки; 3 — система транспортування підложжя; 4 — двигун системи транспортування; 5 — заслінка; 6 — випаровувач неорганічного напівпровідника; 7 — випаровувач органічних молекулярних сполук; 8 — випаровувач металу; 9 — кварцові датчики контролю молекулярних пучків та маси плівки; 10 — світловоди; 11 — система охолодження екранів; 12 — контролер кварцових резонаторів; 13 — датчик тиску із контролером; 14 — контролюючий комп'ютер; 15 — оптичний спектрометр; 16 — контролер системи транспортування підложжя; 17, 18, 19 — джерело живлення випаровувача; 20 — аналого-цифрові та цифро-аналогові перетворювачі та маніпулятори; 21 — вакуумна установка ВУП-5М.

Fig. 1. Scheme of the technological installation for the production of thin films of nanocomposites and thin film heterostructures by simultaneous deposition in a vacuum: 1 — vacuum chamber; 2 — samples; 3 — floor transportation system; 4 — engine of the transportation system; 5 — damper; 6 — evaporator of inorganic semiconductor; 7 — evaporator of organic molecular compounds; 8 — metal vaporizer; 9 — quartz sensors for monitoring molecular beams and film mass; 10 — optical fibres; 11 — screen cooling system; 12 — controller of quartz resonators; 13 — pressure sensor with a controller; 14 — control computer; 15 — optical spectrometer; 16 — controller of the floor transportation system; 17, 18, 19 — evaporator power source; 20 — analog-digital and digital-analog converters and manipulators; 21 — vacuum installation 'VUP-5M'.

ного поста ВУП-5М методом термічного випаровування у вакуумі. Тиск залишкових газів не перевищував 10^{-2} – 10^{-3} Па, температура підложжя складала 370 К (рис. 1). Напорошення відбувалось на скляні підложжя розміром 25×37 мм. Всі підложжя були піддані попередньому очищенню: спочатку хемічному травленню у розчиннику хромової суміші ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 100 гр., H_2SO_4 — 50 гр., дистильована вода — до літру), потім плазмохімічному очищенню з використанням приладу «Плазма-600». Підложжя знаходились в ізолюваному об'ємі вакуумного посту ВУП-5М (рис. 1).

Схема розташування випарників дозволяла випаровувати матеріал без розгерметизації камери в кілька етапів. Розташування зразків знаходилося над випарником на відстані $h = 8 \cdot 10^{-2}$ м, що сприяло рівномірному осадженню мідних тонких плівок. Перевагою методу є простота конструкції камери і розташування випарників, а також можливість проведення відпалу за один цикл без розгерметизації камери. Масову товщину плівок оцінювали по зсуву резонансної частоти п'єзокварцового датчика (тип КР-1554 ЛАЗ) з чутливістю $6 \cdot 10^{-8}$ кг/м², програмно-контрольований дрейф частоти не перевищував 10 Гц/год. Це дозволяло забезпечити необхідну товщину плівок. Весь процес випаровування контролювався програмним забезпеченням з виведенням даних на екран монітора ПК.

4. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПЛІВОК ТА ВЗАЄМОДІЯ ОСТРІВЦІВ З ПІДЛОЖЖЯМ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ

Достовірну інформацію про структуру плівок металів одержано в результаті здійснення комплексних електронно-мікроскопічних та рентгеноструктурних досліджень, виконаних з використанням стандартних методик, детально описаних в [4]. Аналіза структури отриманих плівок проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6490 LV та Раманової спектроскопії. Вона є найбільш інформативним методом, даючи уявлення про коливальні властивості матеріалів [5, 6]. Спектри отримані на спектрометрі (Renishaw Raman) із максимальною потужністю випромінювання 170 мВт на довжині хвилі 633 нм.

З аналізу результатів електронно-мікроскопічних (рис. 2) та рентгеноструктурних досліджень випливає, що плівки, вирощені за описаною вище технологією утворення, є острівцевими з однорідною полікристалічною структурою металу без переважаючої орієнтації кристалітів. Відомо, що процес конденсації і структура плівок, що утворюється, істотно залежать від кінетичних параметрів конденсації — температури підложжя, щільності падаючого молекулярного пучка. Він визначає концентрацію адсорбованих атомів, характер взаємодії осаджених атомів з підложжям [7].

Плівки утворюється із багатьох дискретних зародків (рис. 2), їх

орієнтація та зміщення відносно один одного призводить до утворення дислокацій та сітки вакансій в області контакту островків, а також до пружних напружень у плівці.

Таким чином, структура межі поділу для даної пари плівка-підложжя залежить і від стадії кристалізації. Морфологічні зміни острівцевих плівок мають складний характер. Результат перетворення структури визначається енергією взаємодії атомів плівки між собою та з підложжям, а також фізико-технологічними параметрами конденсації та наступною обробкою, в особливості температурним режимом осадження та відпалу. Еволюція морфологічних характе-

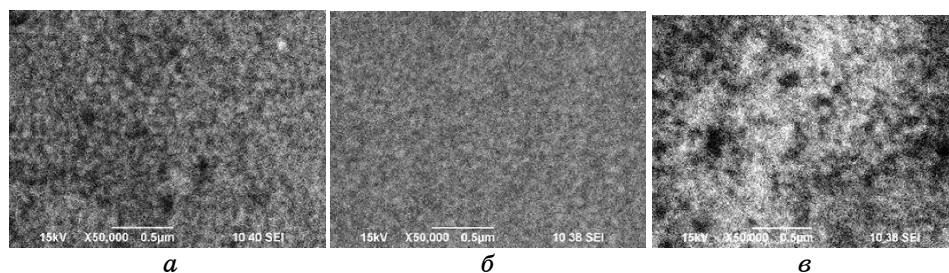


Рис. 2. Мікроструктура плівок міді різної товщини осаджених на чисте підложжя: *a* — ($d_{\text{Cu}} = 80$ нм); *б* — ($d_{\text{Cu}} = 200$ нм); *в* — ($d_{\text{Cu}} = 300$ нм).

Fig. 2. Microstructure of copper films of different thickness deposited on a clean substrate: *a* — ($d_{\text{Cu}} = 80$ nm); *б* — ($d_{\text{Cu}} = 200$ nm); *в* — ($d_{\text{Cu}} = 300$ nm).

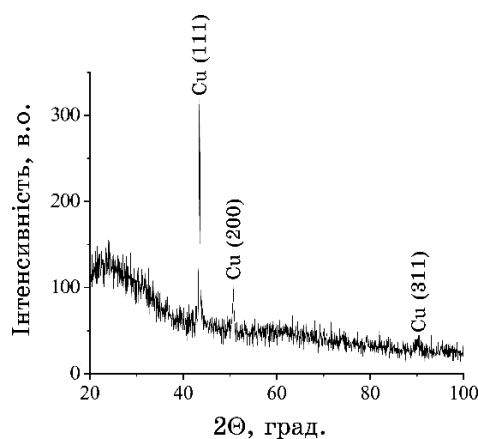


Рис. 3. Дифрактограма тонких плівок міді, одержаних методом термічного напорошення в установці ВУП-5М.

Fig. 3. Diffraction pattern of thin copper films obtained by thermal sputtering in the 'VUP-5M' installation.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати розрахунку дифрактограм.

TABLE 1. The results of the calculation of diffractograms.

Товщина плівки, нм	Кут 2θ , град.	Міжплощинна відстань, d , Å	Параметр елементарної комірки, a , Å
100	43,43789	2,081466	3,60094
150	43,40076	2,083161	3,60387
200	43,40904	2,081415	3,60512
300	43,42536	2,082052	3,60622

ристик (щільності, розміру, форми островків та проміжків між ними) здійснюється двома шляхами: за рахунок індивідуального формозмінування кожного островка та за рахунок взаємодії між островками. По мірі зростання середньої товщини плівок, крім зменшення числа островків, у визначеному інтервалі товщин відбувається інверсія середньої відстані між островками, тобто цей параметр збільшується [2]. Монотонне зменшення середньої відстані між островками у процесі росту плівки повинно відбуватись у випадку, якщо зростаючі островки нерухомі і середнє відношення висоти островка до площини його підґрунтя не збільшується.

Дослідження атомно-кристалічної структури тонких плівок міді (рис. 3) здійснено методом рентгенівської дифрактометрії [8] на рентгенівському дифрактометрі Ultima-IV, виробництва Rigaku, Японія (Київ, Національний технічний університет України (КПІ) імені Ігоря Сікорського). Проводилася зйомка полікристалічного матеріалу в паралельному пучку монохроматичного (характеристичного) випромінювання з мідного аноду (довжина хвилі для $K_{\alpha 1} = 1,54051$ Å). Дифракційні умови виконуються для тих кристалів, в яких площини (hkl) утворюють кут θ з падаючим випромінюванням. Дифрагівне випромінювання реєструвалось на ПК. Ідентифікацію піків на дифрактограмах проводили за допомогою програмного комплексу ICDD PDF-2 та PDF-4. З отриманих дифрактограм були розраховані міжплощинні відстані d за законом Вульфа-Брегга, а також визначено параметр елементарної комірки a (табл. 1).

Отримані результати, які наведені у табл. 1, свідчать, що із збільшенням товщини напорошеної плівки спостерігається збільшення параметру елементарної комірки міді (рис. 4).

5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОПТИЧНИХ РЕЗОНАНСІВ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК НА СКЛЯНОМУ ПІДЛОЖЖІ

Методом термічного вакуумного напорошення на поліровані скляні (cat.no.7102, CHINA) підложжя були нанесені тонкі плівки міді рі-

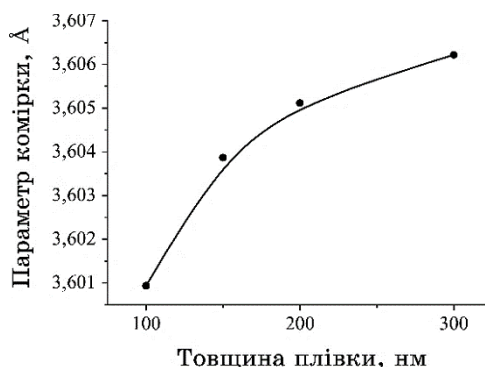


Рис. 4. Параметр елементарної комірки для мідних плівок різної товщини.

Fig. 4. Parameter of the unit cell for copper films of different thicknesses.

зної товщини нанокластерної структури з електроопором від 1 Ом до декілька МОм. При зміні товщини шару d відносний внесок поверхневих явищ може варіюватися від нехтовно малого до домінуючого. Так, у режимі дифузного об'ємного розсіювання носіїв струму, який спостерігається у шарах (плівках) мікронних товщин, явища переносу досить добре описуються у рамках моделі вільних електронів, а електрофізичні властивості плівок в основному визначаються процесами, що протікають в об'ємі плівки [9]. Спектри поглинання скляного підложжя та мідних плівок на підложжі були отримані на спектрометрі Shimadzu UV-2401PC. Спектри КР зразків знімалися за допомогою спектрометра Renishaw InVia Raman Microscope при двох значеннях довжини хвилі збудження 633 і 785 нм з аналізом частотного критерію розсіювання випромінювання [10, 11]. Типові спектри поглинання та КР скляних підкладок наведені на рис. 5.

Спектер поглинання (рис. 5, а) свідчить, що скло (cat.no.7102) має смугу з максимумом поглинання близько 5 еВ. Спектральна залежність показника поглинання на низькоенергетичному крилі цієї смуги описується експоненціальною залежністю від енергії квантів (правило Урбаха). Такий вид спектра поглинання є типовим для аморфних речовин і спричинений варіацією довжин і кутів зв'язків у матриці скла. Край смуги поглинання лежить в районі 350 нм та характеризує величину забороненої зони, величина якої дорівнює 3,5 еВ. Реєстрація спектрів КР (рис. 5, б) відбувалась у двох режимах: за збудження КР ($I_{\text{потуж}} = 5,0 \text{ кВт/см}^2$) світлом з довжиною хвилі 633 нм (1,96 еВ) і світлом ($I_{\text{потуж}} = 7,5 \text{ кВт/см}^2$) з довжиною хвилі 785 нм (1,6 еВ). Спектри характеризуються низкою особливостей, мають різну форму, залежать від довжини хвилі збуджуючого світла [10, 11].

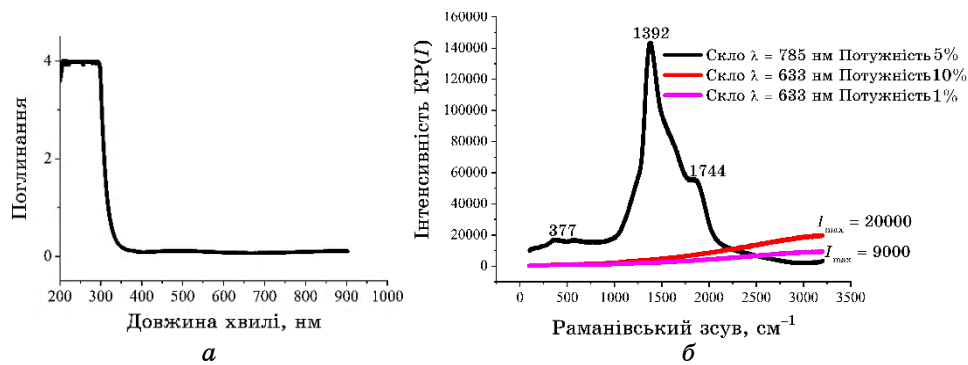


Рис. 5. Оптичні спектри: спектр поглинання скла (а); спектр рекомбінаційної фотолюмінесценції скла при впливі світлом КР (б). Максимальна потужність випромінювання лазера (633, 785 нм) — 100 мВт та 300 мВт. Скло (cat.no.7102, CHINA).

Fig. 5. Glass (cat.no.7102, CHINA): а — absorption spectrum; б — Raman spectrum at different wavelengths of excitation light. The output power of the laser (633 and 785 nm) is 100 mW and 300 mW (100%).

Спектр КР скла ($\lambda = 785$ нм) являє собою сукупність широких смуг з неявно вираженими максимумами. Він не має вузьких піків, які, як правило, відповідають мікродомішкам скляної матриці. Амплітуда сигналу розсіювання при збудженні світла з довжиною хвилі 633 нм менше, ніж з $\lambda = 785$ нм. Спектр показує монотонне збільшення сигналу у низькоенергетичній області, що підтверджується наявністю глибоких дефектних рівнів. При збільшенні інтенсивності збуджуючого (рис. 5, б) світла у 10 разів величина сигналу збільшується у 2 рази. Така залежність сигналу розсіювання не типова для спонтанного і вимушеного КР, і свідчить про рекомбінаційну люмінесценцію скла під дією збуджуючого світла КР [11]. В цьому випадку, при збудженні у склі йонізуються певні центри, у процесі чого утворюються дві різнойменно заряджені і незалежні одна від одної частинки. Випромінювання відбувається при їх рекомбінації і характеризується значним Стоксовим зміщенням випромінювання [12].

На рисунку 6, а наведені спектри поглинання об'ємної міді, у якій відсутні значні смуги поглинання, а на рис. 6, б наведені спектри поглинання плівок міді з опором (7 Ом–3,5 МОм), які були напорошені на скляне підложжя за $T = 300$ К. В спектрах можна виділити характерні для мідних плівок смуги поглинання (мінімальне значення при $\lambda = 560$ нм) [11], які перестають проявлятися зі зменшенням товщини плівок. Плівки з опором 7–10 Ом товщиною 70–120 нм мають максимум кривої поглинання близько 700 нм, що можна пов'язати з ефектом плазмонного поглинання [13]. Більш тонкі плівки такого

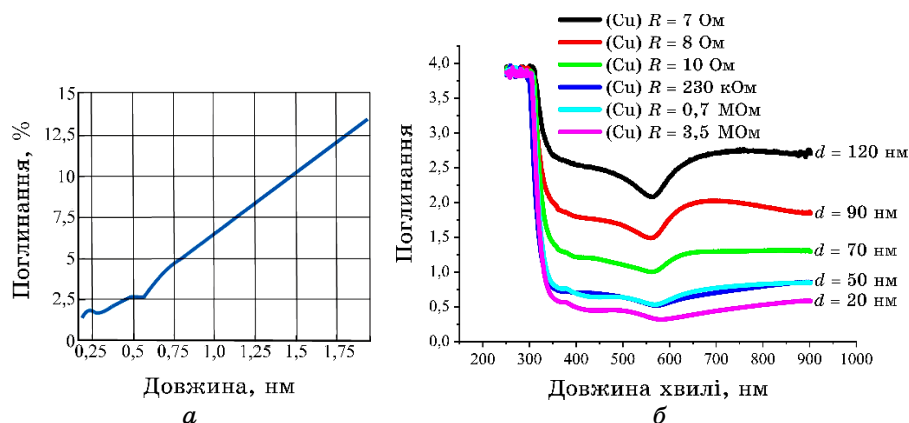


Рис. 6. Спектер поглинання [1, 15]: а — об'ємної міді; б — плівки міді з різним електроопором на скляному (cat.no.7102) підложжі.

Fig. 6. Absorption spectrum [1, 15]: а — bulk copper; б — copper films with different electrical resistance on a glass (cat. no. 7102) substrate.

максимуму не мають. Оцінка за довгохвильовим порогом поглинання спектральних кривих ($\lambda = 560\text{--}570 \text{ нм}$) показує, що оптична ширина забороненої зони речовини плівки дорівнює $E_g = 2,17\text{--}2,21 \text{ еВ}$. Це відповідає даним для оксиду Купруму ($E_g = 2,18 \text{ еВ}$) [14].

Вирівнювання спектральних кривих поглинання плівок зі зменшенням їх товщини можна пояснити збільшенням частки оксиду міді в тонких плівках, які знаходяться в атмосферних умовах.

Відомо, що оксид Купруму у довгохвильовій області ($\lambda = 900 \text{ нм}$) не поглинає світло [11], а мідь поглинає. Це доповнюється спостереженням 20% збільшення опору мідних плівок при напуску повітря у камеру випаровування установки.

На рисунку 7, а наведені спектри КР тонких плівок міді з опором 7, 8, 10 Ом, напорошені на скляні підложжя з різною напруженістю ($E = 80, 74, 70 \text{ В/см}$) поля електронного випаровувача вакуумної установки ВУП 5М. У цьому випадку при напорошенні міді відбувається електронне збудження та йонізація атомів міді, що визначається складними механізмами зростання та осадження матеріалу на підложжя. Спектри КР міді мають різний (рис. 7, а, б) вигляд при збудженні світлом з довжиною хвилі 785 нм через різну структуру плівок, їх взаємодії зі спектральним складом випромінювання скла. Плівка з опором 8 Ом/см² ($d = 90 \text{ нм}$), поглинає сильніше ніж плівка з опором 10 Ом ($d = 70 \text{ нм}$), і слабше, ніж плівка з опором 7 Ом ($d = 120 \text{ нм}$) (рис. 6, б). Однак вона має найбільшу інтенсивність КР (смуги 1600 см⁻¹ і 1850 см⁻¹) (рис. 7, а), що свідчить про наявність нелінійних оптичних властивостей, які пов'язані з фрактальною стру-

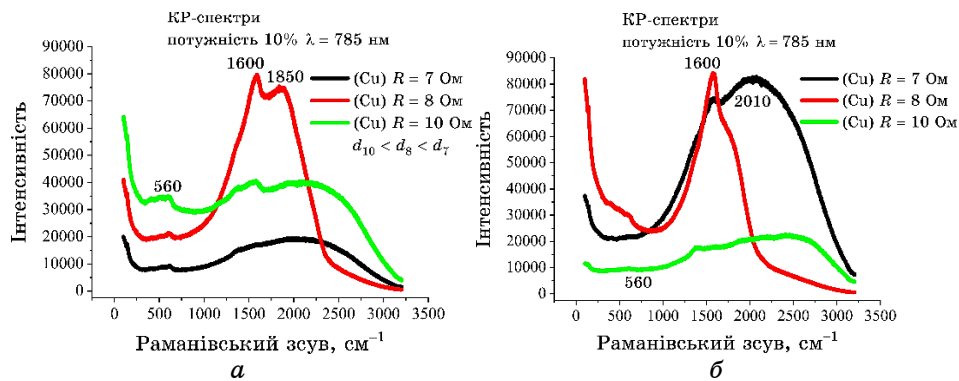


Рис. 7. Спектр КР мідних плівок різного електроопору на скляному підложжі: *а* — при одній експозиції; *б* — при подвійній експозиції.

Fig. 7. CR spectrum of copper films of different electrical resistance on a glass substrate: *a* — at one exposure; *b* — with double exposure.

ктурою агрегатів плівки [16–18]. Відомо, що фрактальна структура агрегатів призводить до виникнення значних оптичних нелінійностей на частоті поверхневого плазмону. В силу властивості фрактальним агрегатам локальної анізотропії оточення кожної частинки, взаємної компенсації локального поля не відбувається. Тому, оптичне випромінювання індукує електродинамічні взаємодії фрактальних частинок, і поблизу частинок — складових фракталу виникають локальні поля в десятки разів вищі за середнє поле, яке збуджує плазмонні коливання [18].

Це супроводжується появою резонансів електромагнітного поля всередині металевих частинок плівки, перенесенням електронів з частинок металу в матрицю скла, які призводять до збільшення інтенсивності випромінювання. Подібні ефекти спостерігалися в підложжях з мідними шарами з опором кілька кОм, хоча інтенсивність спектра КР була менше (рис. 7, б).

6. ВИСНОВКИ

Показано, що плівки, вирощені за описаною вище технологією, є острівцевими з однорідною полікристалічною структурою металу без переважаючої орієнтації кристалітів. Плівки утворюються із багатьох дискретних зародків, їх орієнтація та зміщення відносно один одного призводить до утворення дислокацій та сітки вакансій в області контакту острівців, а також до пружних напружень у плівці. Таким чином, структура границі розділу для даної пари плівка-підложжя залежить і від стадії кристалізації. Морфологічні зміни

острівцевих плівок мають складний характер. Результат перетворення структури визначається енергією взаємодії атомів плівки між собою та з підложжям, а також фізико-технологічними параметрами конденсації та наступною обробкою, в особливості температурним режимом осадження та відпалу.

Для плівок з товщиною менше 100 нм параметр елементарної комірки збільшується з ростом товщини плівки, яка формується на скляному підложжі, що може бути пов'язано з ефектом епітаксії.

Показано, що люмінесценція скляних підложжів під дією КР, на які напорошені тонкі плівки міді, сприяє ідентифікації їх плазмонних властивостей. Резонанси ідентифікують шляхом зіставлення спектрів поглинання та КР при різних довжинах хвиль збуджуючого світла. Серед зразків з близьким рівнем поглинання, зразок з найбільшою амплітудою сигналу КР характеризується максимальним значенням оптичних резонансів. Як правило, такі плівки під впливом збуджуючого світла змінюють колір та спектр КР.

Запропоновано методику ідентифікації та управління світлом резонансних властивостей тонких металевих плівок. Металеві плівки, які отримувались осадженням на скло, аналізували шляхом зіставлення спектрів поглинання та комбінаційного розсіяння (КР) з різними довжинами хвиль збуджуючого світла. За найбільшою амплітудою сигналу КР визначався зразок з максимальним значенням оптичних резонансів, що дозволяло діагностувати плазмонний ефект у металевих плівках без використання аналіту (речовини, що аналізується).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. Ю. Барабаш, *Журнал нано- та електронної фізики*, **10**, №1: 01025 (2018).
2. Л. И. Трусков, В. А. Холмянский, *Островковые металлические пленки* (Москва: Металлургия: 1973).
3. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, №2: 339 (2010).
4. Ю. А. Куницький, Я. І. Купина, *Електронна мікроскопія* (Київ: Либідь: 1998).
5. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 20: 14095 (2000).
6. Yu. Liu, C. Pan, and J. Wang, *J. of Materials Science*, **39**: 1091 (2004);
7. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты* (Москва: Атомиздат: 1979).
8. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Москва: Металлургия: 1982).
9. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, М. Ю. Барабаш, Ю. А. Куницький, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **1**, №2: 128 (2010).
10. М. Ю. Барабаш, А. А. Колесніченко, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, №2: 339 (2010).

- матеріали, нанотехнології, 15, №4: 757 (2017).
11. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko, and L. V. Rybov, *Selected Papers from the 2018 International Conference on 'Nanomaterials: Applications & Properties'* (Springer Nature Singapore Pte ltd.: 2019), p. 169.
 12. J. Robertson, *Adv. Phys.*, **35**: 317 (1986).
 13. M. Yu. Barabash, E. I. Martynchuk, E. S. Zhitluchina, 'XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals' (September 27–October 4, 2015) (Uzhgorod: Chynadiyovo: 2015), p. 260.
 14. В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин, *Химические и физические свойства простых оксидов металлов* (Москва: Наука: 1983).
 15. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Cu&page=Johnson>
 16. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko, R. V. Litvin, A. Yu. Sezonenko, and V. E. Martynchuk, *Proceedings of the 2018 IEEE 8-th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)* (9–14 September, 2018) (Odessa: Zatoka: 2018), Part 3, p. 03TFNMC03-1-4.
 17. M. Yu. Barabash, S. O. Sperkach, and V. E. Martynchuk, *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)* (23–26 серпня 2017) (Чернівці: 2017), с. 401.
 18. A. V. Butenko, Yu. E. Danilova, P. A. Chubakov, S. V. Karpov, A. K. Popov, S. G. Rautian, V. P. Safonov, V. V. Slabko, V. M. Shalaev, and M. I. Stockman, *Z. Phys. D*, **17**: 283 (1990).

REFERENCES

1. M. Yu. Barabash, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoy Fizyky*, **10**, No. 1: 01025 (2018).
2. L. I. Trusov and V. A. Holmjanskij, *Ostrovkovyye Metallicheskie Plenki* (Moskva: Metallurgiya: 1973).
3. A. P. Shpak, R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, and Yu. A. Kuniyskyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 2: 339 (2010).
4. Yu. A. Kuniyskyi and Ya. I. Kupyna, *Elektronna Mikroskopiya* (Kyiv: Lybid: 1998).
5. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 20: 14095 (2000).
6. Yu. Liu, C. Pan, and J. Wang, *J. of Materials Science*, **39**: 1091 (2004).
7. Yu. F. Komnik, *Fizika Metallicheskih Plenok. Razmernyye i Strukturnyye Effekty* (Moskva: Atomizdat: 1979).
8. Ya. S. Umanskiy, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. N. Rastorguev, *Krystallografiya, Rentgenografiya i Ehlektronnaya Mikroskopiya* (Moskva: Metallurgiya: 1982).
9. R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, M. Yu. Barabash, and Yu. A. Kuniyskyi, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **1**, No. 2: 128 (2010).
10. M. Yu. Barabash, A. A. Kolesnichenko, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 4: 757 (2017).
11. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko, and L. V. Rybov, *Selected Papers from the 2018 International Conference on 'Nanomaterials: Applications & Properties'* (Springer Nature Singapore Pte ltd.: 2019), p. 169.
12. J. Robertson, *Adv. Phys.*, **35**: 317 (1986).
13. M. Yu. Barabash, E. I. Martynchuk, and E. S. Zhitluchina, 'XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals

- (September 27–October 4, 2015, Chynadiyovo–Uzhgorod), p. 260.
14. V. B. Lazarev, V. V. Sobolev, and I. S. Shaplygin, *Khimicheskie i Fizicheskie Svoystva Prostyykh Oksidov Metallov* (Moskva: Nauka: 1983).
 15. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Cu&page=Johnson>
 16. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko, R. V. Litvin, A. Yu. Sezonenko, and V. E. Martynchuk, *Proceedings of the 2018 IEEE 8-th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018) (9–14 September, 2018, Zatoka–Odessa)*, Part 3, p. 03TFNMC03-1-4.
 17. M. Yu. Barabash, S. O. Sperkach, and V. E. Martynchuk, *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) (23–26 August, 2017, Chernivtsi)*, p. 401.
 18. A. V. Butenko, Yu. E. Danilova, P. A. Chubakov, S. V. Karpov, A. K. Popov, S. G. Rautian, V. P. Safonov, V. V. Slabko, V. M. Shalaev, and M. I. Stockman, *Z. Phys.D*, **17**: 283 (1990).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Citation: E. M. Rudenko, M. Ye. Svavil'nyy, T. Yu. Kyrychok, V. Ye. Panarin, V. A. Bahlay, M. A. Skorik, V. H. Oliynyk, and M. V. Dyakin, The Surface Structure Modification of L63 Brass after Treatment with Ion Sputtering in a Helicon Discharge, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 183–197 (2023) (in Ukrainian).
DOI: 10.15407/mfint.45.02.0183

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

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

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

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

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

1. ВСТУП

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

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

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

Зразки перед дослідженням очищували від механічних часток

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

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

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

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

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

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

ТАБЛИЦЯ 1. Технологічні параметри оброблення зразків.

TABLE 1. Technological parameters of sample processing.

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

яка виміряна термопарою.

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

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

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

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

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

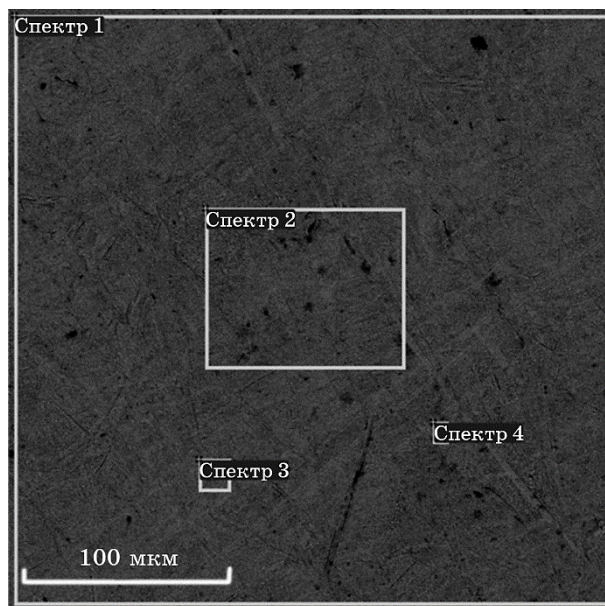


Рис. 1. Поля визначення елементного складу поверхні зразків.

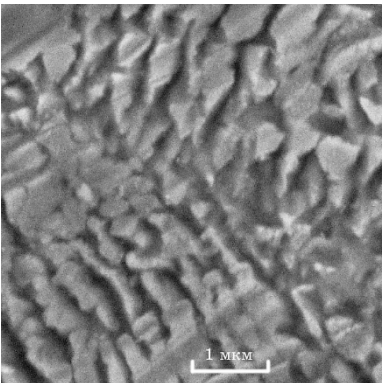
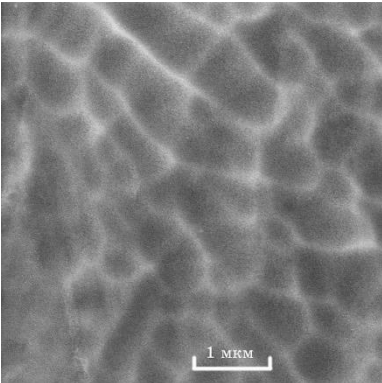
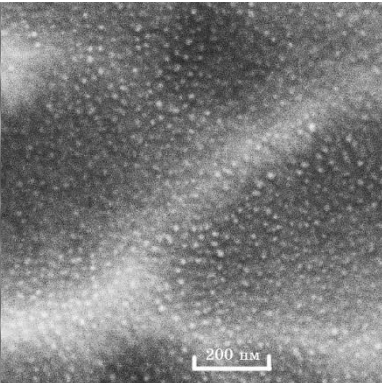
Fig. 1. Fields for determining the elemental composition of the surface of the samples.

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

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

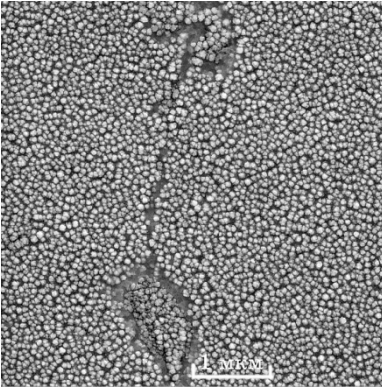
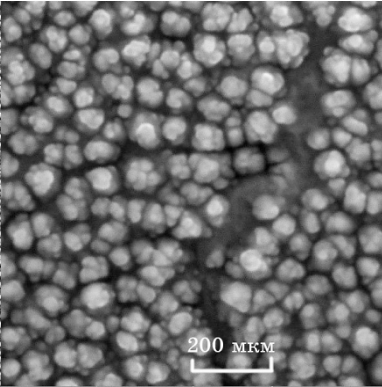
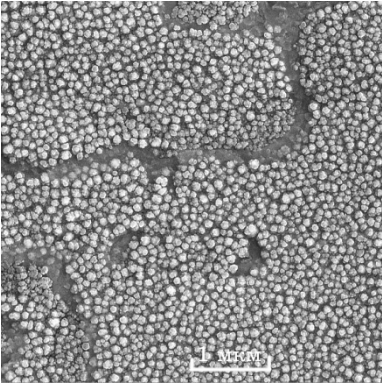
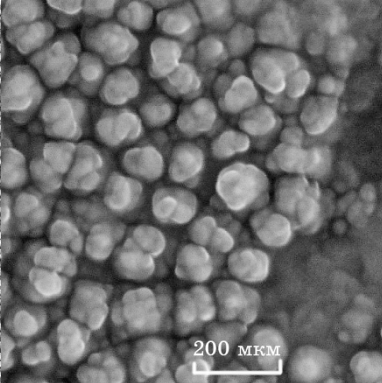
ТАБЛИЦЯ 2. Вигляд поверхні зразків за різних режимів оброблення.

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

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

ПРОДОВЖЕННЯ ТАБЛИЦІ 2.

CONTINUATION OF TABLE 2.

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

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

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

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

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

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

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

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

ПРОДОВЖЕННЯ ТАБЛИЦІ 3.

CONTINUATION OF TABLE 3.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4. ВИСНОВКИ

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

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

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

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

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

REFERENCES

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

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

PACS numbers: 62.23.Pq, 82.45.Xy

Creation and Comparison of Properties of Composites Based on Ceramics Filled with Straight or Helical Carbon Nanotubes for CJP 3D Printing Technology

Ol. D. Zolotarenko^{*,**}, E. P. Rudakova^{*,**}, An. D. Zolotarenko^{*,**},
N. Y. Akhanova^{***,****}, M. Ualkhanova^{****}, D. V. Shchur^{**},
M. T. Gabdullin^{***}, T. V. Myronenko^{**}, A. D. Zolotarenko^{**},
M. V. Chymbai^{*,**}, and I. V. Zagorulko^{*****}

^{*}*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

^{**}*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine,
3 Omeljan Pritsak Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

^{***}*Kazakhstan-British Technical University,
59 Tole bi Str.,
050000 Almaty, Republic of Kazakhstan*

^{****}*National Nanotechnology Laboratory, Al-Farabi Kazakh National University,
71 Al-Farabi Ave.,
050040 Almaty, Republic of Kazakhstan*

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

This paper describes an experiment that made it possible to obtain helical multiwalled carbon nanotubes (HMWCNTs) with a diameter of 30–60 nm by pyrolysis of hydrocarbons and trapping the product with a liquid seal. For the purpose of comparative analysis, the paper also considers the synthesis of straight multiwalled carbon nanotubes (SMWCNTs). Such carbon nanotubes

Corresponding author: Oleksandr Dmytrovych Zolotarenko
E-mail: O.D.Zolotarenko@gmail.com

Citation: Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, An. D. Zolotarenko, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, Creation and Comparison of Properties of Composites Based on Ceramics Filled with Straight or Helical Carbon Nanotubes for CJP 3D Printing Technology, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 199–216 (2023). DOI: 10.15407/mfint.45.02.0199

after preparation can be used in CJP 3D printing technology. All obtained materials are examined using the method of transmission electron microscopy. The paper considers the processes of synthesis of HMWCNTs and SMWCNTs. An assessment of the strength characteristics of 3D products from various composites based on them after discrete 3D printing and sintering is carried out. The conditions for the synthesis of carbon nanostructures by the pyrolytic method are described, methods for preparing synthesis products for their subsequent using in 3D printers of CJP, FDM, SLA, SLS technologies are developed, and the technology for preparing mechanical mixtures for 3D printers of CJP technology is developed. In addition, a technique for creating 3D products from composite materials is considered. The bending strength of 3D printed ceramics reinforced with carbon nanotubes is measured. The dependence of the bending strength of the obtained ceramics on the amount of MWCNTs in the composite is established. The resistance to mechanical destruction of composites (MWCNTs–Al₂O₃) obtained using helical and straight MWCNTs is studied. At the same time, it is shown that when using SMWNT, after the integrity of the composite is broken, the parts of the product do not crumble, but remain united even under load.

Key words: helical multiwalled carbon nanotubes (HMWCNTs), carbon nanostructures, carbon nanomaterials, carbon nanotubes, single-walled carbon nanotubes, multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), composite, clay, ceramics, Al₂O₃, pyrolysis, quartz reactor, Ni, Cu, catalyst, nitrogen (N₂), toluene (C₇H₈), 3D printing, CJP technology, FDM, SLA.

У даній роботі описується експеримент, що дозволив отримати спіралеподібні багатостінні вуглецеві нанорурки (СБВНР) діаметром 30–60 нм шляхом піролізу вуглеводнів та уловлювання продукту рідинним затвором. З метою порівняльного аналізу у роботі розглянуто також синтез прямих багатостінних вуглецевих нанорурок (ПБВНР). Такі вуглецеві нанорурки після виготовлення можна використовувати в технології 3D-друку CJP. Всі отримані матеріали були досліджені за допомогою методу просвічуальної електронної мікроскопії. У роботі розглянуто процеси синтезу СБВНР та ПБВНР. Проведено оцінку характеристик міцності 3D-виробів з різних композитів на їх основі після дискретного 3D-друку та їх спікання. Описано умови синтезу вуглецевих наноструктур піролітичним методом, відпрацьовано методи підготовки продуктів синтезу для подальшого їх використання у 3D-принтерах технології CJP, FDM, SLA, SLS, а також відпрацьовано технологію виготовлення механічних сумішей для 3D-принтерів технології CJP. Крім того, було розглянуто методику створення 3D-виробів із композитних матеріалів. Виміряна міцність на вигин кераміки, створеної методом 3D-друку та армованої вуглецевими нанорурками. Встановлено залежність величини міцності на вигин, отриманої кераміки від кількості БВНР у композиті. Досліджено стійкість до механічного руйнування композитів (БВНР–Al₂O₃), отриманих при використанні спіралеподібних та прямих БВНР. У цьому було показано, що з використанням СБВНР після порушення цілісності композиту частини виробу не розсіпаються, а залишаються об'єднаними навіть під навантаженням.

Ключові слова: спіральні багатостінні вуглецеві нанорурки (СБВНР), вуглецеві наноструктури, вуглецеві наноматеріали, вуглецеві нанорурки, одностінна вуглецева нанорурка, багатостінні вуглецеві нанорурки, композит, глина, кераміка, Al_2O_3 , піроліз, кварцовий реактор, Ni, Cu, каталізатор, азот (N_2), толуол (C_7H_8), 3D-друк, технологія CJP, FDM, SLA.

(Received October 18, 2022; in final version, November 19, 2022)

1. INTRODUCTION

The search for new, more effective methods of synthesizing nanotubes forces scientists to conduct hundreds of experiments. It is difficult to enumerate all the methods [1–7] by which this product is obtained today. However, the issue of large-scale controlled synthesis of carbon nanotubes (CNTs) remains unresolved. Today, there are various per-

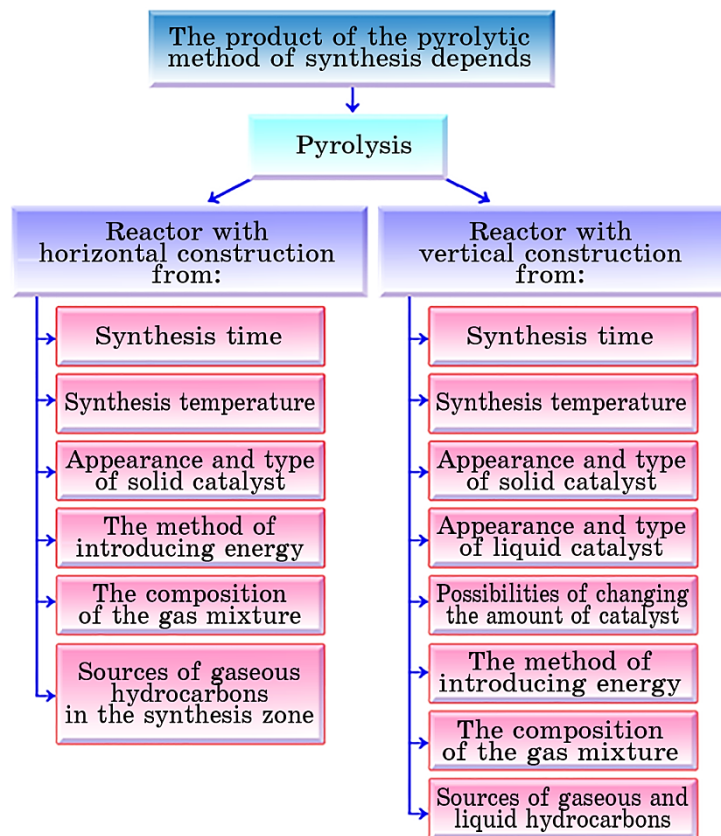


Fig. 1. Conditions for the synthesis of products by the pyrolytic method.

spective methods for the synthesis of soluble [8–15] and insoluble [16–20] carbon nanostructures (CNS), which can be used in the creation of new modern materials for 3D printing [21, 22]. Nevertheless, of all the known methods of obtaining CNS, only electric arc evaporation of the anode can guarantee the synthesis of fullerene molecules in large quantities. To date, fullerenes can be used in 3D printing only by SLA technology, which allows changing the properties of the initial material.

Such CNS can be used for hydrogen storage [23–29] and successfully compete with existing materials for hydrogen accumulation [30–55].

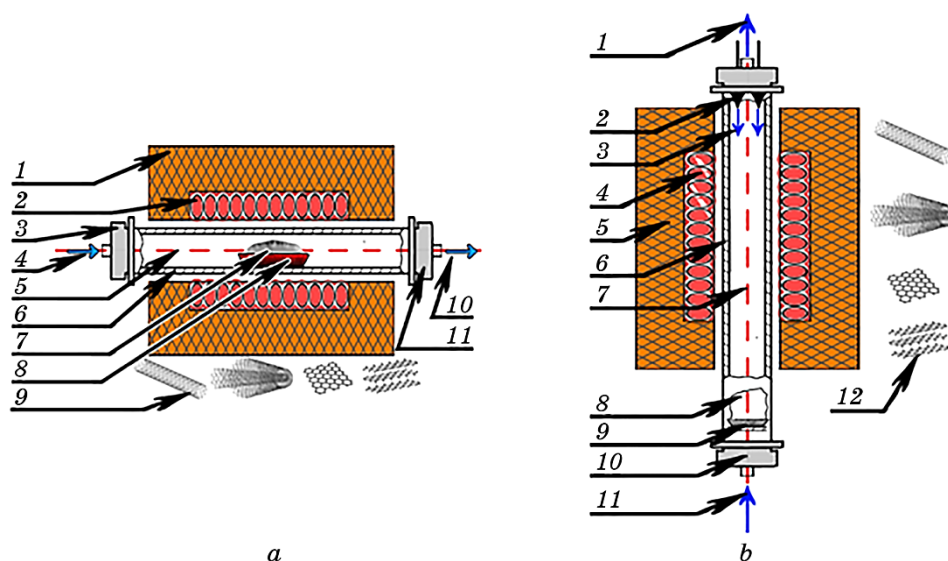
Today, it is possible to speak only about a small amount of controlled synthesis of specific CNS. The pyrolytic method makes it possible to easily change the modes of CNS synthesis, to use a gas environment of different chemical composition, and most importantly, to achieve a high percentage of carbon nanotubes of different chemical composition, structure, and morphology in the synthesis products (Fig. 1).

The synthesis of CNS by the pyrolytic method in a horizontal type reactor was carried out by the classical method using gas mixtures (Fig. 2, *a, c*).

The structure and principle of operation of a pyrolytic equipment



Fig. 2. Pyrolytic equipment with a reactor: in a horizontal position (*a*), in a vertical position (*b*), schematic representation of the equipment for the pyrolytic synthesis of CNS when using a horizontal type reactor (1—thermal insulation of the pyrolysis furnace, 2—furnace heaters, 3—reactor inlet flange with thermocouple, 4—directed flow of hydrocarbon gases, 5—axis of the reactor, 6—quartz reactor, 7—catalyst layer, 8—pad, 9—synthesized CNSs, 10—directed flow of gases for utilization, 11—outlet flange of the reactor) (*c*), the principle of operation of the equipment for CNS pyrolytic synthesis when using a vertical type reactor (1—directed flow of hydrocarbon gases, 2—nozzles for supplying solutions, 3—the direction of gravity flows, 4—furnace heaters, 5—thermal insulation of the pyrolysis furnace, 6—quartz reactor, 7—axis of the reactor, 8—carbon nanostructures, 9—platform for collection CNS, 10—reactor flange, 11—supply of hydrocarbon gases, 12—synthesized CNS) (*d*).



Continuation of Fig. 2.

with a special vertical reactor (Fig. 2, *b*, *c*) are similar to a pyrolytic equipment of a horizontal type, but it differs in that both liquid and gaseous hydrocarbons (or their mixtures) can be used as carbon sources in the synthesis zone.

2. EXPERIMENTAL PART AND RESULTS

2.1. The Synthesis of Helical Multiwalled Carbon Nanotubes

The synthesis of helical multiwalled carbon nanotubes (HMWCNTs) was carried out in a vertical reactor, where acetylene and toluene vapor were used as a carbon source. The process was carried out in a quartz reactor on nickel–copper (Ni–Cu) catalysts in a stream of nitrogen.

Carbon nanotubes and fibres were synthesized from both acetylene and toluene vapours in the temperature range of 800–1500 K. During the synthesis of MWCNT from toluene vapour at 1155 K, a dark brown condensate was formed in the cooler part of the reactor. When acetylene is passed through the reactor, this liquid reacts with the gas phase, turning into smoke. The smoke is captured by a liquid shutter.

Using the method of electron microscopy of the synthesis products (Fig. 3), it was shown that under these experimental conditions, the helical nanofibers with a diameter of 15–60 nm with a coil pitch of 100 nm are formed, and the average diameter of the spiral itself is 70 nm (Fig. 3, *a*). Spirals have different configurations, they can be

come straight (Fig. 3, *c, d*), intertwine (Fig. 3, *c, e*) or form y-shaped shapes (Fig. 3, *c, d, e*).

Helical synthesis products were analysed by Raman spectroscopy, which confirms the presence of multilayered carbon tubular formation

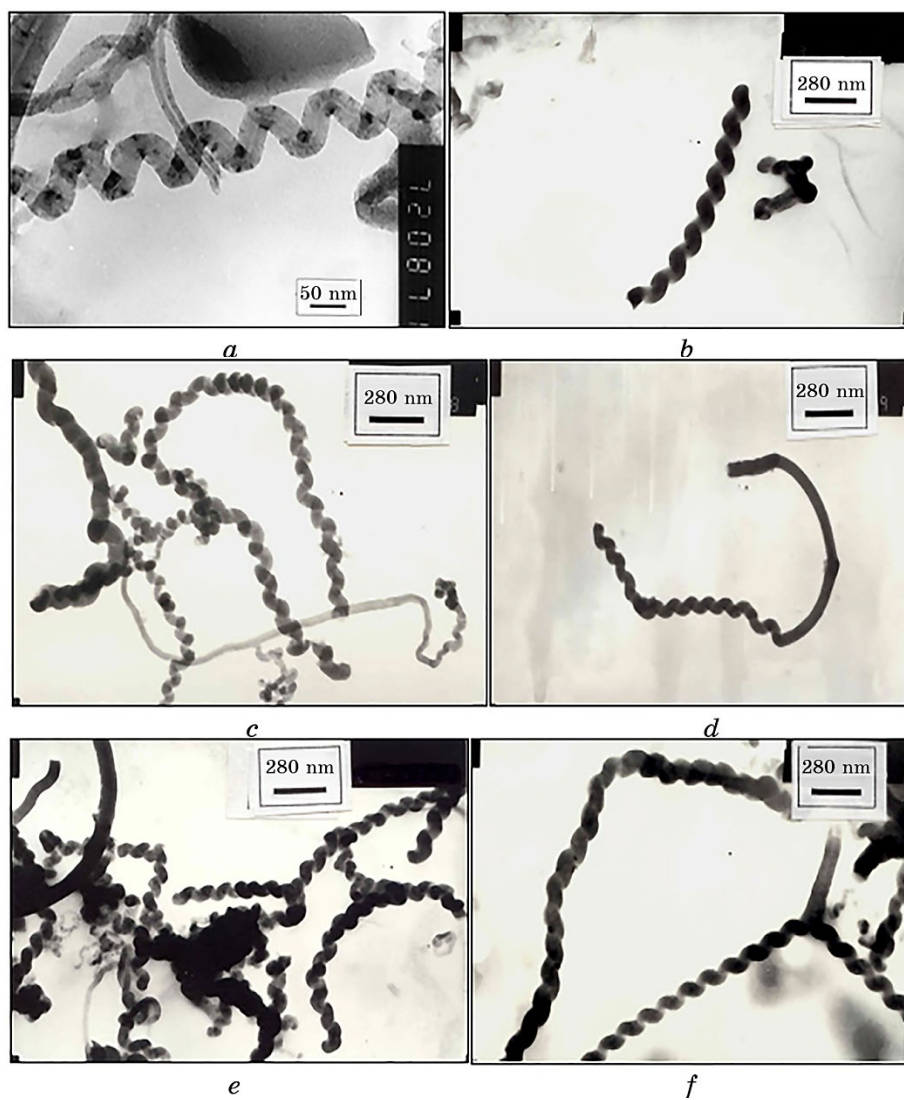


Fig. 3. Electron transmission microscopy of the product of synthesis of helical multiwalled carbon nanotubes (HMWCNTs) in a vertical pyrolytic reactor. Changes in HMWCNT: structure of HMWCNT (*a, b*), HMWCNT are intertwined (*c*), HMWCNTs transitioning into straight CNTs (*d*), HMWCNTs form y-type shapes (*e*).

TABLE 1. Results of thermal analysis of helical multiwalled carbon nanotubes (HMWCNTs).

No.	Material	Temperature interval of thermal interaction, K	DTG		DTA	
			$T_{1\max}$, K	$T_{2\max}$, K	$T_{1\max}$, K	$T_{2\max}$, K
1	Acetylene pyrolysis product on Ni–Cu catalyst at 1500 K	669–973	859	–	863	–
2	Acetylene pyrolysis product on Ni–Cu catalyst at 800 K	673–803	718	738	718	753

in the synthesis product, *i.e.*, MWCNT (Fig. 4, *a*).

Thermal analysis with air oxygen of the pyrolysis products of acetylene on a Ni–Cu catalyst, obtained at a synthesis temperature of 1500 K (Fig. 4, *b*, curve 1), Table 1, item 1), showed that CNS were oxidized in a wide temperature range (668–973 K), but the maximum speed of the process was observed at the temperature values $T_{\max} = 859$ K (Table 1, items 1, 2).

Probably, during the pyrolysis of acetylene, in addition to carbon nanotubes, amorphous carbon of various modifications is formed, which has different heat resistance (Fig. 4, *b*).

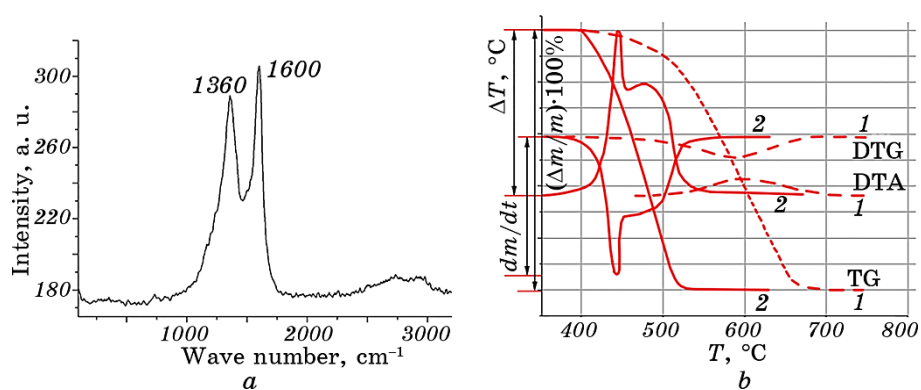


Fig. 4. Analysis of products of pyrolytic synthesis of HMWCNTs: Raman spectrum of HMWCNTs, which confirms the presence of nanotubes in the synthesis product (*a*), thermogram of the pyrolysis product of acetylene on Ni–Cu catalyst: 1—at 1500 K (dashed line), 2—at 800 K (solid line) (*b*).

2.2. The Synthesis of Straight Multiwalled Carbon Nanotubes

The synthesis of straight multiwalled carbon nanotubes was carried out in a horizontal type reactor (Fig. 2, *a*, *c*), where gaseous hydrocarbons and their mixtures at atmospheric pressure were used as a carbon source.

The catalyst (iron powder) on a ceramic substrate was installed in the middle of the quartz reactor. Before the synthesis process, the reactor was filled with an inert gas (argon) and heated from 900 K to 1500 K with its weak flow. At a temperature of 1200 K, a mixture of methane gas (CH_4) and hydrogen (H_2) was fed in a ratio of 2:1. When the synthesis was stopped, the horizontal reactors of the CNS were cooled in a stream of hydrogen.

The method of transmission electron microscopy (Fig. 5) confirmed a high yield of the product with the content of formed straight and slightly curved MWCNTs, where the diameter of the nanofibers reached from 5 nm to 60 nm. Raman spectroscopy of the synthesis products also indicates the presence of MWCNTs in the pyrolytic synthesis product (Fig. 6, *a*).

Thermal analysis of unrefined straight multilayer carbon nanotubes

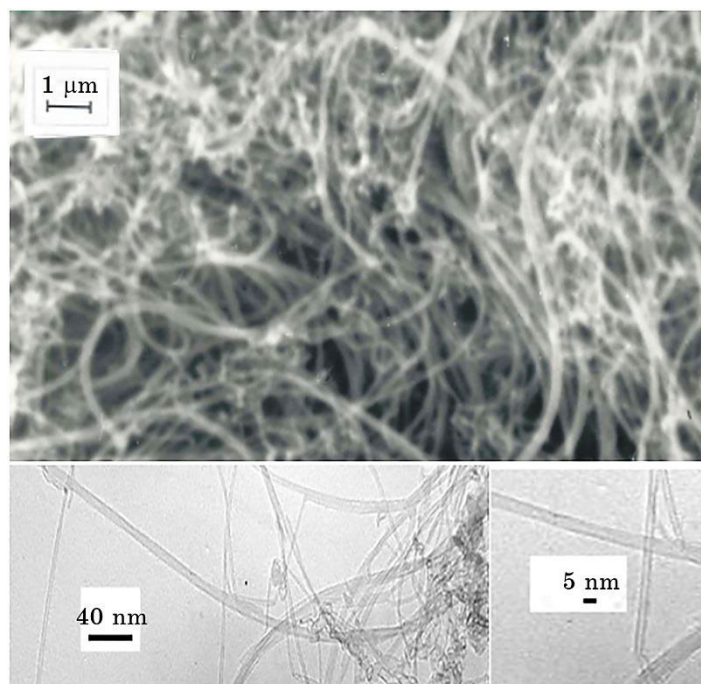


Fig. 5. Electron transmission microscopy of the synthesis product of straight multiwalled carbon nanotubes (SMWCNTs) in a horizontal pyrolytic reactor.

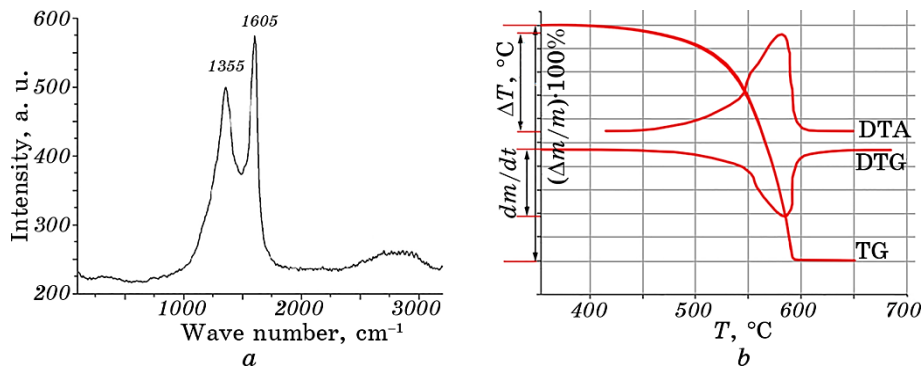


Fig. 6. Analysis of synthesis products: Raman spectrum of straight MWCNTs, which confirms the presence of nanotubes in the synthesis product (*a*), thermogram of unrefined straight MWCNTs obtained by the pyrolysis method at 1200 K (*b*).

TABLE 2. Results of thermal analysis of straight multiwalled carbon nanotubes (SMWCNTs).

No.	Material	Temperature interval of thermal interaction, K	DTG	DTA
			$T_{\max}$, K	$T_{\max}$, K
1	Unrefined straight MWCNTs obtained by pyrolysis at 1200 K	673–883	859	858

obtained by pyrolysis at 1200 K showed that they were oxidized in the temperature range 673–883 K. This process corresponds to the exhibition of two sharp peaks ($T_{\max} = 859$ K and 858 K) on the DTG and DTA curves (Fig. 6, *b*, Table 2, item 1). Such indicators may prove good homogeneity of the sample obtained under the specified conditions.

2.3. Creation of a Mechanical Mixture of Metal Oxide–MWCNT (MWCNT– Al_2O_3) for 3D Printers of CJP Technology

After technological processing, mesoscopic MWCNT systems can be used to manufacturing of mechanical mixtures for CJP (MWCNT–ceramic) 3D printers or to create consumable composite materials for FDM, SLS (MWCNT–solid polymer) and SLA (MWCNT–liquid polymer) 3D printing technologies.

Mechanical mixtures for CJP technology 3D printers are prepared by thoroughly mixing grinded MWCNTs and sieved ceramics (in our case, Al_2O_3) for 3 hours. This procedure contributes to obtaining a homogeneous mechanical mixture, where the MWCNTs are uniformly

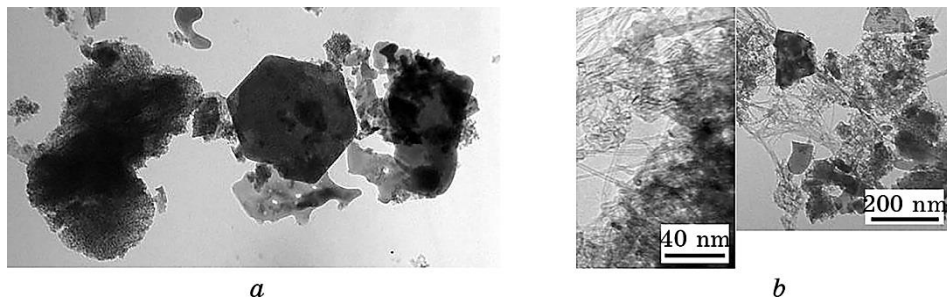


Fig. 7. Photomicrograph of the original powder of aluminium oxide (Al_2O_3) (a) and composite in which ceramics are reinforced with CNT (b).

distributed in the volume. This is the main rule for creating a high-quality 3D product from the considered composite.

Both aluminium oxide (Al_2O_3) in its initial state (Fig. 7, a) and a composite based on this ceramic reinforced with straight MWCNTs (Fig. 7, b) were examined by scanning electron microscopy. At the same time, a uniform distribution of MWCNT was observed in the volume of

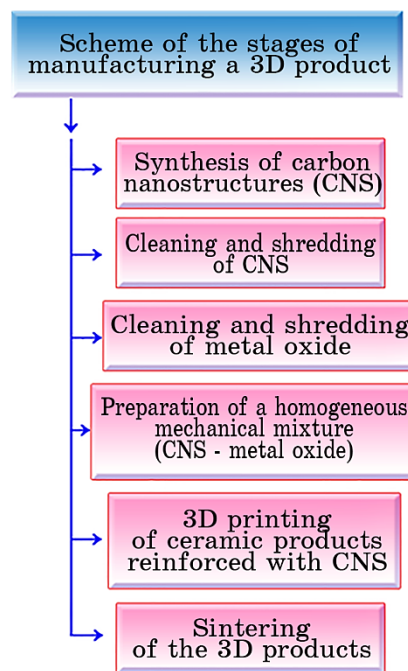


Fig. 8. Scheme of the stages of manufacturing a 3D composite product (CNS–ceramics).

the mechanical mixture.

2.4. 3D Products (CJP) from Composite Materials (MWCNT–Al₂O₃)

The procedure for manufacturing 3D products for CJP technology from a composite (CNS–metal oxide) can be presented in the form of a diagram (Fig. 8).

CJP (ColorJet Printing) or 3DP (3D Printing) technology is an additive technology of injection manufacturing of three-dimensional objects by the method of discrete layer-by-layer printing (Fig. 9), where the consumables have a loose powder form (ceramics, plaster, plastic, CNS, *etc.*). Each layer of printing is impregnated with an adhesive.

The 3D printing process is carried out at a temperature of 300–

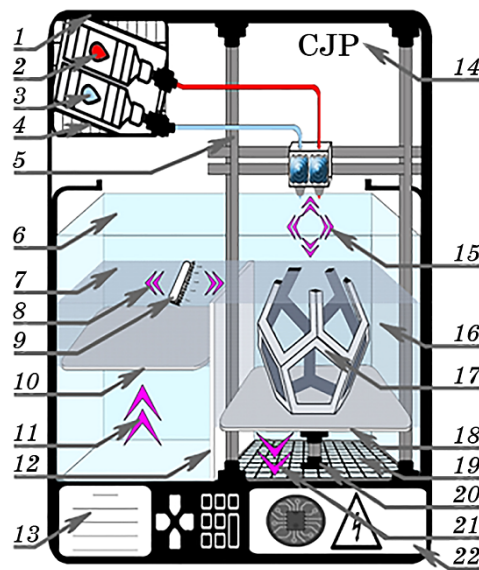


Fig. 9. Scheme of the operation principle of CJP 3D printing technology: 1—CJP 3D printer body, 2—consumables, 3—consumable material of binder, 4—hermetic compartment for consumables, 5—build platform and print head guides, 6—working compartment of the 3D printer, 7—camera with 3D printer consumables (ceramics with CNS), 8—the direction of the layering brush, 9—layering brush for construction, 10—platform for consumables supplying, 11—the direction of platform movement, 12—blind partition of the working compartment, 13—3D printer control panel, 14—3D printer print type, 15—the direction of movement of the print head of the 3D printer, 16—camera for 3D products building, 17—3D product from CNS, 18—a platform for 3D products building, 19—ports for cleaning the construction chamber, 20—construction platform guide, 21—the direction of platform movement, 22—the electronic part of the 3D printer.



Fig. 10. Composite 3D sample of metal oxide reinforced with MWCNT (CJP technology).

315 K. Thus, the low cost of consumables combined with an operating temperature close to room temperature favourably distinguishes CJP printing technology from other in terms of economy and profitability. However, the 3D printed product is not the final product and requires post-moulding processing to give the material the required physico-chemical and mechanical properties.

After that, sintering (annealing) of the 3D product was carried out in a high-temperature vacuum electric furnace (Fig. 10) under conditions of gradual heating to 2050 K, followed by holding at the maximum temperature for 2 hours.

TABLE 3. Literary data on the strength characteristics of various ceramics in comparison with the obtained composite (MWCNT–Al₂O₃).

	Bending strength limit, MPa	Crack resistance, MPa·m ^{0.5}	Vickers hardness, GPa	Density, g/cm ³	Young's modulus, GPa	Reference
Zirconium dioxide stabilized by yttrium oxide (ZrO ₂ (Y ₂ O ₃))	750–1050	8.0–10.0	12.0–13.0	6.00–6.05	200–210	[56]
MWCNT–Al ₂ O ₃ (1:1) composite	620	7.0	19.0	–	–	–
Silicon carbide (SiC)	350–450	3.0–4.0	23.0–28.0	3.12–3.17	390–420	[57]
Aluminium oxide (Al ₂ O ₃)	300–350	3.0–3.5	19.0–21.0	3.80–3.90	370–380	[57, 58]
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	250–350	2.0	20.0	3.57–3.72	230	[58]

TABLE 4. Strength indicators for the MWCNT–Al₂O₃ composite after its 3D printing and sintering.

Content of MWCNT in Al ₂ O ₃ , % wt.	Bending strength, MPa	Porosity, %	Microhardness, GPa	Crack resistance, MPa·m ^{0.5}
0	410	7.0	20.0	9.0
20	420	3.0	18.0	5.0
30	450	5.0	18.0	5.5
50	620	~ 1.0	19.0	7.0

Thus, the following conditions were selected for the sintering of a 3D composite product (MWCNT–ceramics): rarefied environment— 10^{-3} mm Hg, the maximum sintering temperature is from 2000 K to 2100 K.

The results of the analysis of the strength characteristics of various ceramics in comparison with the composite MWCNT–Al₂O₃ (1:1) after its 3D printing are shown in Table 3. The strength values for the composite (MWCNT–Al₂O₃) with different content of MWCNT (0–50% wt.) after 3D printing were also obtained. The results of the research (Table 4) showed a directly proportional increase in bending strength from the amount of MWCNT in the composite sample after its 3D printing (Fig. 11).

As a result of the experiments, an increase in the strength to mechanical destruction of the composite (MWCNT–Al₂O₃) was noted when using spiral-shaped MWCNTs compared to straight MWCNTs. This means that the 3D printed sample, after quenching, the composite filled with HMWCNTs does not fall apart when fractured, unlike the composite (SMWCNTs–Al₂O₃), which contains straight multiwalled

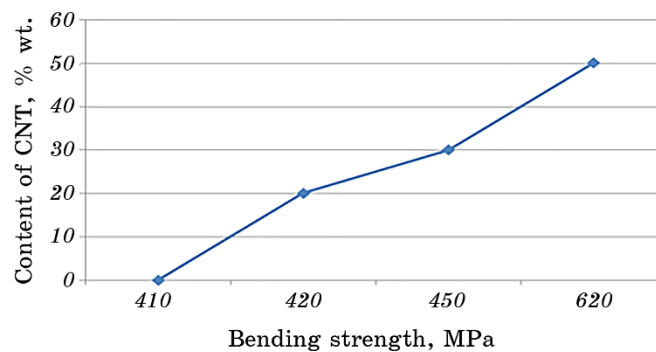
**Fig. 11.** Dependence of the bending strength value on the number of straight MWCNTs in the composite sample after 3D printing and sintering.

TABLE 5. Comparison of strength indicators for composites reinforced with helical or straight MWCNT.

Content of MWCNT in Al ₂ O ₃ , % wt.	Bending strength of the composite with straight MWCNTs, MPa	Bending strength of the composite with helical MWCNTs, MPa
0	410	410
20	420	415
30	450	445
50	620	610

carbon nanotubes. Perhaps, this is due to the structure of the MWCNT, which is a system of CNT cylinders inserted into each other. When the outer cylinders (shells) of straight MWCNTs break, the inner MWCNTs can be removed by pushing them relative to each other. At the same time, HMWCNT does not have a similar effect due to its spiral structure.

3. CONCLUSIONS

1. A method for obtaining conglomerates of helical multiwalled carbon nanotubes (CNTs) with a diameter of 15–60 nm is proposed.
2. A diagram of the conditions for the CNS synthesis by the pyrolytic method was created.
3. A new equipment for the pyrolytic synthesis of CNS was developed and created.
4. A diagram of the technological stages of manufacturing a 3D composite product (CNS–ceramics) has been created.
5. The technology for the synthesis of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) of different configurations (straight and helical) for 3D printing of CJP technology has been developed.
6. The conditions for printing with a mechanical mixture of MWCNT–Al₂O₃ for a CJP technology 3D printer have been established.
7. The process of creating of mechanical mixtures (MWCNT–metal oxide) for 3D printers of CJP technology is considered.
8. It has been established that the main rule for creating a high-quality 3D product in the CJP technology from a composite reinforced with MWCNT is the creation of a high-quality homogeneous mechanical mixture prepared by thoroughly mixing crushed MWCNT conglomerates and processed metal oxide—the supporting ceramic matrix, where the MWCNTs are evenly distributed in the mixture. In the mechanical mixture, the size of aluminium oxide is ≥ 100 nm (≥ 0.1 μ m), and the

MWCNTs have a diameter of ≤ 60 nm and a length of ≥ 925 nm.

9. A directly proportional dependence of the increase in bending strength on the content of MWCNT in a 3D composite product (MWCNT–metal oxide) after its 3D printing and sintering was established.

10. A comparative analysis of the strength of 3D products made of composites based on straight multiwalled carbon nanotubes (SMWCNT) and helical multiwalled carbon nanotubes (HMWCNT) was carried out.

11. It was established that composites based on straight MWCNTs have greater strength than composites based on HMWCNTs.

REFERENCES

1. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**: 504 (2018).
2. Ol. D. Zolotarenko, M. N. Ualkhanova, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Phys. Tech. Surf.*, **13**, No. 2: 209 (2022).
3. Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotarenko, M. Ualkhanova, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 528 (2022).
4. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, S. Y. Zaginaichenko, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, and Y. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2007), p. 137.
5. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, A. D. Zolotarenko, S. A. Firstov and V. V. Skorokhod, *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology*: 199 (2007).
6. S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, and Z. A. Matysina, *Carbon*, **41**, Iss. 7: 1349 (2003).
7. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019).
8. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, D. V. Schur, V. I. Zarko, G. P. Prykhod'ko, T. V. Krupska, A. P. Golovan, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charnas, and M. T. Kartel, *Chem. Phys.*, **459**: 172 (2015).
9. M. M. Nishchenko, S. P. Likhtorovich, D. V. Schur, A. G. Dubovoy, and T. A. Rashevskaya, *Carbon*, **41**, No. 7: 1381 (2003).
10. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, (Dordrecht: Springer: 2008), p. 53.
11. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, (Dordrecht: Springer: 2008), p. 85.
12. O. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, M. T. Kartel, H. O. Kaleniuk,

- A. D. Zolotarenko, D. V. Schur, and Y. O. Tarasenko, *Surface*, **12**, No. 27: 263 (2020) (in Ukrainian).
13. N. E. Ahanova, D. V. Schur, N. A. Gavriluk, M. T. Gabdullin, N. S. Anikina, An. D. Zolotarenko, O. Ya. Krivushhenko, Al. D. Zolotarenko, B. M. Gorelov, E. Erlanuli, and D. G. Batrishev, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **11**, No. 3: 429 (2020) (in Ukrainian).
14. Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, A. P. Pomytkin, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 510 (2022).
15. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**: 2435 (2021).
16. O. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, A. D. Zolotarenko, N. Y. Akhanova, M. N. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, Yu. O. Tarasenko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **13**, No. 3: 259 (2022) (in Ukrainian).
17. D. V. Schur, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, O. P. Zolotarenko, M. V. Chimbai, N. Y. Akhanova, M. Sultangazina, and E. P. Zolotarenko, *Phys. Sci. Tech.*, **6**, No. 1–2: 46 (2019).
18. M. Baibarac, I. Baltog, S. Frunza, A. Magrez, D. Schur, and S. Zaginaichenko, *Diamond Relat. Mater.*, **32**: 72 (2013).
19. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, V. A. Lavrenko, S. Y. Zaginaichenko, N. A. Shvachko, O. V. Milto, and Y. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II*: 127 (2011).
20. N. Akhanova, S. Orazbayev, M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, and T. S. Ramazanov, *J. Nanosci. Nanotech. Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019).
21. Ol. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, N. E. Ahanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, M. Ualhanova, N. A. Gavriluk, M. V. Chimbaj, Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and O. D. Zolotarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1417 (2021) (in Ukrainian).
22. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, M. Sultangazina, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and Yu. O. Tarasenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 343 (2022) (in Ukrainian).
23. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, and N. S. Anikina, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011).
24. A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, K. A. Meleshevich, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, M. V. Lototsky, V. K. Pishuk, L. O. Teslenko, and V. V. Skorokhod, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*: 365 (2007).
25. D. V. Schur, S. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, Iss. 13: 3330 (2008).
26. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, M. V. Lototsky, V. A. Bogolepov, and A. F. Savenko, *Int. J. Hydrogen Energy*,

- [41, Iss. 1: 401\(2016\).](#)
27. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, Iss. 6: 2742 (2015).
28. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Shchur, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, N. F. Javadov, An. D. Zolotareno and Al. D. Zolotareno, *Gidrogen v Kristallah* [Hydrogen in Crystals] (Kyiv: Publishing House 'KIM': 2017) (in Russian).
29. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu and N. E. Skryabina, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II*: **87** (2011).
30. Z. A. Matysina, An. D. Zolotareno, Al. D. Zolotareno, N. A. Gavrylyuk, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, and M. T. Gabdullin, *Features of the Interaction of Hydrogen with Metals, Alloys and Compounds. Hydrogen Atoms in Crystalline Solids* (Kyiv: 'KIM' Publishing House: 2022).
31. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, Iss. 3: 1811 (2016).
32. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russ. Phys. J.*, **44**: 1237 (2001).
33. V. I. Trefilov, D. V. Schur, V. K. Pishuk, S. Yu. Zaginaichenko, A. V. Choba, and N. R. Nagornaya, *Renewable Energy*, **16**, Iss. 1–4: 757 (1999).
34. A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 11: 7281 (2022).
35. O. D. Zolotareno, O. P. Rudakova, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, N. A. Gavrylyuk, N. T. Kartel, O. D. Zolotareno, and V. A. Mashira, *Recent Contributions to Physics*, **81**, No. 2: 68 (2022) (in Russian).
36. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, No. 1: 9 (1995).
37. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, Is. 11–12: 1085 (1996).
38. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, I. Smityukh, and V. K. Pishuk, *J. Alloys Comd.*, **330–332**: 70 (2002).
39. Yu. M. Lytvynenko and D. V. Schur, *Renewable Energy*, **16**, No. 1: 753 (1999).
40. D. V. Schur, A. A. Lyashenko, V. M. Adejev, V. B. Voitovich, and S. Yu. Zaginaichenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, Iss. 5: 405 (1995).
41. D. V. Schur, V. A. Lavrenko, V. M. Adejev, and I. E. Kirjakova, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, Iss. 3: 265 (1994).
42. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Shchur, and M. T. Gabdullin, *Russ. Phys. J.*, **59**, No. 2: 177 (2016).
43. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, L. O. Teslenko, and A. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, Iss. 1: 1152 (2011).
44. S. Yu. Zaginaichenko, D. A. Zaritskii, D. V. Schur, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. V. Chymbai, and L. I. Kopylova, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, Iss. 24: 7644 (2015).
45. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Shchur, *Fiz. Met. Metalloved.*, **114**, No. 4: 308 (2013).

46. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and N. A. Shvachko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 50: 25520 (2021).
47. D. V. Shchur, S. Yu. Zaginaichenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Russ. Phys. J.*, **64**: 89 (2021).
48. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, Iss. 9: 7565 (2012).
49. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. V. Schur, *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011).
50. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, T. S. Ramazanov, N. Y. Akhanova, and M. T. Gabdullin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 11: 7310 (2022).
51. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, Iss. 33: 16092 (2018).
52. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, L. I. Kopylova, and T. I. Shaposhnikova, *Russ. Phys. J.*, **61**: 2244 (2019).
53. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, Iss. 45: 24810 (2019).
54. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Russ. Phys. J.*, **61**: 253 (2018).
55. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, Iss. 11: 7281 (2021).
56. S. E. Porozova, L. D. Sirotenko, V. O. Shokov, and A. A. Gurov, *Refract. Ind. Ceram.*, **57**: 321 (2016).
57. K. Ando, B.-S. Kim, M.-C. Chu, S. Saitou, and S. Sato, *Key Engineering Materials*, **247**: 175 (2003).
58. D. Mittal, J. Hostaša, L. Silvestroni, L. Esposito, A. Mohan, R. Kumar, and S. K. Sharma, *J. European Ceramic Society*, **42**, Iss. 14: 6303 (2022).

PACS numbers: 43.35.-c, 62.50.Ef, 68.35.Gy, 81.20.Ev, 81.20.-n, 81.40.-z

Модифікування поверхні 3D-друкованого стопу Ti–6Al–4V ультразвуковим ударним обробленням

С. М. Волошко*, Б. М. Мордюк*,**, М. О. Васильєв**, В. І. Закієв*,***,
А. П. Бурмак*, Н. В. Франчік*

*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. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна

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

Досліджено механічні характеристики, фазовий склад, залишкові макроскопічні напруження та топографію поверхні стопу Ti–6Al–4V, виготовленого за різними технологіями – селективного лазерного топлення порошку (СЛТ) і традиційної гарячої прокатки (ВТ6). Для модифікації поверхні зразків різного типу застосовано ультразвукову ударну обробку (УЗУО) в інертному середовищі. У вихідному стані СЛТ-зразок, який складається з гексагональної α -фази, має дещо більш високе (у 1,3 рази) значення мікротвердості (HV), ніж гарячекатаний пруток ВТ6, для якого крім α -фази фіксується наявність кубічної β -фази (18%). Після УЗУО фіксується зростання значення HV_{100} у 1,6–1,8 разів незалежно від методу

Corresponding author: Svitlana Mykhailivna Voloshko

E-mail: voloshkosvetlana13@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, Ukraine

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

Citation: S. M. Voloshko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, Surface modification of 3D-printed alloy Ti–6Al–4V by ultrasonic impact treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 217–237 (2023), DOI: 10.15407/mfint.45.02.0217.

виробництва стопу. Із цим результатом задовільно узгоджуються дані, отримані методом наноіндентування — інструментальна твердість H_{IT} зростає в 1,4–1,5 разів. Серед причин зміцнення (зростання твердості), зафіксованих для обох типів досліджених стопів, у випадку УЗУО гарячекатаних зразків ВТ6 визначальну роль відіграє високий рівень стискаючих напружень 1-го роду. Зростання мікротвердості СЛТ-зразків відбувається у більшій мірі за рахунок деформаційного подрібнення зернової/субзернової структури (до 15 нм) та значної густини дислокацій, яка викликає мікродеформації кристалічної ґратниці голчастого мартенситу, що був сформований в процесі СЛТ внаслідок високої швидкості охолодження.

Ключові слова: 3D-друк, селективне лазерне топлення, ультразвукове ударне оброблення, мікроструктура, фазовий склад, механічні характеристики.

The mechanical characteristics, phase composition, macroscopic residual stresses and surface topography of the Ti–6Al–4V alloy produced by different technologies—selective laser melting (SLM) of powder and traditional hot rolling (VT6) were studied. Ultrasonic impact treatment (UIT) in an inert environment was used to modify the surface of samples of various types. In the initial state, the SLM sample, which consists of the hexagonal α -phase, has a slightly higher (1.3 times) microhardness (HV) value than that of the hot-rolled VT6 bar, for which, in addition to the α -phase, the presence of the cubic β -phase (18%) was observed. After UIT, an increase in the value of HV_{100} by 1.6–1.8 times was registered, regardless of the alloy production method. Data obtained by the nanoindentation method satisfactorily agree with this result—the instrumental hardness, H_{IT} , increases by 1.4–1.5 times. Among the reasons for hardening (the hardness increase) recorded for both types of studied alloys, a high level of compressive stresses of the 1st kind plays a decisive role in the case of UIT-treated hot-rolled samples of VT6. The increase in microhardness of the UIT-treated SLM samples occurs largely due to the deformational refinement of the grain/subgrain structure (down to 15 nm) and a significant dislocation density, which causes the lattice microstrain in acicular martensite, which was formed at the SLM process due to the high cooling rate.

Key words: 3D printing, selective laser melting, ultrasonic impact treatment, microstructure, phase composition, mechanical characteristics.

(Отримано 21 листопада 2022 р.; остаточн. варіант — 15 січня 2023 р.)

1. ВСТУП

Технологія адитивного виробництва (АВ), або 3D-друку, створює тривимірні тверді об'єкти із різноманітних матеріалів впродовж однієї операції безпосередньо з їхньої 3D-комп'ютерної моделі шляхом послідовного пошарового додавання матеріалів [1–5]. Цей

метод принципово відрізняється від традиційного субтрактивного виробництва (фрезерування, зварювання, лиття, формування, кування та токарна обробка), яке базується на багатостадійному механічному видаленні зайвої частини матеріалу для формування потрібного об'єкту зі складною геометрією. Наукова спільнота визнає, що технологія АВ може стати початком нової промислової революції у світі, зокрема в різних галузях промисловості, таких як військова, аерокосмічна, автомобільна та медична [6–8]. На етапі розробки в 1990-х роках 3D-друк здебільшого використовувався для швидкого створення прототипів і швидкої обробки, яка включала лише полімерні та термопластичні матеріали. Проте розвиток лазерних і електронно-променевих технологій сприяв виготовленню 3D-металевих компонентів. Зараз 3D-друк металів ефективно використовується у багатьох галузях промисловості, дозволяючи друкувати складні металеві деталі за значно нижчою ціною порівняно з традиційними виробничими процесами. Металевий 3D-друк знайшов застосування в медичному секторі, наприклад, під час створення хірургічних імплантатів та протезів у стоматології. Значним досягненням АВ є широкий діапазон матеріалів, які можуть бути надруковані, включаючи кераміку, хемічні речовини, композити, бетон, харчові продукти та металеві матеріали, а саме: включають нержавіючу крицю, Co–Cr-стопи, Al-, Ni- та Ti-стопи тощо.

В останні кілька десятиліть значні зусилля досліджень і розробок спрямовані на виробництво 3D-друком деталей та виробів зі стопу Ti–6Al–4V (BT6). Завдяки відмінному співвідношенню міцності до ваги, високої питомої міцності, низькому модулю пружності, чудовій біосумісності та винятковій стійкості до корозії цей стоп широко використовується в авіаційній техніці, наприклад для виготовлення деталей газотурбінних і реактивних двигунів та інших компонентів, а також в аерокосмічній, автомобільній, біомедичній, енергетичній і хемічній промисловості. Однак традиційне механічне оброблення виробів зі стопу Ti–6Al–4V є дуже тривалим і дорогим. Останні практичні результати численних досліджень показали, що сучасна АВ здатна усунути ці недоліки. Утім, у залежності від методів і параметрів 3D-друку спостерігається суттєва різниця механізмів та кінетики формування мікроструктури, а також механічних характеристик стопу Ti–6Al–4V порівняно з традиційними технологіями.

В даний час розроблено цілий ряд технологій АВ для 3D-друку металів, що відрізняються як витратними матеріалами (порошок, дріт або порошково-сполучна суміш), так і джерелом нагріву витратних матеріалів (лазер, електронний промінь, плазма, електрична дуга). Найбільш часто використовуваною технікою АВ для виготовлення 3D-зразків стопу Ti–6Al–4V є селективне лазерне топлення (СЛТ, SLM) [7]. Цей процес передбачає періодичний розподіл тон-

кого шару розпорошеного металевого порошку стопу Ti-6Al-4V з подальшим топленням його потужним лазерним променем відповідно до цифрової 3D-моделі друкованого виробу. Серед основних параметрів процесу СЛТ можна відмітити наступні: потужність волоконного лазера, швидкість сканування і товщина шару (30–60 мкм) отопленого порошку. Таким чином, металевий об'єкт створюється шар за шаром. Як правило, процес пошарового друку характеризується високою швидкістю сканування та супроводжується високими температурними градієнтами, що призводить до високих швидкостей охолодження. Наслідком високих швидкостей охолодження є формування нерівноважних мікроструктур, що для певних застосувань потребує наступної термічної обробки. СЛТ, як технологія адитивного виробництва, в основному використовується для виготовлення дрібномасштабних і високоточних компонентів [8–13].

До проблем, які все ще серйозно обмежують розвиток і масштабне впровадження АВ виробництва та вимагають подальших експериментальних досліджень, належать такі: анізотропія мікроструктури та механічних властивостей; макродефекти, у тому числі дефекти неповного стоплення, пори, шерсткість поверхні та високий рівень залишкових напружень розтягу. Ці дефекти значною мірою знижують втомну довговічність 3D-металевих виробів. В даний час залишкові дефекти та напруження в основному усуваються подальшим термічним обробленням та механічною деформацією, які дозволяють поліпшити комплекс механічних властивостей (межу плинності, міцність на розтяг, пластичність і довговічність).

Одним з ефективних сучасних способів усунення поверхневих макродефектів та пониження рівня розтягувальних залишкових напружень є ультразвукова ударна обробка (УЗУО), що уможливорює змінювати дислокаційну структуру матеріалу, підвищувати щільність дислокацій, подрібнювати зерна і субзерна до нанорозмірів, збільшувати кути розорієнтації дислокаційних фрагментів, впливати на фізичні властивості стопів [14]. При цьому ультразвукове деформування майже не змінює властивості всього об'єму матеріалу. Ефективність використання цієї обробки для поверхневого зміцнення показана для стопів титану, вироблених як за традиційними технологіями [15–17], так і методами компактування/спікання порошку [18, 19]. У [18, 19] показана можливість заліковування залишкової поруватості, що може бути важливим і для зразків/виробів, виготовлених СЛТ.

Роботи останніх років показали, що УЗУО може бути ефективним способом модифікації поверхні 3D-зразків стопу Ti-6Al-4V , надрукованих за АВ технологією, заснованою на плавленні дроту даного стопу електричною дугою [20–22]. В даних дослідженнях встановлено, що УЗУО може ефективно зменшувати залишкові на-

пруження, змінювати морфологію і розмір α - та β -зерен, і тим самим підвищувати твердість і міцність за розтягу.

Метою даної роботи є порівняння впливу ультразвукової ударної обробки на механічні характеристики, фазовий склад, залишкові макроскопічні напруження та топографію поверхні стопу Ti-6Al-4V, виготовленого 3D-друком (СЛТ) і за традиційною технологією гарячої прокатки (ВТ6).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

3D-зразки стопу Ti-6Al-4V (у вигляді монолітного кубу, розмірами $1 \times 1 \times 1$ см) отримані за технологією СЛТ на 3D-принтері Alfa-150D компанії ТОВ «Адитивні лазерні технології України» [23]. Принципова схема 3D-друку методом СЛТ в атмосфері аргону та технічні характеристики використаного 3D-принтера наведені на рис. 1 та в таблиці 1. Стратегію сканування лазерного променя в процесі друку показано на рис. 2.

Зразки стопу ВТ6 виготовлялись із прутків шляхом різання перпендикулярно напрямку гарячої прокатки та мали форму дисків діаметром 15 мм товщиною 2 мм ($\pm 0,1$ мм). Хімічний склад двох типів зразків наведений в табл. 2.

Ультразвукова ударна обробка проводилась на приладі УЗГ-300 в атмосфері аргону упродовж 120 с з амплітудою 25 мкм за методи-

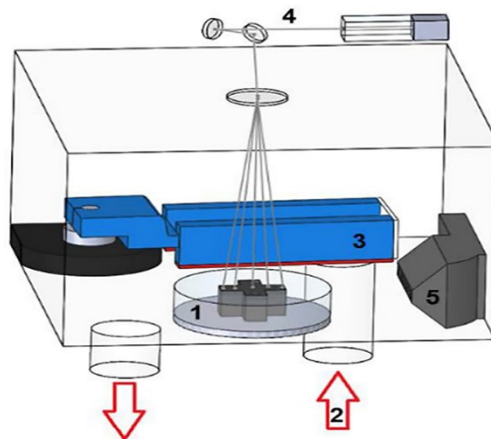


Рис. 1. Схема СЛТ: 1 — майданчик для 3D-друку об'єкта; 2 — контейнер для порошку; 3 — блок осадження; 4 — джерело живлення; 5 — сопло потоку аргону [24].

Fig. 1. SLM scheme: 1 is a site for 3D printing of the object; 2 is a powder container; 3 is a deposition unit; 4 is a power source; 5 is an argon flow nozzle [24].

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики 3D-принтера Alfa-150D [23].**TABLE 1.** Characteristics of Alfa-150D 3D-printer [23].

Характеристики	Параметри
Розмір робочого поля	150×150×180 мм
Конфігурація оптичної системи	одиначна
Тип лазера	волоконний (ітербієвий) з повітряним охолодженням
Номинальна оптична потужність лазера	200 Вт
Довжина хвилі лазерного випромінювання	1070 ± 2 нм
Товщина шару	20–100 мкм
Фокусний діаметер лазерного променя	45 мкм
Максимальна швидкість сканування	10 м/с
Точність позиціонування лазерного променя	0,15 мкм
Витрата інертного газу (Ar) під час друку	< 3 л/хв
Споживана потужність	2,2 кВт

кою [25, 26]. 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 квазігідростатичного стискування.

Вимірювання мікротвердості поверхні зразків у вихідному стані та після УЗУО проводилось за допомогою приладу ПМТ-3М із навантаженням 100 г.

Для рентгенівських досліджень використано дифрактометр Rigaku Ultima IV (випромінювання $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$). Умови проведення досліджень: інтервал кутів $2\Theta = 20\text{--}120^\circ$, крок реєстрації — $0,04^\circ$, час витримки в точці — 2 с; тривалість реєстрації дифрактограми одного зразка — 90 хв. Аналіза отриманих рентгенівських спектрів та проведення кількісного та якісного фазового аналізу здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL, міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD. Визначення величини напружень 1-го роду проведено методом $\sin^2\psi$ за методом side-inclination за зміною кутового положення дифракційного максимуму (102) та значень кутів $\psi = 0^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ, -40^\circ$. Обробку одержаних спектрів проведено з використанням програмного забезпечення Rigaku Residual Stress Analysis.

Реєстрація топографії поверхні зразків та розрахунок параметрів шорсткості проводились за допомогою інтерференційного профіло-

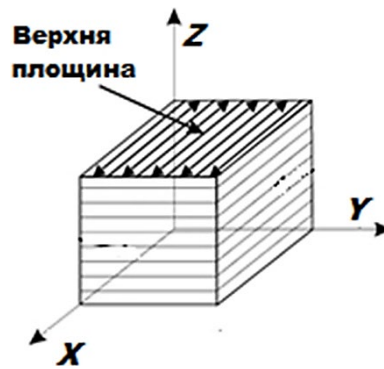


Рис. 2. Стратегія 3D-друку за технологією СЛТ.

Fig. 2. 3D-printing strategy in selective laser melting (SLM) technology.

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад досліджуваних стопів.

TABLE 2. Chemical composition of the studied alloys.

№ зразка	Масова частка елемента, %								
	Al	Ti	V	Домішки					
				Si	Mn	Cr	Zr	Mo	Fe
Ti-6Al-4V	5,71	основа	4,17	—	—	—	—	< 0,001	
BT6	5,3–6,8	основа	3,5–5,3	не більше 0,10	Cr+Mn не більше 0,15	не більше 0,30		не більше 0,6	

метра «Micron-alpha» [27].

Методом неперервного вдавлювання індентора (інструментального індентування) з використанням універсального мікро/нано-твердоміра «Micron-Gamma» досліджувалися механічні властивості поверхні зразків [28, 29].

Випробування проводились з навантаженням 50 гс зі швидкістю навантаження 5 гс/с. Для кожного зразка здійснювалось по десять вимірювань з кроком 50 мкм між відбитками індентора. Аналіза і обробка діаграм індентування для визначення твердості й контактного модуля пружності проводились з використанням програмного забезпечення приладу [30].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Типова $\alpha+\beta$ структура гарячекатаних прутків BT6 складається із

суміші α (ГЦП) та β (ОЦК) фаз [31]. Відомо, що фазове перетворення в стопах системи Ti–6Al–4V суттєво залежить від температури нагрівання та швидкості охолодження [32]. За повільного охолодження після нагрівання до температури формування β -фази відбувається дифузійне $\alpha+\beta$ -перетворення. Під час швидкого охолодження β -фаза розкладатиметься за допомогою бездифузійної нерівноважної мартенситної реакції з формуванням фази α' -мартенситу — пересиченого твердого розчину заміщення із гексагональною щільнопакованою ґратницею (просторова група $P63/mmc$, $a=0,293$ нм, $c=0,467$ нм).

Залежність кінетики фазових перетворень для даного стопу від швидкості охолодження наведено на рис. 3. Як видно з даного рисунка, ділянки, в яких швидкість охолодження перевищує $410^\circ\text{C}/\text{c}$, відповідають повному утворенню α' -мартенситу. Якщо швидкість охолодження знаходиться між $410^\circ\text{C}/\text{c}$ і $20^\circ\text{C}/\text{c}$, то відбувається неповний перехід в α' -фазу, а охолодження зі швидкістю $< 20^\circ\text{C}/\text{c}$ взагалі не призводить до виділення мартенситної фази. Такі дані важливі для розуміння природи структурно-фазових перетворень у процесі 3D-друку, коли швидкість кристалізації є надзвичайно високою. Тому дослідження мікроструктурних характеристик та механізму утворення мартенситів, які визначають механічні властивості, є важливим для зразків стопу Ti–6Al–4V, отриманих методом СЛТ. Подальше термічне та/або деформаційне обро-

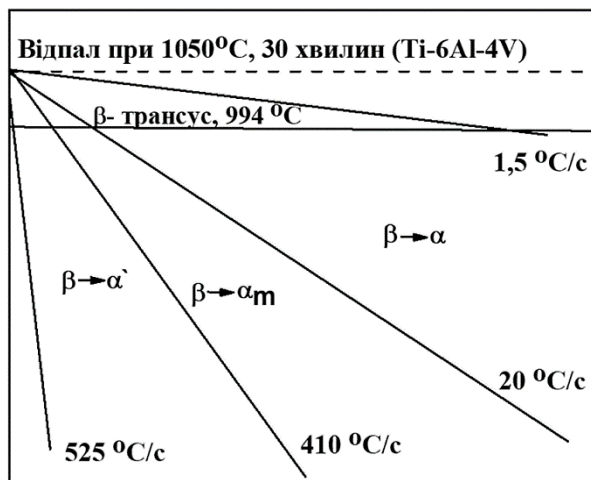


Рис. 3. Фазовий склад стопу VT6 в залежності від швидкості охолодження [32].

Fig. 3. Phase composition of VT6 (Ti–6Al–4V) alloy dependently on cooling rate [32].

блення викликають перетворення α' -мартенситу у суміш $\alpha+\beta$ фаз [33].

На рисунку 4 наведено дифрактограми зразків досліджуваного титанового стопу, отриманого СЛТ-друком та гарячою прокаткою, у вихідному стані та після УЗУО в інертному середовищі. Можна бачити, що на дифрактограмах СЛТ-зразків як у вихідному стані, так і після УЗУО наявні дифракційні максимуми від тетрагональної α -фази, тоді як для гарячекатаних прутків додатково фіксуються дифракційні максимуми від кубічної β -фази.

За наведеними даними розраховано розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) та величина мікродеформації кристалічної ґратниці α -фази, також методом $\sin^2\psi$ визначено напруження 1-го роду (рис. 5). Розмір ОКР для зразків стопу, отриманого 3D-друком та гарячою прокаткою, у вихідному стані становить близько 170 нм та 130 нм. Після УЗУО більш інтенсивно відбувається подрібнення

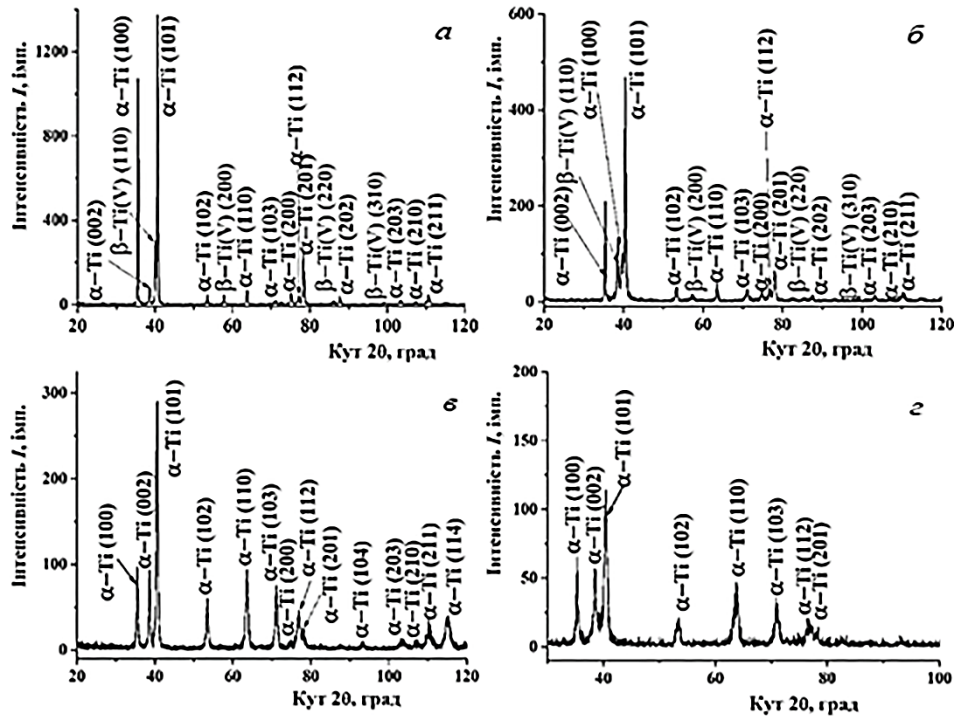


Рис. 4. Дифрактограми досліджених зразків титанового стопу: а — вихідний зразок VT6; б — зразок VT6 після УЗУО; в — вихідний СЛТ-зразок; г — СЛТ-зразок після УЗУО.

Fig. 4. Diffraction spectra of the studied samples: the initial (a) and UIT processed (б) VT6 samples, the initial (в) and UIT processed (г) SLM samples.

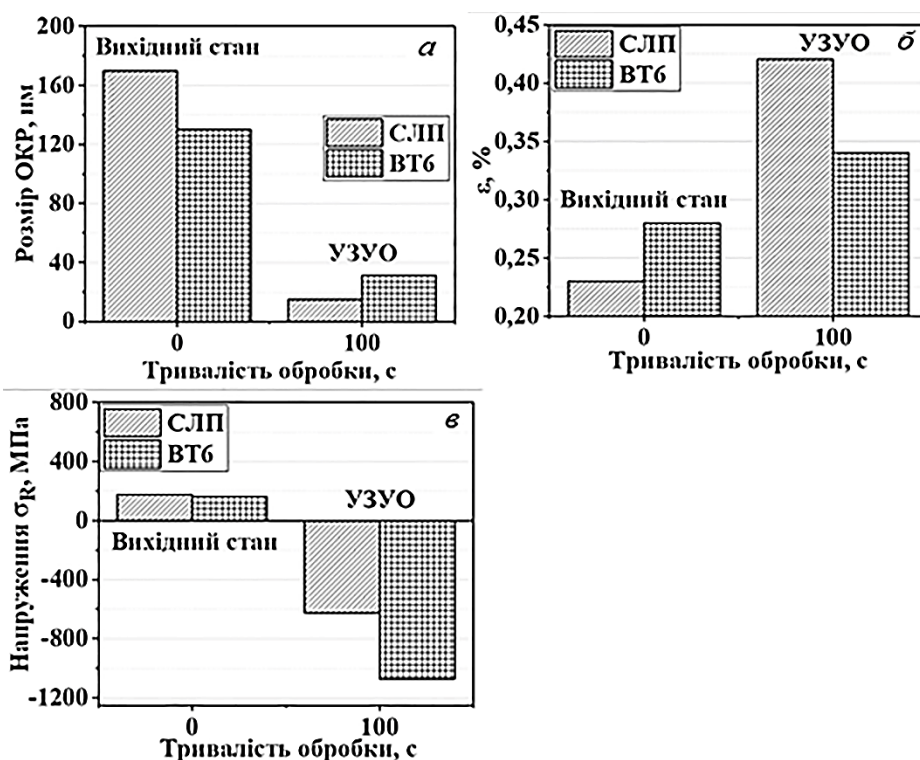


Рис. 5. Розмір областей когерентного розсіяння (а), ступінь деформації кристалічної ґратниці α -фази (б) та напруження 1-го роду (в) для зразків гарячекатаного VT6 та СЛТ-Ti6Al4V стопів у вихідному стані та після УЗУО в інертному середовищі.

Fig. 5. Size of coherent scattering areas (a), α -phase lattice microstrains (b) and 1st order (macro) stresses (c) for VT6 and SLM samples in the initial state and after UIT process in the inert environment.

структури саме СЛТ-зразків до величини $\cong 15$ нм, на відміну від гарячекатаних зразків VT6 ($\cong 30$ нм).

Величина мікродеформації кристалічної ґратниці ϵ після УЗУО СЛТ-зразків також зростає більш інтенсивно (в 1,8 рази), порівняно з вихідним станом. В зразках, отриманих за традиційною технологією, величина мікродеформації зростає лише в 1,2 рази.

Також, слід зауважити, що інтенсивна пластична деформація поверхневих шарів зразків, отриманих обома методами, веде до перерозподілу орієнтацій зерен із переважанням зерен, для яких базисна площина стає паралельною оброблюваній поверхні. Це підтверджує неодноразово отримані дані щодо деформаційно ініційованого формування базисної кристалографічної текстури у ГЦП-

металах/стопах, яка сприяє їхньому додатковому зміцненню та підвищенням антикорозійним властивостям [17, 18, 34–36].

Рентгенографічна аналіза напружень 1-го роду, за методом $\sin^2\psi$, показала, що для вихідного стану зразків, отриманих за різними методами, характерні розтягувальні напруження. Для гарячекатаного та СЛТ-зразка ця величина становить 162 МПа та 175 МПа, відповідно. Після УЗУО в інертному середовищі напруження змінюють знак і стають стискаючими, при цьому величина цих напружень для СЛТ-зразка (–625 МПа) є суттєво меншою ніж для гарячекатаного прутка (–1073 МПа).

Слід зауважити, що залишкові напруження в матеріалах АВ мають вирішальне значення для їхньої механічних характеристик та збереження здатності досягати геометрії форми, близької до заданої. Залишковий напружений стан у СЛТ-зразках залежить від: 1) геометрії зразка; 2) параметрів виготовлення (щільність енергії процесу, товщини шару порошку, кількості шарів, геометрії та стратегії сканування тощо); 3) термічної обробки та 4) відокремлення від основи [37]. При цьому основний механізм, що обумовлює виникнення залишкових напружень розтягу пов'язаний із температурним градієнтом, швидкістю охолодження розтопленого верхнього шару (10 К/с – 10⁸ К/с) та кількістю мартенситної фази, що формується у цьому шарі. Тому, наприклад, що менша швидкість сканування СЛТ-лазера, то більшим є об'єм, на який впливає введена енергія, та, відповідно, меншим є температурний градієнт. На сьогодні немає однозначних даних стосовно рівня залишкових напружень у СЛТ-зразках Ti–6Al–4V.

Зокрема, в роботі [38] наводяться середні значення від 220 МПа до 645 МПа для зразків різної геометрії. У роботі [39] справедливо зазначається, що рентгеноструктурна аналіза дає інформацію тільки про зовнішні поверхневі шари (десятки мкм) і для адекватної оцінки напружень доцільно додатково застосовувати або руйнівні методи, або методи ультразвукового неруйнівного контролю [36, 40]. Автори цієї роботи [39] наводять близькі до отриманих нами значень напружень на глибині 20 мкм (150–300 МПа) із подальшим лінійним їх зростанням до досягнення максимуму ~875 МПа на глибині близько 8 мкм. При цьому спостерігається анізотропія напружень для різних граней зразка [41]. Максимальне значення розтягувальних напружень паралельно напрямку сканування може бути майже вдвічі вищим, ніж перпендикулярно напрямку сканування [42]. В цій роботі наводиться діапазон значень для СЛТ-зразків Ti–6Al–4V: від 119 МПа до 333 МПа для зразків, прикріплених та відокремлених від підкладинки, що також узгоджується з нашими даними для вихідного стану.

На рисунку 6 показано зміни положень дифракційних максимумів гексагональної α -фази (100), (002) і (101) та кубічної β -Ti(V)

фази в зразках, отриманих за різними методами.

Після УЗУО гарячекатаного прутка VT6 відбувається зміщення дифракційних максимумів гексагональної α - та β -фаз в бік менших кутів та розширення дифракційних ліній, що свідчить про формування стискаючих макроскопічних напружень в деформованому шарі. Слід відзначити, що після УЗУО інтенсивність ліній значно зменшується. Проведена кількісна фазова аналіза показала, що внаслідок УЗУО вміст β -фази зменшується приблизно на 3%, порівняно з вихідним станом (18%), тобто може відбуватись частковий розпад метастабільної β -фази на поверхні. Ефект такого деформаційно-стимульованого фазового перетворення спостерігався раніше в [43].

На дифрактограмі СЛТ-зразка після УЗУО також фіксується зміщення дифракційних максимумів гексагональної α -фази в бік менших кутів та зменшення їхньої інтенсивності, проте не таке суттєве, як в гарячекатаних зразках. Фазових перетворень в цьому випадку не зафіксовано.

Слід зазначати, що інтенсивність дифракційних максимумів для гарячекатаних прутків VT6 значно більша ніж для СЛТ-зразків, що скоріш за все обумовлюється впливом текстури. Змінами кристалографічної текстури (деформаційною переорієнтацією зерен у повер-

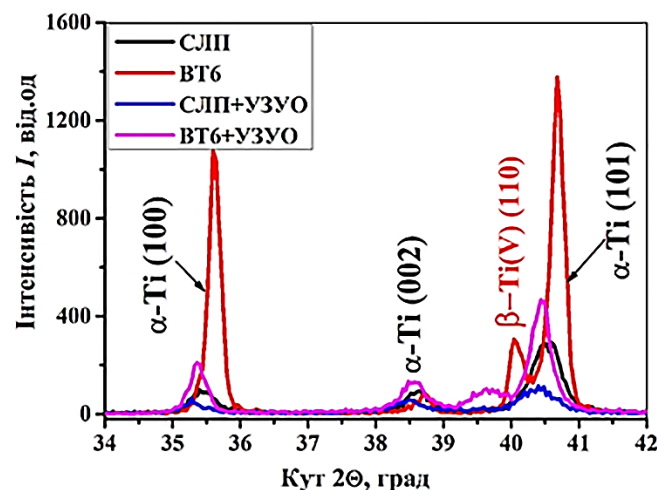


Рис. 6. Зміна положення дифракційних максимумів гексагональної α -фази (100), (002) і (101) та кубічної β -Ti(V) фази для VT6 та СЛТ-зразків у вихідному стані та після УЗУО.

Fig. 6. Changes in the positions of (100), (002) and (101) diffraction maxima of HCP α -phase and BCC β -Ti(V) phase for the VT6 and SLM samples in the initial state and after UIT.

хневому шарі) пояснюється і перерозподіл інтенсивності дифракційних максимумів.

Спостережувані на рентгенограмах дифракційні рефлекси є суперпозицією рефлексів ГЦП α -фази і α' -мартенситу. Близькі значення параметрів ґратниці цих фаз перешкоджає чіткому розділенню дифракційних максимумів. Формування голчастого мартенситу в процесі СЛТ підтверджується даними рентгенівської аналізи, СЕМ та ТЕМ в ряді інших робіт [44–49]. Фізичну причину перебігу бездифузійного перетворення в процесі 3D-друку забезпечує висока швидкість охолодження та формування високої густини дислокацій.

Топографію ділянок поверхні (320×240 мкм) для різних зразків досліджуваного титанового стопу, виготовлених за традиційною технологією гарячої прокатки (рис. 7, а, б) та СЛТ (рис. 7, в, г), у вихідному стані та після УЗУО досліджено методом інтерференційної профілометрії.

До проведення УЗУО поверхня зразків піддавалася шліфуванню для забезпечення рівних умов деформування, оскільки в результаті 3D-друку отримано дослідний зразок, що має бічні стінки з досить розвиненим рельєфом $R_a > 6,3$ мкм. З представлених результатів вимірювань видно, що в результаті УЗУО поверхня зразків деформується із формування рельєфу, характерного для багаторазового ударного навантаження. Для кількісної оцінки впливу УЗУО на

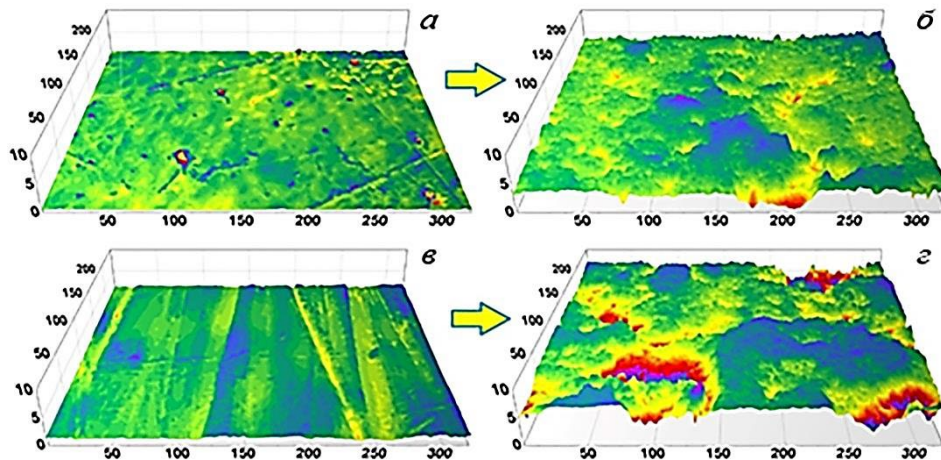


Рис. 7. Тривимірні топографії поверхні зразків ВТ6 у вихідному стані (а) та після УЗУО (б), а також СЛТ-зразків у вихідному стані (в) та після УЗУО (г).

Fig. 7. Three-dimensional surface topographies for VT6 (a, b) and SLM (c, d) samples in the initial state (a, b) and after UIT (b, c).

морфологію поверхні розраховувались параметри шорсткості R_a , R_z та площа S аналізованої поверхні титанових зразків після шліфування (вихідний стан) та УЗУО. Параметри шорсткості розраховувались за 5-ма базовими лініями довжиною 300 мкм рівномірно розташованими в межах зареєстрованих ділянок поверхонь. Отримані середні значення цих параметрів наведено в табл. 3.

Попередня механічна обробка зразків дозволила зменшити вплив вихідного стану поверхні на сформований в результаті УЗУО рельєф. Параметри шорсткості поверхні зразків у вихідному стані становлять: $R_a = 0,060$ мкм, $R_z = 0,361$ мкм ($S = 78203$ мкм²) – ВТ6 та $R_a = 0,142$ мкм, $R_z = 0,635$ мкм ($S = 78334$ мкм²) – СЛТ.

В результаті проведення УЗУО топографія поверхні змінюється для обох типів зразків, формується більш розвинений рельєф, що має значно вищі значення параметрів шорсткості порівняно із вихідним станом. Після УЗУО зразка ВТ6 параметри шорсткості поверхні становлять: $R_a = 0,490$ мкм, $R_z = 1,597$ мкм ($S = 81061$ мкм²).

Таким чином значення, наприклад R_a , після УЗУО зростає приблизно у 8 разів. Після УЗУО для СЛТ-зразка спостерігається аналогічний ефект – параметри шорсткості збільшуються до значень $R_a = 0,6950$ мкм, $R_z = 1,822$ мкм ($S = 81404,9$ мкм²). В цьому випадку R_a зростає приблизно у 5 разів порівняно з вихідним станом. У результаті, параметри шорсткості для зразків, отриманих за різними технологіями, мають досить близькі значення шорсткості після УЗУО (розрізняються в 1,4 рази). Цей результат корелює з літературними даними щодо формування екструзій/інтрузій на поверхні титанового стопу після УЗУО поверхні [50].

У табл. 4 наведено механічні характеристики за результатами вимірювання мікротвердості за методом Віккерса (H_v) та наноіндентування з використанням індентора Берковича для зразків, отриманих гарячою прокаткою та СЛТ, у вихідному стані та після УЗУО в інертному середовищі ($\tau = 120$ с, $A = 25$ мкм). Приклад відповідних діаграм індентування представлено на рис. 8.

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри шерсткості поверхні досліджуваних зразків у вихідному стані та після УЗУО ($\tau = 120$ с, $A = 25$ мкм).

TABLE 3. Surface roughness parameters for the studied samples in the initial state and after UIT ($\tau = 120$ s, $A = 25$ μ m).

Зразок	R_a , мкм	R_z , мкм	S , мкм ²
ВТ6 вихідний стан	0,060	0,361	78203
ВТ6 + УЗУО	0,490	1,597	81061
СЛТ вихідний стан	0,142	0,635	78334
СЛТ + УЗУО	0,695	1,822	81405

ТАБЛИЦЯ 4. Механічні властивості поверхні зразків за даними вимірювання мікротвердості за методом Віккерса ($H_{\mu 100}$) та інструментального інdentування (H_{IT} — середнє значення твердості за Мейером, E — контактний модуль пружності, δ_H — характеристика пластичності за Мільманом).

TABLE 4. Mechanical properties of the sample surfaces according to microhardness (HV_{100}) and instrumental hardness measurements (H_{IT} —average Mayer hardness, E —contact elastic modulus, δ_H —Milman plasticity parameter).

Зразок	BT6	BT6 + УЗУО	СЛТ	СЛТ + УЗУО
$H_{\mu 100}$, ГПа	3,2	5,8	4,1	6,6
H_{IT} , ГПа	4,2	6,2	4,9	6,9
E , ГПа	111,5	113,1	110,3	111,1
δ_H	0,848	0,788	0,816	0,765

Результати, отримані методом наноінdentування, задовільно узгоджуються із даними вимірювання мікротвердості за методом Віккерса ($H_{\mu 100}$). У вихідному стані СЛТ-зразок має більш високе значення мікротвердості ніж той, що отриманий гарячою прокаткою. Але ця різниця значень за даними обох методів не перевищує 1,3 разів.

Після УЗУО зростання значення $H_{\mu 100}$ відбувається у 1,6–1,8 разів незалежно від методу одержання стопу. Інструментальна твердість H_{IT} зростає в 1,4–1,5 разів. Суттєвих змін модулю Юнга не за-

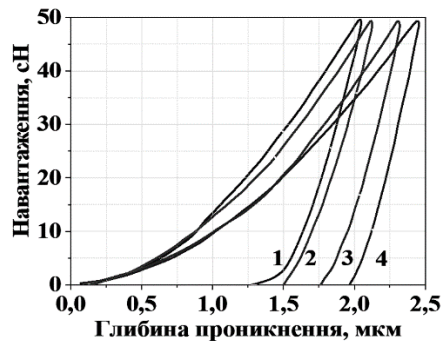


Рис. 8. Типові діаграми інdentування зразків титанового стопу, отриманих гарячою прокаткою та СЛТ, у вихідному стані та після УЗУО в інертному середовищі: 1 — СЛТ + УЗУО, 2 — VT6 + УЗУО, 3 — СЛТ, 4 — VT6.

Fig. 8. Typical indentation diagrams for the hot rolled and SLM built titanium alloy samples in the initial state and after UIT in the inert environment: 1—SLM + UIT, 2—VT6 + UIT, 3—SLM, 4—VT6.

фіксовано. Оцінки характеристики пластичності свідчать, що процес зміцнення титанового стопу супроводжується зниженням його пластичної податливості. Раніше автори [21], використовуючи метод наноіндентування, довели, що УЗУО є достатньо ефективним способом підвищення механічних властивостей 3D-зразків стопу Ti-6Al-4V, отриманих за допомогою методу селективного лазерного топлення.

Порівнюючи дані щодо механічних властивостей поверхневого шару із результатами рентгеноструктурної аналізи, можна зробити висновок, що серед причин зміцнення (зростання твердості), зафіксованих для обох типів досліджених стопів, у випадку УЗУО гарячекатаних зразків ВТ6 визначальну роль відіграє високий рівень стискаючих напружень 1-го роду. Зростання мікротвердості СЛТ-зразків стопу Ti-6Al-4V відбувається у більшій мірі за рахунок інтенсивних процесів подрібнення кристалічної структури (до 15 нм) та значної густини дислокацій, яка викликає мікродеформації кристалічної ґратниці голчастого α' -мартенситу. Крім того, суттєво менша кількість у СЛТ-друкованих зразках β -фази, що має меншу мікротвердість, ніж α -, α' -фази, також пояснює виявлені ефекти.

4. ВИСНОВКИ

1. Досліджено особливості впливу УЗУО в інертному середовищі на механічні характеристики, фазовий склад, залишкові макроскопічні напруження та топографію поверхні стопу Ti-6Al-4V (ВТ6), виготовленого селективним лазерним топленням порошку (СЛТ) і гарячою прокаткою.
2. Встановлено, що зростання мікротвердості до 6,6 ГПа у зразках, отриманих 3D-друком, відбувається за рахунок більш інтенсивного подрібнення кристалічної структури (до 15 нм) у порівнянні з гарячекатаними зразками (30 нм) та зростання мікродеформації кристалічної ґратниці α -фази порівняно із вихідним станом (в 1,8 рази для СЛТ-стопу Ti-6Al-4V і у 1,2 рази для ВТ6). Зростання мікротвердості в зразках, отриманих гарячою прокаткою до ~5,8 ГПа, відбувається за рахунок формування в 1,7 разів вищого рівня стискаючих напружень (-1073 МПа), порівняно із СЛТ-зразками. Більш суттєвий ефект зміцнення в СЛТ-зразках також пояснюється значною густиною дислокацій, яка спричиняє більшу мікродеформацію кристалічної ґратниці голчастого α' -мартенситу, сформованого за умов СЛТ внаслідок високої швидкості охолодження, а також майже повною відсутністю кубічної β -фази, що має меншу мікротвердість, порівняно з α та α' -фазами.
3. Показано, що УЗУО може бути використана у якості ефективного методу локального (поверхневого) пост-оброблення деталей із стопу Ti-6Al-4V, виготовлених селективним лазерним топленням поро-

шку. Так, середнє значення параметру шорсткості бокових поверхонь зразка у вихідному стані становить 6,3 мкм, а після УЗУО – 0,7 мкм. Крім того, після УЗУО в приповерхневому шарі формуються напруження стиснення до –625 МПа, хоча для вихідного стану (після СЛТ) характерні напруження розтягу (+175 МПа).

ПОДЯКА

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

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. B. Berman, *Business Horizons*, **55**: 155 (2012).
2. P. Wu, J. Wang, and X. Wang, *Automation in Construction*, **68**: 21 (2016).
3. B. Bhushan, and M. Caspers, *Microsyst. Technol.*, **23**: 1117 (2017).
4. D. Ngo Tuan, A. Kashani, G. Imbalzano, T.Q. Nguyen Kate, and D. Hui, *Composites Part B: Eng.*, **143**: 172 (2018).
5. D.L. Rakov, and R.Y. Sukhorukov, *J. Mach. Manuf. Reliab.*, **50**: 616 (2021).
6. M. Srivastava, S. Rathee, S. Maheshwari, and T. K. Kundra, *Additive manufacturing: fundamentals and advancements* (Taylor & Francis Group: 2019).
7. S. Liu, and Y.C. Shin, *Mater. Des.*, **164**: 107552 (2019).
8. Y.-L. Hao, S.-J. Li, and R. Yang, *Rare Metals*, **35**: 661 (2016).
9. K. Davidson and S. Singamneni, *Mater. Manuf. Process.*, **31**: 1543 (2016).
10. D. Zhang, Q. Cai, and J. Liu, *Mater. Manuf. Process.*, **27**: 1267 (2012).
11. B. V. Efremenko, V. I. Zurnadzhy, Yu. G. Chabak, V. G. Efremenko, K. V. Kudinova, and V. A. Mazur, *Mater. Today*, **66**: 2587 (2022).
12. Y. Chabak, B. Efremenko, I. Petryshynets, V. Efremenko, A.G. Lekatou, V. Zurnadzhy, I. Bogomol, V. Fedun, K. Koval' and T. Pastukhova. *Materials*, **14**: 7671 (2021).
13. F. Y. Liao, G. Chen, C.X. Gao, and P.Z. Zhu, *Adv. Eng. Mater.*, **4**: 1801013 (2019).
14. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, С. М. Волошко. *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
15. B. N. Mordyuk, and G. I. Prokopenko, *J. Sound. Vib.*, **308**: 855 (2007).
16. B. N. Mordyuk, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**: 1 (2020).
18. 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).
19. B. N. Mordyuk, A. I. Dekhtyar, D. G. Savvakina, and N. I. Khripta, *J. Mater. Eng. Perform.*, **31**: 5668 (2022).
20. Z. Lin, K. Song, and X.H. Yu, *J. Manuf. Process.*, **70**: 24 (2021).

21. J. Gou, Z. J. Wang, S. S. Hu, J. Shen, Y. Tian, G. C. Zhao, and Y. Q. Chen, *J. Manuf. Process.*, **54**: 148 (2020).
22. Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, С. М. Волошко, Н. І. Хріпта, *Металофіз. новітні технол.*, **44**, № 11: 1433 (2022).
23. <https://alt-print.com/aerospace>
24. B. Wysocki, P. Maj, R. Sitek, J. Buhagiar, K.J. Kurzydłowski, and W. Swieszkowski, *Appl. Sci.*, **7**: 657 (2017).
25. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металофіз. новітні технол.*, **39**, № 1: 49 (2017).
26. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металофіз. новітні технол.*, **42**, № 3: 381 (2020).
27. V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, I. Zakiev, and E. Gursky, Micromechanical properties of bio-materials, in: *Proc. SPIE 5959, Medical Imaging, 595916 (23. September 2005)*, Event: Congress on Optics and Optoelectronics, 2005, Warsaw, Poland.
28. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**, No. 21: 29638 (2021).
29. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
30. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, В. І. Закієв, А. П. Бурмак, Д. В. Пефті, *Металофіз. новітні технол.*, **41**, № 11: 1499 (2019).
31. L. Facchini, E. Magalini, and P. Robotti, (2010) *Rapid Prototyping J.*, **16**: 450 (2010).
32. T. Ahmed, and H.J. Rack, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 206 (1998).
33. M. Motyka, A. Baran-Sadleja, J. Sieniawski, M. Wierzbinska, and K. Gancarczyk, *Mater. Sci. Technol.* **35**: 260 (2019).
34. B. N. Mordiyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
35. B. N. Mordiyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
36. O. I. Zaporozhets, B. N. Mordiyuk, N. A. Dordienko, V. A. Mykhailovsky, and A. A. Halkina, *Surf. Coat. Technol.*, **403**: 126397 (2020).
37. Z. G. Xiao, C. P. Chen, H. H. Zhu, Z. H. Hu, B. Nagarajan, L. Guo, and X. Y. Zeng, *Mater. Des.*, **193**: 108846 (2020).
38. C. Pauzon, T. Mishurova, S. Evsevlev, S. Dubiez-Le Goff, S. Murugesan, G. Bruno, and E. Hryha, *Additive Manuf.*, **47**: 102340 (2021).
39. T. Mishurova, S. Cabeza, K. Artzt, J. Haubrich, M. Klaus, C. Genzel, G. Requena, and G. Bruno, *Materials*, **10**: 348 (2017).
40. O. I. Zaporozhets, B. N. Mordiyuk, N. A. Dordienko, V. A. Mykhailovsky, V. F. Mazanko, and O. P. Karasevskaya, *Surf. Coat. Technol.* **307**: 693 (2016).
41. T. Mishurova, K. Artzt, J. Haubrich, G. Requena, and G. Bruno, *Metals*, **9**: 261 (2019).
42. I. Yadroitsava, S. Grewar, D. Hattingh, and I. Yadroitsev, *Mater. Sci. Forum*, **828-829**: 305 (2015).
43. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, Н.І. Хріпта, *Металофіз. новітні технол.*, **40**, № 8: 1029 (2018).
44. L. Facchini, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, S. Huges, and K. Wissenbach, *Rapid Prototyping J.*, **16**: 450 (2010).

45. P. Jamshidi, M. Aristizabal, W. Kong, V. Villapun, S. C. Cox, L. M. Grover, and M.M. Attallah, *Materials*, **13**: 2813 (2020).
46. J. J. Yang, H. C. Yu, J. Yin, M. Gao, Z. Wang, and X. Y. Zeng, *Mater. Des.*, **108**: 308 (2016).
47. G. Kasperovich and J. Hausmann, *J. Mater. Proc. Technol.*, **220**: 202 (2015).
48. X. Yan, C. Chen, C. Huang, R. Bolot, M. Kuang, W. Ma, C. Coddet, H. Liao, and M. Liu, *J. Alloys Compounds*, **764**: 10565 (2018).
49. H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. J. Gong, T. L. Starr, and B. E. Stucker, *J. Mater. Eng. Perform.*, **22**: 3872 (2013).
50. A. V. Panin, M. S. Kazachenok, A. I. Kozelskaya, R. R. Balokhonov, V. A. Romanova, O. B. Perevalova, and Yu. I. Pochivalov, *Mater. Des.*, **117**: 371 (2017).

REFERENCES

1. B. Berman, *Business Horizons*, **55**: 155 (2012).
2. P. Wu, J. Wang, and X. Wang, *Automation in Construction*, **68**: 21 (2016).
3. B. Bhushan and M. Caspers, *Microsyst. Technol.*, **23**: 1117 (2017).
4. D. Ngo Tuan, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, and D. Hui, *Composites Part B: Eng.*, **143**: 172 (2018).
5. D. L. Rakov, and R. Y. Sukhorukov, *J. Mach. Manuf. Reliab.*, **50**: 616 (2021).
6. M. Srivastava, S. Rathee, S. Maheshwari, and T. K. Kundra, *Additive manufacturing: fundamentals and advancements* (Taylor & Francis Group: 2019).
7. S. Liu, and Y.C. Shin, *Mater. Des.*, **164**: 107552 (2019).
8. Y.-L. Hao, S.-J. Li, and R. Yang, *Rare Metals*, **35**: 661 (2016).
9. K. Davidson and S. Singamneni, *Mater. Manuf. Process.*, **31**: 1543 (2016).
10. D. Zhang, Q. Cai, and J. Liu, *Mater. Manuf. Process.*, **27**: 1267 (2012).
11. B. V. Efremenko, V. I. Zurnadzhy, Yu. G. Chabak, V. G. Efremenko, K. V. Kudinova, and V. A. Mazur, *Mater. Today: Proceed.*, **66**: 2587 (2022).
12. Y. Chabak, B. Efremenko, I. Petryshynets, V. Efremenko, A.G. Lekatou, V. Zurnadzhy, I. Bogomol, V. Fedun, K. Koval' and T. Pastukhova, *Materials*, **14**: 7671 (2021).
13. F. Y. Liao, G. Chen, C. X. Gao, and P. Z. Zhu, *Adv. Eng. Mater.*, **4**: 1801013 (2019).
14. G. I. Prokopenko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasyliiev, S. M. Voloshko, *Fizychni Osnovy UL'trazvukovogo Udarnogo Zmitsnennya Metalevykh Poverkhon* [Physical Principles for Ultrasonic Impact Hardening of Metallic Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
15. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound. Vib.*, **308**: 855 (2007).
16. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordyuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**: 1 (2020).
18. 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).
19. B. N. Mordyuk, A. I. Dekhtyar, D. G. Savvakina, and N. I. Khripta, *J. Mater. Eng. Perform.*, **31**: 5668 (2022).
20. Z. Lin, K. Song, and X. H. Yu, *J. Manuf. Process.*, **70**: 24 (2021).
21. J. Gou, Z. J. Wang, S. S. Hu, J. Shen, Y. Tian, G. C. Zhao, and Y. Q. Chen,

- J. Manuf. Process.*, **54**: 148 (2020).
22. B. M. Mordyuk, M. O. Vasylyev, S. M. Voloshko, and N. I. Khripta, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1433 (2022) (in Ukrainian).
23. <https://alt-print.com/aerospace>
24. B. Wysocki, P. Maj, R. Sitek, J. Buhagiar, K. J. Kurzydowski, and W. Swieszkowski, *Appl. Sci.*, **7**: 657 (2017).
25. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 1: 49 (2017) (in Ukrainian).
26. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 3: 381 (2020) (in Ukrainian).
27. V. Zakiev, A. Markovsky, E. Aznakayev, I. Zakiev, and E. Gursky, Micromechanical properties of bio-materials, in: *Proc. SPIE 5959, Medical Imaging, 595916 (23. September 2005)*, Event: Congress on Optics and Optoelectronics, 2005, Warsaw, Poland.
28. I. Zakiev, M. Storchak, G. A. Gogotsi, V. Zakiev, and Y. Kokoieva, *Ceramics Int.*, **47**, No. 21: 29638 (2021).
29. M. Storchak, I. Zakiev, V. Zakiev, and A. Manokhin, *Measurement*, **191**: 110745 (2022).
30. 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).
31. L. Facchini, E. Magalini, and P. Robotti, *Rapid Prototyping J.*, **16**: 450 (2010).
32. T. Ahmed, and H. J. Rack, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 206 (1998).
33. M. Motyka, A. Baran-Sadleja, J. Sieniawski, M. Wierzbinska, and K. Gancarczyk, *Mater. Sci. Technol.*, **35**: 260 (2019).
34. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
35. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
36. O. I. Zaporozhets, B. N. Mordyuk, N. A. Dordienko, V. A. Mykhailovsky, and A. A. Halkina, *Surf. Coat. Technol.*, **403**, 126397 (2020).
37. Z. G. Xiao, C. P. Chen, H. H. Zhu, Z. H. Hu, B. Nagarajan, L. Guo, and X. Y. Zeng, *Mater. Des.*, **193**: 108846 (2020).
38. C. Pauzon, T. Mishurova, S. Evsevlev, S. Dubiez-Le Goff, S. Murugesan, G. Bruno, and E. Hryha, *Additive Manuf.*, **47**: 102340 (2021).
39. T. Mishurova, S. Cabeza, K. Artzt, J. Haubrich, M. Klaus, C. Genzel, G. Requena, and G. Bruno, *Materials*, **10**: 348 (2017).
40. O. I. Zaporozhets, B. N. Mordyuk, N. A. Dordienko, V. A. Mykhailovsky, V. F. Mazanko, and O. P. Karasevskaya, *Surf. Coat. Technol.*, **307**: 693 (2016).
41. T. Mishurova, K. Artzt, J. Haubrich, G. Requena, and G. Bruno, *Metals*, **9**: 261 (2019).
42. I. Yadroitsava, S. Grewar, D. Hattingh, and I. Yadroitsev, *Mater. Sci. Forum*, **828-829**: 305 (2015).
43. M. O. Vasylyev, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, L. F. Yatsenko, and N. I. Khripta, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1029 (2018) (in Ukrainian).
44. L. Facchini, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, S. Hugues, and K. Wissenbach, *Rapid Prototyping J.*, **16**: 450 (2010).

45. P. Jamshidi, M. Aristizabal, W. Kong, V. Villapun, S.C. Cox, L. M. Grover, and M. M. Attallah, *Materials*, **13**: 2813 (2020).
46. J. J. Yang, H. C. Yu, J. Yin, M. Gao, Z. Wang, and X. Y. Zeng, *Mater. Des.*, **108**: 308 (2016).
47. G. Kasperovich and J. Hausmann, *J. Mater. Proc. Technol.*, **220**: 202 (2015).
48. X. Yan, C. Chen, C. Huang, R. Bolot, M. Kuang, W. Ma, C. Coddet, H. Liao, and M. Liu, *J. Alloys Compounds*, **764**: 10565 (2018).
49. H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. J. Gong, T. L. Starr, and B. E. Stucker, *J. Mater. Eng. Perform.*, **22**: 3872 (2013).
50. A. V. Panin, M. S. Kazachenok, A. I. Kozelskaya, R. R. Balokhonov, V. A. Romanova, O. B. Perevalova, and Yu. I. Pochivalov, *Mater. Des.*, **117**: 371 (2017).

PACSnumbers: 46.15.-x, 46.55.+d, 46.70De, 61.82Bg, 68.35bd, 81.15Pq, 81.40Pq, 82.45Bb

Stressed State of Chrome Parts During Diamond Burnishing

M. Bembenek, V. Kopei*, L. Ropyak*, and K. Levchuk**

*AGH University of Science and Technology,
30 Adama Mickiewicza Ave.,
PL-30059 Krakow, Poland*

**Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15 Karpatska Str.,
UA-76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

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

A description of strengthening methods increasing the wear resistance and corrosion resistance of the working surfaces of machine parts is provided. It has been established that the chromium coatings are most often used among metal coatings. These coatings are applied to the surface of machine parts in a calm or flowing electrolyte. The advantages of electrochemical chromium plating in flowing electrolytes compared to electrochemical chromium plating in calm electrolytes are substantiated. Chromium plating has been shown to provide a significant increase in wear resistance and corrosion resistance, but causes a decrease in the fatigue strength of steel machine parts. The analysis of mechanical processing operations was carried out—grinding, honing of surfaces with chrome coatings and their diamond burnishing. The work aims to study the effect of diamond burnishing technological modes on

*Corresponding author: Ropyak Lyubomyr Yaroslavovych
E-mail: L_ropjak@ukr.net*

*AGH University of Science and Technology,
30 Adama Mickiewicza Ave., PL-30059, Krakow, Poland*

**Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15 Karpatska Str., UA-76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

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

Citation: M. Bembenek, V. Kopei, L. Ropyak, and K. Levchuk, Stressed State of Chrome Parts During Diamond Burnishing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 239–250 (2023), DOI: 10.15407/mfint.45.02.0239.

the stress-strain state of the electrochemical chromium coating applied to a steel base. A finite-element model of the process of burnishing with a diamond tool chromium coating applied to a cylindrical part made of 40KhN steel was developed. Researched the influence of the depth of diamond burnishing on the stress-strain state of the part with chromium coating. It was established that with the burnishing depth of $t = 8 \mu\text{m}$, the residual compressive stresses are at a depth of 80–100 μm for both investigated coating thicknesses, which will contribute to an increase in the fatigue strength of the parts.

Key words: electrochemical chromium coating, electrolyte, diamond indenter, long-dimensional parts, Mises stress.

Проведено огляд методів зміцнення підвищення зносостійкості та корозійної стійкості робочих поверхонь деталей машин. Встановлено, що серед металевих покриттів найчастіше використовуються хромові покриття. Ці покриття наносять на поверхню сталевих деталей машин у спокійному або протічному електроліті. Обґрунтовано переваги електрохімічного хромування у протічному електроліті порівняно з електрохімічним хромуванням у спокійних електролітах. Доведено, що хромування забезпечує значне підвищення зносостійкості та стійкості до корозії, але викликає зниження втомної міцності сталевих деталей машин. Проведено аналіз операцій механічної обробки — шліфування, хонінгування поверхонь з хромовими покриттями та алмазне вигладжування. Метою роботи є дослідження впливу технологічних режимів алмазного вигладжування на напружено-деформований стан електрохімічного хромового покриття, нанесеного на крицеву основу. Розроблено скінченно-елементний модель процесу вигладжування алмазним інструментом хромового покриття, нанесеного на циліндричну деталь зі криці 40ХН. Досліджено вплив глибини алмазного вигладжування на напружено-деформований стан деталі з хромованим покриттям. Встановлено, що за глибини вигладжування $t = 8 \text{ мкм}$ залишкові напруження стиску знаходяться на глибині 80–100 мкм для обох досліджуваних товщин покриттів, що сприятиме підвищенню втомної міцності деталей.

Ключові слова: електрохімічне хромове покриття, електроліт, алмазний індентор, довгомірні деталі, напруження Мізеса.

(Received January 4, 2023; in final version, February 15, 2023)

1. INTRODUCTION AND STATEMENT OF THE RESEARCH PROBLEM

Mining equipment operates under extreme conditions at high temperatures, sign-changing loads and contact loads in aggressive environments containing hard abrasive rock particles during drilling [1–3] and mining [4, 5]. Therefore, means are used to increase the service life of the equipment, in particular various wear-resistant and corrosion-resistant coatings are used, which allow to rationally combine the properties of the coating material and the base, in particular, deposit-

ed [6–9], laser [10], formed coating by electric spark alloying method [11, 12], formed coating by hybrid ion-plasma discharge system [13] and chrome [14, 15]. Ensuring high-quality balancing [16] and lubrication of elements of friction pairs is also important [17].

During the construction of parts with coatings, a rational selection of materials is carried out, corrosion studies [18, 19] and tribocorrosion tests [20, 21] are carried out, and analytical methods of stress research in layered coatings under local load [22–24] and near cracks [25, 26] are used, and calculate temperature fields in layered compositions [27–29].

The development of coating technology is carried out taking into account technological heredity [30] and optimization of technological processes of manufacturing parts [31]. This approach allows ensuring the operability of mechanical engineering products throughout their life cycle [32, 33]. Theoretical approaches to the selection of the composition and technological parameters of the strengthening process are considered in works [34–37].

A systematic analysis of the sources of scientific and technical, patent and regulatory literature regarding the frequency of use of metal coatings showed that chromium coatings are most often used, which are applied to the surface of machine parts in a still or flowing electrolyte. Chromium plating in a flowing electrolyte, due to the presence of the electrolyte in a closed electrochemical cell, ensures a reduction of its evaporation and environmental pollution and creates safer working conditions for workers compared to chromium plating in a calm electrolyte, where the galvanic baths for coating are open. In addition, electrochemical chromium coatings applied in a flowing electrolyte also require the removal of smaller allowances for mechanical processing.

Chromium coatings [38–40] and chromium-nickel coatings [41] are cathodic and have a more positive electrode potential in relation to steel, therefore, in the presence of through pores, corrosion products of the base are formed in them. Changing the electrical modes of electrolysis, the composition of the electrolyte, and the temperature of the electrolyte during electrochemical chromium plating ensures the production of coatings with different surface hardness and colour. Chromium coatings have high microhardness, wear resistance, low coefficient of friction and absence of burrs on the friction surface. The high corrosion resistance of chromium coatings is ensured by the presence of a dense oxide film on their surface, which is quickly restored during damage. In addition, the ratio of the volume of the formed oxide Cr_2O_3 to the volume of Cr metal is 2.02, and the linear coefficients of thermal expansion ($\alpha_t \cdot 10^{-6}$ per degree centigrade): oxide film—9.6, chromium—8.1, iron—11.2, are close among ourselves.

Chromium coatings are widely used both during the manufacture of new machine parts and during the restoration of worn surfaces of a wide range of parts of piston and plunger pumps, compressors, inter-

nal combustion engines, hydraulic and pneumatic cylinders and parts of various machines, *etc.* [42–44].

It is known that residual tensile stresses occur in chromium coatings. If thin chromium coatings do not require further mechanical processing, then thick hard chromium coatings are usually subjected to diamond grinding or honing. The presence of a network of branched microcracks in the surface layers of chromium coatings at a certain depth from the surface can cause the flow of gas or liquid in the friction pair: cylinder sleeve – rubber piston seal; piston rod – a rubber seal of the rod, which can lead to a violation of the tightness of the products. The reason for the appearance of cracks and pores can be non-compliance with electrolysis regimes and/or mechanical treatment regimes (rough grinding) and honing.

The article [45] presents a comparative study of chromium coatings obtained by the traditional method, as well as by combining the process of galvanic coating with its mechanical processing.

Surface plastic deformation and diamond burnishing are used to improve the operational properties of parts, including those with different coatings. These processes make it possible to increase hardness, reduce roughness, smooth out irregularities, increase the reference length of the profile, and create the necessary microprofile of the surface. Residual compressive stresses are also formed. As a result, the wear resistance and fatigue strength of parts increases under various types of load.

The review [46] analyses tool designs and technological processes of burnishing machine parts. In particular, such processes include ultrasonic impact treatment [47, 48], friction hardening, which is used to improve the accuracy and quality of smooth [49–51] and threaded surfaces of parts [52, 53]. The works [54, 55] investigated the process of diamond burnishing of stainless steel and showed an increase in the quality of the surface and their hardness, as well as corrosion resistance.

Brostow *et al.* [56] studied the processes of diamond burnishing of electrochemical hard chromium and diffusion nitride coatings formed on tool steel and proposed a mechanism for strengthening the surface layers of the coating. However, the data given in the technical literature do not provide an opportunity to purposefully make a rational choice of technological modes of diamond burnishing of parts with chromium coatings to ensure their high operational characteristics.

Therefore, there is a need to establish the influence of diamond burnishing modes of chromium coatings on the stress-strain state of parts. This study aims to determine the influence of diamond burnishing depth on the stress-strain state of an electrochemical chromium coating applied to a steel base.

To achieve the goal, the following tasks should be solved:

- to develop a computer model diamond burnishing of chromium coating;
- to investigate the influence the technological parameters the diamond burnishing on the stress-strain the chromium coating state.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Studied model and materials

The authors simulated the process of diamond burnishing of chromium coatings applied to a cylindrical part (Fig. 1, *a*). A drilling pump rod ($d = 70$ mm) was taken as a prototype part for modelling. The part has

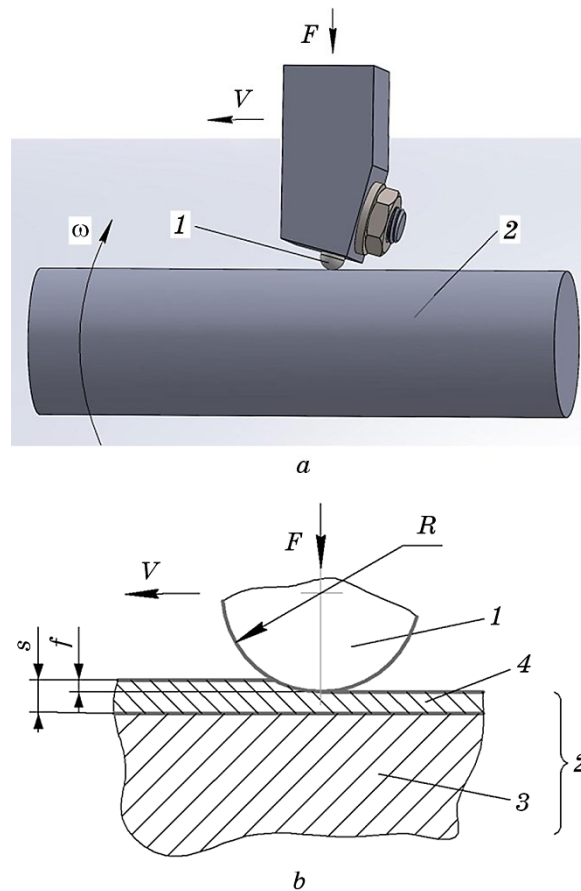


Fig. 1. General view (*a*) and calculation scheme (*b*) of diamond burnishing of chromium coating: 1—diamond indenter; 2—cylindrical part; 3—the base of the part (steel); 4—chromium coating.

TABLE 1. Physical and mechanical properties of materials.

Material	Modulus of elasticity E , MPa	Poisson's ratio, μ	Yield strength σ_y , MPa
Steel 40KhN	210,000	0.28	900
Chromium coating	170,000	0.30	200

two layers: the base is Steel 40KhN (State standard GOST 4543-2016) and the chromium coating formed by the electrochemical method in the flowing electrolyte (Fig. 1, *b*).

The study of the diamond burnishing was carried out for two thicknesses of the chromium coating— $s = 100 \mu\text{m}$ and $s = 200 \mu\text{m}$. The length of the investigated burnishing zone was 10 mm. Table 1 lists the mechanical properties of the used materials.

Burnishing was performed using a diamond indenter with a radius of $R = 2.5 \text{ mm}$.

The coefficient of friction between the polished surface and the diamond indenter was taken as 0.1.

2.2. Simulation model development method

To study the diamond burnishing of the chromium coating, we developed an algorithm in the ANSYS Academic Research software complex, using plane stress elements.

The part is considered as a body consisting of two layers: the base is steel and an applied layer of chromium coating with a thickness of s . The contact parameters of the model are as follows: *Surface-to-surface contact, contact algorithm: penalty method*.

The bottom of the base of the part is rigidly fixed. Table 1 shows the mechanical properties (modulus of elasticity, Poisson's ratios and yield limits) for layer materials.

The tool is a spherical diamond indenter that interacts with the surface of the coating, which is pressed into it to the appropriate depth and moved along the surface. The tool is considered as a rigid body that has no rotation. The variant of the indenter load is considered, when the burnishing depth is assumed to be constant $t = \text{const}$ and as a result of the simulation, the indenter pressing load is determined.

The Isotropic hardening plasticity model was used during the simulation. The load diagram ε — σ was approximated by a bilinear dependence, the inelastic section of which is horizontal $\sigma = \sigma_y$.

The simulation included two steps: immersion of the tool in the radial direction of the part and longitudinal movement along the part by 8 mm (without lifting at the end).

3. RESEARCH RESULTS AND THEIR DISCUSSION

According to the developed simulation model of diamond burnishing of the chromium coating applied to the steel base, the influence of technological parameters of the process on the stress-strain state of the coating during the rigid fixation of the diamond burnishing tool was investigated.

During the simulations, the value of the initial pressing force F_0 of the diamond indenter, which occurs when the indenter is pressed to different depths, was also determined. It was established that in the coating with the thickness of $s = 100 \text{ } \mu\text{m}$ for the indenter depression depth $t = 1 \text{ } \mu\text{m}$, the value of the initial pressing force is $F_0 = 19,718 \text{ N/m}$, $s = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 8 \text{ } \mu\text{m}$ is $F_0 = 91029 \text{ N/m}$; $s = 200 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 1 \text{ } \mu\text{m}$ is $F_0 = 18860 \text{ N/m}$; $s = 200 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 8 \text{ } \mu\text{m}$ is $F_0 = 90827 \text{ N/m}$, respectively.

Figure 2 shows the distribution of Mises stresses in the chromium coating and the steel base for different coating thicknesses and burnishing depths. The Mises stresses on the surface of the chromium coating during the action of the indenter reach the yield point for the coating material, and part of the load also acts on the steel base (Fig. 2). For the indentation depth of the diamond indenter $t = 1 \text{ } \mu\text{m}$, for thicknesses $s = 100 \text{ } \mu\text{m}$ and $s = 200 \text{ } \mu\text{m}$ in the lower part of the coating, the values of the Mises stresses do not reach the yield point of the chromium coating (Fig. 2, *a*, *c*). For the indentation depth of the diamond indenter $t = 8 \text{ } \mu\text{m}$

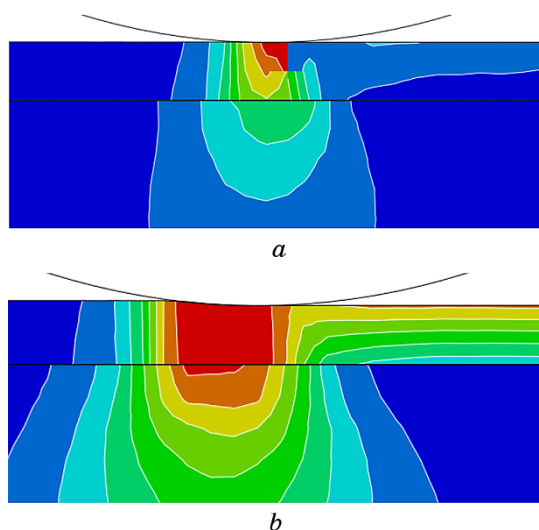


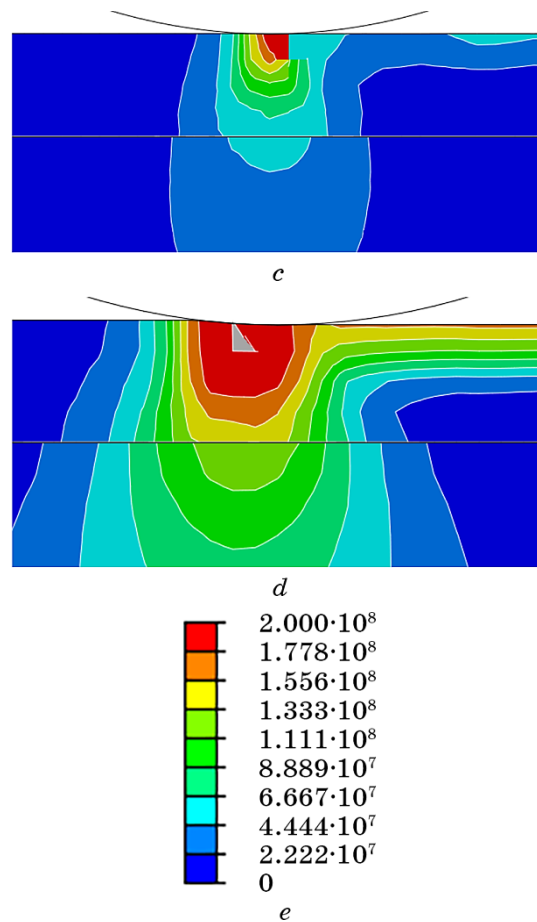
Fig. 2. Mises stress distribution in chromium coating and steel base for different coating thicknesses and burnishing depths: *a*— $s = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 1 \text{ } \mu\text{m}$; *b*— $s = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 8 \text{ } \mu\text{m}$; *c*— $s = 200 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 1 \text{ } \mu\text{m}$; *d*— $s = 200 \text{ } \mu\text{m}$, $t = 8 \text{ } \mu\text{m}$; *e*—is the stress scale according to Mises.

and the thickness $s = 100 \mu\text{m}$ in the lower part of the coating, the values of the Mises stresses reach the yield point of the chromium coating, and for the thickness $s = 200 \mu\text{m}$ they do not, respectively (Fig. 2, *b, d*).

As for the residual stresses, they are insignificant at the burnishing depth $t = 1 \mu\text{m}$, and at $t = 8 \mu\text{m}$ at a depth of $80\text{--}100 \mu\text{m}$ for both coating thicknesses ($s = 100 \mu\text{m}$ and $s = 200 \mu\text{m}$). Significant amounts of residual compressive stresses will cause an increase in the fatigue strength of the surfaces of chromium-plated parts.

Figure 3 shows the vertical movements of the coating nodes along the burnishing length for different coating thicknesses and burnishing depths.

According to Fig. 3, the thickness of the coating practically does not affect the amount of radial movement of its nodes. That is, the radial



Continuation of Fig. 2.

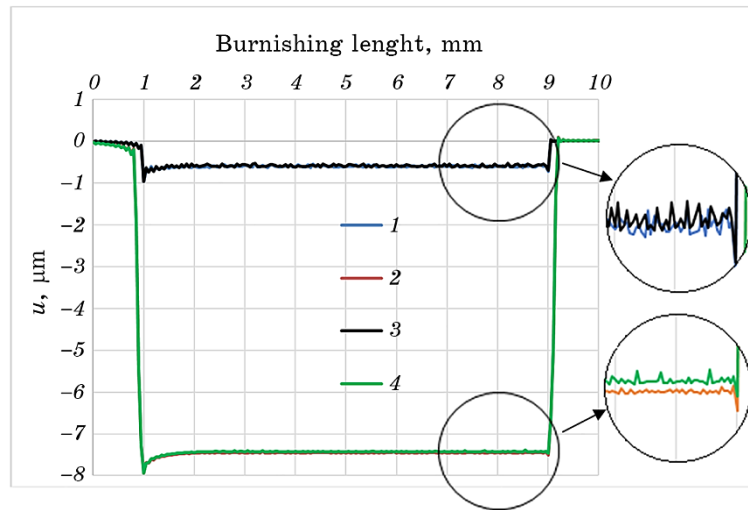


Fig. 3. Radial displacements u of coating nodes along the part during diamond burnishing: 1— $s = 100 \mu\text{m}$, $t = 1 \mu\text{m}$; 2— $s = 100 \mu\text{m}$, $t = 8 \mu\text{m}$; 3— $s = 200 \mu\text{m}$, $t = 1 \mu\text{m}$; 4— $s = 200 \mu\text{m}$, $t = 8 \mu\text{m}$.

movement of the coating nodes depends mainly on the burnishing depth. Residual movements on the main working length of burnishing are 0.3–0.6 microns smaller than the studied depths of diamond burnishing. Thus, carrying out the diamond burnishing process will reduce the roughness and waviness of the coating, practically without changing the accuracy of the shape and dimensions of the surface. Also, when burnishing is carried out, the chromium blocks shift at the same time, which leads to overlapping cracks in depth. As a result, the open porosity of the chromium coating is reduced and microcracks are closed. As a result, the penetration of aggressive substances through the channels of chromium to the steel base and, as a result, the rate of corrosion is reduced, which will increase the operational properties of the products.

The developed computer model of the process of diamond burnishing of a chromium coating applied to a cylindrical steel part allows to study the distribution of Mises stresses in the coating and the steel base for different coating thicknesses and burnishing depths, as well as radial movements of the surface nodes of this coating.

4. CONCLUSIONS

A finite-element model of diamond burnishing of the chromium coating applied to the cylindrical steel part has been developed. The model

can be used to justify the choice of coating thickness and burnishing depth.

The influence of the technological modes of the diamond burnishing on the stress-strain state of the chromium coating was studied. It was established that at the burnishing depth $t = 8 \text{ }\mu\text{m}$, the residual compressive stresses lie at a depth of $80\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$ for both investigated coating thicknesses ($s = 100 \text{ }\mu\text{m}$ and $s = 200 \text{ }\mu\text{m}$). The resulting residual compressive stresses in the surface layer of the chromium coating will cause an increase in the fatigue strength of the parts.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Ministry of Science and Education of Ukraine for the grants to implement the projects 0121U109591 and 0122U002082. The authors are also grateful for thorough consultations Vasyl Vytvytskyi, Department of Engineering and Computer Graphics, Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas. The team of authors express their gratitude to the reviewers for valuable recommendations that have been taken into account to improve significantly the quality of this paper.

REFERENCES

1. O. Bazaluk, O. Slabyi, V. Vekeryk, A. Velychkovych, L. Ropyak, and V. Lozynskiy, *Energies*, **14**, No. 12: 3514 (2021).
2. V. Moisyshyn and K. Levchuk, *Min. Miner. Depos.*, **10**, No. 3: 65 (2016).
3. I. Shatskyi, I. Vytvytskyi, M. Senyushkovych, and A. Velychkovych, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **564**, No. 1: 12073 (2019).
4. A. Syrotyuk, O. Vytiaz, and J. Ziaja, *Min. Miner. Depos.*, **11**, No. 4: 96 (2017) (in Ukrainian).
5. L. Poberezhny, I. Chudyk, A. Hrytsanchuk, O. Mandryk, T. Kalyn, H. Hrytsuliak, and Y. Yakymchko, *Management Systems in Production Engineering*, **28**, Iss. 3: 141 (2020).
6. O. Ivanov, P. Prysyazhnyuk, D. Lutsak, O. Matviienkiv, and V. Aulin, *Management Systems in Production Engineering*, **28**, Iss. 3: 178 (2020).
7. M. Bembenek, P. Prysyazhnyuk, T. Shihab, R. Machnik, O. Ivanov, and L. Ropyak, *Materials*, **15**, No. 14: 5074 (2022).
8. B. Trembach, A. Grin, N. Makarenko, S. Zharikov, I. Trembach, and O. Markov, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, Iss. 5: 10520 (2020).
9. J. Pawlik, J. Cieřlik, M. Bembenek, T. Gyrál, S. Kapayeva, and M. Kapkenova, *Materials*, **15**, No. 17: 6019 (2022).
10. V. V. Shyrokov, K. B. Vasylyv, Z. A. Duryahina, H. V. Laz'ko, and N. B. Rats'ka, *Mater. Sci.*, **45**, No. 4: 473 (2009).
11. S. I. Kryshchtopa, D. Y. Petryna, I. M. Bogatchuk, I. B. Prun'ko, and V. M. Mel'nyk, *Mater. Sci.*, **53**, No. 3: 351 (2017).
12. V. Tarelnyk, I. Konoplianchenko, N. Tarelnyk, and A. Kozachenko, *Mater. Sci.*

- [Forum, 968: 131 \(2019\).](#)
13. Z. A. Duryagina, S. A. Bespalov, V. Ya. Pidkova, and D. Yu. Polockyj, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**: 393 (2011).
14. M. Dutkiewicz, A. Velychkovych, I. Shatskyi, and V. Shopa, *Materials*, **15**, No. **13**: 4671 (2022).
15. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskyi, *Energies*, **15**, No. **1**: 83 (2022).
16. I. Drach, V. Royzman, A. Bubulis, and K. Juzėnas, *Mechanika*, **27**, No. **1**: 45 (2021).
17. V. Kotsyubynsky, L. Shyyko, T. Shihab, P. Prysyazhnyuk, V. Aulin, and V. Boichuk, *MaterialsToday: Proceedings*, **35**, Part **4**: 538 (2019).
18. M. M. Student, I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, H.H. Veselivs'ka, A. Y. Pokhmurs'kyi, Y. Y. Sirak, and V. M. Yus'kiv, *Mater. Sci.*, **54**, No. **6**: 899 (2019).
19. M. Bembenek, T. Mandziy, I. Ivasenko, O. Berehulyak, R. Vorobel, Z. Slobodyan, and L. Ropyak, *Sensors*, **22**, No. **19**: 7600 (2022).
20. S. J. Asadauskas, A. Grigucevicius, K. Leinartas, and D. Brainskien, *Tribol. Int.*, **44**, No. **5**: 557 (2011).
21. V. A. Vynar, V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin', K. B. Vasylyv, and O. P. Khlopyk, *Mater. Sci.*, **53**, No. **5**: 717 (2018).
22. N. A. Dolgov, *Strength Mater.*, **48**, No. **5**: 658 (2016).
23. L. Y. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskiy, *Funct. Mater.*, **27**, No. **3**: 638 (2020).
24. M. Bembenek, M. Makoviichuk, I. Shatskyi, L. Ropyak, I. Pritula, L. Gryn, and V. Belyakovskiy, *Sensors*, **22**, No. **21**: 8105 (2022).
25. I. P. Shatskii, *J. Math. Sci.*, **103**, No. **3**: 357 (2001).
26. I. P. Shatskyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *Proceedings of the 11th Int. Conf. Shell Structures: Theory and Applications, (SSTA 2017) (October 11-13, 2017), Gdansk, Poland. Shell Structures: Theory and Applications* (Eds. W. Pietraszkiewicz and W. Witkowski) (CRC Press, London: 2017), vol. **4**, p. 165.
27. R. M. Tatsii and O. Y. Pazen, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **91**, No. **6**: 1373 (2018).
28. A. I. Bandura and O. B. Skaskiv, *Rocky Mountain J. Math.*, **49**, No. **4**: 1063 (2019).
29. R. M. Tatsii, M. F. Stasyuk, and O. Y. Pazen, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **94**, No. **2**: 298 (2021).
30. Y. Kusi and V. Stupnytskyy, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Eds. V. Ivanov, et al.) (Springer, Cham: 2020), p. 276.
31. Ya. Kusi, V. Stupnytskyy, O. Onysko, E. Dragalėjus, S. Baskutis, and R. Chatys, *Eksploatacja i Niezawodność—Maintenance and Reliability*, **24**, No. **4**: 655 (2022).
32. V. B. Kopei, O. R. Onysko, and V. G. Panchuk, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1426**, No. **1**: 012033 (2020).
33. Y. M. Kusi and A. M. Kuk, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1426**, No. **1**: 012034 (2020).
34. T. Shihab, P. Prysyazhnyuk, I. Semyanyk, R. Anrusyshyn, O. Ivanov, and L. Troshchuk, *Management Systems in Production Engineering*, **28**, No. **2**: 84 (2020).

35. S. Krivileva, A. Zakovorotniy, V. Moiseev, N. Ponomareva, A. Rassokha, and O. Zinchenko, *Funct. Mater.*, **26**, No. 2: 347 (2019).
36. T. M. Radchenko, O. S. Gatsenko, V. V. Lizunov, and V. A. Tatarenko, *Prog. Phys. Met.*, **21**, No. 4: 580 (2020).
37. A. B. Melnick, V. K. Soolshenko, and K. H. Levchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 10: 1387 (2020).
38. V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, A. A. Kityk, and F. I. Danilov, *Funct. Mater.*, **25**, No. 3: 539 (2018).
39. V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, A. S. Baskevich, S. A. Korniy, and F. I. Danilov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **53**, No. 5: 906 (2018).
40. O. Ya. Dubei, T. F. Tutko, L. Ya. Ropyak, and M. V. Shovkopliash, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 251 (2022) (in Ukrainian).
41. V. Meinhold, D. Höhlich, T. Mehner and T. Lampke, *Coatings*, **12**, No. 1: 56 (2022).
42. Y. Gu, H. Zhang, X. Fu, L. Wang, Z. Shen, J. Wang, Z. Song, and L. Zhang, *Materials*, **14**, No. 10: 2487 (2021).
43. S. Shabbir, S. D. Garvey, S. M. Dakka, and B. C. Rothwell, *Coatings*, **11**, No. 2: 156 (2021).
44. S. Li, Z. Yang, Q. Wan, J. Hou, Y. Xiao, X. Zhang, R. Gao, and L. Meng, *Coatings*, **12**, No. 9: 1275 (2022).
45. D. M. Galimov, D. V. Ardashev, and A. A. Dyakonov, *Solid State Phenomena*, **299 SSP**: 872 (2020).
46. A. Raza and S. Kumar, *Tribol. Int.*, **174**: 107717 (2022).
47. S. P. Chenakin, B. N. Mordyuk, and N. I. Khripta, *Appl. Surf. Sci.*, **470**: 44 (2019).
48. D. Pavlenko, E. Kondratiuk, Y. Torba, Y. Vyshnepolskyi, and D. Stepanov, *Eastern-European J. Enterprise Technol.*, **1**: 31 (2022).
49. V. I. Kyryliv, V. I. Gurey, O. V. Maksymiv, I. V. Hurey, and Y. O. Kulyk, *Mater. Sci.*, **57**, No. 3: 422 (2021).
50. O. V. Maksymiv, V. I. Kyryliv, V. P. Chaikovskiy, B. R. Tsizh, A. M. Kostruba, and V. I. Hurei, *Mater. Sci.*, **56**, No. 4: 523 (2021).
51. I. Shepelenko, Y. Tsekhanov, M. Storchak, Y. Nemyrovskiy, and V. Cherkun, *Advanced Manufacturing Processes II. InterPartner 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. (Eds. V. Tonkonogei, et al.) (Springer, Cham: 2021), p. 619.
52. O. Onysko, V. Kopei, I. Medvid, L. Pituley, and T. Lukan, *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Eds. V. Ivanov, et al.) (Springer, Cham: 2020), p. 432.
53. V. Kopei, O. Onysko, V. Panchuk, L. Pituley, and I. Schuliar, *Advanced Manufacturing Processes III. InterPartner 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (Eds. V. Tonkonogei, et al.) (Springer, Cham: 2022), p. 395.
54. A. Saldaca-Robles, H. Plascencia-Mora, E. Aguilera-Gymez, A. Saldaca-Robles, A. Marquez-Herrera and J. A. Diosdado-De la Peca, *Surf. Coat. Technol.*, **339**: 191 (2018).
55. D. F. Silva-Álvarez, A. Márquez-Herrera, A. Saldana-Robles, M. Zapata-Torres, R. Mis-Fernández, J. L. Pena-Chapa, J. Moreno-Palmerín, and E. Hernández-Rodríguez, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, No. 4: 7592 (2020).
56. W. Brostow, K. Czechowski, W. Polowski, P. Rusek, D. Toboła, and I. Wronska, *Mater. Res. Innovations*, **17**, No. 4: 269 (2013).

PACS numbers: 61.66.Dk, 62.20.Fe, 62.20.fq, 62.40.+I, 81.16.Rf, 81.30.Mh

Вплив попередньої деформації в інтервалі мікропластичності на характеристики міцності надпластичного евтектичного ступу Bi–43% мас. Sn

В. Ф. Коршак

*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Майдан Свободи, 4,
61022 Харків, Україна*

Вивчено зміни властивостей міцності надпластичного евтектичного ступу Bi–43% мас. Sn, зумовлені повторюваним розтягом в інтервалі мікропластичної деформації. Механічні випробування проведено в режимі активного навантаження. Відносні видовження зразків ступу не перевищували $3 \cdot 10^{-3}$. Експерименти проведено з використанням тензометричного методу вимірювань при кімнатній температурі. Умови навантаження узгоджували з умовами прояву стопом ефекту надпластичності, які було встановлено в окремих експериментах. Досліджували стоп, отриманий в лабораторних умовах шляхом лиття на масивну мідну підкладку. Зливки були стиснені на гідравлічному пресі на $\approx 70\%$ безпосередньо після лиття і потім зістарені протягом 12 діб. Залежність напруження σ від відносного видовження ϵ свідчить про знеміцнення досліджуваного ступу в результаті повторюваної мікропластичної деформації і подальшої витримки зразків у розвантаженому стані. Під час витримки після розвантаження спостерігається непружне стиснення зразків. Це виявляє наявність у матеріалі внутрішніх напружень, величина яких є достатньою для здійснення його пластичної течії. Стверджується, що виникнення таких напружень пов'язане, зокрема, з наявністю у структурі ступу пересиченої $\alpha(\text{Sn})$ -фази, яка формується в умовах швидкої кристалізації. За допомогою теоретичних розрахунків показано, що розпад цієї фази при переході ступу

Corresponding author: Vira Fedosiivna Korshak
E-mail: vera.korshak@gmail.com

*V. N. Karazin Kharkiv National University,
4 Svobody Sqr., UA-61022 Kharkiv, Ukraine*

Citation: V. F. Korshak, Effect of Predeformation in the Microplasticity Interval on the Strength Characteristics of Superplastic Eutectic Bi–43% wt. Sn Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2:251–262 (2023) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.45.02.0251

до фазового стану, рівноважного при більш низьких, порівняно з евтектичною, температурах, супроводжується зростанням питомого об'єму матеріалу. Здійсненню цього перетворення перешкоджає жорсткий каркас зерен $\beta(\text{Bi})$ -фази, що виникає при кристалізації. Дія зовнішнього механічного напруження розтягу обумовлює релаксацію внутрішніх напружень і протікання початкових стадій розпаду пересиченого твердого розчину на основі олова, що супроводжується зниженням міцності стопу.

Ключові слова: надпластичність, міцність, фазові перетворення, внутрішні напруження, евтектичний стоп, повторне навантаження.

The changes of strength properties of superplastic eutectic Bi–43% wt. Sn alloy, caused by repeated tension in the interval of microplastic deformation, are studied. Mechanical tests are carried out in the active loading mode. Relative elongations of the samples did not exceed $3 \cdot 10^{-3}$. The experiments are carried out using the tensometric method of measurements at room temperature. The loading conditions are adapted to the conditions for the alloy to exhibit the superplasticity effect, which are established in separate experiments. The studied alloy is obtained in laboratory conditions by casting on a massive copper substrate. The ingots are compressed on a hydraulic press by $\approx 70\%$ immediately after casting and then aged for 12 days. The dependence of the stress σ on the relative elongation ε indicates the weakening of the studied alloy as a result of repetitive microplastic deformation and subsequent exposure of the samples in the unloaded state. During exposure after unloading, inelastic compression of the samples is observed. This reveals the presence of internal stresses in the material, the value of which is sufficient for its plastic flow. It is assumed that the occurrence of such stresses is associated, in particular, with the presence of the supersaturated $\alpha(\text{Sn})$ -phase in the structure of the alloy, which is formed under conditions of rapid crystallization. With the help of theoretical calculations, it is shown that the decomposition of this phase during the transition of the alloy to a phase state equilibrium at lower temperatures compared to the eutectic temperature is accompanied by an increase in the specific volume of the material. This transformation is prevented by the rigid framework of $\beta(\text{Bi})$ -phase grains, which occurs during crystallization. The action of external mechanical tensile stress causes the relaxation of internal stresses and the occurrence of the initial stages of decomposition of the supersaturated solid solution based on tin, accompanied by a decrease in the strength of the alloy.

Key words: superplasticity, strength, phase transformations, internal stresses, eutectic alloy, repeated loading.

Отримано 27 грудня 2022р.; остаточн. варіант—5 лютого 2023р.

1. ВСТУП

У раніше опублікованій роботі [1] було подано результати вперше виконаного дослідження впливу мікропластичної деформації на

властивості міцності евтектичного стопу Sn–38% мас. Pb. Експерименти проводили з метою встановлення фізичної сутності процесів, які відбуваються у стопі в умовах надпластичності, та зв'язку цих процесів із розпадом пересичених твердих розчинів, що формуються в ньому в умовах швидкої кристалізації. В [1] було виявлено ефект знеміцнення стопу Sn–38% мас. Pb під час витримки в розвантаженому стані після попереднього розтягу в інтервалі мікропластичності.

Отримані в [1] результати добре узгоджуються з результатами вивчення змін внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля Юнга E стопу Sn–38% мас. Pb, зумовлених попереднім циклічним навантаженням в інтервалі мікропластичності [2–6]. Деформаційне «накачування» зразків стопу, згідно з [2–6], спричиняє появу максимумів на кінетичних залежностях $Q^{-1}(t)$ на певному етапі циклічного деформування та узгодженим з ними немонотонним зменшенням модуля Юнга стопу. Спостережувані залежності $Q^{-1}(t)$ і $E(t)$ властиві фазовим перетворень першого роду.

Спільна аналіза результатів експериментів, проведених в [1–6], свідчить про те, що пониження характеристик міцності стопу Sn–38% мас. Pb і, отже, підвищення його пластичних властивостей зумовлюється протіканням розпаду пересичених твердих розчинів на основі олова та Плюмбуму. За відповідних умов деформування саме протікання розпаду твердих розчинів, стимульованого зовнішнім механічним напруженням, і може бути одним із провідних чинників, що зумовлюють прояв ефекту надпластичності стопів досліджуваного типу. Слід при цьому зауважити, що на сьогодні прийнято вважати, що надпластичність таких стопів не пов'язана з їхньою фазовою нерівновагою і протіканням структурно-фазових перетворень в умовах деформації.

Результати описаних вище експериментів на стопі Sn–38% мас. Pb мають важливе значення для подальшого більш глибокого розуміння фізичної природи ефекту надпластичності полікристалів. Евтектичні стопи є класичними модельними надпластичними стопами і закономірності прояву ними цього ефекту є типовими для інших полікомпонентних полікристалічних матеріалів. Зважаючи на новизну отриманих у роботі [1] наукових результатів, виникає необхідність у проведенні аналогічних досліджень й на інших системах. У цій роботі вивчені зміни характеристик міцності надпластичного евтектичного стопу Bi–43% мас. Sn, які зумовлюються повторюваною мікропластичною деформацією.

2. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджуваний стоп Bi–43% мас. Sn виготовляли в лабораторних умовах шляхом лиття на масивну мідну підкладку. Використо-

ували бісмут і олово чистотою 99,95% і 99,90% відповідно. Температура розплаву перед розливанням становила $\approx 400^\circ\text{C}$. Швидкість його охолодження складала, у середньому, $\approx 200^\circ\text{C}/\text{с}$. Процес кристалізації відбувався при переохолодженні близько 17°C . Зливки деформували стисненням на гідравлічному пресі на $\approx 70\%$ безпосередньо після лиття і потім витримували в атмосферних умовах протягом 12 діб.

Деформування зразків здійснювали в режимі активного навантаження з використанням оригінального лабораторного обладнання. Інформація про деформаційний та вимірюваний пристрої експериментальної установки подана в роботі [1]. Апаратура реєстрації величини навантаження включала потенціометр, спеціально виготовлену приставку і магазин опору регулювання чутливості динамометра. Умови навантаження досліджуваних зразків були такими ж самими, як і умови навантаження зразків стопу $\text{Sn}-38\%$ мас. Pb в експериментах, виконаних в [1]. Початкова швидкість деформації складала $\approx 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. За реалізованих швидкостей відносних видовжень зразків, що не перевищували $\approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, та довжині робочої частини $\approx 10 \text{ мм}$ її можна вважати незмінною в умовах експерименту. Опір тензометричного датчика, використовуваного для встановлення деформації зразка, визначали за допомогою вимірювального моста постійного струму МО-62. Експерименти проведені при кімнатній температурі, сталість якої підтримували з точністю $\pm 1 \text{ К}$.

Похибка вимірювання величини прикладеного напруження σ не перевищувала 1%. Відносна похибка визначення деформації зразків ε була не вищою ніж 5%.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Раніше в окремо виконаних дослідженнях [7] було встановлено, що кристалізація стопу $\text{Bi}-43\%$ мас. Sn за обраних умов є не рівноважною. В отриманих зливках фіксується надлишок $\alpha(\text{Sn})$ -фази, твердого розчину Бісмуту в олові, у порівнянні з фазовим станом, рівноважним за кімнатної температури. У процесі природного старіння спостерігається повільний розпад цього розчину, але навіть після досить тривалої витримки в атмосферних умовах рівноважний фазовий стан стопу не встановлюється. Тому, враховуючи отримані в роботі [1] експериментальні результати, слід також очікувати активізацію під впливом попередньої мікропластичної деформації процесів зародження та росту фаз, що наближають стоп $\text{Bi}-43\%$ мас. Sn до фазової рівноваги. Здійснення таких процесів, як відомо, супроводжується зміною механічних властивостей матеріалів.

Досліджувані зразки деформували поетапно. Після кожного чергового навантаження їх витримували в розвантаженому стані про-

тягом деякого проміжку часу, а потім знову деформували.

На рисунку 1 показано залежність прикладеного зовнішнього напруження σ від величини відносного видовження ε зразка стопу у вихідному (крива 1) і повторно деформованому після розвантаження та витримки в атмосферних умовах (криві 2, 3) станах.

Як видно з цієї залежності, витримка в атмосферних умовах після попереднього навантаження в інтервалі мікропластичної деформації супроводжується істотним зниженням властивостей міцності стопу. Було виявлено також, що при цьому спостерігається добре виражений ефект непружної післядії, який проявляється в суттєвому непружному стисненні зразків. Величина залишкової деформації на початку кожного наступного навантаження, яка уможливило оцінити деформацію непружної післядії, вказана в підписі до рис. 1.

На рисунку 2 показано залежність σ від ε , яка спостерігається під час подальших навантажень досліджуваного зразка стопу.

У процесі проведення експериментів було встановлено, що під час витримки упродовж 17 діб після розтягу згідно з кривою 3

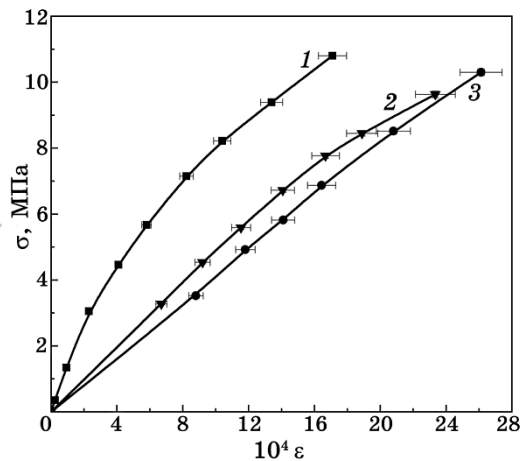


Рис. 1. Залежність прикладеного зовнішнього напруження σ від відносного видовження ε зразка стопу Bi-43% мас. Sn у вихідному (крива 1) і повторно деформованому після розвантаження та витримки в атмосферних умовах (криві 2, 3) станах. Тривалість витримки перед черговим навантаженням становить: 2-1 — 3 доби; 3-2 — 4 доби. Залишкова деформація складає $3,2 \cdot 10^{-4}$ і $5,8 \cdot 10^{-4}$ для кривих 2 і 3 відповідно.

Fig. 1. Dependence of the applied external stress σ on the relative elongation ε of the Bi-43% wt. Sn alloy in the initial (curve 1) and repeatedly deformed after unloading and aging in atmospheric conditions (curves 2, 3) states. The duration of exposure before the next loading is: 2-1 — 3 days; 3-2 — 4 days. Residual deformation is $3.2 \cdot 10^{-4}$ and $5.8 \cdot 10^{-4}$ for curves 2 and 3, respectively.

(рис. 2) розміри зразка зменшилися в порівнянні зі своїм початковим значенням. Це свідчить про його усадку, що вплинуло і на механічні властивості матеріалу: зразок зміцнився (див. криву 3 на рис. 1 і криву 4 на рис. 2). Деформування зразка через 50 хвилин після розвантаження знову виявляє зміцнення стопу (крива 5 на рис. 2). При подальших навантаженнях, які здійснювали через 53 доби і через 17 діб після чергової попередньої деформації, знову спостерігається пониження властивостей міцності матеріалу (криві 6, 7 на рис. 2).

Таким чином, у проведених експериментах виявлено, що повторювана мікропластична деформація зумовлює суттєве пониження характеристик міцності надпластичного евтектичного стопу Bi–43% мас. Sn, як це спостерігалось і у випадку стопу Sn–38% мас. Pb [1]. У цьому полягає відмінна риса впливу зовнішнього механічного напруження на механічні властивості надпластичності стопів у порівнянні зі звичайними металевими матеріалами. В останньому випадку при повторному навантаженні кристалічні матеріали змі-

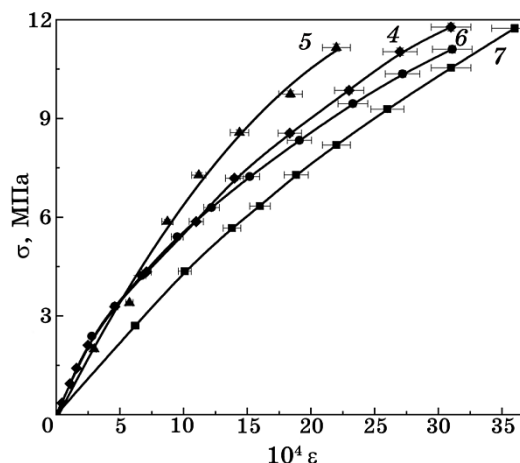


Рис. 2. Залежність прикладеного зовнішнього напруження σ від відносного видовження ε зразка стопу Bi–43% мас. Sn, повторно деформованого після розвантаження та витримки в атмосферних умовах (криві 4–7). Тривалість витримки перед черговим навантаженням становить: 5–4 — 50 хвилин, 6–5 — 53 доби, 7–6 — 17 діб. Залишкова деформація складає $5,3 \cdot 10^{-4}$; $19 \cdot 10^{-4}$; 0; $8,8 \cdot 10^{-4}$ для кривих 4–7 відповідно.

Fig. 2. Dependence of the applied external stress σ on the relative elongation ε of the Bi–43% wt. Sn alloy repeatedly deformed after unloading and aging in atmospheric conditions (curves 4–7). The duration of exposure before the next loading is 5–4 — 50 minutes; 6–5 — 53 days; 7–6 — 17 days. Residual deformation is $5.3 \cdot 10^{-4}$; $19 \cdot 10^{-4}$; 0; $8.8 \cdot 10^{-4}$ for curves 4–7, respectively.

цнюються, що є загальновідомим [8].

Досить наочним свідченням знеміцнюючого впливу попередньої мікропластичної деформації на досліджуваний сплав Bi–43% мас. Sn є дані про коефіцієнт деформаційного зміцнення, що спостерігається при повторних навантаженнях зразків. Ці дані наведено на рис. 3 і рис. 4.

При дослідженні сплаву Sn–38% мас. Pb в [1] було встановлено, що ступінь знеміцнення матеріалу змінюється з кожним наступним навантаженням зразків. Він зменшується зі зростанням кількості деформаційних циклів і на певному етапі ефект знеміцнення практично перестає спостерігатися. Це було пояснено тим, що активна мікропластична деформація розтягу стимулює протікання у метастабільному сполуці початкових стадій розпаду пересичених твердих розчинів, пов'язаних з формуванням зародків нових фаз. Інтенсивність таких процесів чутлива до ступеня нерівноважності сплаву і є максимальною на початкових етапах деформування зразків. З цим висновком узгоджуються отримані в [3] дані про появу піків внутрішнього тертя у сполуці Sn–38% мас. Pb на певному етапі деформаційного старіння, спричиненого циклічним навантаженням в інтервалі мікропластичності. У роботі [3] показано, що кінетика такого старіння цілком задовільно узгоджується з широко вживаним рівнянням Аврамі для випадку спадної швидкості зародження фаз. За кожного наступного навантаження відбувається

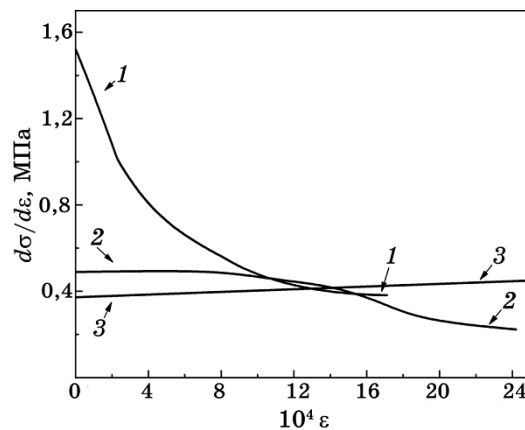


Рис. 3. Зміна коефіцієнта деформаційного зміцнення $d\sigma/d\varepsilon$ у залежності від величини відносного видовження ε зразка сплаву Bi–43% мас. Sn. Криві 1–3 характеризують деформаційні криві 1–3, наведені на рис. 1.

Fig. 3. Change of the strain-hardening coefficient $d\sigma/d\varepsilon$ depending on the value of relative elongation ε of the Bi–43% wt. Sn alloy. Curves 1–3 characterize the deformation curves 1–3 shown in Fig. 1.

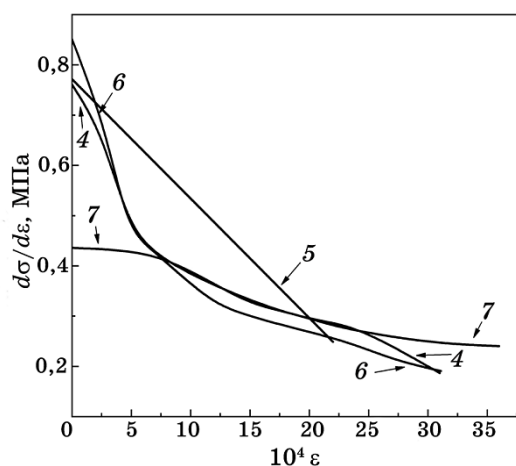


Рис. 4. Зміна коефіцієнта деформаційного зміцнення $d\sigma/d\varepsilon$ у залежності від величини відносного видовження ε зразка сплаву Bi–43% мас. Sn. Криві 4–7 характеризують деформаційні криві 4–7, наведені на рис. 2.

Fig. 4. Change of the strain-hardening coefficient $d\sigma/d\varepsilon$ depending on the value of relative elongation ε of the Bi–43% wt. Sn alloy. Curves 4–7 characterize the deformation curves 4–7 shown in Fig. 2.

зміна типу розпаду від контрольованої спадної швидкості зародження фаз до деякої мінімальної, пов'язаної з вичерпанням місць утворення зародків на межах зерен.

Беручи до уваги результати досліджень сплаву Sn–38% мас. Pb [1] та дані роботи [7] щодо вихідного фазового стану сплаву Bi–43% мас. Sn, можна стверджувати, що в обох випадках процеси, відповідальні за спостережуване знеміцнення матеріалу, ідентичні за своєю фізичною сутністю. В обох випадках вони пов'язані, зокрема, з протіканням початкових стадій розпаду пересичених твердих розчинів, стимульованих попередньою мікропластичною деформацією. Зростання характеристик міцності сплаву Bi–43% мас. Sn на певному етапі експериментів свідчить про періодичний характер цих процесів і узгоджується з виявленою авторами [9] періодичністю процесів утворення фаз і змін параметрів тонкої структури евтектичного сплаву Al–Si під час деформування в умовах надпластичності.

Зазначимо, що ефект надпластичності за своєю фізичною сутністю є ефектом аномального знеміцнення матеріалу в умовах дії зовнішнього механічного напруження. Природно вважати, що за відповідних температурно-швидкісних умов навантаження його контролюють ті ж самі процеси, що є відповідальними за пониження характеристик міцності досліджуваних авторами типових надпла-

стичних евтектичних стопів Bi–43% мас. Sn і Sn–38% мас. Pb.

Важливими, у зв'язку з презентованими у цій роботі результатами експериментальних досліджень, є питання, що стосуються ролі мікропластичної деформації в усуненні причин гальмування процесів переходу досліджуваного стопу до стану рівноваги. Стосовно стопу Sn–38% мас. Pb ці питання вже були детально обговорені в роботі [1]. Авторами показано, що йдеться, зокрема, про релаксацію внутрішніх фазових напружень під впливом зовнішнього механічного напруження розтягу. Виконанні теоретичні розрахунки свідчать, що внутрішні напруження у стопі Sn–38% мас. Pb спричиняються відмінністю об'ємного ефекту перетворення — розпаду пересичених розчинів на основі олова і на основі свинцю [10].

Досліджуваний швидко загартований стоп Bi–43% мас. Sn складається із двох дрібнозернистих фаз — твердого розчину бісмуту в олові, $\alpha(\text{Sn})$ -фази, і практично чистого бісмуту. Зерна кожної з фаз з'єднані у неперервний каркас, і зміна об'єму цих каркасів визначає об'ємні зміни всього зразка [11, 12]. Припустимо, що після загартування стопу твердий розчин на основі олова має концентрацію, відповідну евтектичній температурі. Концентрація такого розчину становить 21% мас. Bi згідно з [13]. За кімнатної температури рентгенівська густина розчину з концентрацією, що відповідає евтектичній температурі, становить $7,7719 \text{ г/см}^3$. Її було розраховано за даними роботи [14] про параметри кристалічної ґратки олова при $T = 25^\circ\text{C}$ та їхньої зміну при розчиненні бісмуту в $\alpha(\text{Sn})$ -фазі. Дані про розчинність компонентів у фазах були взяті з [13]. У зв'язку з малою розчинністю Sn у Bi у твердому стані, густину $\beta(\text{Bi})$ -фази — твердого розчину Стануму у бісмути — можна вважати незмінною і рівною рентгенівській густині бісмуту — $9,807 \text{ г/см}^3$ [15].

За кімнатної температури $\alpha(\text{Sn})$ -фаза стає пересиченою і, за термодинамікою, має розпадатися на суміш твердого розчину бісмуту в олові з концентрацією 1,3% мас. Bi і практично чистого бісмуту. При цьому співвідношення структурних складових суміші, визначене за правилом важеля, становить відповідно 80,04:19,96. Оцінимо об'ємні зміни, які будуть відбуватися в матеріалів результаті переходу до стану, що відповідає рівновазі при кімнатній температурі. Така оцінка може бути виконана за даними про рентгенівську густину $\rho_{\text{рентг}}$ двофазної суміші, яка виникає в результаті розпаду вихідного розчину. Для цього скористаємося формулою:

$$\rho_{\text{рентг}} = \frac{100\rho^\alpha\rho^\beta}{x\rho^\alpha + (100 - x)\rho^\beta}.$$

тут x — відносна кількість $\beta(\text{Bi})$ -фази у суміші; ρ^α і ρ^β — рентгенівська густина $\alpha(\text{Sn})$ -фази і $\beta(\text{Bi})$ -фази.

Розрахунки показують, що величина $\rho_{\text{рентг}}$ дорівнює $7,7032 \text{ г/см}^3$. Таким чином, у процесі розпаду $\alpha(\text{Sn})$ -фази відбувається збільшен-

ня питомого об'єму матеріалу. Жорсткий каркас, утворений зернами $\beta(\text{Bi})$ -фази, безумовно спричиняє появу стискаючих напружень і, в результаті, гальмує здійснення цього перетворення. Мікропластична деформація розтягу полегшує протікання реакції. Вона забезпечує часткове зняття внутрішніх напружень і створює передумови для виникнення передвиділень, які поступово трансформуються у нові фази.

4. ВИСНОВКИ

1. Виконано механічні випробування надпластичного стопу $\text{Bi}-43\%$ мас. Sn в умовах активної деформації розтягу в інтервалі мікропластичності за кімнатної температури. Встановлено, що повторне навантаження і витримка в атмосферних умовах у розвантаженому стані супроводжуються суттєвим зниженням характеристик міцності стопу. Отримані результати добре узгоджуються з результатами раніше проведених аналогічних досліджень стопу $\text{Sn}-38\%$ мас. Pb і сумісно з ними виявляють відмінність впливу попередньої деформації на механічні властивості надпластичних евтектичних стопів у порівнянні з іншими металевими матеріалами.
2. Структурно-фазовий стан надпластичного евтектичного стопу $\text{Bi}-43\%$ мас. Sn характеризується наявністю внутрішніх напружень, величина яких перевищує межу текучості матеріалу за кімнатної температури. Про це свідчить значна непружна зворотна деформація, яка спостерігається після розвантаження деформованих в інтервалі мікропластичності зразків стопу.
3. Беручи до уваги результати досліджень стопу $\text{Sn}-38\%$ мас. Pb та отримані раніше експериментальні дані про нерівноважність вихідного фазового стану досліджуваного стопу $\text{Bi}-43\%$ мас. Sn , можна стверджувати, що його знеміцнення зумовлюється релаксацією внутрішніх напружень і перебігом розпаду $\alpha(\text{Sn})$ -фази (пересиченого твердого розчину бісмуту в олові) під впливом попередньої мікропластичної деформації розтягу.
4. Виконано теоретичні розрахунки, які показують, що розпад твердого розчину бісмуту в олові супроводжується зростанням питомого об'єму матеріалу. Наявний у структурі стопу жорсткий каркас зерен $\beta(\text{Bi})$ -фази спричиняє появу внутрішніх напружень, стискаючих $\alpha(\text{Sn})$ -фазу, і гальмує це перетворення. Мікропластична деформація розтягу забезпечує часткове зняття внутрішніх напружень і створює передумови для протікання початкових стадій розпаду вказаного твердого розчину.
5. Результати проведених експериментів важливі для глибшого розуміння природи процесів, які відбуваються в метастабільних стопах під впливом зовнішніх механічних напружень та деформаційного старіння, і механізмів впливу цих процесів на механічні, у то-

му числі надпластичні властивості стопів. Природно вважати, що ефект надпластичності, який виникає за певних температурно-швидкісних умов навантаження, контролюють ті ж самі процеси, що є відповідальними за пониження характеристик міцності досліджуваних авторами типових надпластичних евтектичних стопів Bi–43% мас. Sn і Sn–38% мас. Pb.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Ф. Коршак, Р. І. Воронцова, Ю. І. Бойко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 3: 339 (2021).
2. В. М. Аржавитин, В. Ф. Коршак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 11: 1525 (2001).
3. В. М. Аржавитин, В. Ф. Коршак, А. Ф. Сиренко, *Физ. мет. металловед.*, **94**, № 3: 80 (2002).
4. В. М. Аржавитин, В. Ф. Коршак, *Физ. мет. металловед.*, **97**, № 1: 96 (2004).
5. В. Ф. Коршак, В. М. Аржавитин, А. Л. Самсоник, П. В. Матейченко, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **69**, № 9: 1374 (2005).
6. В. Ф. Коршак, В. М. Аржавитин, *Физ. мет. металловед.*, **100**, № 4: 96 (2005).
7. В. Ф. Коршак, П. В. Матейченко, Ю. А. Шаповалов, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 12: 1318 (2014).
8. В. С. Золотаревский, *Механические свойства металлов* (Москва: Металлургия: 1983).
9. Н. А. Смоланов, Н. Е. Фомин, *3-я Всесоюзная научная конференция «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа»* (Днепропетровск: 1986), с.190.
10. В. Ф. Коршак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 6: 839 (2017).
11. Ю. Н. Таран, И. С. Мирошниченко, *Рост и дефекты металлических кристаллов* (Киев: Наукова думка: 1972).
12. Р. И. Кузнецова, О. А. Кайбышев, *Докл. АН СССР*, **257**, № 4: 863 (1981).
13. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлургиздат: 1962).
14. J. A. Lee and G. V. Raynor, *Proc. Phys. Soc. B*, **67**: 737 (1954).
15. Г. В. Самсонов, *Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства* (Москва: Металлургия: 1976).

REFERENCES

1. V. F. Korshak, R. I. Vorontsova, and Yu. I. Boyko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 3: 339 (2021) (in Ukrainian).
2. V. M. Arzhavitin and V. F. Korshak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, No. 11: 1525 (2001) (in Russian).
3. V. M. Arzhavitin, V. F. Korshak, and A. F. Sirenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **94**, No. 3: 80 (2002) (in Russian).
4. V. M. Arzhavitin and V. F. Korshak, *Fiz. Met. Metalloved.*, **97**, No. 1: 96 (2004) (in Russian).

5. V. F. Korshak, V. M. Arzhavitin, A. L. Samsonik, and P. V. Mateychenko, *Izv. RAN. Ser. Fiz.*, **69**, No. 9: 1374 (2005) (in Russian).
6. V. F. Korshak and V. M. Arzhavitin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **100**, No. 4: 96 (2005) (in Russian).
7. V. F. Korshak, P. V. Mateychenko, and Yu. A. Shapovalov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 12: 1318 (2014).
8. V. S. Zolotarevskiy, *Mekhanicheskie Svoystva Metallov* [Mechanical Properties of Metals] (Moskva: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
9. N. A. Smolanov and N. E. Fomin, *3 Vsesoyuznaya Nauchnaya Konferentsiya 'Zakonomernosti Formirovaniya Struktury Splavov Eutekticheskogo Tipa'* (Dnepropetrovsk: 1986), p. 190.
10. V. F. Korshak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 839 (2017).
11. Yu. N. Taran and I. S. Miroshnichenko, *Rost i Defekty Metallicheskih Kristallov* [Growth and Defects of Metal Crystals] (Kiev: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
12. R. I. Kuznetsova and O. A. Kaybyshev, *Dokl. AN SSSR*, **257**, No. 4: 863 (1981) (in Russian).
13. M. Khansen and K. Anderko, *Struktury Dvoynykh Splavov* [Structures of Binary Alloys] (Moskva: Metallurgizdat: 1962).
14. J. A. Lee and G. V. Raynor, *Proc. Phys. Soc. B*, **67**: 737 (1954).
15. G. V. Samsonov, *Svoystva Elementov. Ch. 1. Fizicheskie Svoystva* [Properties of elements. Ch. 1. Fizichesky properties] (Moskva: Metallurgiya: 1976).

PACS numbers: 62.20.-x, 66.30.jp, 81.05.Bx, 81.40.Lm

Вплив Гідрогену на процес зміни форми пластин з паладію за температури вище критичної

О. М. Любименко

*Донецький національний технічний університет,
пл. Шибанкова, 2
85300 Покровськ, Україна*

В роботі описано та проаналізовано відеозапис експерименту по вивченню зміни форми паладієвої пластини при температурі 350°C. Експеримент виконували для пластини, яка з одного боку покрита мідною плівкою, що не пропускає водень та не впливає на величину формозмінення. Насичення та дегазацію зразка виконували в три етапи. Вже після першого етапу отримували градієнтний стоп паладію з Гідроґеном $\alpha\text{-PdH}_n$, тому на наступному етапі поступово збільшували вміст Гідроґену у стопі PdH_n на $\Delta n = n = 0,00657 = \text{const}$, від 0,00167 до 0,02068 Н/Рд. З відеозапису отримано, що вигин пластини в процесі насичення та дегазації для стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ відбувається в два етапи: перший етап — це досягнення максимального вигину; другий етап — розпрямлення пластини та повернення до початкового стану. Вперше експериментально визначено, що при насиченні стопу $\alpha\text{-PdH}_n$, при збільшенні вмісту Гідроґену на $\Delta n = n = 0,00657$ Н/Рд в паладії величина максимального вигину пластини зменшувалася, проте вигини пластини завжди були майже повністю оборотними. При протіканні процесу дегазації при зміні вмісту Гідроґену на Δn максимальні вигини відбувалися у протилежний бік, та мали незначне зростання і були також

Corresponding author: Olena Mykolayivna Lyubymenko
E-mail: e.n.lyubymenko@gmail.com

*Donetsk National Technical University
2 Shybankov Sqr., UA-85300 Pokrovs'k, Ukraine*

Citation: O. M. Lyubymenko, The Influence of Hydrogen on the Process of Changing the Shape of Palladium Plates at a Temperature above at the Critical Temperature, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 263–274 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.02.0263](https://doi.org/10.15407/mfint.45.02.0263)

майже повністю оборотними. Процес формування максимального вигину пластини для градієнтних стопів $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$ обумовлений дифузійним транспортом Гідрогену, перерозподілом внутрішніх напружень у пластині при її вигині (розпрямленні) та відповідною перебудовою концентраційного поля Гідрогену, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідрогену в шари стопу $\alpha\text{-PdH}_n$, які мають інші фізичні властивості (період ґратниці, модуль Юнга), ніж чистий паладій.

Ключові слова: водень, паладій, дифузія, градієнтний стоп, насичення, дегазація, концентрація, водневі напруження.

The paper describes and analyses a video recording of an experiment to study the change in shape of a palladium plate at a temperature of 350°C. The experiment was performed for a plate covered on one side with a copper film that does not allow hydrogen to pass through and does not affect the amount of deformation. Sample saturation and degassing was performed in three stages. Already after the first stage, a gradient alloy of palladium with hydrogen $\alpha\text{-PdH}_n$ was obtained, therefore, at the next stage, the hydrogen content in the PdH_n alloy was gradually increased by $\Delta n = n = 0.00657 = \text{const}$, from 0.00167 to 0.02068 N/Pd. From the video recording, it was found that the bending of the plate in the process of saturation and degassing for the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy occurs in two stages: the first stage is the achievement of the maximum bending; the second stage is straightening the plate and returning to the initial state. It was experimentally determined for the first time that upon saturation of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy, when the hydrogen content increased by $\Delta n = n = 0.00657$ N/Pd in palladium, the value of the maximum bending of the plate decreased, but the bending of the plate was always almost completely reversible. During the course of the degassing process, when the hydrogen content changed by Δn , the maximum bends occurred in the opposite direction, but had a slight increase and were also almost completely reversible. The process of forming the maximum bending of the plate for the gradient alloys $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$ is due to the diffusion transport of hydrogen, the redistribution of internal stresses in the plate during its bending (straightening) and the corresponding rearrangement of the concentration field of hydrogen, which changes the internal conditions of diffusion transport of hydrogen into the layers of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy, which have different physical properties (lattice period, Young's modulus) than pure palladium.

Key words: hydrogen, palladium, diffusion, gradient alloy, saturation, degassing, concentration, hydrogen stresses.

Отримано 16 січня 2023 р.; остаточн. варіант — 23 лютого 2023 р.

1. ВСТУП

Проникнення Гідрогену в метал вже протягом століття викликає

цікавість у металознавців та дискусії з приводу позитивного, а саме підвищення пластичних характеристик [1], або негативного впливу Гідрогену на метал, яке викликає деформацію, жолоблення, водневу крихкість [1, 2]. Класичним матеріалом для вивчення фундаментальних основ проникнення Гідрогену в метал є паладій [3–6]. Спочатку молекулярний водень підходить до поверхні паладію, де відбувається розділення молекул Гідрогену на атоми та при подолання енергетичного бар'єру водень потрапляє в середину паладію, викликає розширення та видовження металу. Так при кімнатній температурі збільшення вмісту Гідрогену в паладії у α -області діаграми Pd–H до $n = 0,008$ H/Pd призводить до того, що кристалічна ГЦК ґратниця паладію плавно розширюється, а значення постійної ґратниці зростає з $a = 3,890$ Å ($n = 0,0$ H/Pd) до $a = 3,894$ Å [7]. Далі відбувається процес дифузії та атоми Гідрогену перерозподіляються по об'єму паладію, в результаті чого атомарна концентрація Гідрогену стає рівною рівноважній концентрації, яка залежить від температури, тиску молекулярного Гідрогену і змінюється по закону Сивертса (Siverts) [3, 8–9].

Мета дослідження: провести експериментальне дослідження по зміні форми для зразка в формі пластини в результаті насичення та дегазації пластини Гідрогеном при температурі 350°C.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення експериментів використовували модернізовану воднево-вакуумну установку ВВУ-4 [10]. Насичення Гідрогеном проводили для зразків у формі пластини (68×5,5×0,27 мм) з чистого паладію 99,98%, використовуючи систему Pd–H при температурах вище критичної точки ($P_{кр} = 1,97 \pm 0,02$ МПа, $T_{кр} = 292 \pm 2$ °C, $n_{кр} = 0,250 \pm 0,005$ H/Pd), де утворюється однофазний твердий розчин впровадження Гідрогену в паладій [7].

Всі експерименти проводили при температурі 350°C та зміні робочих тисків в камері від 0,03 МПа до 0,27 МПа з кроком 0,03, 0,09, 0,15 МПа.

Пластину з чистого паладію перед дослідом покривали з одного боку міддю електролітичним способом. Далі цю металеву пластину закріплювали в тримач, мідною стороною догори, а за іншим кінцем зразка через вікно робочої камери проводили спостереження та вели відеозапис процесу. Після встановлення зразка в камеру проводили при температурі експерименту (350°C) вакуумний відпал (повільні нагріви зі швидкістю 3°C/хв. і наступні охолодження разом з електропіччю). Після зняття залишкових напружень до камери зі зразком подавали водень до заданих ти-

сків та проводили експеримент. Методика дослідження полягала в отриманні даних по реєстрації зміни форми зразку щосекундно при подачі Гідрогену в камеру та дослідженні поведінки зразка при подальшому насиченні та наступній витримці в середовищі Гідрогену.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Було проведено експерименти при температурі 350°C (рис. 1). Зразок з чистого паладію встановили в робочу камеру, а далі в робочій камері піднімали тиск три рази ($\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа): від 0 МПа до 0,03 МПа та отримали стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, від 0,03 МПа до 0,12 МПа та отримали стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$, від 0,12 МПа до 0,27 МПа та отримали стоп складом $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$.

На рисунку 1 представлено експериментальні спостереження зміни вигину пластини протягом часу насичення. Перший раз подавали дифузійно-очищений водень в робочу камеру до 0,03 МПа ($\Delta P_{H_2} = 0,03$ МПа) зі швидкістю 0,0058 МПа/с протягом 5,1 с до 0,03 МПа та спостерігали за величиною вигину пластини. Максимальний вигин пластини від положення рівноваги після початку напуску Гідрогену склав +1,05 мм через 10 с, а при подальшій витримці в Гідрогені, зразок почав поступово розпрямлятися і через 960 с досяг рівноважного стану — відхилення від

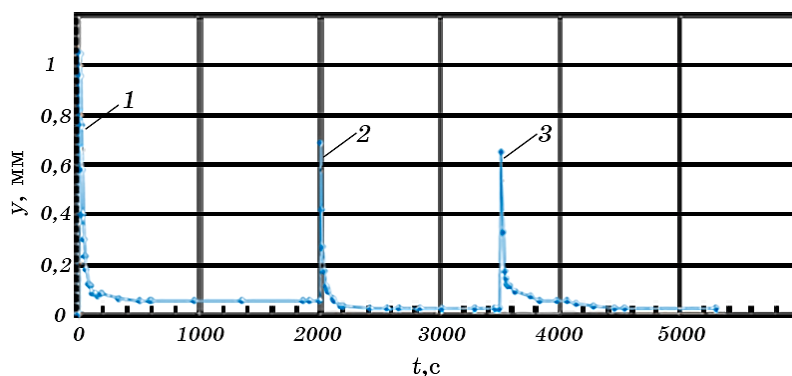


Рис. 1. Залежність стріли вигину пластини при 350°C при її односторонньому насиченні гідрогеном при зміні концентрації на $\Delta n = 0,00657$ Н/Рd: 1) чистого паладію, 2) стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, 3) стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$.

Fig. 1. Dependence of the bending radius of the plate at 350°C during its one-sided saturation with hydrogen when the concentration changes by $\Delta n = 0.00657$ Н/Рd: 1) pure palladium, 2) alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.00657}$, 3) alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.0132}$.

початкового стану складало $+0,03$ мм, яке зберігалася не змінним при додатковій витримці протягом 1380 с. В другий раз здійснювали напуск в робочу камеру дифузійно очищеного Гідрогену до $0,12$ МПа ($\Delta P_{H_2} = 0,09$ МПа) протягом $3,96$ с зі швидкістю $0,0227$ МПа/с. Максимальний вигин пластини досяг $+0,69$ мм через 10 с після напуску, та при подальшій витримці і насиченні Гідрогеном зразок почав поступово розпрямлятися і через 505 с досяг рівноважного стану – відхилення від початкового стану складало $+0,02$ мм та зберігалася при додатковій витримці в Гідрогені протягом 1020 с.

В третій раз здійснювали напуск в робочу камеру дифузійно-очищеного Гідрогену до $0,27$ МПа ($\Delta P_{H_2} = 0,15$ МПа) протягом $5,76$ с зі швидкістю $0,026$ МПа/с. Максимальний вигин пластини досяг $+0,65$ мм через 11 с після напуску. Та при наступній витримці в Гідрогені пластина також поступово розпрямлялася та через 1020 с досягла рівноважного стану – відхилення складало $+0,02$ мм, яке зберігалася при додатковій витримці 900 с.

Далі проведені експерименти повторили але в зворотному порядку (рис. 2), а саме: провели три рази дегазацію зразка, змінювали тиск ($\Delta P_{H_2} = 0,15, 0,09, 0,03$ МПа):

від $0,27$ МПа до $0,12$ МПа й отримували стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$;

від $0,12$ МПа до $0,03$ МПа та отримували стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$;

від $0,03$ МПа до 0 МПа та отримали стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$.

В перший раз проводили дегазацію зразка в камері від $0,27$ МПа до $0,12$ МПа ($\Delta P_{H_2} = 0,15$ МПа) протягом $7,20$ с зі шви-

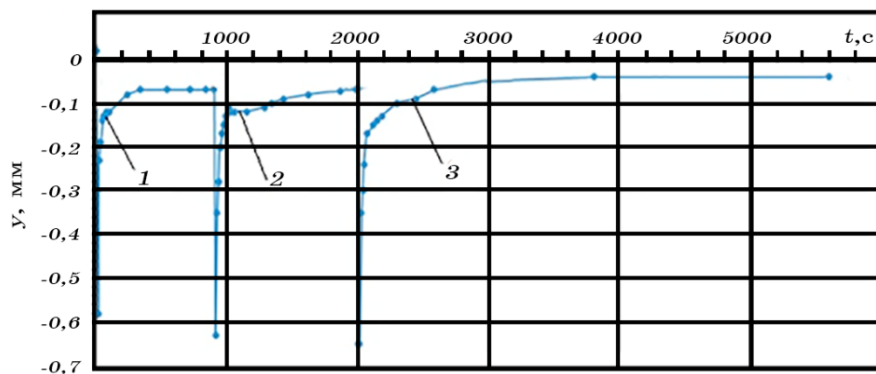


Рис. 2. Залежність стріли вигину пластини при 350 °С при її односторонній дегазації при зміні концентрації на $\Delta n = 0,00657$ Н/Рд: 1) стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$, 2) стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$, 3) стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$.

Fig. 2. Dependence of the bending radius of the plate at 350 °C during its one-sided degassing when the concentration changes by $\Delta n = 0.00657$ Н/Рд: 1) alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.02068}$, 2) alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.0132}$, 3) alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.00657}$.

дкістю 0,0139 МПа/с для стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$. Максимальний вигин пластини (–0,58 мм) спостерігали після початку процесу дегазації через 18 с у зворотний бік від положення рівноваги. Наступна витримка пластини вже зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$ у водневому середовищі призвела до поступового зменшення величини вигину паладієвої пластинки майже до вихідного положення. Залишковий вигин пластини склав (–0,07 мм), тобто майже 4% від вихідного максимального вигину та був зафіксований внаслідок витримки протягом 395 с в водневому середовищі. Додаткова витримка пластини в такому водневому середовищі протягом 450 с не призвела до зменшення залишкового вигину зразка до нуля.

Далі камера дегазувалася від 0,12 МПа до 0,03 МПа ($\Delta P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа) протягом 11,70 с зі швидкістю 0,0076 МПа/с. Максимальний вигин пластини (–0,63 мм) від положення рівноваги спостерігали через 11 с після початку другої дегазації та отримали стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$. Наступна витримка протягом 720 с у середовищі Гідрогену, призвела до поступового зменшення негативного вигину паладієвої пластинки до (–0,07 мм). Додаткова витримка пластини протягом 1020 с не призвела до суттєвих змін положення пластини і камеру дегазували в третій раз.

В третій раз зразок в камері дегазували від 0,03 МПа до 1,33 Па ($\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа) протягом 6 с зі швидкістю 0,0056 МПа/с, максимальний вигин (–0,65 мм) спостерігали через 6 с після початку дегазації. Витримка у вакуумі, що викликає дегазацію зразка, призвела через 900 с до поступового зменшення вигину паладієвої пластинки (–0,05 мм), який протягом додаткової витримки протягом 2100 с у вакуумі не призвів до зменшення залишкового вигину пластини до нуля. Але це дозволило провести дегазацію паладію, очистити пластину від Гідрогену і отримати знов пластину чистого паладію, а не стопу $\alpha\text{-PdH}_n$.

Проведемо аналіз отриманих експериментальних даних при насиченні зразка зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ при зміні тиску Гідрогену на ($\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа) (рис. 3) за даними отриманими для зразків при насиченні чистого паладію при зміні тиску Гідрогену на ($\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа), для яких максимальний вигин складає 1,03 мм, 1,51 мм, 1,66 мм (рис. 3, крива 3).

Цікавим є той факт, що для стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ (рис. 3, крива 4) зі зростанням тиску Гідрогену на $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа, спостерігається зменшення максимального вигину (y_{max}) пластини, але при цьому вигини є повністю зворотними (рис. 1). Також в кожному експерименті спостерігається стабільне плато, де утримується максимальний вигин.

Виникнення максимального вигину пластини, відповідає максимальному рівню виникнення пружних внутрішніх градієнтних напружень в пластині. Схема розташування та геометричні па-

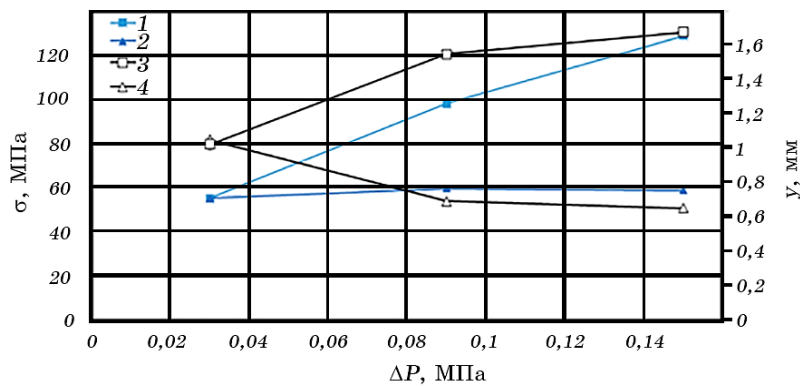


Рис. 3. Залежності зміни величини максимального вигину пластини (3, 4) в процесі насичення та величини воднево-пружних напружень в пластині (1, 2) при зміні тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа: 1, 3 — для чистого паладію; 2, 4 — для паладію зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$.

Fig. 3. Dependences of the change in the value of the maximum bending of the plate (3, 4) in the process of saturation and the value of the hydrogen-elastic stresses in the plate (1, 2) when the pressure changes by $\Delta P_{H_2} = 0.03, 0.09, 0.15$ MPa: 1, 3—for pure palladium; 2, 4—for palladium from the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy.

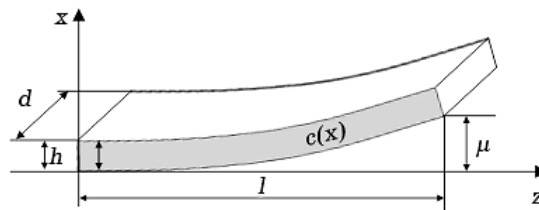


Рис. 4. Схема вигину пластини з паладію, де d — ширина пластини; l — довжина пластини; h — товщина пластини; $c(x)$ — концентрація; μ — відхилення пластини.

Fig. 4. Scheme of bending of a palladium plate, where d is the width of the plate; l —plate length; h —plate thickness; $c(x)$ —concentration; μ —deviation of the plate.

раметри паладієвої пластини, яка згинається наведено на рис. 4.

Розрахунок воднево-пружної напруги проведемо для випадку, коли концентрація Гідрогену залежить від координати (x) поперек пластини $c = c(x)$, яка є однорідною вздовж пластини (z) і вздовж бічної координати (y) [11, 12].

При цьому пропорційними один одному будуть не концентрації $c(x)$ та пружні деформації $\varepsilon(x)$, а їх градієнти відповідно:

$$\frac{dc(x)}{dx} \text{ та } \frac{d\varepsilon(x)}{dx}.$$

Тому пропорційність між концентрацією та пружними деформаціями справедлива лише з точністю до адитивної константи:

$$\varepsilon(x) = -\alpha[c(x) - c_m], \quad (1)$$

де α — константа (0,068), $c(x)$ — рівноважна концентрація для кожного експерименту при заданих значеннях тиску та температури, c_m — середня за зразком концентрація Гідроґену:

$$c_m = \frac{1}{h} \int_0^h c(x) dx. \quad (2)$$

Воднево-пружні напруження пропорційні пружним деформаціям:

$$\sigma(x) = -\alpha E[c(x) - c_m], \quad (3)$$

де E — модуль Юнга паладію ($E = 1,23 \cdot 10^5$ МПа).

З формули (3) видно, що при насиченні чистого паладію при зміні тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа (та при зміні концентрації на $\Delta n = 0,00657$ Н/Рd, 0,012 Н/Рd, 0,015 Н/Рd відповідно) рівень воднево-пружних напружень в пластині паладію зростає до 55, 98, 129 МПа (рис. 3, крива 1), тобто майже в 2,35 рази.

Для пластини зі стопу α -PdH_n при зміні тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа, та зі зростанням концентрації Гідроґену в паладії на $\Delta n = 0,00657$ Н/Рd при 350°C маємо наступні значення пружних напружень в паладії $\sigma(x)$: 58,6, 59,4, 55 МПа (рис. 3, крива 2).

Отримані значення пружних напружень в паладії $\sigma(x)$ в усіх експериментах нижче межі текучості 200 МПа. Іншими словами, водневі пружні напруження в наших експериментах знаходяться в пружному діапазоні.

Проаналізувавши криві 1 та 2 на рис. 3, та виявивши досить велику різницю у величині максимального вигину пластини можемо зробити висновок, що за величину максимального вигину відповідає величина внутрішніх пружних напружень, які виникають в пластині при насиченні Гідроґеном. І саме це пояснює таку різницю в величині максимального вигину для пластини з чистого паладію в порівнянні з пластиною насиченою Гідроґеном до стопу α -PdH_n.

Цікаво провести оцінку впливу Гідроґену на вигин пластини при дегазації пластини при зміні тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа для чистої пластини (рис. 5, крива 3) та стопу α -PdH_n (рис.

5, крива 4).

З рисунка 5 бачимо, що для стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ в процесі дегазації та при зміні тиску Гідрогену на $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа відбувається збільшення максимального вигину (y_{max}) пластини (крива 4) і вигини є повністю зворотними, тобто пластина повертається в початковий стан. При цьому зміна напруження відбувається відповідно на 58,6, 59,4, 55 МПа. За даними отриманими для зразків при дегазації чистого паладію (крива 3) при зміні тиску Гідрогену на ($\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа) максимальний вигин зростає і складає $-0,68$ мм, $-1,02$ мм, $-1,37$ мм (рис. 3, крива 3).

На нашу думку, пояснити таку поведінку пластини зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ при насиченні та дегазації можливо тим, що під час формування стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ в пластині виникають водневі концентраційні напруження, які компенсуються та перерозподіляються при поверненні пластини в початковий стан. Утворення тимчасового градієнтного стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ можна умовно представити як пластину, в якій в процесі насичення відбувається формування шарів паладію з різною концентрацією ($c_1, c_2, \dots, c_{N-1}, c_N$) та товщиною шарів при зміні довжини від $l(0)$ до $l(h)$. Тому, коли во-

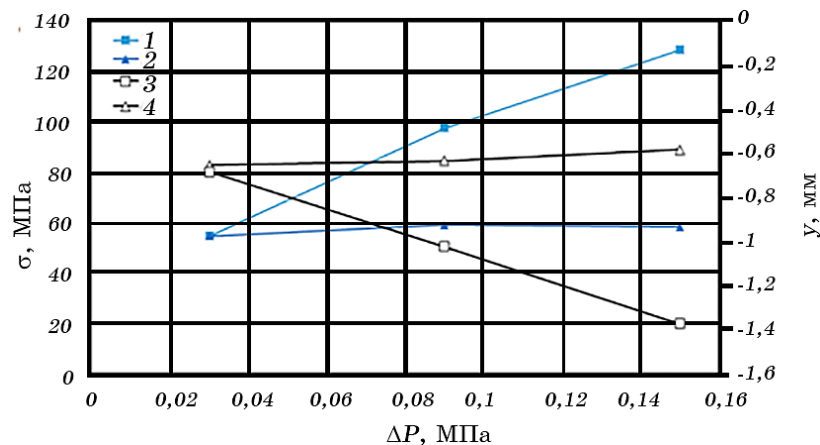


Рис. 5. Залежності зміни величини максимального вигину пластини (3, 4) в процесі дегазації та величини воднево-пружних напружень в пластині (1, 2) при зміні тиску на $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа: 1, 3 — для чистого паладію; 2, 4 — для паладію зі сплаву $\alpha\text{-PdH}_n$.

Fig. 5. Dependences of the change in the value of the maximum bending of the plate (3, 4) in the degassing process and the value of the hydrogen-elastic stresses in the plate (1, 2) when the pressure changes by $\Delta P_{\text{H}_2} = 0.03, 0.09, 0.15$ MPa: 1, 3—for pure palladium; 2, 4—for palladium from the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy.

день із зовнішнього локалізованого шару починає проникати у глибинні шари пластини, градієнт дилатації кристалічної ґратниці зменшується і пластина починає опиратися вигинанню, тим самим намагаючись розпрямлятися. Проте в області з'єднання шарів відносно видовження шарів має однакову величину. Тому існування в пластині шарів з різною величиною періоду кристалічної ґратниці є аналогією з біметалевими пластинами, робота яких заснована на неоднаковій дилатації кристалічних ґратниць шарів, які мають різні коефіцієнти температурного розширення [13].

Тому при заданому тиску (P_{H_2}) і температурі (T) товщина шару (h_1) стопу α -PdH_n в момент досягнення $y_{\max}$ визначається часом досягнення максимального вигину, вмістом Гідроґену в паладії, коефіцієнтом дифузії Гідроґену в паладії, який при постійній температурі 350°C залишається постійним, та залежить від подовження (Δl) шару градієнтного стопу α -PdH_n.

Як бачимо з рисунку 3, крива 4, з ростом тиску Гідроґену зменшується максимальний вигин пластини, який регламентується не тільки властивостями системи Pd-H (D_{H_2} , n_0), але і складним взаємним впливом трьох взаємопов'язаних кінетичних процесів, який носить синергетичний характер:

- 1) дифузійний транспорт Гідроґену, швидкість якого залежить від швидкості подачі газоподібного Гідроґену, що породжує поле некомпенсованих внутрішніх напружень у пластині;

- 2) перерозподіл внутрішніх напружень у пластині з ростом концентрації Гідроґену у пластині;

- 3) відповідна перебудова концентраційного поля Гідроґену у пластині, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідроґену.

Робота цієї тріади кінетичних процесів, а саме їх взаємодія, визначає особливості кінетики і масштаби величини вигину пластини та розпрямлення пластини, і, в свою чергу, залежить від умов проведення експерименту (швидкості подачі Гідроґену, концентрації, тиску та температури).

Проведені дослідження відкривають можливості розробки швидкодіючого водневого сенсора, що працює в широкому інтервалі температур та в області низьких концентрацій Гідроґену, принцип дії якого заснований на явищі формозмінення пластини.

4. ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі відеозапису проведено дослідження та аналіз закономірностей вигину пластини з паладію при температурі 350°C при односторонньому насиченні Гідроґеном, для чистого

паладію та тимчасових градієнтних стопів $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$. Вперше встановлено, що при зміні тиску на $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа величина максимальних вигинів:

– для пластини зі стопів $\alpha\text{-PdH}_n$ зменшується, а вигини є повністю оборотними, попри те що зміна концентрації Гідрогену в паладії $\Delta n = 0,00657$ Н/Рd залишається постійною; значення пружних напружень в паладії складають $\sigma(x)$: 58,6, 59,4, 55 МПа;

– для чистого паладію величина максимального вигину зростає при зміні концентрації на $\Delta n = 0,00657$ Н/Рd, 0,012 Н/Рd, 0,015 Н/Рd відповідно, а рівень воднево-пружних напружень в пластині паладію зростає до 55, 98, 129 МПа.

2. Проведено при температурі 350°C дослідження та аналіз закономірностей вигину пластини зі стопів паладію з воднем при її дегазації. Вперше встановлено, що при зміні тиску на $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,15, 0,09, 0,03$ МПа величина максимальних вигинів:

– при зміні концентрації на $\Delta n = 0,00657 = \text{const}$ для пластини зі стопів $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$ та $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$ зростає, але на незначну величину;

– при зміні концентрації на $\Delta n = 0,00657$ Н/Рd, 0,012 Н/Рd, 0,015 Н/Рd для пластини зі стопів $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,012}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,015}$ зростає більше ніж у 2 рази (–0,68 мм, –1,02 мм, –1,37 мм).

3. При насиченні, дегазації пластини при 350°C процес формозмінення складається з етапу утворення максимального вигину, утворення плато та подальшого більш тривалого етапу, коли пластини розпрямляється.

4. Процес формування максимального вигину пластини для градієнтних стопів $\alpha\text{-PdH}_{0,00657}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0132}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,02068}$ обумовлений дифузійним транспортом Гідрогену, перерозподілом внутрішніх напружень у пластині при її вигині (розпрямленні) та відповідною перебудовою концентраційного поля Гідрогену, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідрогену в шари стопу $\alpha\text{-PdH}_n$, які мають інші фізичні властивості (період ґратниці, модуль Юнга) ніж чистий паладій.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Eds. V. A. Goltsov), (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
2. X. Du, X. Ye, C. Chen, and C. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 1: 1023 (2021).
3. F. A. Lewis, *The Palladium-Hydrogen System* (New York: Academic Press: 1967).
4. Z. Han, K. Xu, N. Liao, and W. Xue, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 46: 23715 (2021).

5. Z. Andreas, *Mater. Today*, **6**, Iss. 9: 24 (2003).
6. A. Lulianelli, K. Ghasemzadeh, M. Marelli, and C. Evangelisti, *Fuel Processing Technology*, **195**: 10641 (2019).
7. Э. Вике, Х. Бродовский, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькиль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 91 (пер. з англ.).
8. F. A. Lewis, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **20**, Iss. 7: 587 (1995).
9. G. Alefeld and J. Vökl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978), p. 321.
10. В. А. Гольцов, Е. Н. Любименко, Ж. Л. Глухова, *Физико-химическая механика материалов*, **45**: 670 (2009).
11. E. P. Feldman, E. N. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. Appl. Phys.*, **127**, Iss. 24: 245104 (2020).
12. E. P. Feldman and E. N. Lyubimenko, *J. Acta Mech.*, **234**: 1619 (2023).
13. O. M. Lyubymenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021).

REFERENCES

1. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Eds. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
2. X. Du, X. Ye, C. Chen, and C. Jiang, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 1: 1023 (2021).
3. F. A. Lewis, *The Palladium–Hydrogen System* (New York: Academic Press: 1967), p.178.
4. Z. Han, K. Xu, N. Liao, and W. Xue, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **46**, Iss. 46: 23715 (2021).
5. Z. Andreas, *Materials Today*, **6**, Iss. 9: 24 (2003).
6. A. Lulianelli, K. Ghasemzadeh, M. Marelli, and C. Evangelisti, *Fuel Processing Technology*, **195**: 10641 (2019).
7. E. Wicke and H. Brodowsky, *Vodorod v Metallakh* [Hydrogen in Metals] (Eds. G. Alefeld and J. Vökl) (Moskva: Mir: 1981), vol. 2, p. 91 (Russian translation).
8. F.A. Lewis, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **20**, Iss. 7: 587 (1995).
9. G. Alefeld and J. Vökl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978), p. 321.
10. V. A. Gol'tsov, Ye. N. Lyubimenko, and Zh. L. Glukhova, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **45**: 670 (2009).
11. E. P. Feldman, E. N. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. of Appl. Phys.*, **127**, Iss. 24: 245104 (2020).
12. E. P. Feldman and E. N. Lyubimenko, *J. Acta Mech.*, **234**: 1619 (2023).
13. O. M. Lyubymenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021).

PACS numbers: 61.66.f, 61.72.y, 81.05.Bx, 81.05.Uw, 81.40.z

Особливості виявлення первинної структури вуглецевих криць для виробництва залізничних осей

О. І. Бабаченко, Т. В. Балаханова, О. А. Сафронова, Ж. А. Дементьева

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

Локальні варіації хемічного складу, тобто композиційні неоднорідності, відіграють важливу роль у термодинамічній стійкості й просторовому розподілі фаз у багатофазних крицях. Як вже відомо, неоднорідність розподілу хемічних елементів у структурі вуглецевих криць конструкційного класу утворюється переважно при їх кристалізації, під час твердіння злитка або безперервнолитої заготовки. Обмежена розчинність легувальних елементів у твердому стані в криці призводить до ліквідації при затвердінні. Під час кристалізації розчинена речовина розподіляється між твердим тілом і рідиною, щоб збагачувати або виснажувати міждендритні області. Це, природно, призводить до варіацій складу в мікрометровому масштабі тобто мікросегрегації. Формування ліквідаційного фону (дендритного малюнка) зумовлено почерговим збагаченням елементів окремих мікрозон (сегрегацією) під час кристалізації криці. Ділянки сегрегації Мангану, Силіцію навіть у вуглецевих крицях мають сильний вплив на морфологію і розташування фаз кінцевої структури, сформованих у виробках з вуглецевої криці. Дифузія твердотільних елементів під час циклу повторного нагрівання, зокрема Алюмінію та Мангану, відбувається надто повільно, щоб призвести до хемічної гомогенізації. Як наслідок, профілі сегрегації, наявні після лиття, залишаються протягом усіх подальших процесів і мають значний вплив на кінцеву смугасту неоднорідність мікроструктури. Таким чином, контроль мікросегрегації під час твердін-

Corresponding author: Olena Anatoliyivna Safronova
E-mail: safronovaaa77@gmail.com

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

Citation: O. I. Babachenko, T. V. Balakhanova, O. A. Safronova, and Zh. A. Dement'eva, Features of Identifying the Primary Structure of Carbon Steels for the Production of Railway Axles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 2: 275–292 (2023) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.45.02.0275

ня в сучасних крицях має вирішальне значення для одержання однорідних механічних властивостей кінцевого продукту, оскільки фазові перетворення, що відбуваються під час термічної і/або деформаційної обробки, визначають кінцеву мікроструктуру та відбиваються локальним розподілом твердості.

Ключові слова: хемічна неоднорідність, мікросегрегація, макронеоднорідність, вуглецева криця, залізнична ось.

Local variations of the chemical composition, that is, compositional inhomogeneities, play an important role in the thermodynamic stability and spatial distribution of phases in multiphase steels. As is already known, the inhomogeneity of the distribution of chemical elements in the structure of structural grade carbon steels is formed mainly during their crystallization, during the hardening of the ingot or continuously cast billet. The limited solubility of alloying elements in the solid state in steel leads to liquation during solidification. During crystallization, the solute is partitioned between the solid and the liquid to enrich or deplete the interdendritic regions. This naturally leads to variations in the composition on a micrometer scale, i.e., microsegregation. The formation of the liquation background (dendritic pattern) is due to the alternate enrichment of elements of individual microzones (segregation) during steel crystallization. The areas of segregation of manganese and silicon even in carbon steels have a strong influence on the morphology and arrangement of phases of the final structure formed in carbon steel products. Diffusion of solid elements during the reheat cycle, particularly aluminium and manganese, is too slow to result in chemical homogenization. As a result, the segregation profiles present after casting remain during all subsequent processes and have a significant impact on the final striated in homogeneity of the microstructure. Thus, the control of microsegregation during hardening in modern steels is crucial for obtaining uniform mechanical properties of the final product, since phase transformations occurring during thermal and/or deformation treatments determine the final microstructure and are reflected by the local distribution of hardness.

Key words: chemical heterogeneity, microsegregation, macroheterogeneity, carbon steel, railway axle.

(Отримано 24 серпня 2022 р.; остаточн. варіант — 14 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Для визначення характеристик первинної дендритної структури, а власне і сформованого ліквацийного фону в крицях, необхідно адекватно оцінити морфологію структури, що утворилася. Визначення рівня ліквациї навіть в теперішній час за наявності сучасних методів дослідження викликає певні труднощі [1–3]. Тому структуру металів виявляють переважно шляхом хемічного або електролітичного щавлення, при цьому реактив взаємодіє з полірованою поверхнею шліфа. При травленні поверхня шліфа розчиняється або

вкривається тонким шаром продуктів щавлення. Під дією реактивів у металах і стопах насамперед розчиняються виділення на границях зерен, які мають іншу хемічну природу. Оскільки окремі структурні складові (фази) по-різному вступають в реакцію з реактивом, то шляхом щавлення можна розрізняти хемічні та фізичні властивості металів і стопів. Структура стає видимою, при цьому відбивальна здатність шліфа відчуває зміни, які всередині кожної фази однакові незалежно від умовно орієнтованого впливу реактиву. Виникає рельєф, який складається з фаз, випнутих на поверхню шліфа. Завдяки цьому стають видимі контури структурних складових. При застосуванні косого освітлення рельєф стає більш чітко відмінні завдяки світлу і тіні. Структуру виявляють різними засобами щавлення. Найбільш звичайним і простим є холодне або гаряче щавлення зануренням [4, 5].

Згідно [4], термін «первинне щавлення» запропонував Обергоффер для виявлення структури, яке уможливорює розрізняти хемічний склад первинних кристалів. Щавлення первинної структури проводиться, як правило, макрощавниками та вважається закінченим, коли виявляють розподіл елемента, ліквіація якого в стопі відбувається найбільшою мірою, а також, коли у складових вторинної структури (насамперед, зерен), яка виникла в результаті поліморфного перетворення і термообробки (рекристалізація, пом'якшувальний відпал тощо), виявляють нову орієнтацію. Особливість щавлення полягає у виявленні дендритних гілок різного порядку і, що особливо важливо, виявленні чітко різниці в міждендритних ділянках гілок різного порядку.

2. АНАЛІЗА ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

Для виявлення макронеоднорідності, що утворилася в результаті кристалізації, кування та ін., пропонують використовувати насичений на холоді розчин пікринової кислоти у воді [4, 5]. Застосування реагентів для кольорового щавлення, чутливого до сегрегації Si, ефективно було використано в роботі [6], під час виявлення макроструктури твердіння. Дослідження сегрегації, проведене з використанням передових методів, показало, що для досліджених хемічних складів Si, Mn, Cr, Ni, Mo та Al мають тенденцію концентруватися в останній рідині, яка твердіє, що узгоджується з результатами металографічного аналізу.

У роботі [7] для кольорової ідентифікації дендритної структури стопу Fe–0,8% C–2% Si–1% Mn–1% Cr для щавлення застосовували реактив, який складався з 10 г NaOH, 40 г КОН, 10 г пікринової кислоти і 50 мл дистильованої води. Цей щавильний розчин призводить до формування на поверхні зразка тонкої оксидної плівки (приблизно 0,04–0,5 мкм). Показано, що товщина плівки залежить

від локального вмісту Si в мікроструктурі й, таким чином, дає області різного кольору (плівку різної товщини), що уможливорює ідентифікувати картину сегрегації Si. Процес щавлення проводився при 120°C протягом приблизно 40 с. Слід наголосити, що застосування пікрату калію досить обмежене, бо потребує занадто обережного поводження, оскільки належить до особливо небезпечних речовин.

Автори роботи [8] отримували картину структурної неоднорідності напіваустенітної неіржавійної криці за допомогою розчину для кольорового щавлення Ліхтенеггера і Блоха (L–B), який виявляє не тільки фази, присутні в мікроструктурі, але також наявність хімічних смуг уздовж напрямку вальцювання. Було виявлено, що реагент L–B профарбовує мікроструктуру смугами залежно від того, які легувальні та домішкові елементи розділені на кожен смугу. Даний реактив складається [9] 100 см³ води — H₂O, 20 г фториду амонію — (NH₄) HF₂, 0,5 г дисульфату калію — K₂S₂O₅.

Для виявлення ліквацийних смуг загартованих криць успішно використано реактив (LePera) і для виявлення розташування смуг перліту — ніталь [10].

І все ж таки найпоширенішим є реактив на основі пікрату натрію. Цей реактив достатньо знайомий і ареал його застосування доволі широкий. Цей реактив успішно використовується при електролітичному щавленні для ідентифікації інтерметалідів. Застосовується для кольорової ідентифікації елементів мікроструктури в складнолегованих крицях, наприклад у вольфрамових крицях контрастно уможливорює відокремити вольфраміти заліза, залізо-вольфрамові карбіди, вольфрамову евтектику [11]. Також можливе застосування для визначення структурних складових у чавунах [12].

В якості реактиву-ідентифікатора лікваций даний реактив застосовується переважно, під час роботи з кременистими та висококременистими крицями, іноді і як макрощавник лікваций у марганцевих крицях. Виявляє в них ліквацию Силіцію, фосфідної евтектики та субструктуру кременистої криці. Як визначник лікваций раніше цей реактив був рекомендований при щавленні макроструктури. При цьому час щавлення становив лише кілька хвилин [4, 5, 12].

Щодо пропорцій реактиву, температури та тривалості щавлення наразі виникає безліч питань, хоча коректна підготовка шліфів, правильна робота щавника уможливорює уникнути додаткових помилок при металографічному аналізі [13, 14]. Одержання необхідного малюнка щавлення дендритної структури пов'язане з багатьма методичними труднощами. Як вже було показано, склад реактиву не може бути постійним для кожного типу криці. І хоча цей реактив поширений майже як і ніталь, де цілком конкретно вказана пропорція, численні автори при вказанні методики виявлення первинної структури обмежуються лише загальним висловом, що «щавлення

структури відбувалося в гарячому розчині пікрату натрію», навіть не конкретизуючи лужний то був розчин, нейтральний або кислотний.

В літературі відомо тільки декілька конкретних методичних вказівок щодо температури та тривалості щавлення гарячим розчином пікрату натрію.

Наприклад, Беккерт та Клемм [4] застосовували гарячий розчин «2 г пикрінової кислоти; 25 г NaOH; 75 мл H_2O », для виявлення дендритної макроструктури литої марганцевої криці. Щавлення відбувалося переважно всередині міжвісних просторів зі ступенем чистоти, меншим ніж в осях. При цьому особливе почорніння спостерігали при наявності подвійних сульфідів, що містять Манган. Пропорції для виявлення дендритної структури чавунів у кожному випадку суттєво відрізняються [12, 15, 16].

Використання виявлення структурної неоднорідності, що успадковується від первинної структури, знайшло широке використання не лише для дослідження особливостей утворення дендритної структури вуглецевих криць, а й при аналізі формозміни крицевих виробів за перерізом у процесі деформації вуглецевих криць [17–19]. Застосовується і для прогнозування деформаційної поведінки, локалізації деформації у феритно-перлітних або перлітних крицях шляхом врахування внеску мікроструктурних характеристик і механічних властивостей основної мікроструктури [20–23].

Таким чином, розчин пікрату натрію, хоч і розповсюджений у металографічній практиці, але досить неоднозначно розглядається принцип його дії та застосування.

Пікрат натрію в залежності від його лужності, від вмісту хемічних елементів у фазових складових структури криці, вибірково з ними взаємодіє. В результаті формується поверхнева плівка різного хемічного складу, від якого залежить її товщина й, відповідно, оптичні властивості. Утворювана інтерференція світла в тонкій плівці створює ефект зафарбовування структури криці. Точна хемічна взаємодія компонентів пікрату натрію з компонентами криці, попри його використання з 1903 року, залишається не з'ясованою. Автори роботи [24] наголошують, що ефект зафарбовування в пікраті натрію ймовірно подібний ефекту фарбування у випадку утворення сульфідної плівки на твердих розчинах заліза з фосфором. Поширена думка, що цей реактив не формує мікрорельєф на поверхні шліфа, як це трапляється при звичайному кислотному селективному щавленні, наприклад, ніталем. Щавлення в пікраті натрію добре виявляє первинну (дендритну) структуру криці й достатньою мірою кінцеву, яка збігається зі структурою, що виявляється щавленням у ніталі. Про це свідчить збіг тих самих місць структури литої криці після щавлення шліфа в ніталі й пікраті натрію, особливо при спостереганні її в поляризованому світлі. Вперше за бага-

то років про дію даного реактиву замислився автор роботи [25], який припустив, що його дія заснована на вибірковій взаємодії компонентів пікрату натрію із залізом різного ступеня електронегативності, що залежить від ступеня відновлення заліза й вмісту в ньому розкиснювальних елементів — Карбону, Силіцію й Мангану, а також сполук із Фосфором, Сіркою й іншими елементами. Тому, чим більше в структурі криці домішок і легувальних елементів, а також, чим кристалографічно більш сприятливо орієнтована структура до дії реактиву, тим інтенсивніше вона реагує з пікратом натрію. У результаті цього утворюється плівка з різними оптичними властивостями, завдяки яким візуалізується хемічна й кристалографічна неоднорідність структури. Оптичні властивості плівки визначають її колір, що уможливорює диференціювати ліквідаційні ділянки. Колірний спектр плівки залежить від якісного й кількісного хемічного складу досліджуваної криці, від умов щавлення: стану розчину, температури й часу. Тому за допомогою щавлення в пікраті натрію можна відносно швидко оцінити якісний і відносний розподіл домішкових елементів у структурі криці.

Величезне значення поряд зі складом реактиву має тривалість щавлення. Тривалість щавлення, тобто час впливу травильного реактиву, визначається не тільки ступенем дисоціації розчину, його температурою і хемічним складом, але також площиною фаз, що підлягають виявленню. Короткочасне щавлення (менше ніж 1 хв), т. зв. вищавлювання границь і поверхонь зерен, якщо уможливорює забарвлення щавильного розчину, проводять без заміру часу. Результати щавлення оцінюють за зовнішнім виглядом шліфа. Час, як правило, вказують орієнтовний. Але використання щавника темного кольору, непрозорого, як розчин пікрату натрію, при тривалому щавленні від одного до декількох годин надає можливості оптично простежити процес щавлення, тому необхідно вказувати хоча б орієнтовний час.

Швидкість реакції щавлення, а також результат щавлення багато в чому залежать від того, чи рухається шліф або перемішується реактив під час процесу. Відразу ж після занурення в реактив, необхідно пересувати зразок не тільки для того, щоб усунути прилипли бульбашки повітря, але в першу чергу, щоб вирівняти різність концентрацій, що виникає у хемічному розчині, та гальмує виявлення структури. Пікринова кислота, наприклад, внаслідок зміни концентрації утворює темний шар нерозчинної речовини, який уповільнює та перешкоджає рівномірному травленню [4].

3. МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дана робота присвячена визначенню особливостей виявлення первинної структури вуглецевих криць для виробництва залізничних

осей реактивом на основі пікрату натрію. Реактив випробуваний на дослідних зливках сталей марок F і EA1N.

4. МАТЕРІАЛ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Колективом Інституту чорної металургії при проведенні наукових робіт з дослідження структуроутворення сталей залізничного призначення вже використовується реактив на основі пікрату натрію [12, 26–29] і лише в недавній час був визначений оптимальний його склад і особливості щавлення середньовуглецевих криць залізничного призначення. Використання реактиву у відомих пропорціях для дослідження первинної структури і ступеня ліквідації вуглецевих криць для залізничних осей не знайшов застосування в роботах Інституту чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, оскільки час щавлення занадто збільшувався і картина щавлення виходила нечіткою і темною, визначенню структури заважала велика кількість артефактів.

Хімічний склад досліджуваних зразків наведено в таблиці 1.

Від дослідного зливка для виготовлення шліфа відрізали зразок пилкою за умови постійного охолодження. Потім заточували на точильному верстаті за допомогою шліфувальних кругів з крупним та дрібним зерном. Потім проводили шліфування на наждачному папері № 120 до усунення слідів від заточування, на № 320 і в кінці на № 400 зі зміною напрямку шліфування до усунення слідів від попереднього етапу. Після шліфування на наждачному папері проходить шліфування на щільному папері (типу ватман) з нанесенням

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад дослідних зразків.

TABLE 1. Chemical composition of experimental samples.

№	Основні елементи			Домішкові елементи								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	V	Ti
F												
1	0,52	0,47	0,77	0,014	0,0056	0,056	0,085	0,0098	0,051	0,136	0,0028	0,0018
2	0,59	0,31	0,73	0,0092	0,0038	0,057	0,087	0,0083	0,011	0,141	0,0025	0,0029
3	0,55	0,16	0,63	0,0210	0,0290	0,027	0,026	0,003	0,0016	0,026	0,0011	0,0005
4	0,59	0,31	1,08	0,026	0,030	0,028	0,027	0,0022	0,043	0,029	0,0023	0,0013
EA1N												
5	0,36	0,34	0,63	0,019	0,025	0,027	0,024	0,0026	0,031	0,026	0,002	0,0011
6	0,39	0,12	0,60	0,0210	0,0240	0,027	0,021	0,0029	0,0005	0,027	0,0011	0,0005

алмазної пасти з зернистістю 5/3 мкм. Після шліфування на ватмані потрібна протирка поверхні шліфа бензином і подальше полірування на сукні. На сукно наноситься дрібна алмазна паста з зернистістю 1/0 мкм. Після цього полірування шліф необхідно на цьому ж сукні полірувати мильною водою, а потім звичайною. Після всіх етапів полірування слід промивати шліф у етиловому спирті.

Для приготування реактиву необхідно взяти пікринову кислоту $C_6H_2(NO_2)_3OH$, гідроксид натрію $NaOH$, і дистильовану воду в пропорції 1:5:8. У воду кімнатної температури висипати $NaOH$, помішуючи до повного розчинення. Слідом за цим всипати пікринову кислоту. Після повного розчинення і припинення реакції реактив готовий до роботи. Щавлення проводиться в гарячому розчині реактиву, при цьому температуру розчину необхідно підтримувати на рівні 90–93 °С, не допускаючи його кипіння. Найзручніше це здійснювати на водяній бані. Підготовлений заздалегідь шліф на спеціальному тримачі (типу вигнутої перфорованої лопатки) опустити в реактив. Засікти час занурення. При щавленні необхідно постійно ворухити шліф. Це зручніше робити періодичним підняттям-опусканням лопатки без вилучення зразка на поверхню. Такі маніпуляції необхідні для вирівнювання концентрації і потенціалу травильного реактиву.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Найбільша різниця відбувається між 30 і 48 хвилинами щавлення — при цьому більш чітко відбувається окреслення гілок. Надалі при збільшенні часу щавлення відбувається зміна відтінку деяких ділянок. Йдеться про місця підвищеної концентрації Силіцію. Це місця так званого стику дендритних гілок, які починають приймати синій відтінок (рис. 1, з).

Таким чином можна підсумувати, що для якісного визначення ліквідаційних ділянок (і не тільки Силіцію, оскільки властивістю до прямої ліквідації володіють практично всі леґувальні й домішкові елементи осьової вуглецевої криці) необхідно збільшити час щавлення до появи синього відтінку в окремих областях шліфа. При виборі оптичного збільшення для адекватної оцінки дендритної структури при металографічному дослідженні слід керуватися правилом, яке нормовано при оцінці зеренної структури [30].

Однак у металознавчій практиці відомі випадки, коли існує необхідність співвіднести кінцеву структуру, окремі види дефектів або певних неметалічних включень (або їх слідів) з первинною дендритною структурою. Реактив на основі пікрату натрію виявляє невелику щавильну дію, внаслідок чого на фоні дендритної структури досить контрастно можна спостерігати наявну зеренну структуру. Після щавлення у ніталі для одержання чистого малюнку лікві-

ційної неоднорідності завжди потрібна нова підготовка шліфа, в результаті чого місце, яке цікавить дослідника, може бути втрачене.

Зі збільшенням часу щавлення вказаним реактивом картина мікроструктури суттєво не змінюється (рис. 1).

Саме запропонований склад реактиву уможливорює при варіюванні часу щавлення отримати дендритну структуру разом з кінцевою феритно-перлітною. Слід дотримуватись саме вказаних пропорцій реактиву, оскільки в іншому випадку картина може виявитись занадто темною, з низькою контрастністю, або взагалі реактив не дозволить виявити дендритну мікронеоднорідність (рис. 2). У цьому випадку варто щавити зразок не надто тривалий час. При дослідженні структури вуглецевої криці для залізничних осей спостерігається картина накладення структур — витравлюється кінцева феритно-перлітна структура з поверхневим накладенням плівки,

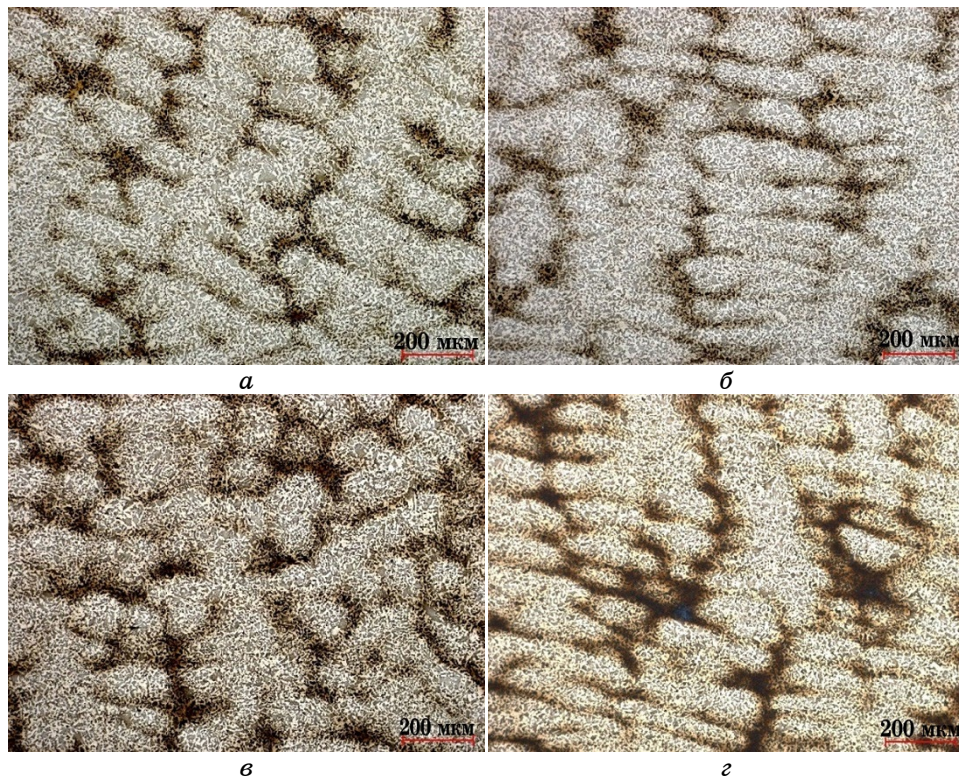


Рис. 1. Структура осевої криці після щавлення запропонованим реактивом, зразок № 5. Загальний час щавлення: 30 хв. (а), 48 хв. (б), 68 хв. (в), 90 хв. (г).

Fig. 1. Structure of axial steel after etching with the proposed reagent, sample No. 5. Total etching time: 30 min (a), 48 min (б), 68 min (в), 90 min . (г).



Рис. 2. Структура осевої криці марки EA1N після гарячої деформації та нормалізації, зразок № 6: час щавлення 20 хв. (а), час щавлення 100 хв. (б).

Fig. 2. Structure of EA1N axial steel after hot deformation and normalization, sample No. 6: etching time 20 min (a), etching time 100 min (b).

що виявляє дендритну будову.

Як правило кінцеву феритно-перлітну структуру вуглецевих криць виявляють щавленням в ніталі. Це уможливорює якісно і кількісно оцінити кінцевий структурний стан, який формується при останній обробці криці.

Таким чином, дослідження трансформації та перетворення дендритної структури бажано проводити на зразках одної плавки, оскільки при коливанні хімічного складу щавлення в пікраті натрію по іншому зображує ліквацийну структуру. В цьому є відмінність способу щавлення пікратом натрію від не менш популярного щавлення у ніталі, де більш насичені легувальними та домішковими елементами зони травляться слабкіше.

Коли тіло дендрита приймає золотавий відтінок, додаткові елементи його форми вже не будуть з'являтися. Однак подальше зростання часу щавлення надає змогу якісно побачити різницю у рівні ліквації (рис. 3). Ділянка між дендритними осями вищого порядку, так звані місця стикування і де знаходиться скупчення найбільшої кількості ліквацийних елементів, набуває синього відтінку. Тоді як інші міждендритні ділянки залишаються коричневими.

Подальше збільшення часу щавлення за умови високого вмісту елементів з високою здатністю до ліквації сприяє збільшенню щільності інтерференційної плівки, яка стає жовтувато-рожевого відтінку з поступовим переходом до синього кольору (рис. 4).

Задовгий час щавлення, вище вказаних на рисунку 1, призводить до виникнення на поверхні шліфа щільної плівки, через яку можна розгледіти структуру дендритів, але повною мірою оцінити кінцеву

феритно-перлітну структуру неможливо (рис. 5). І хоча контури дендритної структури в окремих ділянках проглядаються, дуже велика ймовірність помилки при проведенні металографічного аналізу.

Однак треба зазначити, що миттєве утворення щільної плівки брудно сивого кольору, яку часто можна спостерігати при щавленні реактивом на основі пікрату натрію, але в інших концентраціях — не відбувається.

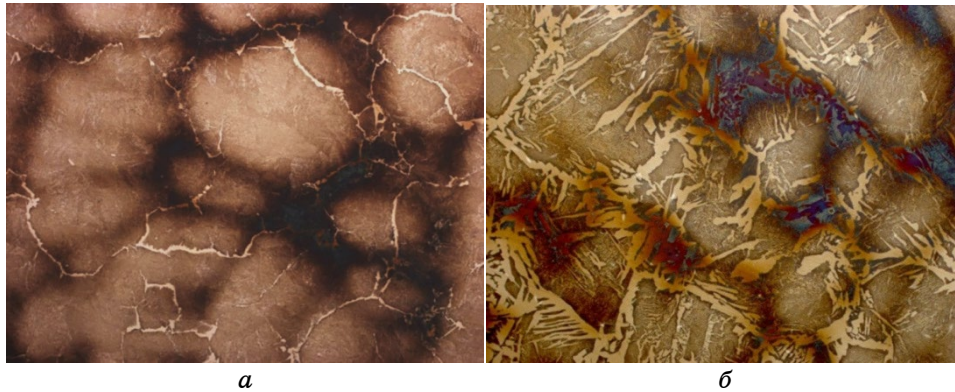


Рис. 3. Мікроструктура вуглецевих криць для залізничних осей після щавлення в пікраті натрію: марки F, зразок № 2 (а), марки EA1N, зразок № 5 (б).

Fig. 3. Microstructure of carbon steels for railway axles after etching in sodium picrate: grade F, sample No. 2 (a), grade EA1N, sample No. 5 (b).

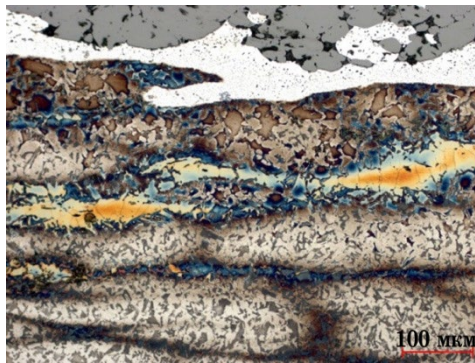


Рис. 4. Мікроструктура центральної зони зливка вуглецевої криці з підвищеним рівнем ліквациї, зразок № 1.

Fig. 4. Microstructure of the central zone of a carbon steel ingot with a high level of liquation, sample No. 1.



Рис. 5. Мікроструктура вищавленого шліфа, час щавлення 2,5 години.

Fig. 5. Microstructure of the etched section, etching time 2.5 hours.

Попри те, що пікрат натрію більшою мірою реагує на вміст Силіцію, у зразках з ідентичним вмістом Силіцію і Карбону, але вищим вмістом Мангану, Фосфору і Сірки, час щавлення для досягнення необхідного контрасту скоротився на 28 хв, що загалом склало 40 хв. При цьому слід зазначити, що картина щавлення виявилася суттєво більш контрастною, ніж при більшому часі щавлення зразка з більшим вмістом Силіцію, але з меншим вмістом домішкових елементів (рис. 6).

Якість інтерференційної плівки в цьому випадку відрізняється.



Рис. 6. Дендритна структура вуглецевої криці для залізничних осей з однаковим вмістом Силіцію: зразок № 2, час щавлення 68 хв (а), зразок № 4, час щавлення 40 хв (б).

Fig. 6. Dendritic structure of carbon steel for railway axles with the same silicon content: sample No. 2, etching time 68 min (a), sample No. 4, etching time 40 min (b).

Відмінність зразка полягала в більш високому вмісті Mn, S і P. Однак, Манган і Сульфур пов'язані в сульфід Мангану, тому їх підвищення не могло істотно вплинути на хід щавлення. Можна припустити, що саме Фосфор і став причиною підвищеного щавлення зразка.

Плівка має зовсім інший відтінок — більш землисто-синій, на відміну від пронизливо синього відтінку ліквідаційних ділянок з підвищеним вмістом Силіцію (див. рис. 3, б).

Однак основним фактором залишається вплив Силіцію.

При низькому вмісті Силіцію, картина найменш контрастна (рис. 7). Крім цього залишається відкритим питання — чи внаслідок низького вмісту C та Si розмір та конфігурація дендритів тран-



Рис. 7. Дендритна структура вуглецевої криці для залізничних осей з різним вмістом Силіцію: зразок № 1, час щавлення 15 хв (а), зразок № 6, час щавлення 80 хв (б), зразок № 3, час щавлення 96 хв (в).

Fig. 7. Dendritic structure of carbon steel for railway axles with different silicon content: sample No. 1, etching time 15 min (a), sample No. 6, etching time 80 min (б), sample No. 3, etching time 96 min (в).

сформувалися, або незначна мікронеоднорідність залишається невиразною внаслідок більш інтенсивного витравлювання феритно-перлітної зеренної структури.

При травленні литого зразка пікратом натрію створюється ефект об'ємного тривимірного зображення. Такі фото мікроstruktur виглядають дуже наочно і презентабельно, що допомагає візуально привернути увагу, що особливо актуальним є при підготовці студентів та підвищення рівня зацікавленості спеціальністю абітурієнтів.

Щавлення ж зразка вуглецевої криці з дрібною феритно-перлітною структурою не дає такого ефекту (рис. 8).

Ймовірно це відбувається в результаті паралельного виявлення первинної дендритної структури і кінцевої феритно-перлітної, і дрібні зерна перліту «розмивають» границі ліквацийного контуру і

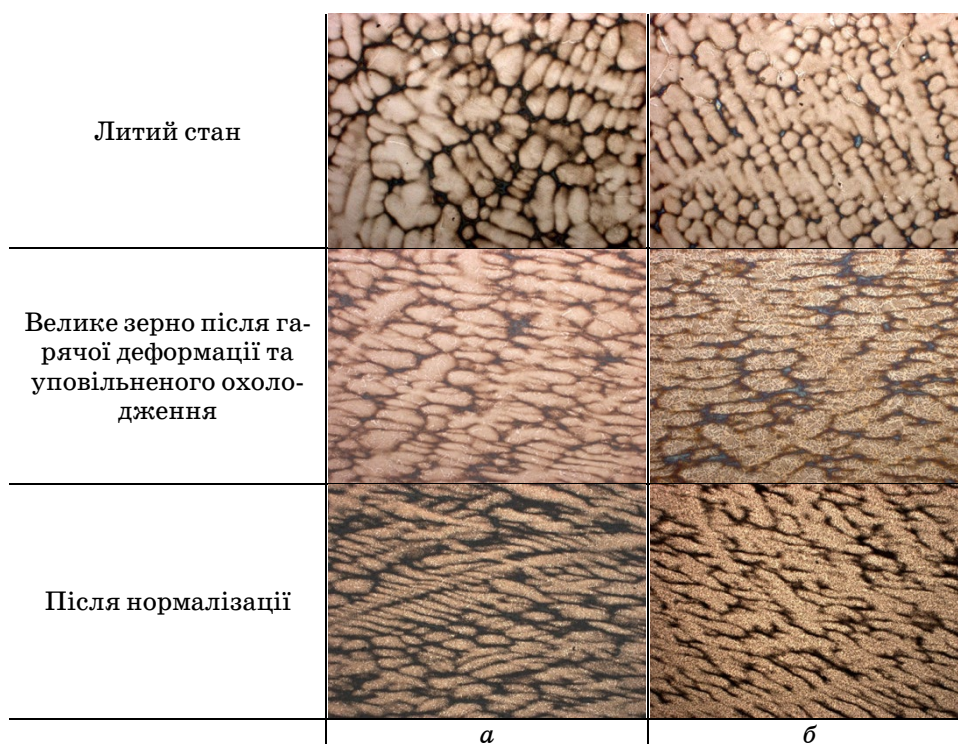


Рис. 8. Формування картини структурної неоднорідності при травленні пікратом натрію зразків вуглецевої криці для залізничних осей: криця марки F, зразок № 4 (*a*), криця марки EA1N, зразок № 5 (*б*).

Fig. 8. Formation of a picture of structural heterogeneity during etching with sodium picrate of carbon steel samples for railway axles: steel grade F, sample No. 4 (*a*), steel grade EA1N, sample No. 5 (*б*).

картина виходить дещо «змазаною». Тому для вивчення формування дендритів краще використовувати крицю з великим первинним зерном. Особливо це яскраво проявляється в крицях з низьким вмістом Карбону та домішкових елементів.

Окремо слід зазначити й таке питання як оцінку пророблення перерізу за зміною щільності розподілу ліквацийних ділянок. Багатьма дослідниками доведено, що ліквация елементів зберігається аж до одержання кінцевого продукту. Звичайно при гарячій пластичній деформації і тривалій термообробці відбувається деяка гомогенізація складу криці, проте повного вирівнювання хемічного складу криці за перерізом виробу і в мікронах не відбувається.

Оцінювання «пророблення» перерізу металевих виробів під час деформації за слідами ліквации (дендритної структури) реалізується досить давно. При цьому часто відбувається порівняння режимів деформації криць різних плавів і на підставі зміни або абсолютних значень щільності дендритної структури, як правило, робиться висновок про більш інтенсивний режим опрацювання. Тому вважаємо за належне попередити дослідників про можливу помилку при застосуванні даного методу для криць, що містять різну кількість Карбону.

Застосування методу оцінки інтенсивності деформаційного опрацювання за ступенем ущільнення дендритної структури має проводитися тільки в крицях, що мають якомога ближчі значення вмісту легувальних і домішкових елементів. Навіть варіювання складу в межах марки може призвести до похибки отриманого результату і до помилкових висновків.

6. ВИСНОВКИ

1. Удосконалено пропорції реактиву на основі пікрату натрію, який використовується для виявлення дендритної структури вуглецевих криць, що використовуються для виготовлення залізничних осей, а саме криць марок ОС, F, EA1N.
2. Застосування даного реактиву уможливорює не тільки адекватно оцінити особливості формування дендритної структури за допомогою виявлення ліквацийного фону, а й виявити зв'язок з кінцевою структурою вуглецевої криці, яка також витравлюється запропонованим реактивом.
3. Час щавлення зразків осевої криці в пікраті натрію за вищезгаданою методикою залежить не від вмісту у криці Силіцію, а в більшості від загальної забрудненості криці.
4. Застосування методу оцінки інтенсивності деформаційного опрацювання за ступенем ущільнення дендритної структури повинно проводитися тільки в крицях, що мають якомога ближчі значення вмісту легувальних і домішкових елементів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. B. Ennis, E. Jimenez-Melero, R. Mostert, B. Santillana, and P. Lee, *Acta Mater.*, **115**: 132 (2016).
2. Y. Chang, C. Haase, D. Szeliga, L. Madej, U. Hangen, M. Pietrzyk, and W. Bleck, *Mater. Sci. and Eng.: A*, **827**: 142078 (2021).
3. C. Yan, X. Ju, Y. Meng and X. Shi, *SN Appl. Sci.*, **1**: 623 (2019).
4. М. Беккерт, Х. Клемм, *Способы металлографического травления* (Москва: Металлургия: 1988).
5. В. С. Коваленко, *Металлографические реактивы* (Москва: Металлургия: 1970).
6. N. E. Tenaglia, R. E. Boeri, A. D. Basso, and J. M. Massone, *Int. J. Cast Met. Res.*, **30**:2: 103 (2017).
7. A. Basso, I. Toda-Caraballo, D. San Martin, and F. Caballero, *J. Mater. Res. and Technol.*, **9**: 3013 (2020).
8. C. Celada-Casero, I. Toda-Caraballo, B. Kim, and D. San Martin, *Mater. Charact.*, **84**: 142 (2013).
9. О. І. Babachenko, К. Н. D'omina, Н. А. Kononenko, R. V. Podolskyi, and О. А. Safronova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 11: 1537 (2021).
10. О. І. Babachenko, Н. А. Kononenko, R. V. Podolskyi, О. А. Safronova, and А. О. Taranenko, *Mater. Sci.*, **58**: 417 (2022).
11. Л. П. Герасимова, Ю. П. Гук, *Практическая металлография* (Москва: Б.и.: 2017).
12. К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран, *Основы металлографии чугуна* (Москва: Металлургия: 1969).
13. А. Г. Анисович, М. И. Маркевич, *Литье и металлургия*, **2**: 91 (2022).
14. Е. В. Панченко, К. В. Попов, Б. И. Кример, П. П. Арсентьев, Я. Д. Хорин, *Лаборатория металлографии* (Москва: Металлургиздат: 1957).
15. В. В. Головкин, Д. Ю. Ермоленко, С. М. Степанюк, *Автоматичне зварювання*, **6**: 3 (2020).
16. В. А. Ильинский, Н. И. Габельченко, Л. В. Костылева, Е. Ю. Карпова, *Известия Волгоградского государственного технического университета*, **4**: 158 (2010).
17. О. І. Babachenko, К. Н. D'omina, Н. А. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals*, **4**: 17 (2020).
18. А. А. Казаков, О. В. Пахомова, Е. И. Казакова, *Черные металлы*, **9**: 15 (2012).
19. A. B. Sychkov, E. V. Parusov, A. N. Zavalishin, and A. V. Kozlov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **53**, No. 5: 977 (2018).
20. S. Isavand, M. Kardan-Halvaei, and A. Assempour, *Int. J. Solids Struct.*, **233**: 111205 (2021).
21. E. V. Parusov, S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, I. N. Chuiko, L. V. Sagura, and A. I. Denisenko, *Steel Transl.*, **48**, No. 12: 812 (2018).
22. E. V. Parusov, G. D. Sukhomlin, S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, A. I. Denisenko, and G. Ya. Kamalova, *Steel Transl.*, **48**, No. 7: 472 (2018).
23. E. V. Parusov, S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, I. N. Chuiko, L. V. Sagura, and G. Ya. Kamalova, *Steel Transl.*, **49**, No. 5: 350 (2019).
24. Г. В. Левченко, А. Ю. Борисенко, М. С. Завгородний, В. В. Мосьпан, В. В. Мощный, *Сталь*, **1**: 13 (2017).

25. А. Ю. Борисенко, *Розвиток теорії структурної спадковості у вуглецевій криці для енергоефективного виробництва прокату з безперервнолитих заготовок* (Дисертація ... канд. техн. наук) (Київ: Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України: 2021).
26. A. Babachenko, R. Podolskyi, K. D'omina, G. Kononenko, and O. Safronova, *Modern Problems of Metallurgy*, **24**: 12 (2021).
27. O. I. Babachenko, T. V. Balakhanova, O. A. Safronova, H. A. Kononenko, and K. H. D'omina, *Science and Transport Progress*, **95**: 60 (2021).
28. Г. В. Левченко, К. Г. Дьомина, П. Д. Грушко, *Металознавство та термічна обробка металів*, **2**: 54 (2005).
29. А. И. Яценко, В. Е. Хрычиков, Т. С. Хохлова, А. Ю. Борисенко, Н. И. Репина, П. Д. Грушко, *Кристаллизация и первичная структура конструкционных сталей* (Днепропетровск: Журфонд: 2010).
30. С. А. Салтыков, *Стереометрическая металлография* (Москва: Металлургия: 1970).

REFERENCES

1. B. Ennis, E. Jimenez-Melero, R. Mostert, B. Santillana, and P. Lee, *Acta Mater.*, **115**: 132 (2016).
2. Y. Chang, C. Haase, D. Szeliga, L. Madej, U. Hangen, M. Pietrzyk, and W. Bleck, *Mater. Sci. and Eng.: A*, **827**: 142078 (2021).
3. C. Yan, X. Ju, Y. Meng, and X. Shi, *SN Appl. Sci.* **1**: 623 (2019).
4. M. Bekkert and Kh. Klemm, *Sposoby Metallograficheskogo Travleniya* [Methods of Metallographic Etching] (Moscow: Metallurgiya: 1988) (in Russian).
5. V. S. Kovalenko *Metallograficheskie Reaktivy* [Metallographic Reagents] (Moskva: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
6. N. E. Tenaglia, R. E. Boeri, A. D. Basso, and J. M. Massone, *Int. J. Cast Met. Res.*, **30**: 2: 103 (2017).
7. A. Basso, I. Toda-Caraballo, D. San Martin, and F. Caballero, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**: 3013 (2020).
8. C. Celada-Casero, I. Toda-Caraballo, B. Kim, and D. San Martin, *Mater. Charact.*, **84**: 142 (2013).
9. O. I. Babachenko, K. H. D'omina, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, and O. A. Safronova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 11: 1537 (2021).
10. O. I. Babachenko, H. A. Kononenko, R. V. Podolskyi, O. A. Safronova, and A. O. Taranenko, *Mater. Sci.*, **58**: 417 (2022).
11. L. P. Gerasimova and Yu. P. Guk, *Prakticheskaya Metallografiya* [Practical Metallography] (Moskva: 2017) (in Russian).
12. K. P. Bunin, Ya. N. Malinochka, and Yu. N. Taran, *Osnovy Metallografii Chuguna* [Fundamentals of Cast Iron Metallography] (Moskva: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
13. A. G. Anisovich and M. I. Markevich, *Lit'e i Metallurgiya*, **2**: 91 (2022).
14. E. V. Panchenko, K. V. Popov, B. I. Krimer, P. P. Arsent'ev, and Ya. D. Khorin, *Laboratoriya Metallohratii* [Laboratory of Metallography] (Moskva: Metallurgizdat: 1957) (in Russian).
15. V. V. Golovko, D. Yu. Yermolenko, and S. M. Stepanyuk, *Avtomatichne Zvaryuvannya*, **6**: 3 (2020) (in Ukrainian).

16. V. A. Il'ynskiy, N. I. Gabel'chenko, L. V. Kostyleva, and E. Yu. Karpova, *Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, **4**: 158 (2010) (in Russian).
17. O. I. Babachenko, K. H. D'omina, H. A. Kononenko, and R. V. Podolskyi, *Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals*, **4**: 17 (2020).
18. A. A. Kazakov, O. V. Pakhomova, and E. I. Kazakova, *Chernyye Metally*, **9**: 15 (2013) (in Russian).
19. A. B. Sychkov, E. V. Parusov, A. N. Zavalishin, and A. V. Kozlov, *J. Chem. Technol. Metall.*, **53**, No. 5: 977 (2018).
20. S. Isavand, M. Kardan-Halvaei, and A. Assempour, *Int.J. Solids Struct.*, **233**: 111205 (2021).
21. E. V. Parusov, S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, I. N. Chuiko, L. V. Sagura, and A. I. Denisenko, *Steel Transl.*, **48**, No. 12: 812 (2018).
22. E. V. Parusov, G. D. Sukhomlin, S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, A. I. Denisenko, and G. Ya. Kamalova, *Steel Transl.*, **48**, No. 7: 472 (2018).
23. E. V. Parusov, S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, I. N. Chuiko, L. V. Sagura, and G. Ya. Kamalova, *Steel Transl.*, **49**, No. 5: 350 (2019).
24. M. S. Zavgorodniy, V. V. Mos'pan, and V. V. Mocnyy, *Stal'*, **1**: 13 (2017) (in Russian).
25. A. Yu. Borisenko, *Rozvytok Teoriyi Strukturnoyi Spadkovosti u Vuhletseviy Stali dlya Ehnerhoefehktyvnoho Vyrobnystva Prokatu z Bezperervnolytykh Zahotovok* [Development of the Theory of Structural Inheritance in Carbon Steel for Energy-Efficient Production of Rolled Products from Continuously Cast Billets.] (Thesis of Diss. for ... Candidate of Technical Sciences) (Kyiv: Physical-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S.U.: 2021) (in Ukrainian).
26. A. Babachenko, R. Podolskyi, K. D'omina, G. Kononenko, and O. Safronova, *Modern Problems of Metallurgy*, **24**: 12 (2021).
27. O. I. Babachenko, T. V. Balakhanova, O. A. Safronova, H. A. Kononenko, and K. H. D'omina, *Science and Transport Progress*, **95**: 60 (2021).
28. H. V. Levchenko, K. H. D'omina, and P. D. Hrushko, *Metaloznavstvo ta Termichna Obrobka Metaliv*, **2**: 54 (2005) (in Ukrainian).
29. A. I. Yatsenko, V. E. Khrychikov, T. S. Khokhlova, A. Yu. Borisenko, N. I. Repyna, and P. D. Grushko, *Kristallizatsiya i Pervichnaya Struktura Konstruktsionnykh Staley* [Crystallization and Primary Structure of Structural Steels] (Dnepropetrovsk: Zhurfond: 2010) (in Russian).
30. S. A. Saltykov, *Stereometricheskaya Metallohrafiya* [Stereometric Metallography] (Moskva: Metallurgiya: 1970) (in Russian).

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

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

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

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

2) через Internet:

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

(передплатний індекс МНТ: 74312) або ж

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

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

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

Код банку: 820172

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

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

ПІДСТАВА: передплата 100%.

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

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

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

Prepayment is 100%.

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

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

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

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

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