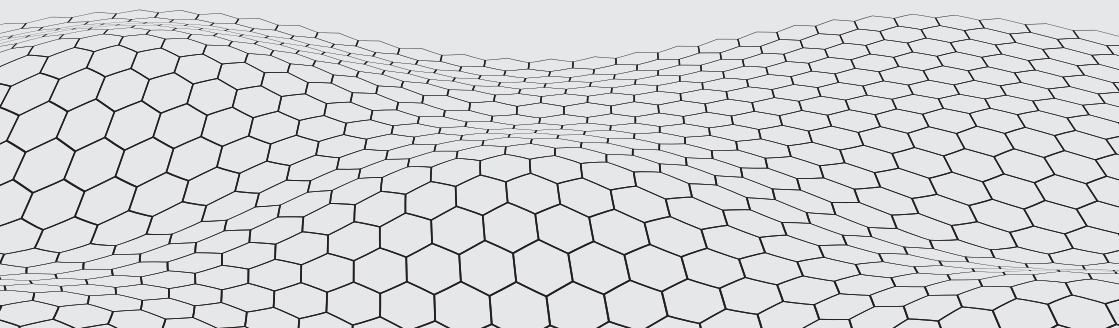
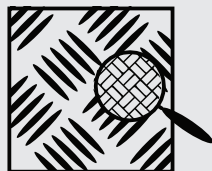
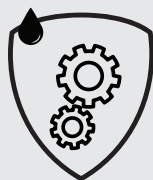
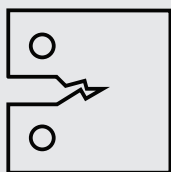




Young Scientists Conference  
on Materials Science and  
Surface Engineering

Problems of Materials Science  
and Surface Engineering  
**CONFERENCE ABSTRACTS of  
MSSE2019**



**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ім. Г.В. КАРПЕНКА**

**Проблеми матеріалознавства  
та інженерії поверхні:  
тези конференції MSSE2019**

Конференція молодих науковців  
з матеріалознавства та інженерії поверхні

Львів – 2019

Видання "Problems of Materials Science and Surface Engineering: Conference Abstracts of MSSE2019" підготовлено за матеріалами конференції Young Scientists Conference of Materials Science and Surface Engineering MSSE2019.

Для наукових та інженерно-технічних працівників, які спеціалізуються в галузі фізико-хімічної механіки матеріалів, методів і засобів відбору та обробки діагностичних сигналів.

**Відповідальний редактор: В.Р. СКАЛЬСЬКИЙ**, член-кореспондент НАН України, д.т.н., проф.

## ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ

**З.Т. НАЗАРЧУК (голова)**, академік НАН України, д.ф.-м.н., проф.

**В.Р. СКАЛЬСЬКИЙ** (заступник голови), член-кор. НАН України, д.т.н., проф.

**Р.А. ВОРОБЕЛЬ**, д.т.н., проф.

**Л.І. МУРАВСЬКИЙ**, д.т.н., проф.

**О.З. СТУДЕНТ**, д.т.н., проф.

**І.М. ПОГРЕЛЮК**, д.т.н., проф.

**Б.П. РУСИН**, д.т.н., проф.

**О.П. ОСТАШ**, д.т.н., проф.

**М.С. ХОМА**, член-кореспондент НАН України, д.т.н., проф.

**І.Ю. ЗАВАЛІЙ**, д.х.н., проф.

**В.П. СИЛОВАНЮК**, д.т.н., проф.

**М.П. САВРУК**, д.ф.-м.н., проф.

**І.М. ЯВОРСЬКИЙ**, д.ф.-м.н., проф.

**Д.Б. КУРИЛЯК**, д.ф.-м.н., с.н.с.

**О.В. ГЕМБАРА**, д.т.н., с.н.с.

**Р.Я. КОСАРЕВИЧ**, д.т.н., с.н.с.

**А.М. СИРОТЮК**, д.т.н., с.н.с.

**Р.М. ЮЗЕФОВИЧ**, д.т.н., с.н.с.

**Р.М. ДЖАЛА**, д.т.н., с.н.с.

**С.А. КОРНІЙ**, д.т.н., с.н.с.

**М.М. СТУДЕНТ**, д.т.н., с.н.с.

**І.М. ЗІНЬ**, д.т.н., с.н.с.

**І.Я. ДОЛІНСЬКА**, д.т.н.

**В.В. КОРНІЙ**, к.т.н., с.н.с.

**О.Л. ІВАНТИШИН**, к.т.н., с.н.с.

**І.Б. ІВАСЕНКО**, к.т.н., с.н.с.

## ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

**В.О. ЛИСЕЧКО (голова)**, **Ю.І. КАНЮК (секретар)**, **Б.М. ДАЦКО**, **С.А. ГАЛАЙЧАК**, **Л.Ф. ФРАНКЕВИЧ**, **І.С. КУХАР**, **Т. ЛЕНКОВСЬКИЙ**, **І. ШТОЙКО**, **Я.М. ХАБУРСЬКИЙ**, **Н.П. МЕЛЬНИК**, **Д.В. ІВЧЕНКО**, **А.Б. ЧОРНЕНЬКИЙ**, **С. ЛАВРИСЬ**

## СПОНСОРИ



Корпорація  
"Енергоресурс-інвест"



Державне підприємство  
інженерний центр "Львівантикор"



Державне підприємство інженерний  
центр "Техно-Ресурс"



Фізико-механічний інститут  
ім. Г.В. Карпенка НАН України



Державне мале підприємство  
"Газотермік"



Профком Фізико-механічного інституту  
ім. Г.В. Карпенка НАН України

Друкується за рішенням Вченої ради  
Фізико-механічного інституту  
ім. Г.В. Карпенка НАН України

ISBN 978-966-02-8979-6 (серія)  
ISBN 978-966-02-8980-2

Фізико-механічний інститут  
ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2019

**NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE OF UKRAINE  
KARPENKO PHYSICO-MECHANICAL INSTITUTE**

**Problems of Materials Science  
and Surface Engineering:  
Conference Abstracts of MSSE2019**

Young Scientists Conference on  
Material Science and Surface Engineering

Lviv – 2019





## TABLE OF CONTENT

<b>SECTION I. FRACTURE MECHANICS AND STRENGTH OF MATERIALS.....</b>	<b>12</b>
<b>Periodic System of Rounded Edge V-shaped Notches in Quasi-Orthotropic Plane</b>	
Chornenkyi A.....	13
<b>Fatigue Crack Growth in Railway Axle Journal</b>	
Kaniuk Yu.....	17
<b>Fracture Toughness of cBN-based Whisker-Reinforced Composites</b>	
Rumiantseva Yu., Bushlya V., Turkevich V.....	19
<b>Prediction of Residual Lifetime for X70 Steel Pipe of the Oil Pipeline under Conditions of Turbulence, Hydrogenation and In-Service Degradation</b>	
Shtoyko I.....	22
<b>Дифракція SH-хвилі на напівнескінченному включенні у плоскому пружному шарі</b>	
Войтко М.В., Гриненко М.В. ....	26
<b>Вплив витримки в циклі навантаження на ресурс елементів конструкцій</b>	
Долінська І.Я. ....	30
<b>Вплив максимальної проектної аварії на шахту внутрішньокорпусну реактору в пружно-пластичній постановці</b>	
Дубик Я.Р., Іщенко О.А. ....	33

**Експериментальні дослідження міцності фібробетону за розтягу**

Ліснічук А.Є. .... 37

**Оцінка впливу водню на нагромадження пошкодження в металі за повзучості**

Сапужак Я.І., Гембара Н.Т. .... 41

**Ефективні пружні модулі поздовжнього зсуву: композити довільної та періодичної структури**

Чернобай В.С. .... 43

**SECTION II. CORROSION PROTECTION OF MATERIALS ..... 45**

**The Generalization of Well-known Scheme of Electrode Processes behind Corrosion of Steels in Hydrogen Sulfide Media**

Halaichak S., Datsko B., Maksishko Yu. .... 46

**Artificial Crack Closure Effect Creation for Fatigue Crack Growth Arrest in Structural Steel**

Khaburkyi Ya. .... 50

**Electrochemical Behaviour of Stainless Steel in Conditions of Ultrasonic Vibration**

Vasyliiev G. .... 54

**Apricot Pomace Extract as a Highly Efficient Sustainable Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sodium Chloride Solution**

Vorobyova V., Skiba M., Chygyrynets' O., Fatyeyev Yu. .... 57

**Визначення напружень руйнування покриттів анодного типу**

Дацко Б.М. .... 61

**Фізико-механічні властивості та корозійна стійкість електролітичних покривів Fe-Co-Mo**

Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В.,  
Єрмоленко І.Ю..... 67

**Вплив заліза на корозійну стійкість сплаву Zr1%Nb**

Стаднік Ю.С., Пилипенко М.М., Дробишевська А.О.,  
Зуйок В.А. .... 71

**Напівпромислова апробація цинкування способом електронатирання з використанням сульфатного електроліту**

Ущাপовський Д.Ю., Пушкін С.А..... 75

**Вплив оксидування на корозійну тривкість титану у розчині хлоридної кислоти**

Шляхетка Х.С..... 77

**Одержання та фізико-хімічні властивості композиційних оксидних покриттів на сталі 08X18H10**

Штефан В.В., Кануннікова Н.О., Підреза В.П. .... 81

**SECTION III. MODERN PROBLEMS OF MATERIALS SCIENCE .. 85**

**Synthesis of Unique High-Functional Properties of Composite Radiation-Protective Materials**

Ivanov V., Kliuiev E., Stepanenkov Ye..... 86

**The Influence of the Liquid Lead on the Fatigue Durability of Cr<sub>18</sub>Ni<sub>10</sub>T Austenitic Steel**

Kukhar I., Melnyk K. .... 90

**The Improvement of Tribological Properties of VT22 Titanium Alloy by Deformation-Diffusion Treatment**

Lavrys S. .... 94

**Application of ICP-MS Analysis Method for Precise Determination of Elemental Composition of VT20 Alloy Powder**

Lemishka I., Filimonov O., Dumych A..... 98

**Behavior of Tempered Surface Nanocrystalline Structures Obtained by Mechanical-Pulse Treatment**

Maksymiv O.....100

**Finding Structure of Hydrogen Sublattice of Mg<sub>2</sub>NiH from DFT Calculations**

Oshchapovsky I.....104

**Formation of Binary Compositions in Clay Mineral-Silica Systems**

Paienko V., Matkovsky A., Liedienov N., Pashchenko A., Kulikouskaya V., Skwarek E., Babenko L.....106

**Wear Resistance of Ti–Al–C Max Phases-Based Materials for Pantographs of Electric Vehicles**

Podhurska V., Sverdun V., Serbenyuk T. ....110

**Electrodeposition of Brass from Polyligand Electrolyte Based on Pyrophosphate**

Serhienko O., Artemenko V., Rutkovska K., Maizelis A.....114

**Influence of Initial Surface Topography of Titanium on Formation of Hydroxyapatite Coatings**

Tkachuk O., Proskurnyak R. ....116

**The Study of the Structure Formation and Mechanical Properties in the Heat-affected Zone of Welded Joints of High-strength Steels**

Zuber T., Zhukov V., Zavdoveev A.....120

<b>Принципи підвищення жароміцності алюмінієвих сплавів</b> Ворон М.М.....	122
<b>Застосування покривів на основі оксиду титану для нейтралізації небезпечних хімічних речовин</b> Галак О.В., Сахненко М.Д., Меньшов С.М. ....	124
<b>Дослідження морфології поверхні та мікро-твердості АМС <math>Fe_{82}Nb_2V_{14}P_{3M}_2</math> (<math>P_{3M} = Y, Gd, Tb, Dy</math>)</b> Даниляк М.–О.М.....	127
<b>Функціональні пео-покриви на сплавах алюмінію для екотехнологій</b> Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Богданова К.Б. ....	131
<b>Спікання феромагнітних матеріалів на основі системи <math>Sm_2(Co, Fe, Zr, Cu)_{17}</math> за понижених температур у водні</b> Кононюк О.П. ....	135
<b>DFT зонні розрахунки броміду <math>Tl_4HgVr_6</math> в межах наближення <math>MBJ+U+SO</math></b> Лужний І.В., Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву Т.В., Парасюк О.В., Хижун О.Ю. ....	139
<b>Вплив термоциклування на формування карбонітридних покриттів на титані</b> Проскурняк Р.В. ....	143
<b>Вплив оксиду графену на характеристики цементу</b> Райтер О.К.....	147
<b>Надкритичні технології екстракції для виробництва ізотопів металів</b>	

Скоромна С.Ф.....	150
<b>Визначення впливу водню на поверхню сталі методом фазозсувної інтерферометрії</b>	
Сташин І.В., Муравський Л.І., Вороняк Т.І.....	154
<b>CVD – метод отримання плівок гідрогенізованого кремнію</b>	
Шиян О.В., Журавльов О.Ю., Широков Б.М., Пелипець Ю.О., Дериземля А.М.....	158
<b>SECTION IV. INFORMATION AND DIAGNOSTICS SYSTEMS..</b>	<b>162</b>
<b>Information System for Accounting and Analysis of Solar Activity Data</b>	
Danylo Ivantyshyn.....	163
<b>Near Acoustic Field of the Disc</b>	
Victor Lysechko.....	167
<b>Теплове випромінювання природних і антропогенних територій та його відображення на теплових космічних знімках</b>	
Альохіна О.В., Івченко Д.В.....	171
<b>Оптимізація методу цифрової голографії для дослідження рельєфу поверхонь</b>	
Коцюба Ю.М., Муравський Л.І., Петровська Г.А., Фітьо В.М. ....	173
<b>Кореляційні властивості перетворення Гільберта періодично нестационарного випадкового сигналу</b>	
Курапов П.Р.....	161

**Діагностування стану підземних трубопроводів за допомогою нейронних мереж**

Лозован В.П..... 179

**Оптимізація процесу збудження сигналів магнетопружної акустичної емісії**

Мельник Н.П..... 182

**Новий метод отримання коефіцієнта температуропровідності матеріалів**

Мінайлова І.А., Матяш І.Є..... 188

**Дослідження процесів трибокорозії за кореляційними параметрами вібраційних сигналів**

Слепко Р.Т. .... 190

**Дослідження процесів трибокорозії за кореляційними параметрами вібраційних сигналів**

Сурядова О.Д..... 192

**Дослідження поля біконічного зонда**

Шарабура О.М..... 196

**SPONSORS** ..... 200

**AUTHOR INDEX**..... 204



## **SECTION 1**

# **FRACTURE MECHANICS AND STRENGTH OF MATERIALS**

---

- methods of defining physical and mechanical properties of materials;
- mathematical models and methods of the mechanics of a continuous medium;
- prediction of the resource of long-term operation objects

**PERIODIC SYSTEM OF ROUNDED EDGE V-SHAPED NOTCHES IN QUASI-ORTHOTROPIC PLANE**

ANDRII CHORNENKYI

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The method of singular integral equation in application to solving the periodic problem of elasticity theory for a quasi-orthotropic plane containing an infinite row of edge rounded notches is considered. The coefficients of stress concentration in the vertices of the U-shaped and rounded angular notches in the quasi-orthotropic half-plane for uniaxial stretching at infinity are found.

**Introduction.** We present an analysis of single sharp or rounded V-shaped notches as well as periodic systems of such notches. The plane periodic problem for elastic isotropic half-plane has been studied mainly in cases when the half-plane contains a system of cracks, holes, and/or inclusions and has the straight-line boundary.

Let an elastic half-plane is weakened by periodically spaced V-shaped notches with rounded tips. The quasi-orthotropic [1-5] half-plane boundary is free of loading ( $p_0(t) = 0$ ), while the tensile stress  $\sigma_x = q$  is given at infinity. A notch contour composes of straight line segments inclined one to another under vertex angle  $2\beta$  and rounded by the circular arc with radius  $\rho_1 = \rho$ , as well as smoothly connected with the straight half-plane boundary by the circular arcs with radius  $\rho_2$ . The length of straight-line segment of half-plane boundary between neighboring notches is equal to  $2a$  (Fig. 1)

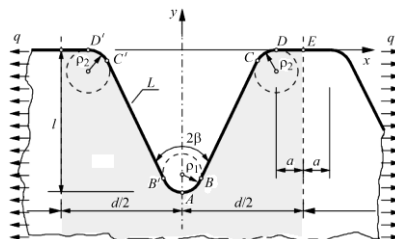


Fig. 1. A quasi-orthotropic half-plane with a periodic system of rounded V-notches.

Let us introduce dimensionless parameters  $\varepsilon_1 = \varepsilon = \rho/l$ ,  $\varepsilon_2 = \rho_2/l$ ,  $\varepsilon_3 = a/l$ ,  $\tilde{\gamma} = 2l/d$ , which are interrelated by the equality

$$\tilde{\gamma} = 1/\left\{[1 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(1 - \sin \beta)] \operatorname{tg} \beta + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cos \beta + \varepsilon_3\right\}. \quad (1)$$

Taking into account the symmetry of contour  $L$  with respect to axis  $Oy$ , write its parametric equation as

$$t = l\omega(\xi) = l \begin{cases} -\overline{\omega_0(-\xi)}, & -\pi \leq \xi < 0, \\ \omega_0(\xi), & 0 \leq \xi \leq \pi, \end{cases}$$

where function

$$\omega_0(\xi) = \begin{cases} \varepsilon_1 \sin(\xi c / \varepsilon_1) + i[(\varepsilon_1 - 1) - \varepsilon_1 \cos(\xi c / \varepsilon_1)], & 0 \leq \xi < \xi_B, \\ \varepsilon_1 \cos \beta + c(\xi - \xi_B) \sin \beta \\ + i\{[\varepsilon_1(1 - \sin \beta) - 1] + c(\xi - \xi_B) \cos \beta\}, & \xi_B \leq \xi < \xi_C, \\ (1/\gamma - \varepsilon_3) - \varepsilon_2 \cos[c(\xi - \xi_C)/\varepsilon_2 + \beta] + \\ + i\{-\varepsilon_2 + \varepsilon_2 \sin[c(\xi - \xi_C)/\varepsilon_2 + \beta]\}, & \xi_C \leq \xi < \xi_D, \\ (1/\gamma - \varepsilon_3) + c(\xi - \xi_D), & \xi_D \leq \xi \leq \pi, \end{cases} \quad (2)$$

where

$$\begin{aligned} \xi_B &= \varepsilon_1(\pi/2 - \beta)/c, \\ \xi_C &= \xi_B + [1 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(1 - \sin \beta)]/(c \cos \beta), \\ \xi_D &= \xi_C + \varepsilon_2(\pi/2 - \beta)/c, \end{aligned} \quad (3)$$

$$c = \pi^{-1} \left\{ \varepsilon_3 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\pi/2 - \beta) + [1 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(1 - \sin \beta)]/\cos \beta \right\}.$$

Numerical stress concentration factor calculations were conducted for various values of parameters  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_3$  and angle  $\beta$ , at  $\varepsilon_2 \rightarrow 0$ . Putting  $\beta = 0$ , we get periodic system of the U-shaped boundary notches (Fig. 2).

On the contrary, when  $\rho/l = 1$ , the rounded V-notch converges into the semicircular one, for which numerical data are known. It can be seen from Fig. 2 (b) that decrease in distance between notches induces diminishing in stress concentration differences caused by notch depth.

In the terms of engineering constants it is equal

$$\gamma = \sqrt{E_x / E_y} ,$$

where  $\gamma$  is an orthotropy parameter in the plane stress state;  $E_x, E_y$  are respective elastic characteristics of material.

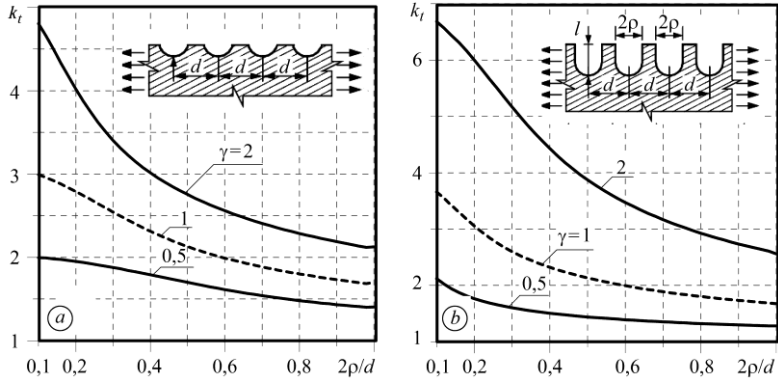


Fig. 2. Stress concentration factor (SCF) at the tip of the U-notch ( $\beta = 0$ ) vs. dimensionless notch spacing for various relative notch depths for parameter  $\epsilon = 1$  (a) and  $\epsilon = 0.5$  (b).

Let us consider the case of sawtooth half-plane boundary, when V-shaped rounded notches merge ( $\epsilon_3 = 0$ ). We have computed stress concentration factor dependence on vertex angle  $2\beta$  (Fig. 3) for various relative radii of notch tip curvature. It is understandable from the plot that stress concentration factor reaches maximal values in inner points of the interval  $0 < 2\beta < \pi$ .

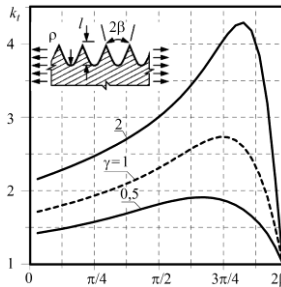


Fig. 3. SCF at the tips of a saw-tooth quasi-orthotropic half-plane edge vs. the vertex angle  $2\beta$  for parameter  $\rho/l = 0.5$ .

Stress concentration factor at the tips of rounded v-shaped notches in quasi-orthotropic plane reach larger values, when orthotropic parameter  $\gamma > 1$ , that is stress concentration factor greater when the axis of the larger modulus of elasticity will coincide with the axis of tension of the plane.

**Conclusions.** The periodic problem of elasticity theory for a quasi-orthotropic half-plane with a curvilinear edge of a periodic form is considered. The boundary value problem for such domain is reduced to singular integral equations. The stress concentration factor in the vertices of the U-shaped and rounded angular notches in the quasi-orthotropic half-plane with uniaxial elongation at infinity is established.

1. *Savruk M.P. and Kazberuk A.* Stress concentration at notches. – Cham (Switzerland): Springer, 2017. – 516 p.
2. *Hasebe N. and Sato M.* Stress analysis of quasi-orthotropic elastic plane // *Int. J. Solids Struct.* – 2013. – 50. – P. 209–216.
3. *Hasebe N. and Sato M.* Mixed boundary value problem for quasi-orthotropic elastic plane // *Acta Mech.* – 2015. – 226. – P. 527–545.
4. *Kazberuk A., Savruk M.P. and Chornenkyi A.B.* Stress distribution at sharp and rounded V-notches in quasi-orthotropic plane // *Int. J. Solids Struct.* – 2016. – 85. – P. 134–143.
5. *Savruk M.P., Kazberuk A. and Chornenkyi A.B.* Periodic system of rounded and sharp v-notches in quasi-orthotropic half-plane // *Proc. X-th Int. Symp. on Mechanics of Materials and Structures*, Augustow, 2019. – Bialystok: Politechnika Bialostocka. – 2019. – P. 144–145.

## FATIGUE CRACK GROWTH IN RAILWAY AXLE JOURNAL

YURII KANYUK

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

A new calculation methodology of residual lifetime estimation of railway wheel axle has been proposed. It was shown, that comparatively small crack-like defects at the wheel axle surface reach critical sizes in comparatively short run.

The wheelsets transfer load from the rolling stock weight to the rails, direct its motion along the railway track and provide traction forces due to torques, which are created by traction electric motors.

The safety of the railway transport operation depends directly on the wheelsets technical state. However crack-like defects occur sometimes in the wheelset axles. Such defects can be initiated both at stage of the axle manufacturing and during its operating.

During operation the axle material is cyclically loaded, that leads to the fatigue cracks initiation and propagation up to the critical sizes.

The wheelset axle journal is the most probable axle part as for the crack-like defects occurrence. During operation it is subjected to cyclic mechanical stresses of tension-compression and shear as well.

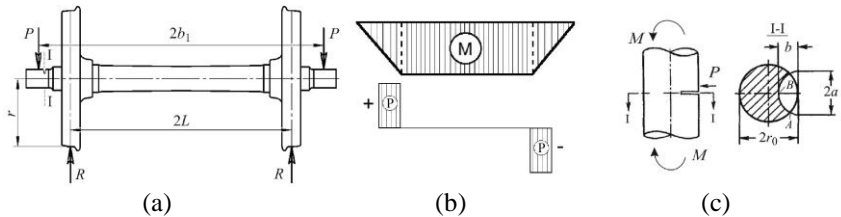


Fig. 1. Loading scheme of the wheelset with a surface crack in the axle journal section I-I (a), diagram of the bending moment and cross-cutting force distribution (b) and the geometry of the location of transverse elliptic cracks (c).

It was assumed that fatigue crack growth kinetics is completely determined by the dependences of  $a$  and  $b$  semi-axes length of semi-elliptical crack front (Fig. 1 (c)) on the loading cycles number  $N$ .

These dependences can be obtained as a solution of the system of two ordinary differential Eq. (1)

$$da/dN = V_A(K_{IA \max}, K_{IIA \max}), \quad db/dN = V_B(K_{IB \max}, K_{IIB \max}) \quad (1)$$

together with the boundary conditions

$$a(0) = a_0, \quad b(0) = b_0, \quad a(N_c) = \eta_0. \quad (2)$$

Here  $V_A$ ,  $V_B$  are functions of the growth rate of the crack semi-elliptical front in the point  $A$  and  $B$  respectively (Fig. 2 (b));  $K_{IA \max}$ ,  $K_{IIA \max}$  and  $K_{IB \max}$ ,  $K_{IIB \max}$  are stress intensity coefficients (Fig. 1 (b));  $N_c$  is the critical number of crack “loading-unloading” cycles.

To determine the function of the fatigue crack growth rate for the arbitrary point  $D$  at the crack semi-elliptical front the Eq. (3) was used, which had been obtained [2,3] based on the energetic approach of the fracture mechanics

$$V_D(a,b) = \frac{\pi(1-R)^4 [c_1 K_{ID \max}^4(a,b) + c_2 K_{IID \max}^4(a,b)] - c_3^4}{64 \left( K_{IAE}^2 - K_{ID \max}^2(a,b) - K_{IID \max}^2(a,b) \right)}, \quad (3)$$

where  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  are some constants of the material, which are determined experimentally [4].

The system of the differential Eqs. (1), (2) has been solved numerically using Runge-Kutta method [5]. Based on the obtained calculations it was shown that alternating cross-cutting force acting on the axle journal had decreased significantly the wheelset residual life.

1. *Andreikiv A.E. and Darchuk A.I.* Fatigue fracture and durability of structures. – Kiev: Nauk. Dumka, 1992. (in Russian)
2. *Rudavs'kyi D.V.* Residual Service Life of Metal Elements of Structures in Hydrogen-Containing Media. – Kiev: Nauk. Dumka, 2011. (in Ukrainian)
3. *Skal's'kyi V.R., Rudavs'kyi D.V. and Basarab R.M.* // “Evaluation of the residual service time of pipes of oil mains with surface cracks” in: Methods for the Solution of Applied Problems in the Mechanics of Deformable Bodies (Dnipropetrovs'k, Ukraine). – 2012. – P. 344–350.
4. *Skal's'kyi V.R., Rudavs'kyi D.V. and Dubyts'kyi O.S.* Calculation of the residual life of a truck spring leaf with a surface crack // Strength Mater. – 2013. – 45, № 1. – P. 20–27.
5. *Bakhvalov N.S., Zhidkov N.P. and Kobel'kov G.M.* Numerical methods. – Moscow: Binom, 2015. – 636 p. (in Russian)

**FRACTURE TOUGHNESS OF CBN-BASED  
WHISKER-REINFORCED COMPOSITES**

YULIIA RUMIANTSEVA<sup>1</sup>, VOLODYMYR BUSHLYA<sup>2</sup>,  
VOLODYMYR TURKEVICH<sup>1</sup>

1. V. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine  
2. Lund University

In the work, to enhance the fracture toughness was performed the reinforcement of a cBN-based material (with 50 vol. % of cBN, 5 vol. % of Al and TaN bonding) by the whiskers of refractory compounds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Influence of sintering temperature, type of whiskers and their volume content (0, 5, 10, 15 vol.%) on the fracture toughness of samples was studied. It is shown that the optimization of the technological parameters and whiskers content can significantly increase the fracture toughness of the cBN-based material ( $2\dots 2.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  to  $3.6\dots 4.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ).

**Introduction.** cBN-based materials of BL group is a well-known group of cutting materials [1], which is widely used for the finishing of hardened steels, heat-resisting alloys, nickel alloys and other materials. However, one of the problems of this class of materials is the relatively low level of the basic parameter, which affects the wear resistance of the cutting tool – fracture toughness [2]. In order to solve this problem in this work, it was done the reinforcement of cBN-based materials by the whiskers of oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) and non-oxide ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) refractory compounds. Samples were obtained by means of high-temperature sintering method “toroid-type” HPA under pressure of 7.7 GPa at temperatures 1600, 1900, 2000, 2150°C.

**Experimental part.** Materials were obtained in the same way as in [3]. In order to study the influence of the sintering parameters on the composition and structure of the samples, a microstructure study (using optical and scanning electron microscopes) and phase composition of the samples (using X-ray diffraction analysis) were conducted. The fracture toughness study was carried out by the Vickers method for the load on the indenter 24.5 N.

**Results and discussion.** The study of the phase composition of the obtained samples showed that the increase in sintering temperature leads to the formation of tantalum boride (TaB), indicating the presence of chemical interaction between cBN and TaN. The presence of TaB was observed for specimens reinforced with whiskers of oxide refractory compounds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) at 1900...2000°C. For specimens reinforced with whiskers of non-oxide refractory compounds ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), the formation of tantalum boride (TaB) was observed at higher sintering temperatures (2000...2150°C). The lower temperature of the formation of TaB in systems containing oxide whiskers may



be due to the excess oxygen content in them and therefore the acceleration of interaction between the matrix material (cBN) and the binder (TaN).

The study of the microstructure of the obtained materials showed that the oxidation compounds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) recrystallization occur already at  $1900^\circ\text{C}$  (Fig. 1 (a), (b)), while a slight recrystallization of the whiskers of non-oxide refractory compounds ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is observed only for samples sintered at  $2150^\circ\text{C}$  (Fig. 1 (c), (d)).

Increasing of the temperature of the sintering leads to the growth of fracture toughness (Fig. 2 (a), (b)) for samples reinforced with non-oxide refractory compounds ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) whiskers. On samples reinforced with whiskers of oxide refractory compounds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ), on the contrary, there is a decrease in fracture toughness when increasing the temperature of sintering due to the weakening of the whiskers due to whiskers recrystallization (Fig. 2 (c), (d)).

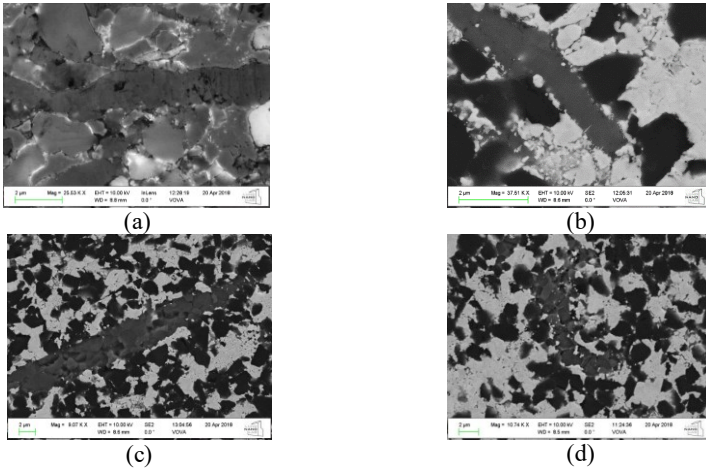
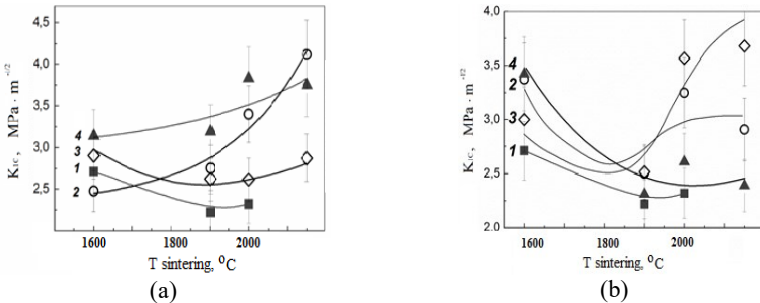


Fig. 1. The microstructure of samples based on cBN, reinforced with 5 vol. % whiskers of SiC (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) and  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  (d) sintered at  $2150^\circ\text{C}$ .



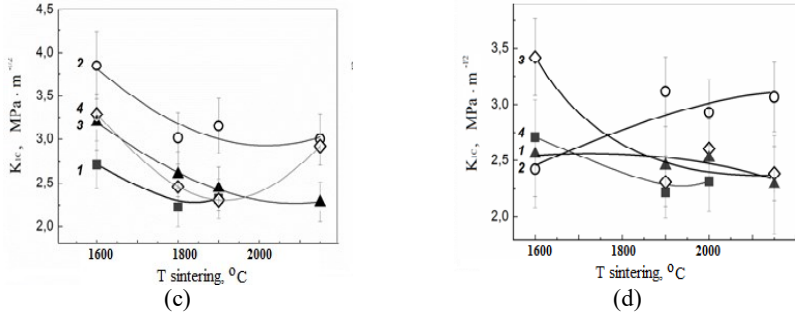


Fig. 2. The dependence of the fracture toughness of cBN-based materials, measured at 24.5 N indentation load, that reinforced with 0, 5, 10 and 15 vol. %, (1, 2, 3, and 4, respectively) SiC (a), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c), MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d), whiskers versus sintering temperature.

**Conclusions.** The obtained results indicate that reinforcing the main material with microfibers of refractory compounds can significantly improve its crack resistance – from 2...2.4 MPa $\sqrt{m}$  to 3.6...4.0 MPa $\sqrt{m}$ ), which point on the effectiveness of the reinforcement. In turn, it should lead to solving the problem of high brittleness and to save high hardness level of cBN-based materials, which will lead to increasing of tool life of cBN-based cutting tools and will allow to keep and expand the range of processed materials [4-6]. Work in this direction continues today.

1. *Beiss P, Ruthardt R and Warlimont H.* (2002) Properties of diamond and cubic boron nitride. In: Springer Materials – The Landolt-Börnstein Database (Spriggs G.E. eD.).
2. *Homeny J. and Vaughn W.L.* Whisker-reinforced ceramic matrix composites // MRS Bull. – 12, № 7. – P. 66–72.
3. *Rumiantseva Yu.Yu., Bushlyha V.M., Oshovskaya A.Yu. and Turkevich V.Z.* Reinforcement of material based on the cubic boron nitride by the help of silicon carbide whiskers // Rock-cutting and metalworking tools – equipment and technology for its manufacture and use. – 2018. – Issue 15. – P.267–274. (in Ukrainian)
4. *Ashby M.F.* Materials selection in mechanical design. – Elsevier, Ltd, 1994.
5. *Grzesik W.* Advanced machining processes of metallic materials. – Oxford: Elsevier, 2008. – 447 p.
6. *Costes J.P., Guillet Y., Poulachon G. and Dessoly M.* Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 // Int. J. Mach. Tool. Manu. – 47, №7–8. – P. 1081–1087.

**PREDICTION OF RESIDUAL LIFETIME FOR X70 STEEL PIPE  
OF THE OIL PIPELINE UNDER CONDITIONS OF  
TURBULENCE, HYDROGENATION AND IN-SERVICE  
DEGRADATION**

IVAN SHTOYKO

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The calculation model is developed to evaluate the residual lifetime of a pipe with an internal crack considering in-service degradation (up to 30 years) of the pipeline steel at oil turbulence and hydrogenation influence. The model is based on the energy approach. The task consists in a determination of the time of crack propagation through the pipe wall until its decompression and is reduced to the nonlinear differential equation. The obtained equation together with the boundary conditions is used for a prediction of the residual lifetime of the pipe made of the X70 pipe steel. The dependences of pipe residual lifetime on initial crack size and pipe operation time are derived.

**Introduction.** Long-term operation of the oil transit pipelines causes degradation of as-received mechanical properties what intensifies hydrogen-induced and stress corrosion cracking and finally failure risk increase. From the other hand, it is known [1–3] that the parameters of crack growth resistance (the parameters of fracture mechanics) are the most sensitive to in-service degradation, especially the corrosion crack growth characteristics. Usually, the factor of material degradation does not take into consideration the modelling of crack growth under the simultaneous action of working stresses and aggressive environments. In this paper, the methods of an evaluation of the pipe residual lifetime of the oil pipelines with considering their degradation during operation at turbulent oil flow are presented using hydrogen fracture mechanics approaches. The results of such calculations are given for the certain case of crack growth across the pipe wall.

**Objects, materials and methods.** Oil pipeline fracture begins with pipe internal surface where surface cracks are initiated as a result of steel degradation. It is well known [4–7] that under turbulent oil flow pipe is subjected to dual-frequency loading: high frequency  $\omega_1 = 0,6 \text{ second}^{-1}$  (period of cycle  $T_1 \approx 1,7 \text{ second}$ ) is caused by turbulent oil flow; low frequency  $\omega_2 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ second}^{-1}$  (period of cycle  $T_2 \approx 476190 \text{ second}$ ) – as a result of pumping oil stops, by shutting off the pumps, closing the latches etc. That is in one cycle of low-frequency  $N_1$  fluctuation of high frequency is passed. Such a dual-frequency type of loading is taking into account in the residual life-time of the oil pipeline calculation.

The core of residual life-time of oil pipeline calculation in this case is:

$$N_1 = \omega_1 / \omega_2 \approx 28 \cdot 10^4 \quad (1)$$

Considering oil pipe, radius  $r_3 = 710$  mm and wall thickness  $h_1 = 18,7$  mm made of steel X70 with internal surface semi-elliptical crack, in which turbulent oil flow is moving under pressure  $\Delta p \approx 4$  MPa and turbulence emission  $\Delta p \approx 0,25$  MPa as shown in Fig. 1. At the same time, the pressure change in pipe changes according to dual-frequency law. The task consists in the determination of the oil pipeline residual life-time namely the number of loading cycles of low-frequency  $N = N_*$  after which the crack contour passed through the pipe wall and its decompression starts.

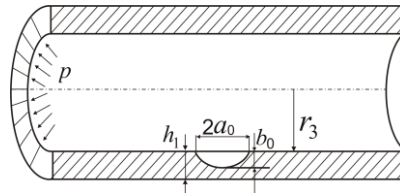


Fig. 1. Loading scheme of the pipe with an external crack.

Based on the energy approach [6] such a problem solution reduces to the nonlinear partial differential equation. To approximately determine pipe residual lifetime with sufficient accuracy for engineering purposes the well-known equivalent areas method is used [7]. In this case, the task solution reduces to following the mathematical model:

$$\begin{aligned} d\rho / dN &= \alpha(1-R)^4 \left[ K_{I_{\max}}^4 \{1 + N_1(1-R_1)^4\} - K_{th}^4 \right] \left( K_{fc}^2 - K_{I_{\max}}^2 \right)^{-1}, \\ N = 0, \rho(0) &= \rho_0 = \sqrt{a_0 b_0}; \quad N = N_*, \rho(N_*) = h_1. \end{aligned} \quad (2)$$

Here  $\rho$  is a radius of semi-elliptical crack the area of which is equal to the area of real crack;  $\alpha$ ,  $K_{th}$ ,  $K_{fc}$  are characteristics of the fatigue crack growth curves;  $R$ ,  $R_1$  are the coefficients of cycle asymmetry under low- and high-frequency loading respectively ( $R = 0,1$ ;  $R_1 = 0,94$ );  $K_{I_{\max}}$  is the stress intensity factor (SIF) maximum value in one cycle and on a semi-elliptical crack contour [8] presented as follows

$$K_I = 0,7\sigma\sqrt{\pi h_1 \varepsilon} (1 + 0,32\varepsilon^2) (1,04 + 0,23\varepsilon^2 - 0,11\varepsilon^4),$$

$$\varepsilon = \rho / h_1, \quad \sigma = pr_3 h_1^{-1}. \quad (3)$$

However, during operation, the pipe material is degraded. That is the parameters  $\alpha$ ,  $K_{th}$ ,  $K_{fc}$  will be depended on operation time  $t$  and changed in the direction of reducing its fatigue fracture resistance. The dependency of the characteristics  $\alpha$ ,  $K_{th}$ ,  $K_{fc}$  on time we consider as linear

$$\begin{aligned} \alpha(N) &= 10^{-8} [1,6 - 2 \cdot 10^{-4} (N + N_0)], \quad [(\text{MPa})^2 (\text{cycle})^{-1}]; \\ K_{th}(N) &= 9,1 - 1,3 \cdot 10^{-3} (N + N_0), \quad [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}]; \\ K_{fc}(N) &= 98 - 1,3 \cdot 10^{-2} (N + N_0), \quad [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}]. \end{aligned} \quad (4)$$

Here  $N_0$  is the initial operating time (loading cycles number) before pipeline residual lifetime estimation. When known value  $K_{I_{max}}$  put in equation (2) and mentioned above the correlation of parameters  $\alpha$ ,  $K_{th}$ ,  $K_{fc}$  (4) with numerical values of pipe geometry parameters and loading, we will get a new differential equation with vary coefficients and its integration is only possible when the numerical method [9, 10] is applied. Based on the numerical results of the problem solution, the graphical dependency of pipe residual lifetime on the initial defect size  $\rho_0$  and the initial operation time  $N_0$  are plotted and shown in Fig. 2.

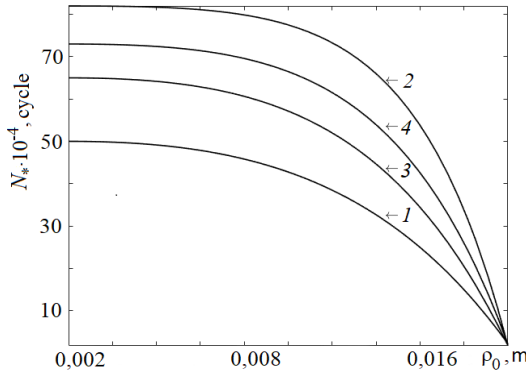


Fig. 2. Dependence  $N_0 \sim \rho_0$  of pipe residual life time on initial defect size  $\rho_0$  and the initial operation time  $N_0$ : (1)  $N_0 = 1300$ ; (2) 0; (3) 650; (4) 350.

It is established, that the increase of the initial defect size and initial operation time essentially decreases oil pipeline residual lifetime.

**Conclusions.** The calculation model to predict the residual lifetime of the pipe with a surface crack was developed considering in-service degradation of the pipeline steel at the turbulence oil flow. In this model, an internal crack in the pipe under the simultaneous action of the hydrogenation, and oil internal pressure was considered. It is also considering crack initiation after some period of pipe operation when an essential level of metal operational degradation is reached. The problem was analyzed basing on the energy approach. Thus, it was reduced to a certain mathematical model in terms of the differential equation system. Based on the experimental data for the studied pipeline steel, under-considered conditions, the characteristics of fatigue crack growth resistance changes during operation time as the most sensitive to metal state changes was approximated. These approximations which describe in-service degradation also was considered in our model. Solving the system of the derived nonlinear differential equation with the initial and final conditions for determination of the changes of the crack depth, the relation was obtained to determine the pipe residual lifetime. Based on it, the dependence of pipe residual lifetime on initial crack size and pipe operation time was derived. It was also obtained that the residual lifetime of the pipe strongly depended on its initial operation time.

1. *Krasovskii A.Ya., Lokhman I.V. and Orynyak I.V.* Stress-corrosion failures of main pipelines // *Strength of Mater.* – 2012. – 44, № 2. – P. 129–143.
2. *Kryzhaniv's'kyi E.I., Hrabov's'kyi R.S., Mandryk O.M.* Estimation of the serviceability of oil and gas pipelines after long-term operation according to the parameters of their defectiveness // *Mater. Sci.* – 2013. – 49, № 1. – P. 117–123.
3. *Polishchuk L.K., Kharchenko H.V. and Zvirko O.I.* Corrosion-fatigue crack-growth resistance of steel of the boom of a clamp-forming machine // *Mater. Sci.* – 2015. – 51, № 2. – P. 229–234.
4. *Zaitsev L.F.* Regulation of the modes of operation of the main pipelines. – Moscow: Nedra, 1982. – 240 p. (in Russian)
5. *Zheng W., Elboudjaini M. and Revie R.W.* Stress corrosion cracking in pipelines [in: *Raja V.S. and Shoji T.* (editors), *Stress Corrosion Cracking*] // *Theory and Practice, Woodhead.* – Cambridge. – 2011. – P. 749–771.
6. *Andreikiv O.E. and Kit M.B.* Residual service life of thin-walled structural elements under biaxial cyclic loading // *Mater. Sci.* – 2008. – 44, № 1. – P. 10–21.
7. *Andreikiv O.E., Ivanyts'kyi Ya.L., Terlets'ka Z. O. and Kit M.B.* Evaluation of the durability of a pipe of oil pipeline with surface crack under biaxial block loading // *Mater. Sci.* – 2004. – 40, № 3. – P. 408–415.
8. *Timo P.J. Mikkola.* Method for calculating stress intensity factors for surface cracks // *Eng. Fract. Mech.* – 1992. – 42, № 5. – P. 713–730.
9. *Shampine L.F. and Reichelt M.W.* The MATLAB ODE Suite // *SIAM J. Sci. Comput.* – 1997. – 18, №1 – P. 1–22.
10. *Dormand J. R. and Prince P.J.* A family of embedded Runge-Kutta formulae // *J. Comp. Appl. Math.* – 1980. – 6, № 1. – P. 19–26.

**ДИФРАКЦІЯ SH-ХВИЛІ НА НАПІВНЕСКІНЧЕННОМУ  
ВКЛЮЧЕННІ У ПЛОСКОМУ ПРУЖНОМУ ШАРІ**

ВОЙТКО М.В., ГРИНЕНКО М.В.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Інтегральне перетворення Фур'є використано для зведення задачі дифракції SH-хвилі на напівнескінченному жорсткому включенні до рівняння Вінера-Гопфа. Його розв'язок отримано методом факторизації. Записано вирази для знаходження розподілу дифрагованого поля зміщень у будь якій області простору.

The Fourier integral transform is used to reduce the SH-wave diffraction problem from the rigid semi-infinite inclusion to the Wiener-Hopf equation. The explicit solution of this equation is obtained by the factorization method. The analytical expressions for finding the distribution of the displacement diffraction field in any region of interest are derived.

Вивчення дифракції пружних хвиль на дефектах важливе для розроблення нових технологій діагностування, що базуються на сумісному використанні оптичних методів та ультразвукових резонансних підходів [1]. Для забезпечення теоретичних основ цієї технології в [2,3] методом Вінера-Гопфа було розв'язано задачу дифракції SH-хвилі на скінченній тріщині у пружному шарі та на тріщині, розміщеній на межі з'єднання шару з півпростором. У цих працях приймалося, що тріщина є закритою, має нульову товщину і її дифракційні властивості моделювались полем, розсіяним розрізом скінченної ширини, на якому відсутні напруження. В рамках цієї моделі досліджено особливості формування резонансних коливань в шарах з тріщиною для отримання максимального відгуку при зондуванні. Тут розв'язується задача дифракції SH-хвилі на дефекті, розташованому у пружному шарі. Дефект моделюємо жорстким включенням нульової товщини, на берегах якого задані умови рівності нулю зміщень. Метою роботи є визначення поля зміщень на поверхні шару для ідентифікації внутрішнього дефекта оптичними методами.

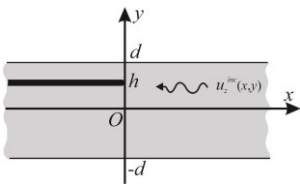


Рис.1. Геометрична схема

У декартовій системі координат задано пружний шар  $P: \{x \in (-\infty, +\infty), y \in (-d, +d), z \in (-\infty, +\infty)\}$ ;  $\Gamma: \{x \in (-\infty, 0), y = h, z \in (-\infty, +\infty)\}$  – область, що займає в  $P$  жорстке включення (див. рис. 1).

Нехай у від'ємному напрямі осі  $x$  поширюється одна з нормальних мод поперечної пружної хвилі горизонтальної поляризації (SH-хвиля):

$$u^{inc}(x, y) = e^{\gamma_j x} \cos(\beta_j y), \quad \beta_j = \pi j / 2d, \gamma_j = (\beta_j^2 - k^2)^{1/2}, \quad j = 0, 2, \dots \quad (1)$$

Залежність від часу є гармонічною і задається множником  $e^{-i\omega t}$ , який опускаємо. Знаходження невідомого дифрагованого поля  $u = u(x, y)$  зводимо до знаходження розв'язку мішаної крайової задачі для рівняння Гельмгольца

$$\partial_{xx}u(x, y) + \partial_{yy}u(x, y) + k^2u(x, y) = 0, \quad (2)$$

що задовольняє граничні умови на берегах дефекта

$$u^{tot}(x, h \pm 0) = 0, \quad x \in (-\infty, 0), \quad (3)$$

умови відсутності напружень на поверхнях пружного шару

$$\partial_y u^{tot}(x, y = \pm d) = 0, \quad x \in (-\infty, +\infty), \quad (4)$$

де  $u^{tot} = u + u^{inc}$  – повне поле;  $k$  – хвильове число,  $k = k' + ik''$ ,  $k', k'' > 0$ . Для забезпечення єдності розв'язок крайової задачі (1)–(4) шукатимемо у класі функцій, які задовольняють умову випромінювання та умову Мейкснера на вершині включення.

Введемо до розгляду трансформанту Фур'є дифрагованого поля так

$$U(\alpha, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-\infty} u(x, y) e^{i\alpha x} dx, \quad (5)$$

де  $\alpha = \sigma + i\tau$  ( $\sigma, \tau$  приймають дійсні значення).

Застосовуючи перетворення Фур'є до рівняння (2), подамо трансформанту (5) у вигляді

$$U(\alpha, y) = \begin{cases} A(\alpha)e^{\gamma y} + B(\alpha)e^{-\gamma y}, & h < y < d, \\ C(\alpha)e^{\gamma y} + D(\alpha)e^{-\gamma y}, & -d < y < h. \end{cases} \quad (6)$$

Тут  $A(\alpha), B(\alpha), C(\alpha), D(\alpha)$  – невідомі функції, регулярні у смузі  $\alpha \in \Pi: \{-\tau_0 < \tau < \tau_0\}$ , де  $-k'' < \tau_0 < k''$ ; для забезпечення виконання умов випромінювання на нескінченності вибираємо  $\text{Re } \gamma > 0$ , де  $\gamma = \sqrt{\alpha^2 - k^2}$ .

Розглянемо інтеграли Фур'є:



$$U^-(\alpha, h \pm 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 u(x, h \pm 0) e^{i\alpha x} dx, \quad (7)$$

$$U^+(\alpha, h \pm 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} u(x, h \pm 0) e^{i\alpha x} dx. \quad (8)$$

Тут  $U^-(\alpha, h \pm 0)$ ,  $U^+(\alpha, h \pm 0)$  – регулярні функції змінної  $\alpha$  відповідно у півплощинах  $\tau < \tau_0$ ,  $\tau > -\tau_0$  і мають спільну смугу регулярності  $\alpha \in \Pi$ .

Застосовуючи перетворення Фур'є до крайової умови (3), знаходимо;

$$U^-(\alpha, h+0) = U^-(\alpha, h-0) = U^-(\alpha) \quad \text{і}$$

$$U^-(\alpha) = \frac{i \cos(\beta_j h)}{\sqrt{2\pi} (\alpha - i\gamma_j)}. \quad (9)$$

Тоді вираз (6) записуємо так:

$$U(\alpha, y) = \begin{cases} \frac{U^-(\alpha) + U^+(\alpha)}{\operatorname{ch}[\gamma(h-d)]} \operatorname{ch}[\gamma(y-d)], & h < y < d, \\ \frac{U^-(\alpha) + U^+(\alpha)}{\operatorname{ch}[\gamma(h+d)]} \operatorname{ch}[\gamma(y+d)], & -d < y < h. \end{cases} \quad (10)$$

$$\text{Тут } U^+(\alpha, h+0) = U^+(\alpha, h-0) = U^+(\alpha).$$

Далі використовуючи умову неперервності нормальних напружень при  $\{x \in (-\infty, +\infty), y = h \pm 0\}$  зводимо задачу до рівняння типу Вінера-Гопфа, яке записуємо так:

$$U^+(\alpha) M_+(\alpha) + \frac{i \cos(\beta_j h) M_+(\alpha)}{\sqrt{2\pi} (\alpha - i\gamma_j)} = \frac{J_1^-(\alpha)}{M_-(\alpha)}, \quad \alpha \in \Pi. \quad (11)$$

Тут  $J_1^-(\alpha) = (1/\sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^0 [u'(x, h+0) - u'(x, h-0)] e^{i\alpha x} dx$  – невідома функція, регулярна у нижній півплощині  $\tau < \tau_0$ ;  $U^+(\alpha) = O(\alpha^{-3/2})$ ,  $J_1^-(\alpha) = O(\alpha^{-1/2})$  при  $|\alpha| \rightarrow \infty$  в області регулярності;  $M_{\pm}(\alpha)$  – відомі функції, регулярні відповідно у півплощинах  $\tau < \tau_0$ ,  $\tau > -\tau_0$ , а за межами цієї

смуги допускають прості нулі при  $\pm i\gamma_{n1}$  і полюси у точках  $\pm i\gamma_{n2}$ ,  $\pm i\gamma_{n3}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , де  $\gamma_{n1} = (2d)^{-1} \sqrt{(\pi n)^2 - (2kd)^2}$ ,  $\gamma_{n2} = l_1^{-1} \times \sqrt{(\pi(n-1/2))^2 - (kl_1)^2}$ ,  $\gamma_{n3} = l_2^{-1} \sqrt{(\pi(n-1/2))^2 - (kl_2)^2}$ ,  $l_1(2) = d \mp$ ;  $M_+(\alpha) = M_-(-\alpha)$  і  $M_{\pm}(\alpha) = O(\alpha^{1/2})$  при  $|\alpha| \rightarrow \infty$ ;

$$M_+(\alpha) = \sqrt{2d} \frac{-ie^{\chi(\alpha)} (\alpha + k) \sqrt{\sin(2kd)} \prod_{n=1}^{\infty} \left[ 1 + \alpha / (i\gamma_{n1}) \right] e^{2i\alpha d / (\pi n)}}{\Lambda \prod_{n=1}^{\infty} \left[ 1 + \alpha / (i\gamma_{n2}) \right] e^{i\alpha l_1 / (\pi n)} \prod_{n=1}^{\infty} \left[ 1 + \alpha / (i\gamma_{n3}) \right] e^{i\alpha l_2 / (\pi n)}}, \quad (12)$$

$$\chi(\alpha) = -i\alpha\pi^{-1} (l_1 \ln(2dl_1^{-1}) + l_2 \ln(2dl_2^{-1})), \quad \Lambda = \sqrt{k \cos(kl_1) \cos(kl_2)}.$$

Використовуючи теорему Ліувілля розв'язок рівняння (11) записуємо так

$$U^+(\alpha) = \frac{i \cos(\beta_j h)}{\sqrt{2\pi} M_+(\alpha)} \left[ \frac{M_+(\alpha)}{t - i\gamma_j} - \frac{M_+(i\gamma_j)}{\alpha - i\gamma_j} \right]. \quad (13)$$

Підставляючи вирази (13) і (9) у співвідношення (10) отримаємо подання Фур'є трансформанти дифрагованого поля через отриманий розв'язок (13). Провівши обернене перетворення, знайдемо інтегральне подання шуканого дифрагованого поля у вигляді

$$u(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-\infty} U(\alpha, y) e^{-i\alpha x} d\alpha, \quad (14)$$

Для обчислень полів інтеграли заміняємо сумою лишків, деформуючи контур інтегрування у верхню/нижню комплексні півплощини.

1. *Nazarchuk Z., Muravsky L. and Kuryliak D.* To the problem of the subsurface defects detection: theory and experiment // *Fracture Mechanics of Materials and Structural Integrity: Book of abstracts of 6th Int. Conf.*, 03–06 June 2019. Lviv: Karpenko Physico-Mechanical Institute of NASU, 2019. – P. 25–27.
2. *Войтко М.В., Кутлик М.М., Куриляк Д.Б.* Резонансне розсіювання SH-хвилі скінченною тріщиною у пружному шарі // *Вісник Київського університету імені Тараса Шевченка, Серія: фізико-математичні науки.* – 2015. – С. 51–54.
3. *Назарчук З.Т., Куриляк Д.Б., Войтко М.В., Кулинич Я.П.* Про взаємодію пружної SH-хвилі з міжфазною тріщиною в абсолютно жорсткому з'єднанні пластини з півпростором // *Мат. методи та фіз.-мех. поля.* – 2012. – 55, № 2. – С. 107–118.

**ВПЛИВ ВИТРИМКИ В ЦИКЛІ НАВАНТАЖЕННЯ  
НА РЕСУРС ЕЛЕМЕНТІВ КОНСТРУКЦІЙ**

ДОЛІНСЬКА І.Я.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Розроблено методи для оцінювання впливу витримки в циклі навантаження на ресурс елементів конструкцій з тріщинами. Розроблення методів базується на сформульованому раніше в працях автора загальному енергетичному підході, який дає можливість встановлювати кінетику росту тріщин і визначати період їх докритичного розвитку за дії на елемент конструкції різних експлуатаційних чинників.

The methods for the assessment of the impact of delay in the load cycle on lifetime of the construction elements are developed. The development of these methods is based on the general energy approach which has been formulated in the author's previous works; this approach allows for establishing the kinetics of cracks growth and for determining the period of their subcritical growth under the influence on the structural element different exploitation factors.

**Вступ.** На сьогодні важливої уваги серед досліджень набуває проблема визначення ресурсу (залишкового) елементів конструкцій, які знаходяться під дією змінних у часі навантажень і високих температур. Особливої уваги тут слід приділити циклічному навантаженню з різними витримками, коли в результаті високої температури виникає явище високотемпературної повзучості, що спричинює зародження та розвиток тріщиноподібних дефектів. Важливо знати як впливає витримка на кінетику їх поширення. Тому, на протязі багатьох останніх років не припиняються спроби створити теорії зародження поширення повзучо-втомних тріщин у твердих тілах за дії циклічного навантаження і високих температур [1]. У даній роботі побудовано методика оцінювання впливу витримки в циклі навантаження на період зародження і докритичного росту повзучо-втомних тріщин в елементах конструкцій (ресурс). Суть якої полягає в наступному.

**Формулювання задачі і метод її розв'язання.** Розглянемо тонкостінний елемент (пластину) з витягнутою порожниною з радіусом заокруглення  $r$  у її вершині (концентратор напружень), яке піддане дії циклічного навантаження з витримкою  $T$  в циклі і високої температури  $T_0$  ( $T_0 > 0.3T_p$ , де  $T_p$  – температура плавлення матеріалу тіла), що забезпечує в зоні передруйнування високотемпературну повзучість. Необхідно

визначити як впливає витримка  $T$  в циклі навантаження на довговічність елемента  $N = N_r$ .

Відомо [2], що ресурс елементів конструкцій визначають сумою двох періодів  $N_r = N_i + N_S$ : періодом  $N_i$  зародження макротріщини та періодом  $N_S$  її докритичного росту. В даній роботі для побудови розрахункової моделі (диференціальних рівнянь з відповідними умовами) визначення періоду докритичного росту тріщини застосовано перший закон термодинаміки про баланс енергетичних складових і баланс швидкостей їх змін для елементарного акту поширення тріщини (стрибка тріщини). Це дало змогу поєднати два механізми руйнування в одному рівнянні. Щодо побудови розрахункової моделі визначення періоду  $N_i$  зародження повзучо-втомної макротріщини, то тут використано наступні міркування. Вважаємо, що осередком зародження макротріщини є пластична зона довжиною  $l_p$  (зона передруйнування), яка виникає під дією прикладеного циклічного навантаження біля вершини концентратора напружень. Припускаємо, що інтенсивність проходження в області передруйнування процесів накопичення і зародження втомних пошкоджень повністю контролюється максимальним амплітудним значенням деформації розтягу  $\varepsilon_{\max}$  в цій області. При цьому, як і раніше для втоми, вважаємо, що швидкість зародження і поширення тріщини при тій самій величині деформації  $\varepsilon_{\max}$  є однаковими. Тобто величина деформації є інваріантною характеристикою втомного руйнування.

На основі розроблених розрахункових моделей вдалось визначити ресурс пластини зі сталі 321 [3] з двома боковими вирізами. При цьому побудовано залежність ресурсу  $N_r$  від періоду витримки  $T$  в циклі навантаження (рис. 1). Як бачимо, зі збільшенням  $T$  ресурс по кількості циклів навантаження зменшується, проте в реальному часі ця залежність навпаки зростає (див. рис. 1 (б)). Тому для визначення реального ресурсу елементів конструкцій необхідно ресурс переводити в реальний час.

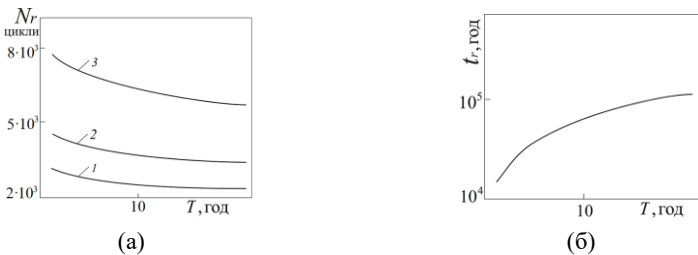


Рис. 1. Залежність ресурсу пластини від витримки в циклі:  
(а) ресурс в циклах; (б) ресурс в годинах.

Разом з тим на основі даних результатів розроблено методику оцінювання впливу воденьвмісних середовищ на ресурс елементів конструкцій за дії циклічного навантаження і високої температури. При цьому вважаємо, що основним механізмом зародження і поширення тріщини є втома з повзучістю, а водень тільки інтенсифікує або послаблює цей процес. Застосування запропонованої методики наведено на прикладі розрахунку впливу водню на ресурс пластини зі сталі 321 з двома боковими вирізами під дією циклічного з витримкою в циклі навантаження і високої температури. Показано негативний вплив водню на повзучість матеріалу, що призводить до значного (може бути на порядок) зменшення довговічності пластини.

**Висновки.** На основі енергетичного підходу розроблено методику оцінювання впливу витримки в циклі навантаження на ресурс елементів конструкцій за дії циклічного розтягу, високої температури та впливу воденьвмісних середовищ. Показано, що збільшення періоду витримки зменшує ресурс елементів конструкцій по кількості циклів навантаження, а в реальному часі навпаки збільшує. На підставі запропонованої методики показано, що вплив воденьвмісних середовищ зменшує ресурс елементів конструкцій, які експлуатуються в умовах циклічного з витримкою в циклі навантаження і високих температур.

1. *Андрейків О.Є., Лесів Р.М., Левицька Н.М.* Ріст тріщин у конструкційних матеріалах за сумісного впливу втоми та повзучості (огляд) // Фізико-хімічна механіка руйнування. – 2009. – 45, № 1. – С. 7–24.
2. *Панасюк В.В. Андрейкив А.Е., Партон В.З.* Основы механики разрушения. – К.: Наук. думка, 1988. – 488 с.
3. *Gladwin D.N., Miller D.A., Neate G.J. and Priest R.H.* Creep, fatigue and creep-fatigue crack growth rates in parent and simulated HAZ type 321 stainless steel // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. –1988. – 11, № 5. – P. 355–370.

## ВПЛИВ МАКСИМАЛЬНОЇ ПРОЕКТНОЇ АВАРІЇ НА ШАХТУ ВНУТРІШНЬОКОРПУСНУ РЕАКТОРУ В ПРУЖНО- ПЛАСТИЧНІЙ ПОСТАНОВЦІ

ДУБИК Я.Р.<sup>1</sup>, ЩЕНКО О.А.<sup>2</sup>

1. ТОВ «ІПП-Центр»

2. Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Розроблено спрощену чисельну модель внутрішньокорпусних пристроїв реактора ВВЕР-1000, які схематизовано балковими та оболонковими елементами для розрахунку динамічного впливу максимальної проектної аварії. Визначено зміну напружень та пластичних деформацій в шахті реактору під час перетікання максимальної проектної аварії. Встановлено, що після аварії внутрішньокорпусні пристрої реактору можна розібрати.

Developed a simplified numerical model of VVER-1000 reactor pressure internals, which was schematised by beam and shell elements for calculating the dynamic influence of the maximum design accident. Stress and plastic strain were calculated in the core barrel. As the results, it was established that after the accident the reactor pressure internals can be disassembled.

**Вступ.** Максимальна проектна аварія (МПА) для енергоблоків ВВЕР-1000 – це двосторонній гільйотинний розрив трубопроводу максимального діаметру, тобто головного циркуляційного трубопроводу. Під час такої аварії відбувається гідроудар, внаслідок якого, найвірогіднішим є руйнування внутрішньокорпусної шахти. Слід зауважити, що для такого випадку експериментальних даних не існує, тому, для перевірки на міцність внутрішньокорпусних пристроїв реактору (ВКП), можемо отримати розрахунки лише теоретичним шляхом.

**Опис моделі.** При повному розрахунку необхідно врахувати основні внутрішньокорпусні пристрої реактору. Велика кількість різних за своїми параметрами тіл, а також зв'язків між ними робить аналітичний розрахунок неможливий. Саме тому використано пакетний комплекс ANSYS, в якому змодельовані двомірними елементами внутрішньокорпусні пристрої реактору: блок захисних трубок (БЗТ), шахта внутрішньокорпусна (ШВК). У модель включено одномірні елементи з еквівалентною густиною, що імітували: паливні збірки (163 штуки), опорні стакани (163 штуки) та захисні труби БЗТ (121 штука).

Активна зона реактору (рис. 1) складається з паливних збірок, які моделювались як балки з приведеною густиною. Під паливними збірками знаходяться опорні стакани, які аналогічно схематизовані. Для компенсації

взаємних температурних переміщень ВКП та активної зони реактора, усі паливні збірки мають зверху підпружинені головки певної жорсткості (таблиця 1) та початкове навантаження – осьову силу 10 111 Н. Сила зумовлена тиском БЗТ встановленого зверху, який складається з трьох плит, зв'язаних між собою захисними трубами, перфорованою та опорною обичайками. Оскільки напруження в БЗТ нас не цікавлять, перфорація в плитах та перфорованій обичайці була виключена за рахунок зниження модуля пружності. Для плит модулі пружності зведено за формулами розрахунку прогину в рівномірно навантаженій круглій суцільній пластинці [1], а за формулами для усіченої конічної оболонки [2] та формулами розрахунку переміщень за розтягу-стиску перераховано модулі пружності для перфорованої обичайки. Опорна обичайка має різну товщину і опорний борт, що враховано. Найбільші напруження виникають в шахті реактору навпроти патрубку, тому в ній враховано перфорацію в верхній частині і різну товщину по довжині, а дно шахти схематизовано як суцільне, модуль Юнга перераховано. У шахті встановлено гранований пояс, змодельований як пластина, на яку спирається вигорodka, що була замінена еквівалентною масою.

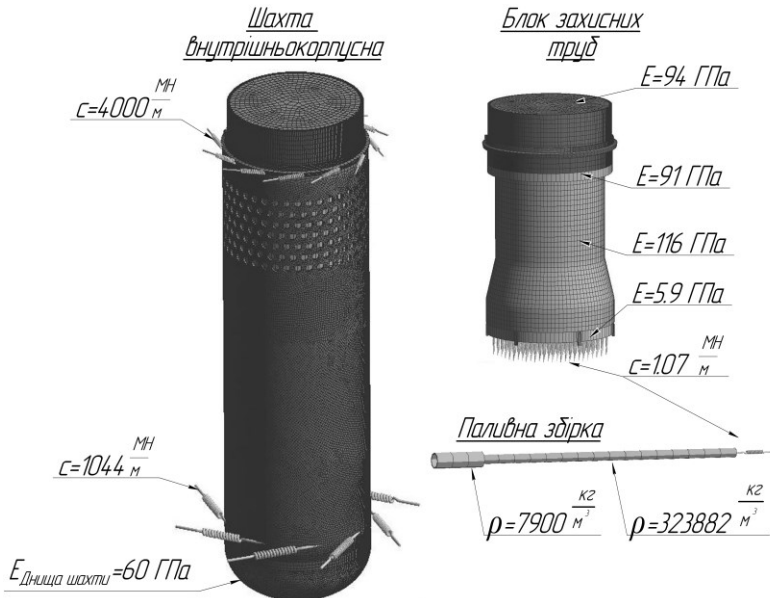


Рис. 1. Модель шахти, БЗТ та паливної збірки

Для моделювання взаємодії внутрішньокорпусних елементів, включено елементи фіксації: віброгасуючі кронштейни та шпонки шахти.

Ці елементи замінено пружинами, з певною жорсткістю та напрямом (таблиці 1). Верхній фланець ШВК обмежений у вертикальному напрямку, оскільки він притиснутий до жорсткого фланцю корпусу реактору. Верхні шпонки БЗТ обмежують БЗТ у коловому напрямку, через те що приварені до опорної обичайки і входять у відповідні пази шахти. Корпус реактору не включено у розрахунок, оскільки він має велику жорсткість порівняно з внутрішньокорпусними пристроями.

Оболонкові тіла побудовано з гексагональних оболонкових елементів SHELL181, а балкові – з BEAM188. Загальна кількість вузлів моделі – 37181, елементів – 30095.

Матеріал, що використовувався у моделі – аустенітна сталь 08X18N10T. Для шахти реактору додано пластичне зміцнення, отримане на основі мінімально гарантованих механічних характеристик для поковок зі сталі 08X18N10T [3].

Таблиця 1. Жорсткість опорних елементів

Опорний елемент	Напрямок дії пружини	Жорсткість, $\times 10^6$ Н/м
Вібrogасуючий кронштейн	Тангенціальний	1043.8
Шпонка шахти верхня	Тангенціальний	4000
Головка паливної збірки	Вертикальний(осьовий)	1.074

**Аналіз результатів.** Для отримання граничних умов виконано CFD (Computational Fluid Dynamic) розрахунок [4], знайдений розподіл тиску в реакторі прикладено до поверхонь моделі ВКП. МПА порахована у модулі Transient Structural впродовж перших 100 мс, де різниця тисків між зовнішньою і внутрішньою стороною шахти сягає найбільшого значення, тобто для періоду найбільшого динамічного впливу.

Зміну осьових та колових напружень в часі в околі вхідного патрубку та активної зони представлено на рис. 2. Найбільші колові мембранні+згинні напруження в області активної зони в момент часу 24 мс складають 84 МПа, максимальні колові мембранні+згинні напруження в області вхідного патрубка на момент часу 0.03 с та сягають величини 176 МПа. Зрозуміло, що за рахунок пружно-пластичної постановки задачі, отримані напруження менші за виключно пружні напруження отримані раніше [4], що використані при розрахунку на опір крихкому руйнуванню. Проте, метою даного розрахунку є отримання залишкових пластичних деформацій, що сягають найбільшого свого значення в елементах кріплення ВКП (рис. 2), а саме в нижній шпонка БЗТ, та в області ШВК до якої вони приварені. Отримані значення пружно-пластичних деформацій 3,7% мають суто локальний характер, а залишкові пластичні деформації сягають величини менш 1%, та дозволяють розібрати ВКП після аварії.



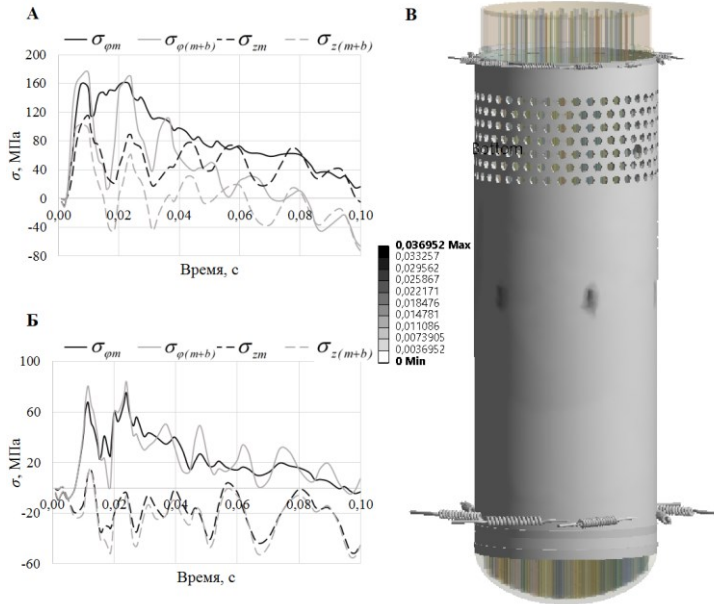


Рис. 2. Зміна напружень в області вхідного патрубка (А) та в області активної зони (Б) у часі, пластичні деформації в шахті в момент часу 3.509 мс

**Висновки.** В роботі описано побудову спрощеної балково-оболонкової моделі, внутрішньокорпусних пристроїв реактору ВВЕР-1000, що була використана для пружно-пластичного розрахунку під час дії максимальної проектної аварії. Отримано розподіл напружень (не перевищують 180 МПа) і залишкових пластичних деформацій, що виявились незначними (менш 1%), це дозволяє зробити висновок щодо можливості розібрати БЗТ і ШВК після аварії. Отримані результати є підґрунтям для продовження строку експлуатації елементів ВКП реактору ВВЕР-1000.

1. Тимошенко С.П., Войновский-Кригер С. Пластинки и оболочки. – М.: Наука, 1966. – 636 с.
2. Чернина В.С. Статика тонкостенных оболочек вращения. – М.: Наука, 1968. – 456 с.
3. ПНАЭ Г-7-002-86. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 524 с.
4. Dubyk Ya., Filonov V., Ishchenko O., Orynyak I. and Filonova Yu. «Dynamic assessment of the core barrel during loss of coolant accident». Vol. 4: Fluid-structure interaction – ASME 2018. Pressure Vessels and Piping Conference (July 15, 2018).

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНОСТІ ФІБРОБЕТОНУ ЗА РОЗТЯГУ

ЛІСНІЧУК А.Є.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Виготовлено дослідні зразки композитів на основі цементу і базальтових волокон та виконано комплекс експериментів зі встановлення міцності на розтяг. Отримано результати експериментів на розтяг призматичних зразків із композиту на основі цементного каменю і мікрволокон базальтових як наповнювача, які добре корелюють із розрахунковими.

Prismatic composite specimens made of concrete with basalt fibers reinforcement were prepared to perform the complex of experiments aiming at the establishing their service characteristics, namely compression strength. The obtained experimental results are in a good agreement with the calculations.

**Вступ.** Відомі в літературі теоретичні моделі для прогнозування міцності фібробетону базуються на засадах механіки композитних матеріалів, зокрема, використання правила сумішей з врахуванням об'ємного вмісту фаз композита.

Для співставлення даних теоретичної моделі з експериментальними проведені випробування на міцність за розтягу зразків, виготовлених із композитів на основі цементної матриці за різного об'ємного вмісту базальтової фібри.

Для приготування розчинів використали такі матеріали:

- фібру базальтову виробництва ТОВ “Технобазальт-Інвест”;
- портландцемент ПЦ П/А-Ш-400 загально-будівельного призначення ПАТ “Волинь-Цемент”.

Крім цього використовували гіперпластифікатор на основі полікарбоксилату Verament ТВ-1 виробництва RacioBeton (Словаччина) для керування структуроутворенням цементного каменю. Розхід пластифікатора приймали 0.4% від маси цементу, відповідно до норм виробника.

Базальтова фібра довжиною рубаного волокна 12 мм та діаметром ниток  $18 \pm 2$  мкм попередньо просушувалась в сушильній камері. Інші характеристики фібри подані у вигляді таблиці 1. Попередньо підготували воду з розрахунком водо-цементного відношення рівним 0.4.

Таблиця 1. Фізичні характеристики фібри

Назва фібри	Температура плавлення, °С	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Модуль пружності, ГПа
Базальтова	1500	2.65	6240	12

При перемішуванні насухо базальтова фібра важко розділяється і не вдається отримати однорідну суміш. Подальше перемішування з додаванням води дозволяє отримати однорідний розчин з керованою дисперсністю фібри. За підвищення вмісту фібри більше 1.5% спостерігали зниження однорідності фібри, утворення згустків з фібри, тому припустили, що досягли насичення розчину і зупинилися на об'ємному вмісті 2%.

З розчину сформовані призматичні зразки розміру 40×40×40 мм для випробувань на згинну міцність, стиск та тріщиностійкість.

З метою зменшення повітряних пор та отримання більш щільної структури армованого цементного каменю розчин провібровували протягом 5 хвилин на вібростолі ЛВС-150 (рис. 1) з подальшим укладанням у форми. Вібростіл відповідає вимогам ГОСТ 10180, ГОСТ 12801 і ГОСТ 310.4 для ущільнення бетонних сумішей та розчинів, а також ГОСТ 10181 для контролю жорсткості бетонної суміші.

Бетонні зразки зберігали у повітряно-сухих умовах лабораторії ФМІ НАНУ за температури повітря  $t = 18 \pm 3^\circ\text{C}$  і відносній вологості  $W = 70\% \pm 5\%$ . Випробування проводили на 30 добу після виготовлення зразків.

Випробування на згин проводили на випробувальних машинах ZD-40 максимальною силою 10 т. Точність машини для вимірювань становить 1 кг. Випробування зразків на згин наведено на рис. 2.



Рис. 1. Вібростіл ЛВС-150.

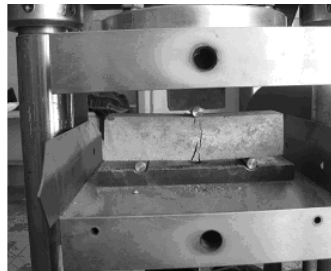


Рис. 2. Трьохточковий згин суцільних призматичних бетонних зразків.

Границю міцності на розтяг матеріалу визначали згідно за схемою триточкового згину (рис. 3). Результати випробувань наведено у таблиці 2.

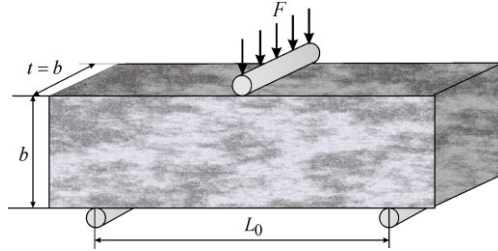


Рис. 3. Схема випробування на згин.

Міцність при згині матеріалу згідно ГОСТ 10180-90 для схеми триточкового згину (рис. 3) визначається залежністю

$$R_{3z} = \frac{3F_c^* L_0}{2b^2 t}, \quad (1)$$

де  $F_c^*$  – руйнуюче навантаження;  $L_0$  – відстань між опорами;  $b$  – товщина зразка;  $t$  – ширина зразка.

Таблиця 2. Міцність на розтяг за згину цементного каменю, армованого базальтового фіброю

№	Об'ємний вміст фібри, %	Граничне навантаження за згину, кг	Міцність на розтяг, МПа
1	0	265...300	6.21...7
2	0.25	295...320	6.91...7.5
3	0.5	320...355	7.5...8.32
4	0.75	380...420	8.9...9.84
5	1	430...450	10.1...10.54
6	1.5	495...530	11.6...12.42
7	2	560...670	13.12...15.7

Усі серії армованих зразків мали гладкий злам, що не містив витягнутих з матриці волокон. Це свідчить про високу адгезійну міцність базальтового волокна з матрицею та структурну єдність композита.

Результати експериментального визначення границі міцності зображені графічно (рис. 4). Графік залежності границі міцності  $R_{bt}$  від об'ємного вмісту фібри  $V_f$ , як бачимо, практично лінійний, що може бути описано залежністю

$$R_{bt} = 390V_f + 6.5 . \quad (2)$$

В отриманій теоретично розрахунковій формулі залежність границі міцності від об'ємного вмісту фібри теж виражається лінійною функцією.

За отриманими в таблиці значеннями на рис. 4 наведено залежність згинної міцності від об'ємного вмісту фібри. Точки на графіку відображають результати експериментальних досліджень, суцільна лінія – результати прогнозування на основі теоретичних розрахунків. У вказаних межах армування цементного каменю базальтовою фіброю (до 2%) згинна міцність зростає постійно. Незважаючи на те, що при додаванні фібри більше 1.5% за об'ємом, рідкий розчин стає неоднорідним, із згустками фібри, яку важко розбити експериментально максимум досягається при вмісті фібри 2% за об'ємом і досягає 220% порівняно з міцністю неармованого цементного каменю.

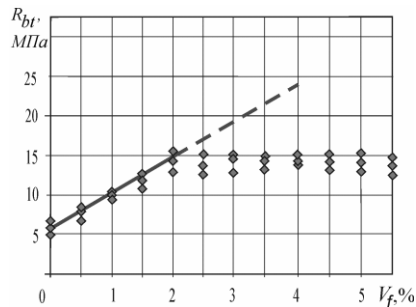


Рис. 4. Міцність на розтяг цементного каменю, армованого різним вмістом базальтової фібри: суцільна лінія – розрахункові результати,  $\diamond$  – експеримент.

**Висновки.** Експерименти показали, що вміст фібри більше 2% не веде до зростання міцності композиту. Причиною цього явища є, очевидно, зменшення міцності адгезійного зв'язку цементної матриці зі зростаючою кількістю мікрОВОЛОКОН базальту.

1. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1977. – 640 с.
2. Kelly A. and Tyson W.R. Fiber-strengthened materials. // Proceedings of the Second Berkeley International Materials Conference: High-strength materials – Present Status and Anticipated Developments, Berkeley, CA. – 1965. – P. 578–600.

## ОЦІНКА ВПЛИВУ ВОДНЮ НА НАГРОМАДЖЕННЯ ПОШКОДЖЕННЯ В МЕТАЛІ ЗА ПОВЗУЧОСТІ

САПУЖАК Я.І., ГЕМБАРА Н.Т.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

Для оцінки впливу водню на довговічність елементів конструкцій в умовах повзучості запропоновано використовувати енергетичний підхід. За допомогою енергетичного критерію описано складний процес нагромадження пошкодження матеріалу без накладання додаткових гіпотез на закони їх нагромадження. Визначено, що водень зменшує довговічність досліджуваного зразка за даних умов навантаження від 12 % до 25 %

To assess the effect of hydrogen on the durability of structural elements in the conditions of creep, it is proposed to use an energy approach. The energy criterion describes the complex process of accumulation of damage to a material without imposing additional hypotheses on the laws of their accumulation. It is determined that hydrogen reduces the durability of the test sample under these load conditions from 14 % to 25 %.

Елементи багатьох конструкцій хімічної, паливно-енергетичної та ряду інших галузей промисловості під час експлуатації піддаються впливу навантажень, температур і агресивних робочих середовищ. При цьому агресивним середовищем часто виступає воденьвмісне [1,2]. Однією з найважливіших характеристик, що визначають надійну і довговічну роботу обладнання і трубопроводів в різних галузях промисловості, є тривала міцність матеріалу. Оскільки водень може діяти тривалий час то при експлуатації діючих елементів конструкцій дуже жорстко стоїть питання про ресурс їх роботи. Основною проблемою таких досліджень є та що дані отримані за короткочасних випробуваннях в умовах впливу водню не можуть відповісти на питання про ресурс. Тому таке важливе практичне значення мають дослідження на тривалу міцність і повзучість з урахуванням впливу водню.

У роботі, на основі раніше розробленого авторами підходу [1], проведено дослідження впливу рівня наводнювання на кінетику нагромадження пошкодження в металі та довговічність в цілому.

Проведено дослідження зразка Бріджмана, виготовленого зі сталі 0.5Cr0.5Mo0.25V, за умов простого розтягу за температури 640 °С, для трьох рівнів навантаження  $\sigma$ : 40 МПа, 54 МПа та 70 МПа на повітрі та у водні. Задачу розв'язували методом скінченних елементів за допомогою програмного пакету MSC Marc Mentat 2014.0.0. У результаті побудовано криві, що характеризують зміну з часом нагромадження пошкодження за

різних рівнів навантаження (рис. 1) та їх вплив на довговічність зразка (рис. 2).

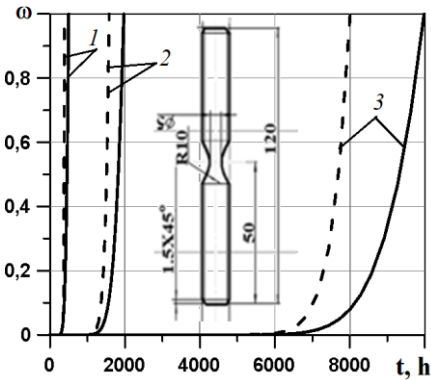


Рис. 1. Зміна з часом параметра пошкодження  $\omega$  на повітрі (суцільні) та у водні (штрихові криві) за різного рівня навантаження: 75 МПа (1); 54 МПа (2) та 40 МПа (3).

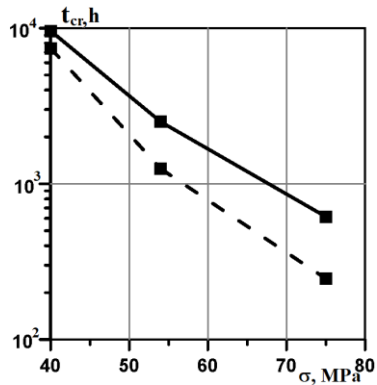


Рис. 2. Залежність довговічності зразка Бріджмана від рівня навантаження на повітрі (суцільна крива) та у водні (штрихова).

Як показують отримані результати, наводнювання зразка суттєво впливає на його довговічність. Так, за  $\sigma = 40$  МПа для ненаводнювального зразка час до руйнування становив 9560 h, а для наводнювального – зменшується до 8242 h, що є на 14 % менше. Зі збільшенням навантаження втрата довговічності збільшується. Так за 54 МПа це буде вже 16 %, а за 70 МПа вже майже 21 %.

1. *Ivanytskyi Y., Kharchenko Ye., Hembara O., Chepil O., Sapuzhak Ya. and Hembara N.* The energy approach to the evaluation of hydrogen effect on the damage accumulation // *Procedia Structural Integrity*. – 2019. – 16.– С. 126–133.
2. *Fabing Q., Гембара О.В., Ченіль О.Я.* Моделювання впливу водню на несучу здатність елементів енергетичного обладнання в умовах температурної повзучості // *Фіз.-хім. мех. мат.* – 2017. – 53, № 4.– С. 99–106.

**ЕФЕКТИВНІ ПРУЖНІ МОДУЛІ ПОЗДОВЖНЬОГО ЗСУВУ:  
КОМПОЗИТИ ДОВІЛЬНОЇ ТА ПЕРІОДИЧНОЇ СТРУКТУРИ**

ЧЕРНОБАЙ В.С.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України

На прикладі задачі про антиплоский зсув структурно-неоднорідного тіла з неідеальними еліптичними границями розділу показано схему гомогенізації за Максвеллом та Релеєм. Модифікований метод Максвела визначення ефективних сталих сформульовано в термінах дипольних моментів фрагмента реального композиту і еквівалентного включення. Підхід Релея показано через моделювання кусково-однорідного тіла деякою періодичною структурою і усереднення локальних полів. Досліджено вплив мікроструктури та ступеню недосконалості контакту на ефективні пружні властивості структурно неоднорідних матеріалів.

By the example of the problem of antiplane displacement of a structurally inhomogeneous body with non-ideal elliptic interfaces, a homogenization scheme behind Maxwell and a Rayleigh is shown. The modified Maxwell method for determining effective constants is formulated in terms of the dipole moments of a fragment of a real composite and an equivalent inclusion. Rayleigh's approach is shown through modeling a piecewise-homogeneous body with a certain periodic structure and averaging of local fields. The influence of the microstructure and the degree of imperfection of the contact on the effective elastic properties of structurally inhomogeneous materials is examined.

Для задачі антиплоского зсуву задача гомогенізації має вигляд

$$\langle \sigma \rangle = 2\mu^* \cdot \langle \epsilon \rangle = \mu^* \cdot \langle \nabla w \rangle, \quad \mu^* = \begin{Bmatrix} \mu_{11}^* & \mu_{12}^* \\ \mu_{21}^* & \mu_{22}^* \end{Bmatrix}.$$

Тут  $\langle \nabla w \rangle$  – макроскопічний градієнт переміщень,  $\langle \epsilon \rangle = \{ \langle \epsilon_{13} \rangle, \langle \epsilon_{23} \rangle \}^T$  і

$\langle \sigma \rangle = \{ \langle \sigma_{13} \rangle, \langle \sigma_{23} \rangle \}^T$  – вектори зсувних деформацій і напружень.

Показано, що традиційний спосіб визначення макроскопічних сталих як об'ємно-усереднених є некоректним для композитів з недосконалою міжфазною границею. Запоновано загальний підхід до визначення макроскопічних сталих шляхом поверхневого усереднення і одержано формули для макроскопічних деформацій та напружень для антиплоского зсуву у вигляді

$$\langle \nabla w \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{S} \int_{L_0} w \mathbf{n} dL, \quad \langle \sigma \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{S} \int_{L_0} (\sigma \cdot \mathbf{n}) \mathbf{r} dL,$$



де  $L_0$  – зовнішня границя представницького елемента  $S$ , і  $\mathbf{n} = n_k \mathbf{i}_k$  – одиничний вектор нормалі.

Формальний запис модифікованої схеми Максвелла для композита з еліптичними включеннями і недосконалим контактом фаз в термінах дипольних моментів має вигляд

$$\sum_{q=1}^N \mathbf{p}^{(q)} (\mu_q / \mu_0) = \mathbf{p}(\boldsymbol{\mu}^* / \mu_0), \quad \sum_{q=1}^N S_q = c S_{eq},$$

де  $c$  – об'ємний вміст включень,  $S_{eq}$  – площа еквівалентного (анізотропного у загальному випадку) включення тієї ж форми, що і фрагмент реального кусково-однорідного тіла. На відміну від стандартної схеми Максвелла, модифікований багаточастковий метод Максвелла забезпечує обчислення ефективних пружних сталих з заданою точністю і тому має підстави розглядатись як строгий метод мікромеханіки.

Підхід Релея до визначення макроскопічних сталих полягає у моделюванні кусково-однорідного тіла деякою періодичною структурою і усередненні локальних полів, знайдених з розв'язку крайової задачі на коміріці періодичності. Ефективні модулі такого композиту визначено законом Гука для макроскопічних деформацій і напружень, які в комплексних змінних мають вигляд

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2S} \int_{L_0} w n \, dL, \quad \langle \sigma \rangle = \frac{1}{S} \int_{L_0} \operatorname{Re}(\sigma \bar{n}) z \, dL.$$

Проведено чисельний аналіз пружних властивостей композита з властивими наноматеріалам недосконалими границями розділу фаз. Одержані дані свідчать, що поверхневі напруження суттєво впливають на макроскопічну жорсткість наноструктурованих матеріалів, зокрема збільшують ефективну пружність пористого тіла.

1. *Maxwell J.C.* A treatise on electricity and magnetism (Vol. 1). – Clarendon Press, 1892. – 506 p.
2. *Kushch V.I. and Sevostianov I.* Maxwell homogenization scheme as a rigorous method of micromechanics: Application to effective conductivity of a composite with spheroidal particles // *Int. J. Eng. Sci.* – 2016. – 98. – P. 36–50.
3. *Kushch V.I. and Sevostianov I.* Dipole moments, property contribution tensors and effective conductivity of anisotropic particulate composites // *Int. J. Eng. Sci.* – 2014. – 74. – P. 15–34.
4. *Головчан В.Т., Гузь А.Н., Коханенко Ю.В., Куц В.И.* Механіка композитов. (В 12 т.) Т.1. Статика матеріалов. – Київ: Наук. думка, 1993. – 456 с.

## **SECTION 2**

# **CORROSION PROTECTION OF MATERIALS**

---

- fundamental aspects of structural metals and alloys corrosion;
- methods and technologies for structural materials protection against corrosion and stress corrosion cracking.

**THE GENERALIZATION OF WELL-KNOWN SCHEME OF  
ELECTRODE PROCESSES BEHIND CORROSION OF STEELS  
IN HYDROGEN SULFIDE MEDIA**

SVITLANA HALAICHAK, BOHDAN DATSKO,  
YULIIA MAKSISHKO

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The influence of iron sulfides on the hydrogenation of steels with ferrite, perlite and ferrite perlite structure was shown. It was established that hydrogenation and corrosion rate of steels with different structure depends not only its structure, but also the nature of sulfide-containing products of corrosion. The well-known scheme of the influence of hydrogen sulfide on the processes of corrosion and hydrogenation of steels was supplemented by reactions of formation iron sulfides. They can affect the rate of recombination of hydrogen atoms and, respectively, its molation and absorption by metals.

**Introduction.** A large percentage of oil and gas, which are extracted in the world, contains hydrogen sulfide and sulfur-containing organic compounds which can generate it. Hydrogen sulfide accelerates corrosion [1-3] and causes hydrogen embrittlement [4] of steels according to steady views. Therefore, decreases exploitation resource of equipment and pipelines in gas-exploration and processing industries. Its absorption is depended on chemical potential at the interface and diffusion rate, which is determined by the chemical composition and steel structure, temperature and mechanical factors, etc. Thus, the determination of the influence of iron sulfides on the corrosion rate and hydrogenation of steels different structures is an extremely important issue in predicting behavior of metal in specific hydrogen sulfide environments.

**Materials and methods.** Armco iron, 0.8% C and 0.45% C steels were investigated. Iron sulfides  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_9\text{S}_8$  were formed during one hour after anodic polarization at  $E = -600$  mV and concentrations of hydrogen sulfide 1, 10 and 100mg / l in solutions with pH = 3.2; 7.2; 11.2, respectively. The  $\text{H}_2\text{S}$  content was determined by iodometric titration method. X-ray phase analysis of samples was used to identify iron sulfides on DRON 3.0 M diffractometer.

Electrolytic hydrogenation of the samples was performed at the same overvoltage  $E = -350$  mV for one-hour duration in a solution of 0.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5%  $\text{NaCl}$ , in which the composition of the formed sulfide films didn't change. Amount of hydrogen calculated according to the Faraday's law.

The concentration of absorbed hydrogen was determined by vacuum extraction at elevated temperatures. The total concentration of hydrogen in steels and Armco iron was equal to the sum of hydrogen concentrations determined at different temperatures and after one hour in  $C_{H\Sigma}$  equal to  $C_{H200} + C_{H800}$  solutions.

**Results and discussion.** It was established that is due to electrolytic hydrogenation of the investigated metals iron sulfides on their surface increased the volume of generated hydrogen (Fig. 1). But FeS on the 0.8% C steel did not affect these processes. The most significant increase of hydrogen amount was observed in case of formation  $Fe_9S_8$  on steels. At the same time, the volume of absorbed hydrogen also increased, excepted of pyrite and troilite on Armco iron, and pyrite on 0.8% C steel (Fig. 1 (b)). At the presence of  $Fe_9S_8$  on Armco iron hydrogen is reduced more than in  $\sim 7.1$  times, and hydrogenation increased only in  $\sim 2.1$  times.

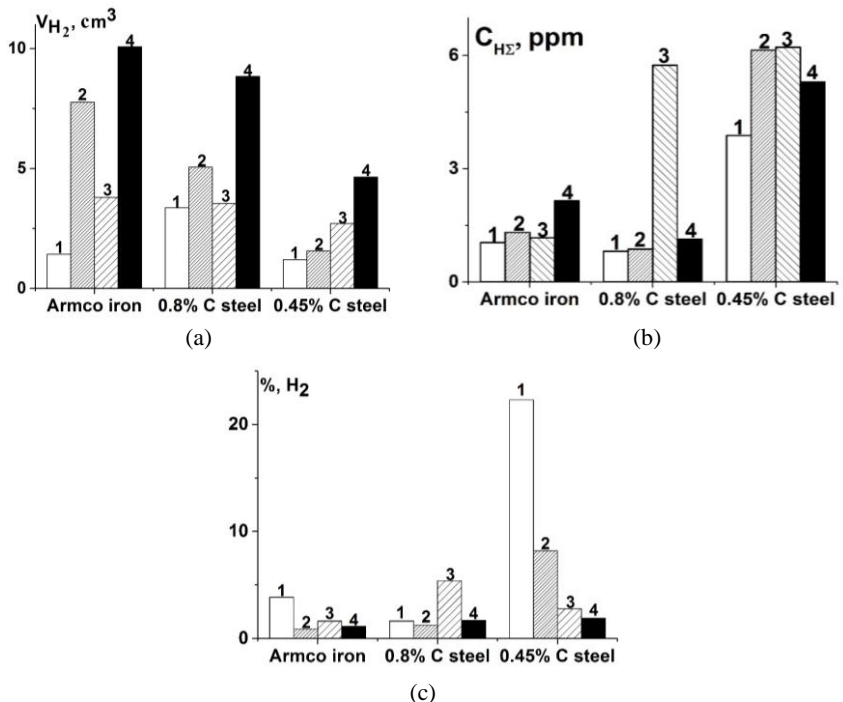


Fig. 1. The volume of generated hydrogen in the process of electrolytic hydrogenation (a) and absorbed hydrogen (b), part of absorbed hydrogen to its total amount, released under corrosion (c) without sulfides (1) and their presence on Armco iron, 0.8% C steel and 0.45% C steel: 2 – FeS<sub>2</sub>; 3 – FeS; 4 – Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

On 0.8%C and 0.45% C steels, where the volume of released hydrogen increases at presence of  $\text{Fe}_9\text{S}_8$  in  $\sim 3.8$ , volume of adsorbed hydrogen higher in  $\sim 1.4$  times. The part of absorbed hydrogen on Armco iron, at the presence of sulfides, reduces in  $\sim 2.4 \dots 4.3$ , while on 0.45% C steel in  $\sim 2.7 \dots 11.8$  times (Fig. 1 (c)). On 0.8% C steel their influence was different:  $\text{FeS}_2$  and  $\text{Fe}_9\text{S}_8$  slightly reduced the proportion of absorbed hydrogen, and  $\text{FeS}$  increased it in  $\sim 3.3$  times. However, this is not reduced the hydrogenation of the investigated metals. Iron sulfides differently affect the rate of individual stages of hydrogen release and can inhibit the absorption of hydrogen. Its evolution on steels consists of several stages. The first stage occurs without inhibition – the delivery of participants of the electro-chemical reaction to the metals surface. After that they are discharging and adsorbed atoms are forming. Such atoms can form molecular hydrogen or diffuse into metal. Sulfides preferentially increase the volume of the generated and absorbed hydrogen. It could be assumed that they slow down the reaction of catalytic recombination of hydrogen atoms, which occurs simultaneously with its desorption. The catalyst of this process was sulfide formed on the surface.

The influence of hydrogen sulfide on the rate of anodic reactions based on literature data could be presented as follows: at the beginning of the interaction of steels with a hydrogen sulfide medium, a surface catalytically-active complex  $[\text{Fe}(\text{HS})]_{\text{ads}}^-$  formed [5]. Future, its oxidation run into  $[\text{Fe}(\text{HS})]_{\text{ads}}^+$ , which in acidic environments promotes ionization of iron and regeneration of hydrogen sulfide. However, in case of steel corrosion in hydrogen sulfide media a number of sulphides can form, which also affect the corrosion rate and reaction of hydrogen evolution, which is very sensitive to the surface state on which this process happened. The influence of hydrogen sulfide on the rate of cathodic reactions based on its electrochemical reaction.

According to the hypothesis of surface catalysts the formation of adsorbed Hydrogen atoms occurs when the complex  $[\text{Fe}(\text{H-S-H})]_{\text{ads}}$  restores. It is also does not take into account the formation of iron sulfides when steels are corroding. The exhaustion of hydrogen sulfide with the time exposure of metals in the environment also has not noticed. Based on these considerations and the obtained results, we proposed extended scheme of the influence of hydrogen sulfide on the corrosion rate and hydrogenation of steels by reactions of formation of the iron sulfides with various composition (Fig. 2).

According our generalization of the well-known scheme the  $\text{Fe}^{2+}$  ions interact with sulfide ions and an unstable mackinawite is formed, which future, depends on the concentration of hydrogen sulfide in the medium, transform into pyrite, troilite or kansite. Cathodic reaction with the formation of adsorbed hydrogen atoms, depends on the adhesion and porosity of iron sulfides formed

on the steel surface can run on the surfaces (cathodic reaction 2) or on steel (cathodic reaction 1).

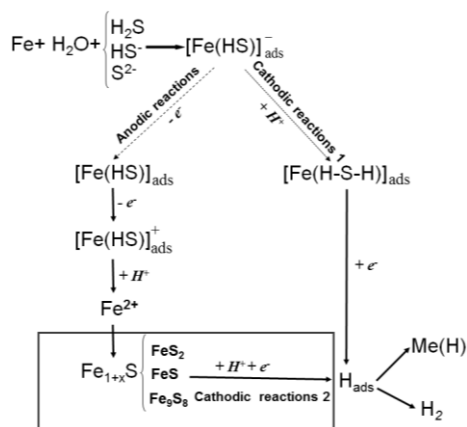


Fig. 2. A well-known scheme of electrode processes behind corrosion of steels in hydrogen sulfide media.

**Conclusions.** A well-known scheme of electrode processes at steel corrosion in hydrogen sulfide media was generalized. It took into account formation of unstable sulfide of mackinawite with its subsequent transformation into pyrite, troilite and kansite. They will affect kinetic of the cathodic reaction of formation adsorbed hydrogen atoms and its molation due to cathodic reaction or electrochemical desorption. These processes determine the chemical potential of adsorbed hydrogen atoms and its absorption by steels.

1. Ren C., Liu D., Bai Z. and Li T. Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide // Mater. Chem. Phys.– 2005. – 93. – P. 305–309.
2. Sun W. and Nešić S. A mechanistic model of uniform hydrogen sulfide/carbon dioxide corrosion of mild steel // Corros. – 2007. – 65, № 5. – P. 291–307.
3. Tang J.W., Shao Y.W., Guo J.B., Zhang T., Meng G.Z. and Wang F.H. The effect of H<sub>2</sub>S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C // Corros. Sci. – 2010. – 52, №6. – P. 2050–2058.
4. Khoma M.S. Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media // Mater. Sci. – 2010. – 46, № 2. – P. 190–200.
5. Ma H., Cheng X., Li G., Chen S., Quan Z., Zhao S. and Niu L. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions // Corros. Sci. – 2000. – 42, № 10. – P. 1669–1683.

# ARTIFICIAL CRACK CLOSURE EFFECT CREATION FOR FATIGUE CRACK GROWTH ARREST IN STRUCTURAL STEEL

YAROSLAV KHABURSKIYI

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

Novel method of fatigue crack growth arrest in structural steels based on artificial creation of crack closure effect is proposed. Special liquid technological environment is used which, falling into a crack cavity and interacting with crack surface metal, forms solid products there, which prevents crack surfaces contact during a period of unloading. This leads to crack arrest in a wide range of stress intensity factor  $\Delta K$ . Crack growth retardation effect enhances with an increase of the active component concentration in a solution. Some technological aspects for practical application of the proposed method are considered.

**Introduction.** Fatigue cracks which commonly occur in materials and structures subjected to cyclic loading can significantly reduce their durability. The duration of fatigue crack growth depends on many factors such as mechanical properties of material, applied loading regimes, aggressive environment action etc. Retardation of fatigue crack growth implies an extension of subcritical crack growth period. This leads, in its turn, to improvement of structure durability including an increase in its residual lifetime.

Stress intensity factor (SIF)  $K$  is used as a parameter which defines stress state in the crack tip and in a case of fatigue crack – a range of SIF ( $\Delta K$ ). Preference is given to the parameter  $\Delta K$  over the maximal SIF  $K_{\max}$  in a loading cycle since  $\Delta K$  rather determines cyclic (reverse) deformation of material in the vicinity of the crack tip, which is a mechanical driving force of the process. Since the fatigue crack closure phenomenon was revealed by Elber [1], effective range of SIF  $\Delta K_{eff}$  has been begun to consider as a parameter which defines more correctly a real level of cyclic deformation in the crack tip. That is why  $\Delta K_{eff}$  has become the main mechanical parameter in fatigue crack growth investigations. Irrespective of the mechanisms which cause crack closure effect, it is more pronounced for ductile materials and under near-threshold crack growth rates [2, 3].

Crack closure is one of the shielding mechanisms which peculiar to fatigue crack growth process, it plays a positive role in fracture retardation [4]. Such beneficial effect of the crack closure phenomenon on crack growth retardation induces a development of methods for artificial crack closure creation [5-7]. A peculiarity of the mentioned methods is a need for composition

solidification at a high level of load (close to the maximum SIF  $K_{\max}$ ). These methods are complicated in their implementation, since it is often difficult or even impossible to fill the crack cavity with powder, or to keep structure element under  $\Delta K_{\max}$  for a long time.

A novel method of fatigue crack growth arrest [8] which is also based on artificial crack closure creation, but devoid of above mentioned disadvantages, is described in the paper. A liquid matter as the special technological environment (STE) is proposed to use. After falling into a crack cavity, it chemically interacts with a metal of crack surfaces. Solid products of substantial volume, which form as a result of such interaction, fill the crack cavity. The mechanism which this method is based on, is similar to intrinsic crack closure caused by products of interaction between metal and humid air or corrosive environment due to fretting corrosion. However natural crack closure is peculiar to fatigue crack growth at low  $\Delta K$ . Therefore the task consisted in a search of such substance which would rapidly provide much more intensive interaction with a metal of crack surfaces. High velocity and interaction intensity are necessary to provide an effectiveness of the method at a high fatigue crack growth rate. Usage of this method should lead to such crack cavity filling by interaction products that causes  $\Delta K_{eff}$  decrease to a level sufficient for total stop of crack growth practically in the whole actual  $\Delta K$  range.

**Experimental procedure.** The experiments were performed on a ductile low strength carbon steel 20 (0.2C) in a state of supply. Fatigue crack growth tests were carried out by cantilever bending with frequency of 1 Hz and under stress ratio  $R = 0$  using beam specimens  $10 \times 20 \times 160$  mm in size with one side notch.

Crack closure effect was periodically determined during fatigue crack growth tests. It was expressed by the coefficient  $U$  as a ratio  $\Delta K_{eff} / \Delta K$ . The diagrams  $F - \delta$  were registered during semi-cycle of loading where  $F$  is load applied to a specimen and  $\delta$  is mutual displacement of two points which are symmetrically placed on both sides of a crack somewhat higher than the crack tip.

The clarification of the efficiency of STE supplied to the crack due to its possible influence on fatigue crack growth was the following. At first, the crack was grown in air with  $da/dN \sim 10^{-8}$  m/cycle, which corresponded approximately to a start of the Paris region at the fatigue crack growth curve. After that loading of the specimen was halted, the ratio  $\Delta K_{eff} / \Delta K$  was determined, and water solution of the proposed chemical substance of a certain concentration put in a crack, and then cyclic loading of the specimen was continued. The liquid easily filled the whole crack cavity after some cycles of



loading, evidently due to the capillary effect. Liquid outflow from the crack tip during semi-cycle of unloading was an evidence of a total filling of a crack.

**Results and discussion.** After STE supply into a crack for several minutes, the crack growth rate began to drop sharply until the complete crack arrest. Further long-term cyclic loading did not reveal crack increment. Thus it is possible to assert about the crack arrest under such conditions of cyclic loading.

Some experimental results from crack closure measurements during fatigue crack growth tests are presented in Fig. 1 and in Table 1. These indicate a sharp increase of crack closure (a decrease of  $U$  coefficient) in a case when the crack treated with STE. This leads, in its turn, to a sharp decrease of  $\Delta K_{eff}$ , which causes crack retardation up to its arrest.

Creation of artificial crack closure by the proposed method consists in a filling the crack cavity with solid products as a result of interaction fracture surfaces of fatigue crack (crack surfaces metal) with the active component of STE. Such products prevent crack closure in semi-cycle of unloading.

To reveal the  $\Delta K$  range where the crack arrest takes place, the specimen after total crack growth stop was gradually loaded up (increase  $\Delta K$ ) and kept a certain number of cycles  $N$ , to be sure in possible crack growth start. Such start was observed at  $\Delta K \sim 40 \text{ MPa m}^{1/2}$ , but the positive effect of treatment was completely removed at  $\Delta K \sim 50 \text{ MPa m}^{1/2}$  only. Evidently, this SIF is close to the fatigue fracture toughness  $K_{fc}$ . Thus, for a chosen concentration of STE it is possible to attain crack arrest in the entire actual range of SIF.

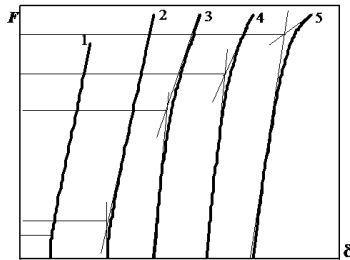


Fig. 1. Diagrams  $F - \delta$  for an evaluation of fatigue crack closure effect.

Table 1. Parameters obtained in crack closure measurements

Marks on Fig. 1	Environment	$\Delta K$ MPa m <sup>1/2</sup>	$\Delta K_{op}$ MPa m <sup>1/2</sup>	$U$	$\Delta K_{eff}$ MPa m <sup>1/2</sup>	$da / dN$ m/cycle
1	Air	15.5	2.2	0.86	13.3	$1.8 \cdot 10^{-8}$
2	STE (aqueous solution)	17	3.4	0.81	13.6	0
3		17	10.2	0.43	6.8	0
4		17	12.7	0.25	4.3	0
5		17	15.1	0.11	1.9	0

The proposed method, in practical terms, should be primarily effective with regard to large-scale structural steel objects, for instance, bodies of ball mills, portal cranes etc. Crack growth of considerable length often precedes fracture of these objects due to their long-term cyclic loading of comparatively low frequency which usually is possible to monitor. Thus the following fracture could be suppressed if technological possibilities allow filling a crack with STE. It should be noted that interaction products form in the crack cavity in a course of cyclic loading therefore the method realization does not require interruption of structure operation.

More complicated problem concerning implementation of the proposed method is improvement the fatigue strength of structural elements before an appearance of a fatigue crack at the surface. Subsurface crack initiation and growth cannot be prevented using STE. However the method should be effective if rate of fatigue crack under its egress to the surface is lower than the critical fatigue crack growth which was discussed above.

**Conclusions.** This investigation focused on a novel method for a creation of crack closure effect, with special attention paid to its effectiveness for fatigue crack growth arrest and application. Chemical method of fatigue crack growth arrest in steels based on artificial crack closure creation due a metal treatment by the special technological environment is proposed, that results in a filling of crack cavity by solid interaction products of active components of the solution with crack surfaces metal. The proposed method of fatigue crack arrest is effective in all actual range of stress intensity factor  $\Delta K$ .

1. *Elber W.* “The significance of fatigue crack closure” in *Damage Tolerance in Aircraft Structures*. – ASTM International, 1971. – pp. 230–242.
2. *Ritchie R.O. and Suresh S.* Some considerations on fatigue crack closure at near-threshold stress intensities due to fracture surface morphology // *Metal. Trans.* – 1982. – 13, № 5. – P. 937–940.
3. *Suresh S., Zamiski G.F. and Ritchie R.O.* Oxide-induced crack closure: an explanation for near threshold corrosion fatigue crack growth behavior. – *Metal. Trans.* – 1981. – 12, №8. – P. 1435–1443.
4. *Cernescu A.* The influence of crack tip shielding on fatigue crack propagation // *Frattura ed Integrità Strutturale*. – 2017. – 11, № 41. – P. 307–313.
5. *Romaniv O.N., Nikiforchin G.N. and Andrusiv B.N.* Effect of crack closure and evaluation of the cyclic crack resistance of constructional alloys // *Soviet Materials Science*. – 1983. – 19, № 3. – P. 212–225.
6. *Venhrnyuk T.P.* Fatigue crack retardation by the application of repair coatings to gas pipelines under pressure. // *Mater. Sci.* – 2013. – 48, № 6. – P. 739–742.
7. *Brown E.N, White S.R. and Sottos N.R.* Retardation and repair of fatigue cracks in a microscale toughened epoxy composite – Part I: Manual infiltration // *Composite Science and Technology*. – 2005. – 65, №15-16. – P. 2466–2473.

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF STAINLESS STEEL IN CONDITIONS OF ULTRASONIC VIBRATION

GEORGII VASYLIEV

National Technical University of Ukraine  
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

The influence of ultrasound vibration on the pitting corrosion of AISI 316 stainless steel was investigated in NaCl solutions. The potentiostatic polarization technique showed one order of magnitude current reduction in the pitting region when the ultrasound vibration of 28 kHz and 10 W is applied to the stainless steel plate. Potentiodynamic polarization showed that under the influence of ultrasound vibration the activation potential of the steel is shifted on 50 mV in the anodic direction, at the same time the repassivation potential is also shifted at nearly 100 mV in the same direction. The reduction of dissolution rate is attributed to removal of corrosion products layer over the pits, that leads to fast repassivation of metastable pits and solution concentration equalization between the pit and bulk solution that stops pit growth. Reduction of local dissolution of austenitic steels with ultrasound vibration is a prospective technique to increase corrosion resistance that can be utilised for corrosion protection of plate heat exchangers in hot water supply and heating systems.

**Introduction.** Plate heat exchangers are becoming the most widespread type of heat exchanging equipment in hot water supply and heating systems mainly due to high heat transfer efficiency and their small size. Heat transfer surface is made of thin stainless plates of 0.2-0.5 mm that are highly vulnerable to local corrosion attacks. Pitting corrosion may cause plate penetration in 1-2 years of operation while the projected period is over 25 years. The search of efficient operation techniques to reduce the rate of local corrosion is highly relevant.

In recent years the application of ultrasound to the corroding stainless steel have been intensively investigated. It was shown, the ultrasound cavitation near the stainless steel surface in chloride containing solution causes sufficient suppression of pitting. The main reason is cleaning of the surface from corrosion products cover over the pits, that lead to the repassivation of metastable pitting [1-3].

The main disadvantage of ultrasound cavitation – very low action radius, only 20-50 cm around the horn. So, the aim of the present work was to replace ultrasound cavitation with vibration, applied to the edge of the stainless steel plate.

**Experimental.** The stainless steel sheet AISI 316 of 0.5 mm thick was cut into lines of 20×200 mm and isolated to remain the working area of 1 cm<sup>2</sup>. One end of the line was attached to the ultrasound horn, while another was

immersed into NaCl solution. The horn was connected to the ultrasound generator operating at 28 kHz with electric power of 10 W.

The electrochemical tests were conducted in the traditional three-electrode cell with stainless steel working electrode, platinum plate as auxiliary and saturated silver chloride electrode (SSCE) as a reference one. Two electrochemical techniques were used to study the influence of ultrasound vibration, i.e. potentiostatic polarization at the potential of +400 mV/SSCE and potentiodynamic polarization with scan rate of 0.2 mV/sec.

**Results and Discussion.** The results of potentiostatic tests are given in Fig. 1. The application of the anodic potential in the pitting region leads to gradual current density rise to reach 3.2 mA/cm<sup>2</sup>. The application of ultrasound vibration reduces anodic current density in one order of magnitude. When ultrasound is turned off the current density rises to reach its previous value.

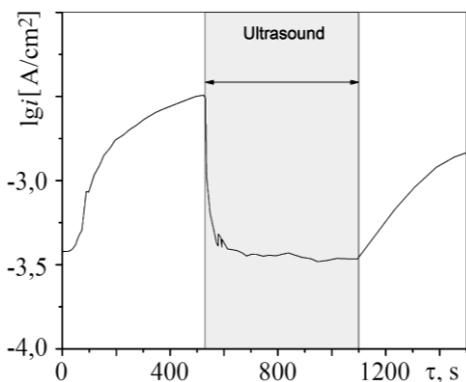


Fig. 1. The influence of ultrasonic vibration on anodic dissolution current of AISI 316 stainless steel in 10 g/l NaCl at 25°C.  $E = +400$  mV/NHE.

Potentiodynamic polarization was performed according to GOST 9.912-89. The pitting resistance basis of stainless steel was determined on the still specimen and on the vibrated one. The anodic polarization was applied until anodic current reached 15  $\mu A/cm^2$ . Once the pitting was initiated, the polarization was reversed (Fig. 2).

According to the obtained data, under the influence of ultrasound vibration the activation potential of the steel is shifted on 50 mV in the anodic direction, at the same time the repassivation potential is also shifted at nearly 100 mV in the same direction. Thus, the application of ultrasound vibration allows to increase the pitting resistance of AISI 316 stainless steel.

The pitting corrosion of stainless steel occurs in three consecutive stages: the breakdown of the passive film, the metastable pitting growth and the

stable pitting [4]. The growth of the metastable pitting depends on the formation of corrosion products cover over the newly formed pit. This cover acts as a diffusion barrier that keeps low pH inside the pitting. If the metastable pitting exists long enough it transforms into the stable one.

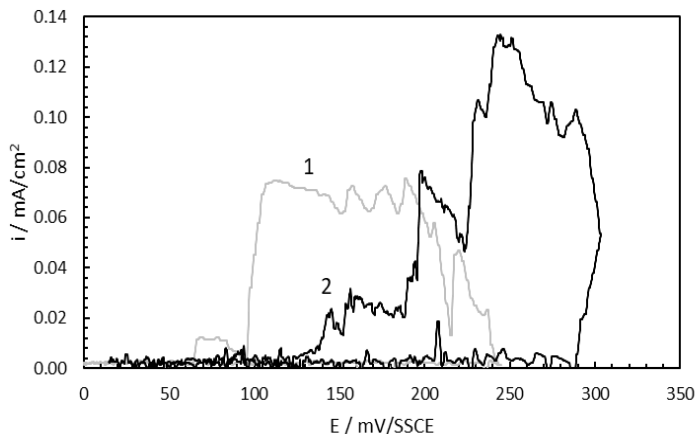


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of AISI 316 steel in 3.5% NaCl: (1) no ultrasound; (2) ultrasound vibration.

Ultrasound vibration influences on the metastable stage. The adhesion of corrosion products cover to the vibrated surface is greatly reduced. Moreover, the efficient solution stirring near the surface prevents pH reduction inside the pitting. These two factors cause most of metastable pitting to repassivate. So, ultrasound vibration allows to reduce the local dissolution rate of stainless steels and enhances passivation.

1. Wang R. Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of SUS304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution // Corros. Sci. – 2018. – 50. – P. 325–328.
2. Wang R. Effect of ultrasound on initiation, growth and repassivation behaviours of pitting corrosion of SUS 304 steel in NaCl aqueous solution // Corros. Eng. Sci. Technol. – 2016. – 51. – P. 201–210.
3. Vasylyev G. and Pidburniy M. Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of austenitic steel // Mater. Today: Proceedings. – 2019. – 6. – P.158-163.
4. Burstein G.T., Pistorius P.C. and Mattin S.P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel // Corros. Sci. – 1993. – 35. – P. 57–62.

## APRICOT CAKE EXTRACT AS A HIGHLY EFFICIENT SUSTAINABLE CORROSION INHIBITOR FOR MILD STEEL IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION

VICTORIA VOROBYOVA<sup>1</sup>, MARGARITA SKIBA<sup>2</sup>,  
OLENA CHYGYRYNETS<sup>1</sup>, YURIJ FATYEYEV<sup>1</sup>

1. National Technical University of Ukraine  
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
2. Ukrainian State Chemical-Engineering University

Inhibition of steel corrosion in 0.5 M sodium chloride solution by apricot pomace extract (APE) was studied. In the presence of the apricot pomace extract, the inhibition efficiency increases and linear polarisation resistance value increases after 48 h of exposure. Atomic force microscopy (AFM) studies were used to characterize the surface morphology of uninhibited and inhibited mild steel specimens. The morphological study indicated inhibitor molecules adsorption on the surface of mild steel specimen.

**Introduction.** Steel alloys are widely utilized in many applications including petroleum industries, especially carbon steel are prone to corrosion when they come into contact with corrosive materials, especially in an environment containing Cl<sup>-</sup> ions. Thus, the monitoring and controlling the corrosion mitigation of the mild steel has been turned to a significant topic of current researches. In recent years, several attempts have been performed by different groups of researchers to study the corrosion inhibition properties of sustainable inhibitors on the mild steel in chloride containing solutions. The use of corrosion inhibitors is one of the most practical methods for corrosion protection of metal components. However, most of the available organic and inorganic inhibitors may have toxic effects that damage environment and underground resources. Therefore, the use of environmentally friendly components such as naturally occurring plant extracts and biodegradable chemical compounds have attracted increasing attention as alternative materials [1-4]. Because of the ecofriendly nature of plant extracts, these materials are called green inhibitors. However, the inhibitor extracted from a waste without harm to plants and environment was seldom reported. It is known that apricot processing by-products are a source of the functional compound and can be used for corrosion inhibition of steel. Apricot fruits (*Prunus Armeniaca L.*) are valued and highly consumed all over the world, both for their flavor and for nutritional qualities. Food processing generates a substantial volume of solid organic by-products, which is usually used for composting or even discarded in open areas, potentially causing environmental problems. Ukraine is one of the major apricot producers in the world with the approximate annual yield of 160 000 tons/year of

fresh fruit, seeds, and kernels, respectively. About 20% of the harvest turns into waste from processing of this raw material. The successful utilization of this natural waste may also provide an option for resource recovery. The pomace of apricot can be used as corrosion inhibitors of steel in chloride-containing media. In the literature, one can also find no information about possible applications of the apricot pomaces and its extracted compounds for the development of corrosion inhibitor of mild steel in 0.5 M NaCl solution. The corrosion protection of mild steel in 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution by apricot juice was studied only in one paper. The aim of the present work is to evaluate the corrosion inhibition effect of apricot pomace extract (APE) as “green” inhibitor of steel in 0.5 M NaCl solution.

### Results and discussion.

**Characterization of apricot pomace extract.** The inhibition performances of the apricot pomace extract (APE) are closely related to the presence of complex organic compounds in its composition. As a result of the GC-MS analysis, 39 phytochemical compounds were identified in the apricot pomace extract. The main components are aldehydes: hexanal (1.32%), (E)-2-hexanal (3.10%), (Z)-2-heptenal (3.65%), heptanal (2.18%), 2-phenylacetaldehyde (1.29%),  $\beta$ -cyclocitral (5.17%), (E,E)-2,4-decadienal (3.65%), also ketones: 2-hexanone (1.03%), 3-hexanone (0.54%). The class of alcohols is presented by (Z)-3-hexenol (0.76%), (E)-2-hexenol (1.87%), hexanol (5.67%).

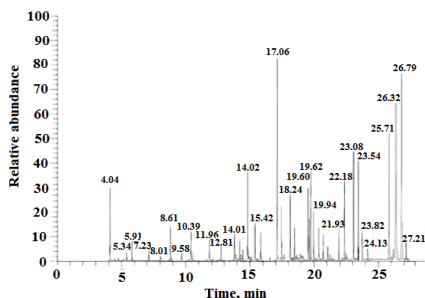


Fig. 1. GC-MS spectrum for apricot pomace extract.

Corrosion rates of uninhibited steel in NaCl alone showed the highest values at all durations of immersion compared to a system containing inhibitors. As can be seen, the data shows that the corrosion inhibition efficiency of the APE increases with the increase on its concentration. This reveals that apricot pomace extract effectively acts as a corrosion inhibitor and has a maximum effect (98.5%) at the maximum concentration tested (800 ppm).

The formation process of the protective layer can be classified into two steps, namely primary adsorption (1-30 hours) as the first step and then a slow

chemical transformation (polymerization) the molecules that were adsorbed on the steel surface (40-48 hours). It is evident from Fig. 3 that inhibition efficiency in 0.5 M NaCl containing APE slowly increased up to the moment when it reached 30 h of immersion, and then it rapidly increased between 40 h and 48 h of immersion till reached its saturation. According to the results above, the maximum inhibition efficiency (about 97%) was obtained at 800 ppm APE extract after 48 h immersion. This may suggest that these optimal conditions allow the extract molecules to be adsorbed on the steel, forming a thin and uniform film. This suggested that the corrosion protectiveness of APE film-forming on the steel surface was enhanced by prolonging the APE treatment. The effect of immersion time in a 0.5 M NaCl solution with APE on the weight loss rate indicated that APE not only keeps its inhibitive activity for steel but also improves its effectiveness over the long-term immersion due to the synergistic influence of the main compounds which offer an additional protection.

The relatively poor protection afforded by apricot pomace extract on steel at the initial immersion compared to the results obtained at long exposure suggests that the formation of a highly protective and stable inhibitor layer on steel surface might need more time than 1-30 h to evolve completely (Fig. 2., Fig. 3.).

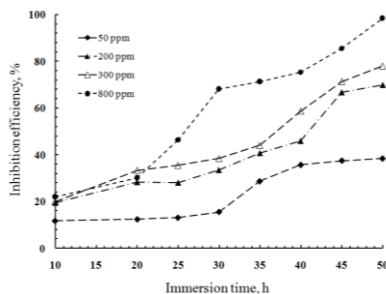


Fig. 2. The relationship between inhibition efficiency and immersion time mild steel in 0.5 M NaCl solution with 50 - 800 ppm APE.

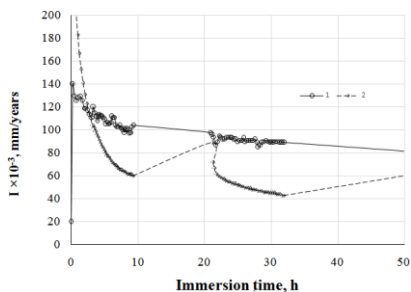


Fig. 3. LPR corrosion rate of mild steel St3 with APE as corrosion inhibitor

The same behavior was shown in the case of the evolution of inhibition efficiency (%) in function of immersion time (Fig.3). Such time dependence means that the formation of a barrier layer on the surface is a continuous process which requires at least 30-38 hours.

Mild steel surface was analyzed by AFM after 24 h (a) and 48 h (b) immersion in 0.5 M NaCl with 800 ppm of APE. The 2D images are shown in Fig. 4. The average roughness of the investigated area was calculated using the



Gwyddion software. The average roughness value for the steel immersed in 0.5 M NaCl is 810.2 nm.

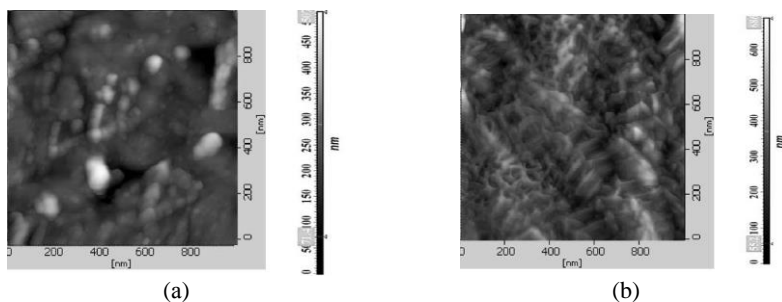


Fig. 4. The two-dimensional AFM image of steel after 24 h (a) and 48 h (b) immersion in 0.5 M NaCl with 800 ppm of APE.

**Conclusions.** Weight loss measurements proved that a highly protective effect is obtained in the presence of APE after several hours of immersion and it remains stable over the time. In the investigated experimental condition, the maximum inhibiting efficiency in the range of 94.6% was obtained by the addition of 800 ppm APE, after about 48 h of exposure to the inhibitor-containing electrolyte. The results of the surface analysis performed by AFM confirm that APE is able to retard the steel corrosion by the formation of a compact and homogeneous surface layer on the metallic surface. Although GS-MC analysis identified the most abundant compounds present in the APE, due to its complex chemical composition, it is difficult to assign the inhibitive effectiveness to a specific constituent. Further experiments are required to explain the role of the various compounds identified in APE and their inhibition mechanisms.

1. Devikala S., Kamaraj P., Arthanareeswari M. and Patel M.B. Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous *Allium sativum* extract in 3.5% NaCl // Mater. today: Proceedings. – 2019. – 14. – P. 580–589.
2. Abd-El-Khalek D.E., Abd-El-Nabeyb B.A. and Abdel-Gaber A.M. Evaluation of *Nicotiana* leaves extract as corrosion inhibitor for steel in acidic and neutral chloride solutions // *Portugaliae Electrochimica Acta.* – 2012. – 30. – P. 247–259.
3. Radovanović M.B., Petrović M.B., Simonović A.T., Milić S.M. and Antonjević M.M. Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions // *Environ. Sci. Pollut. R.* – 2013. – 20, № 7. – P. 4370–4381.
4. Vorobyova V. and Skiba M. Apricot cake extract as corrosion inhibitor of steel: chemical composition and anti-corrosion properties // *Chemistry Journal of Moldova.* – 2019 – 14, № 1. – P. 77–87.

**ВИЗНАЧЕННЯ НАПРУЖЕНЬ РУЙНУВАННЯ ПОКРИВІВ  
АНОДНОГО ТИПУ**

ДАЦКО Б.М.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Досліджено вплив сірководню на захисні властивості електрометалізаційного алюмінієвого та цинкового з розплаву покриву на сталі 20 за умови дії механічних навантажень. Встановлено швидкість корозії сталі 20 та покривів анодного типу в морській воді за наявності різного вмісту сірководню та розчині NACE. Показано, що сірководень практично не впливає на швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покриву. На основі залежностей зміни напружень та електродного потенціалу в часі ( $\sigma$ , МПа- $\tau$ , год та  $E$ , мВ- $\tau$  год,  $E$ , мВ- $\sigma$ , МПа) визначено граничні навантаження сталі 20 за яких покриви руйнуються.

The influence of hydrogen sulfide on the protective properties of arc-spray aluminum and hot-dip of zinc coating on steel 0.2%C under the condition of mechanical strain had investigated. The corrosion rate of steel 20 and of anode type coatings in seawater with various concentrations of hydrogen sulfide and solution NACE had determined. Shown that of Hydrogen sulfide practically has not effect on the corrosion rate of the arc-spray aluminum coating. Based on the dependences of change of stresses and electrode potential in time ( $\sigma$ , MPa- $\tau$ , h and  $E$ , mV- $\tau$ , h,  $E$ , mV- $\sigma$ , MPa) was determined the limiting strains of steel 20 at which the coatings are being destroyed.

**Вступ.** Розвідування і розроблення газонафтових родовищ в межах континентального шельфу чорного моря є одним із важливих завдань для нафтогазодобувної галузі. Освоєння яких ускладняється відсутністю систематичних даних з протикорозійного захисту гідроконструкцій за наявності в морській воді сірководню [1-4]. Для захисту елементів конструкцій морських платформ і трубопроводів від корозії часто використовують металеві покриви [5, 6], проте їх захисні властивості за експлуатації в середовищах за наявності сірководню та одночасної дії механічних напружень не достатньо вивчено. Тому метою роботи було встановити вплив  $H_2S$  та механічних навантажень на захисні властивості покривів анодного типу на сталі 20, за повільного розтягу з одночасним контролем характеру зміни електродного потенціалу.

**Методика експерименту.** Граничні навантаження за яких покриви анодного типу починають руйнуватись визначали на циліндричних зразках діаметром 6,4 мм зі сталі 20 за сталої швидкості їх деформації ( $10^{-6}c^{-1}$ ) з одночасним контролем характеру зміни електродного потенціалу та навантаження. На основі залежностей зміни навантаження та електродного потенціалу в часі ( $\sigma - \tau$  та  $E - \tau$ ) зразків з покривами (рис. 1 (а)), будували графіки залежності зміни електродного потенціалу від величини

механічних напружень:  $E - \sigma$  (рис. 1 (б)), за якими встановлювали їх початок руйнування на сталі.

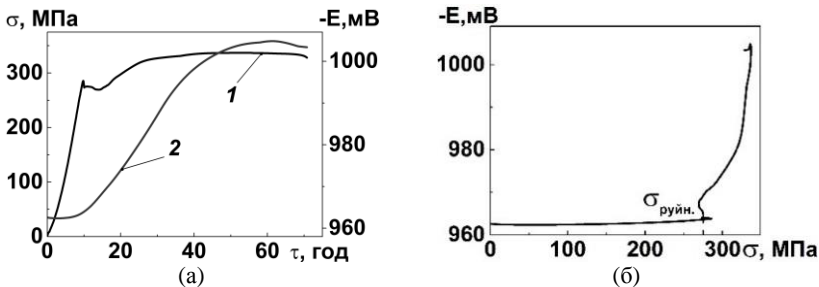


Рис. 1. Зміна електродного потенціалу (2) та напружень (1) сталі 20 з цинковим покривом з розплаву в часі за деформації з постійною швидкістю  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$  (а) та залежність електродного потенціалу від прикладених напружень (б) у ММВ.

Також встановлювали вплив сірководню на опірність корозійному розтріскуванню сталі 20 із покриттями анодного типу відповідно до стандарту NACE [7] на установках ZST 3/3 за статичних навантажень. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом.

Досліджували сталь 20 та захисні покриття нанесені на ній: цинкові з розплаву, отримані шляхом занурення зразків у розплав за температури  $590^\circ\text{C}$  [8-10] (товщина покриття складає  $\delta \sim 100 \text{ мкм}$ ); електрометалізаційні цинкові та алюмінієві, отримані шляхом електродугового наплення за умов:  $U=30\text{В}$ ;  $I=15\text{А}$ ; тиск повітря 6 атм; відстань до зразка 150 мм; ( $\delta \sim 220 \text{ мкм}$ ).

Випробування проводили у наступних середовищах: модельна морська вода (ММВ): 3%-й розчин морської солі ( $\text{Cl}^- \leq 55.03\%$ ;  $\text{Na}^+ \leq 30.59\%$ ;  $\text{SO}_4^{2-} \leq 7.68\%$ ;  $\text{Mg}^{2+} \leq 3.52\%$ ;  $\text{Ca}^{2+} \leq 1.18\%$ ; та інші  $\leq 2.0\%$ ,  $\text{pH} = 6.4$ ); ММВ, з різним вмістом сірководню: 15 мг/л ( $\text{pH} = 5.2$ ), 75 мг/л ( $\text{pH} = 4.8$ ), 150 мг/л ( $\text{pH} = 4.7$ ) та насичена ( $\text{pH} = 4$ ); стандартний розчин NACE (5%-ий водний розчин  $\text{NaCl} + 0.5\% \text{ CH}_3\text{COOH}$ , насичення  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{pH} = 2.7 \dots 4.22 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Для приготування середовищ використовували реактиви кваліфікації «х.ч.» та «ч.д.а.». Значення водневого показника робочих розчинів контролювали рН-метром рН-673.М із скляним електродом ЕСЛ-6307.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Гравіметричним методом за довготривалих досліджень встановлено, що швидкість корозії сталі 20 за 720 год експозиції зростає з підвищенням агресивності середовища (рис. 2 (а)). За концентрації сірководню 15 мг/л у ММВ вона збільшується в  $\sim 1.4$  рази, а за насичення ним в  $\sim 4.4$  рази. У стандартному

розчині NACE швидкість корозії сталі 20 є більша в 8.0...14.0 рази ніж у ММВ.

Виявлено, що швидкість корозії зразків з цинковим покривом з розплаву у ММВ (рис. 2 (б)) в 1.5...2.0 рази нижча, ніж сталі 20, а за насичення сірководнем ММВ у 1.7...3.8 рази. Із збільшенням вмісту сірководню в ММВ від 15 до 75 та 150 мг/л, а також за насичення зростає в ~1.2; 1.5, 2.0 та 4.0 рази. У середовищі NACE швидкість корозії покриву різко збільшується і через ~15 діб він повністю розчиняється.

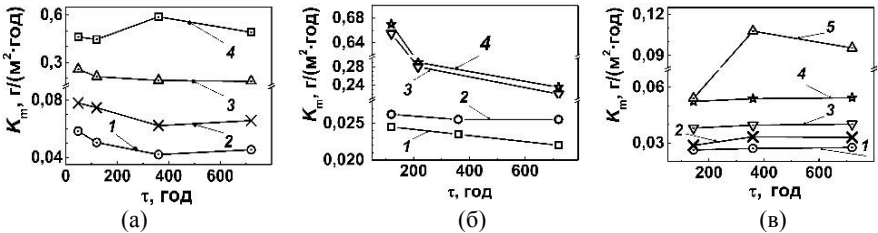


Рис. 2. Корозійна тривкість зразків сталі 20 без покриву (а) з електрометалізаційним алюмінієвим (б) та цинковим з розплаву (б) покритими у ММВ з різною концентрацією сірководню та в розчині NACE: (а), (б)  $\text{CH}_2\text{S}$  (мг/л): (1) 0; (2) 15; (3) 75; (4) 150; (5)  $\text{H}_2\text{S}_{\text{нас}}$ .

За тривалих досліджень насичення сірководнем ММВ та хлорид-ацетатного розчину практично не впливає на швидкість корозії електрометалізаційного алюмінієвого покрив у (рис. 2 (в)). Вона є меншою в 2...8 разів, ніж для сталі 20. Тобто такий покрив можна рекомендувати для захисту від корозії металевих поверхонь у кислих сірководневих середовищах.

Встановлено, що в ММВ цинковий покрив з розплаву починає руйнуватися за напружень ~275 МПа (рис. 3 (а)). При цьому електродний потенціал починає різко зміщуватися в бік від'ємніших значень внаслідок розтріскування покриву та утворення ювенільних поверхонь у ньому. За подальшого зростання напружень потенціал зразків з покривом продовжує зміщуватися у від'ємну область. Це свідчить про те, що тріщини ще не досягають основного металу, потенціал якого в цьому середовищі більш ніж на ~300 мВ додатніший ніж покриву. За напружень ~340 МПа тріщини в покриві досягають основного металу і потенціал починає зміщуватися в бік додатніших значень.

У середовищі  $\text{ММВ} + \text{H}_2\text{S}_{\text{нас}}$  (рис. 3 (в)) початкове руйнування цинкового покриву з розплаву чітко не простежується, що пов'язано зі зміною природи катодних процесів з кисневої на водневу деполаризацію та підвищеною адсорбційною здатністю сірководню та продуктів його дисоціації на ювенільному металі. За напружень ~320 МПа потенціал різко

зміщується в бік додатніших значень, що свідчить про руйнування покриття. В розчині NACE аналогічний характер зміни потенціалу за зростання напружень розтягу (рис. 3 (д)). Цинковий покриття повністю руйнується за  $\sim 310$  МПа.

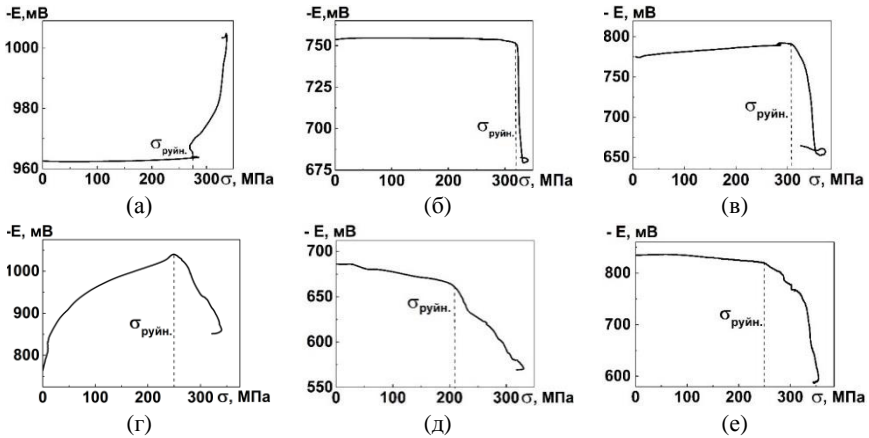


Рис. 3. Залежність електродного потенціалу цинкового з розплаву (а)–(в) та електрометалізаційного алюмінієвого покриття (г)–(е) від прикладених напружень за деформації з постійною швидкістю  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$  у розчинах: (а) MMB; (б) MMB+H<sub>2</sub>S<sub>нас</sub>; (в) NACE.

За побудованими залежностями електродного потенціалу від напружень встановити, що в MMB електродний потенціал електрометалізаційного алюмінієвого покриття на сталі 20 (рис. 3 (б)) зміщується в бік від'ємніших значень практично з самого початку, що свідчить про його руйнування і низьку пластичність. Тріщини досягають основного металу лише за напружень  $\sim 250$  МПа, що встановлено за різким його зміщення в бік додатніших значень. У середовищі MMB+H<sub>2</sub>S<sub>нас</sub> за прикладення напружень потенціал аналогічно, як і для цинкового покриття, починає змінюватися з самого початку в додатніший бік (рис. 3 (г)), за напружень  $\sim 210$  МПа покриття руйнується і електроліт проникає до основного металу.

Аналогічна тенденція зміни потенціалу за повільного розтягу сталі 20 з електрометалізаційним алюмінієвим покриттям спостерігається і в розчині NACE (рис. 3 (е)). Покриття втрачає суцільність за  $\sim 250$  МПа. З подальшим розтягом зразків у досліджуваних середовищах потенціал різко зміщується в бік додатніших значень і покриття втрачає адгезію до основи.

Дослідження опірності корозійному розтріскуванню сталі 20 з металевими покриттями в MMB+H<sub>2</sub>S<sub>нас</sub> та розчині NACE (таблиця 1)

засвідчили, що порогові напруження для сталі 20 дорівнюють  $\sigma_{\text{пор}} = 0.65\sigma_{0.2} = 188$  МПа та  $\sigma_{\text{пор}} = 0.6\sigma_{0.2} = 174$  МПа відповідно.

Таблиця 1. Опірність корозійному розтріскуванню зразків зі сталі 20 з анодними металевими покриттями

зразки	Середовище					
	ММВ+H <sub>2</sub> S <sub>нас</sub>			NACE		
	$\sigma$ , МПа	$\frac{\sigma_{2\text{пор}}}{\sigma_{1\text{пор}}}$	$\tau$ , год	$\sigma$ , МПа	$\frac{\sigma_{2\text{пор}}}{\sigma_{1\text{пор}}}$	$\tau$ , год
без покриття	232	*	360	232	*	500
	200	*	500	200	*	600
	$\sigma_{1\text{пор}}=188$	–	720	$\sigma_{1\text{пор}}=174$	–	720
з цинковим покритвом з розплавом	261	*	430	232	*	380
	$\sigma_{2\text{пор}}=232$	1.2	720	$\sigma_{2\text{пор}}=200$	1.1	720
з ЕМА покритвом	261	*	528	261	*	504
	$\sigma_{2\text{пор}}=232$	1.2	720	$\sigma_{2\text{пор}}=232$	1.3	720

\* – зразок зруйнувався;  $\sigma_{1\text{пор}}$  – порогові напруження руйнування сталі 20;  $\sigma_{2\text{пор}}$  – порогові напруження руйнування сталі 20 з захисним покритвом

Покриття на основі алюмінію підвищують порогові напруження в цих розчинах на ~20 та 30% – до  $\sigma_{\text{пор}}=0.8\sigma_{0.2}=232$  МПа, а цинкові покриття з розплавом – до  $\sigma_{\text{пор}}=0.8\sigma_{0.2}=232$  та  $\sigma_{\text{пор}}=0.67\sigma_{0.2}=200$  МПа відповідно. Тобто збільшують опірність сірководневому корозійному розтріскуванню в середовищі ММВ+H<sub>2</sub>S<sub>нас</sub> та розчині NACE на ~20 та 15%.

**Висновки.** Визначено напруження руйнування електрометалізаційних алюмінієвих та цинкових з розплавом покриттів на сталі 20, які дорівнюють 210...250 та 275...320 МПа за напружень  $\sigma \geq 270$  МПа алюмінієвий покриття втрачає адгезію до основи. встановлено, що в насиченій сірководнем модельній морській воді, цинкові з розплавом та електрометалізаційні алюмінієві покриття підвищують опірність корозійному розтріскуванню на ~20% ( $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0.2} = 0.8$ ), а в розчині NACE – на ~15 та 30% до  $\sigma_{\text{пор}}/\sigma_{0.2} = 0.8$  та 0.7.

Отримані результати свідчать, що для захисту елементів гідрокопструкцій, які експлуатуються в умовах механічних навантажень у середовищах ММВ за наявності сірководню, можна використовувати

електрометалізаційні алюмінієві та цинкові з розплаву покрити. Для підвищення опірності сірководневому корозійному розтріскуванню у кислих середовищах ефективними можуть бути електрометалізаційні алюмінієві покрити.

1. Білецький В.С., Орловський В.М., Дмитренко В.І., Похилко А.М. Основи нафтогазової справи. – Полтава: ПолтНТУ, Київ: ФОП Халіков Р.Х., 2017. – 312 с.
2. Возний В.Р., Ільницький М.К., Яремійчук Р.С. Морські нафтогазові споруди. – Львів: Світ, 1997. – 343 с.
3. Даусон Т. Проектирование сооружений морского шельфа. – Л.: Судостроение, 1986. – 286 с.
4. Крижанівський Є.І., Ільницький М. К., Яремійчук Р.С. Морські стаціонарні платформи: підруч. для студ. – Івано-Франківськ: ІФДТУНГ, 1996. – 200 с.
5. Protection of Iron and Steel by Aluminium and Zinc against Atmospheric Corrosion\*. Sprayd Metal Coatings, BS2569: Part 1, 1964.
6. Aluminizing, DTD 907B. Defence Guide DG-8, Part 2, H. M. S. O., April, 1971.
7. NACE Standard MR-0175-96. Standard Material Requirements Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Materials for Oilfield Equipment. – Houston, Tx.: National Association of corrosion Engineers (NACE), 1996.
8. Maab P. and Peibker P. Handbook of hot- dip galvanization. – Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2011. – P. 493.
9. Kuklik V. and Kudláček J. Hot-dip galvanizing of steel structures. – Boston: Butterworth-Heinemann, 2016. – P.234.
10. Gartland P.O. and Eggen T.G. Thermal Sprayed Aluminum Coatings in Seawater With and Without Cathodic Protection / Pub No. 10, Work Party on Marine Corrosion of Stainless Steels: Chlorination and Microbial Effects (London, UK: European Federation of Corrosion Societies, 1993), p. 195.

**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ Fe-Co-Mo**САЧАНОВА Ю.І., САХНЕНКО М.Д., ВЕДЬ М.В.,  
ЕРМОЛЕНКО І.Ю.Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”

Досліджено мікротвердість та корозійну стійкість гальванічних покриттів Fe-Co-Mo, осаджених з цитратних електролітів на основі феруму (III). Встановлено підвищення мікротвердості системи “Ст.3 – Fe-Co-Mo” у 2.5 – 3.0 рази відносно матеріалу підкладки, сплавотвірних металів і бінарних покриттів Fe-Mo (Co-Mo). Корозійна стійкість покриття Fe-Co-Mo суттєво переважає корозійну стійкість матеріалу підкладки (Ст3). Швидкість корозії зменшується в напрямку зростання pH розчинів, а також зі збагаченням сплаву молібденом.

The microhardness and corrosion resistance of Fe-Co-Mo galvanic coatings deposited from citrate electrolytes based of iron (III) were investigated. The increase of the microhardness of the “mild steel – Fe-Co-Mo” system was found to be 2.5 – 3.0 times relative to the substrate material, alloying metals and binary Fe-Mo (Co-Mo) coatings. The corrosion resistance of the Fe-Co-Mo coating is significantly outweighed the corrosion resistance of the substrate material (mild steel). The corrosion rate decreases in the direction of increasing the pH of the solutions, as well as with the enrichment alloy of the molybdenum.

**Вступ.** Одним з головних напрямів вирішення проблеми корозії металів є подовження термінів експлуатації металоконструкцій. Застосування гальванічних покриттів дозволяє вирішити низку практичних задач, серед яких створення нових і вдосконалення вже існуючих електрохімічних технологій зміцнення та захисту від корозії поверхні деталей машин, до переваг яких відносяться відсутність термічної дії на матеріал деталі, що може викликати небажані зміни в структурі та фізико-механічних властивостях металу; невеликі витрати матеріалу для проведення робіт; осадження покриттів заданої товщини з мінімальним припуском на механічну обробку; можливість автоматизації процесу та одночасне опрацювання великої кількості деталей, що значно зменшує собівартість технологічного процесу. Особливої уваги заслуговують тернарні електролітичні системи металів тріади заліза з тугоплавкими елементами (W, Mo та ін.), що надають можливість одержання матеріалів, функціональні властивості і експлуатаційні характеристики яких істотно перевищують характеристики сплавотвірних металів.

Мета роботи – дослідження фізико-механічних властивостей та корозійної стійкості гальванічних покриттів тернарним сплавом Fe-Co-Mo.



**Методика експерименту.** Покриви Fe-Co-Mo осаджували на прямокутні зразки з низьковуглецевої сталі Ст3 з цитратних електролітів на основі феруму (III) при температурі 25–35°C, pH 4.0 – 4.6 [1]. При доборі кількісного складу розчинів враховували особливості електрохімічної поведінки компонентів розчину [1]. Нанесення сплаву проводили у гальваностатичному режимі при густині струму 2 – 3.5 А/дм<sup>2</sup> із застосуванням джерела постійного струму Б5-47. Як анод використовували пластину з нержавіючої сталі; співвідношення площин катода до аноду становило 1:5, об'ємна густина струму 2 А/дм<sup>3</sup>. Значення pH електролітів контролювали рН-метром рН-150 М зі скляним електродом ЕСЛІ-6307.

Хімічний склад покриттів Fe-Co-Mo визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350.

Корозійну стійкість досліджували в агресивних середовищах різної кислотності: 1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH 3; 3 % NaCl at pH 5; 1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaOH at pH 9.5. Вимірювання корозійної стійкості одержаних покриттів проводили методом аналізу поляризаційних залежностей, який передбачає побудову катодної і анодної гілок вольтамперограм у напівлогарифмічних координатах в інтервалі потенціалів ± 50 мВ від потенціалу вільної корозії.

Верифікацію результатів корозійних тестів здійснювали методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) [2] у середовищі 2 % NaCl. Для вимірювань використовували електрохімічний модуль Autolab-30 моделі PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащений модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10<sup>-2</sup> – 10<sup>6</sup> Гц. Моделювання будови та стану межі розділу фаз виконували методом еквівалентних схем заміщення. До розгляду прийнято параметри з похибкою моделювання еквівалентного ланцюга не більш 10 %.

**Результати та їх обговорення.** Гальванічні покриви Fe-Co-Mo осаджуються з утворенням інтерметалідів Fe<sub>7</sub>Mo, Fe<sub>7</sub>Co, що обумовлює формування змішаної аморфно-кристалічної структури сплаву та дозволяє прогнозувати покращення фізико-хімічних властивостей покриттів, зокрема мікротвердості та корозійної стійкості покриттів [3]. Покриви Fe-Co-Mo, осаджені постійним струмом, мають хорошу адгезію до матеріалу основи та зберігають її за механічних навантажень (полірування, злам під кутом 90°, підготовка шліфів) і температурних впливах (нагрів до 200 °C).

Результати досліджень мікротвердості свідчать про підвищення показників H<sub>V</sub> зразків з покритвом Fe-Co-Mo в 2.5 – 3.0 рази відносно підкладки та в 1.3–3.5 рази відносно покриттів бінарними сплавами та індивідуальних металів (таблиця 1). Більш високі показники H<sub>V</sub> для тернарних сплавів порівняно із бінарними досягаються за рахунок формування інтерметалідів і більш досконалого рельєфу [4].

Таблиця 1. Показники мікротвердості матеріалів різної природи

Матеріал	Ст3	$\alpha$ -Fe	Co	Mo	Fe-Mo	Co-Mo	Fe-Co-Mo
$H_V$ , кгс/мм <sup>2</sup>	200	65–130*	130*	140–230*	390–480	442–465*	594–627

\* – за літературними даними

Результати тестування корозійної тривкості покриттів Fe-Co-Mo з різним вмістом легувальних компонентів показують, що в кислому та нейтральному середовищах відбувається зсув  $E_{кор}$  у позитивний бік відносно матеріалу основи, швидкість корозії при цьому зменшується завдяки формуванню на поверхні покриттів щільної плівки кислотних оксидів молібдену. У лужному середовищі  $E_{кор}$  зсувається у негативний бік внаслідок гальмування катодної реакції за рахунок пасивації поверхні сплавів важкорозчинними ферум (кобальт) гідроксидами. Очевидно, що корозійна стійкість покриттів Fe-Co-Mo з вмістом Fe 51 ат. % і Mo 13 ат. % у лужному середовищі є найвищою. Збагачення покриттів молібденом, яке відбувається переважно за рахунок зниження вмісту заліза, сприяє підвищенню корозійної стійкості в кислому середовищі (таблиця 2).

СЕІ електродів з покритвом  $Fe_{31}Co_{31}Mo_{38}$  ат. %, одержані в 2 % розчині NaCl, в координатах Найквіста (рис. 1 (а)) і Боді (рис. 1 (б)) дозволяють описати досліджувану систему модифікованою еквівалентною схемою Войта, що характерна для мультифазних систем [2]. В області низьких частот  $10^{-2} - 10^2$  Гц еквівалентна схема досліджуваного електроду містить опір електроліту R1, фарадеевський опір R3 ( $R3 = 3400$  Ом) та елемент постійної фази CPE2 (рис. 1в), значення якого знаходиться в межах  $0.66 \pm 0.003$ . В області середніх і високих частот  $10^2 - 10^6$  Гц додатково з'являються індуктивність L2, активний опір R2 і другий елемент постійної фази CPE1, що характеризує оксидну плівку на межі розподілу електроліт / покриття (рис. 1 (г)). Елементи CPE визначають фрактальність фаз, а включення їх у протифазі вказує на лімітування швидкості переносу заряду. Опір індуктивності L обумовлено виникненням гальваноманітних ефектів Холла в області високих частот, пов'язаних з магнітними властивостями покриття, а також з наявністю цілої групи металів, здатних утворювати на поверхні гідратовані оксидні плівки змінної валентності, які різняться питомими опорами і питомою ємністю та обумовлюють декілька шляхів провідності.

Таблиця 2. Показники корозії сталі та покриттів Fe-Co-Mo

Склад покриттів, $\omega$ , ат. %	рН 3		рН 5		рН 9,5	
	$E_{кор}$ , В	$lg i_{кор}$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , В	$lg i_{кор}$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , В	$lg i_{кор}$ , А/см <sup>2</sup>
Сталь Ст3	-0.34	-2.8	-0.35	-3.0	-0.32	-2.8
$Fe_{51}Co_{36}Mo_{13}$	-0.25	-3.7	-0.3	-4.9	-0.46	-5.5
$Fe_{31}Co_{31}Mo_{38}$	-0.16	-4.5	-0.31	-4.8	-0.32	-5.1

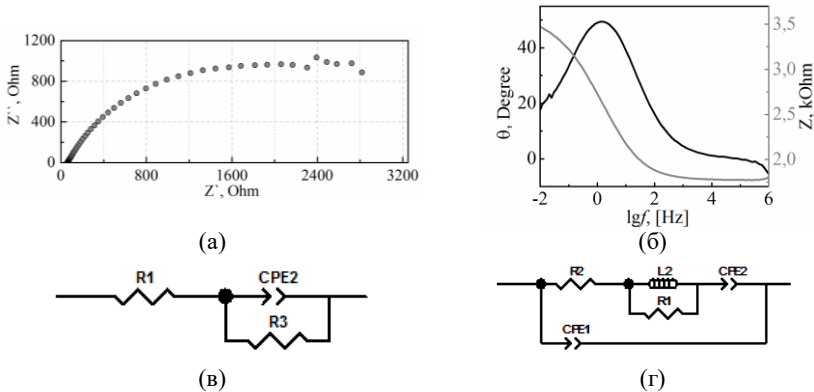


Рис. 1. СЕІ покриття Fe-Co-Mo у координатах Найквіста (а), Боде (б) та еквівалентні схеми заміщення (в), (г).

З огляду на це, можна говорити про те, що в тонкому поверхневому шарі відбувається дифузія, а межа між плівкою та поверхнею металевої фази не перешкоджає перебігу електричного струму, оскільки абсолютні значення омичного опору коливаються в інтервалі 60 – 65 Ом.

**Висновки.** Одержані покриття Fe-Co-Mo мають хорошу адгезію до матеріалу основи та зберігають її за механічних навантажень. Мікротвердість зразків з покритвом Fe-Co-Mo в 1.3 – 3.0 рази переважає матеріал основи, покриття бінарними сплавами та сплавотвірні метали. Корозійна стійкість покриттів Fe-Co-Mo на два порядки величини перевищує корозійну стійкість підкладки – сталі Ст3, підвищується при зростанні рН розчинів, а також зі збагаченням сплавів молибденом.

1. Ермоленко И.Ю., Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Каракуркчи А.В., Мирная Т.Ю. Особенности соосаждения железа (III) с молибденом из цитратных электролитов // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2015. – 6, № 104. – С. 47–54.
2. Barsoukov Ed.E. and Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / Ed.E. Barsoukov,. – N.Y.: Wiley, 2005. – 450 p.
3. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Shipkova I.G. and Zyubanova S.I. Nanostructured magnetic films based on iron with refractory metals // J. Magn. Mater. – 2019. – № 475. – P. 115–120.
4. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Y. and Nenastina T.A. Nanostructured functional coatings of iron family metals with refractory elements // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: Springer Proceedings in Physics / Editor-in-chief O. Fesenko, L. Yatsenko. – Springer, 2018. – P. 3–34.

## ВПЛИВ ЗАЛІЗА НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ СПЛАВУ Zr1%Nb

СТАДНІК Ю.С., ПИЛИПЕНКО М.М.,  
ДРОБИШЕВСЬКА А.О., ЗУЙОК В.А.

Національний науковий центр  
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

Наведено результати дослідження впливу мікрододатків заліза на корозійну стійкість сплаву Zr1%Nb. Показано, що легування сплаву залізом істотно впливає на опірність корозії в реакторній воді при робочій температурі реактора ВВЕР-1000. The results of the study of the influence of iron microadditives on the corrosion resistance of the Zr1%Nb alloy are given. It is shown that the alloying with iron contributes substantially to the resistance to corrosion in reactor water at the operating temperature of the WVER-1000 reactor.

Розвиток ядерної енергетики поставив задачу розробки спеціальних конструкційних матеріалів. Специфіка вимог, що висуваються до конструкційних матеріалів, які призначені для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів ядерних реакторів, полягає в тому, що вони повинні мати дуже високу корозійну стійкість, високий запас міцності і пластичних властивостей та радіаційну стійкість.

Багато робіт показують, що легування цирконію залізом є перспективним для розробки сплавів для реакторів з високою надійністю та безпекою експлуатації. Оскільки збільшення в цирконієвому сплаві вмісту заліза забезпечує матеріалові оболонкових труб необхідні опір повзучості і міцність під час опромінення, забезпечуючи проєктний запас і стабільність опору формозміни оболонок твелів. Крім того, легування сплаву Zr1%Nb залізом підвищує його корозійну та радіаційну стійкість в умовах роботи ядерного реактора. Але разом з тим, додаткове легування сплаву Zr1%Nb залізом знижує його технологічність, що вимагає розробки нової деформаційної та термічної схеми виготовлення труб. Тому вивчення впливу мікрододатків заліза в сплаві Zr1%Nb передбачають дослідження впливу кількості заліза на корозійні, механічні властивості і формозміну, а також розробку оптимальних технологічних схем для виготовлення оболонкових труб і комплектуючих ТВЗ.

Тому визначення оптимального вмісту заліза у сплаві Zr1%Nb є необхідною умовою для забезпечення підвищення технологічності та експлуатаційних властивостей сплаву.

Корозійна стійкість цирконієвих сплавів обумовлюється утворенням на поверхні щільної оксидної плівки, яка уповільнює подальше їх

окислення. Опірність корозії є найважливішим фактором забезпечення працездатності цирконієвих оболонок твелів.

Автоклавні випробування є важливим засобом досліджень, які використовуються під час розробки, вибору та визначення багатьох характеристик матеріалів активних зон реакторів. В автоклавах можна створювати умови по водно-хімічному режиму, тиску та температурі корозійного середовища, що є аналогічними або близькими до параметрів роботи твелів в атомних реакторах.

Для досліджень був використаний метод автоклавування. Корозійні випробування зразків в автоклаві проводили за температури 350°C, тиску 16.5 МПа протягом тривалого часу. Експерименти проводилися у водному середовищі близькому до водно-хімічного режиму ВВЕР-1000, за стандартною методикою, яка застосовується в Україні та деяких країнах під час корозійних досліджень цирконієвих сплавів [1, 2].

Результати корозійних випробувань показані на рис. 1. Встановлено, що всі зразки сплаву Zr1%Nb з різною кількістю заліза окислюються з подібними закономірностями. Аналітичне вивчення кінетики корозії показало, що процес корозії цирконієвих сплавів за тривалої витримки характеризується наявністю двох періодів. Протягом порівняно короткого проміжку часу поверхня зразків сплаву Zr1%Nb активно окисляється і на ній утворюється захисна плівка з кольорами побіжалості, які переходять у чорний колір. З ростом товщини плівки і збільшення її захисних властивостей процес окислення сповільнюється і стабілізується. Мінімальна товщина окисної плівки, яка необхідна для захисту металу і стабілізації процесу корозії змінюється в залежності від багатьох чинників: температури, тиску, характеру агресивного середовища, хімічного складу і структури сплаву. На першому етапі ріст окисної плівки та зміна величини приросту від часу описується рівнянням типу  $(\Delta m/s)^n = kt$ , де  $\Delta m/s$  – збільшення маси зразка внаслідок поглинання кисню і зростання оксиду,  $n = 3$  і  $k$  – константа. Коефіцієнти  $k$  і  $n$  в рівнянні кінетики виводилися за середнім значенням експериментальних даних. Однак така залежність зберігається до 500-600 год. Надалі закономірність корозії змінюється і наближається до лінійної ( $n = 1$ ). Подібні залежності корозійного приросту маси від часу спостерігаються на зразках всіх сплавів.

Приріст маси для сплавів зі вмістом заліза 0.012 мас.% розташовуються дещо вище, ніж для сплавів з більшим вмістом заліза. Розкид даних і точності визначення приросту маси  $\pm 3\%$ . Збільшення вмісту заліза позитивно позначилося на підвищенні опірності корозії. Випробування на корозію у воді при 350 °C показали, що всі досліджувані зразки мають приріст маси менше, ніж у зразка без добавок заліза (0.012 мас.%). Найменший приріст був у сплаві з вмістом 0.102 мас.% заліза.

Підвищення вмісту заліза від 0.012 до 0.102 мас.% у сплаві істотно знижує приріст маси (майже на 25%) за 1250 годин випробувань (див. рис.1).

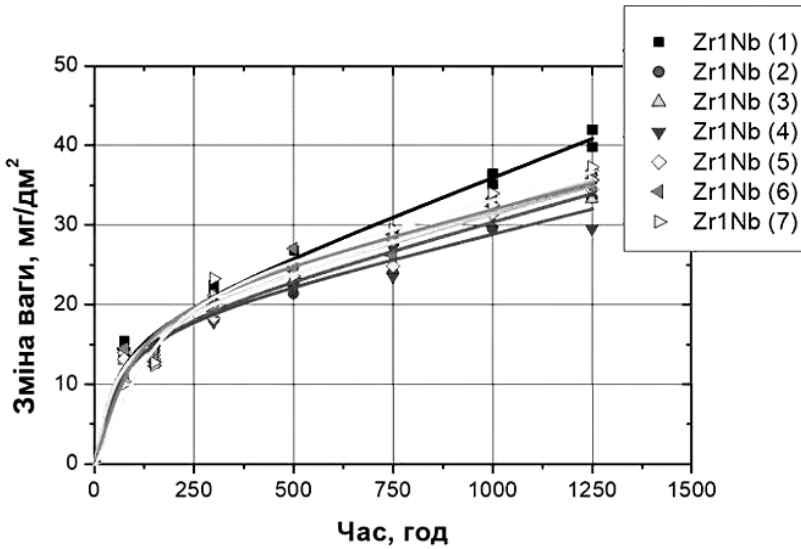


Рис. 1. Швидкість корозії сплаву Zr1Nb з різним вмістом заліза: 1 – 0.012; 2 – 0.042; 3 – 0.072; 4 – 0.102; 5 – 0.132; 6 – 0.162; 7 – 0.192 мас.%

Під час корозії цирконієвих сплавів спостерігається характерна особливість: висока корозійна стійкість, притаманна на перших стадіях окислення, різко погіршується і без зміни зовнішніх чинників швидкість корозії збільшується. Чорна оксидна плівка, що щільно закриває поверхню сплаву, після цього моменту стає білою (або сірою), пористою і крихкою, при цьому швидкість корозії різко зростає. Присутність такої зміни у швидкості корозії зменшує термін експлуатації сплавів цирконію і вносить елемент невизначеності під час вибору їх для виробів. Це явище переходу або перелому в часі протікає по різному, в залежності від поєднання різних чинників.

Відомо, що легування цирконієвих сплавів залізом підвищує корозійну стійкість цирконію і його сплавів. Залізо може знаходитися в оксиді цирконію у виді дво- і тривалентних іонів і, заміщуючи іони цирконію в моноклінній ґратці оксиду, повинні стискувати її, сприяючи узгодженню з ґраткою металу. Кристалізація заліза в ОЦК ґратці також стабілізує необхідну для узгодження з металом моноклінну ґратку оксиду. Отже, легування залізом повинно покращувати корозійну стійкість сплавів цирконію. Переважна більшість дослідницьких робіт з вивчення корозійної

стійкості цирконієвих сплавів підтверджують це. Наприклад, як показано в роботі [3], збільшення вмісту заліза до 2.5 мас.% зменшує величину зміни приросту маси у 2-2.5 рази під час випробувань у воді за температури 350°C.

Нашими дослідженнями встановлено, що для всіх сплавів Zr1%Nb з вмістом заліза від 0.012 до 0.192 мас.% не було досягнуто переходу до прискореної корозії за 2000 годин випробувань. Із наведених даних також видно, що збільшення вмісту заліза від 0.012 до 0.192 мас.% зменшує величину зміни приросту маси на 30 % під час випробувань у воді за температури 350°C протягом 2000 годин.

**Висновки.** Визначено величину зміни приросту маси в процесі корозії у воді складу ВВЕР-1000 за максимальної робочої температури тепловиділяючих елементів реактора ВВЕР-1000 (350 °C) зразків зі сплаву Zr1% Nb з добавками заліза. Дослідження показали високу корозійну стійкість сплавів Zr1%Nb. Легування сплаву невеликими добавками заліза істотно впливає на опірність корозії в реакторній воді. Властивості сплаву Zr1%Nb, що широко використовується в ядерній енергетиці, можуть бути підвищені за рахунок додавання в матеріал заліза.

1. *Красноруцкий В.С., Петельгузов И.А., Яковлев В.К. и др.* Исследование моделей твэлов реактора ВВЭР-1000, изготовленных из кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb после длительных коррозионных испытаний. – Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 2003. – 83, №3. – С.101–107.
2. *Петельгузов И.А.* Кинетика коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb) в воде и паре при температурах 400 и 500°C. – Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – №6. – С. 88–94.
3. *Парфенов Б.Г. Герасимов В.В., Венедиктова Г.И.* Коррозия циркония и его сплавов. – М.: Атомиздат, 1967. – 258 с.

## НАПІВПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ ЦИНКУВАННЯ СПОСОБОМ ЕЛЕКТРОНАТИРАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

УЩАПОВСЬКИЙ Д.Ю., ПУШКІН С.А.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

З використанням напівпромислової установки способом електронатирання здійснено електроосадження цинкового покриття із сульфатного електроліту на зразки з вуглецевої сталі типу У8. Показана можливість цинкування за умови відсутності ретельної підготовки поверхні сталевго катода.

By using of semi manufacturing plant zinc plating by electrowiping method onto samples from CT80 carbon steel was deposited. The possibility of zinc electroplating without careful pretreatment of the steel cathode surface was shown.

Цинкові покриття широко використовуються для захисту від корозії деталей машин та інших виробів із сталі. Альтернативою «гарячому» та гальванічному цинкуванню є електронатирання. В основі цього процесу лежить електрохімічне осадження металу, його перевагами є менша енергоємність та матеріалозатратність ніж у гарячого цинкування, можливість локального нанесення покриттів на масивні конструкції із дещо більшою швидкістю ніж за цинкування в гальванічній ванні. Важливим науково практичним завданням є розробка електроліту цинкування, який би відповідав наступним вимогам: екологічна безпечність, через можливість потрапляння електроліту в навколишнє середовище; висока швидкість осадження покриття (робоча густина струму) – фактор інтенсифікації; відсутність у необхідності ретельної підготовки поверхні через складність цієї операції при роботі з масивними виробами. Зокрема, дана робота присвячується напівпромисловій апробації цинкування способом електронатирання, що здійснюється з метою захисту від корозії сталевих виробів.

У даній роботі цинкування способом електронатирання здійснювали з сульфатного електроліту, склад якого детально описаний у [1,2]. Цинкування проводили за допомогою напівпромислової установки (рис. 1), що складалась із зварювального інвертора постійного струму STURM AW971300 та робочого електрода інструмента (анода). Покриття наносили на плоскі зразки із сталевго фольги та, зокрема, на робочі полотна пил із сталі У8. Покриття осаджували за густини струму  $50 \text{ A/дм}^2$  із розрахунку на робочу площу електрода інструмента (сила струму 100 А). Перед нанесенням покриттів проводили активацію поверхні зразків механічною обробкою водною суспензією лимонної кислоти. Розрахункова товщина



покриттів складала 30...40 мкм. Покриття підлягали натурним корозійним випробуванням в умовах витримки у повітряній атмосфері сільської місцевості із помірно загазованістю під навісом протягом 12 місяців.



Рис. 1. Напівпромислова установка для нанесення цинкових покриттів способом електронатирання: 1 – електрод інструмент (анод), 2 – дослідний зразок катод, 3 – джерело постійного струму (зварювальний інвертор).

У результаті експериментальних досліджень на поверхні сталевих виробів були отримані світлі без крайових дефектів покриття, рис. 2.



Рис. 2. Зразки покриття отриманого цинкового покриття.

Не дивлячись на наявність залишків продуктів корозії на поверхні катода (рис. 1), осаджене покриття з товщиною близько 30 мкм у центральній частині є суцільним без пошкоджень (рис. 2). Після натурних корозійних випробувань тривалістю 12 місяців поверхня зразка із покриттям майже не змінила свого зовнішнього вигляду.

1. *Pushkin S.O., Gryma, M. R., Andriichuk O.O., Ushapovskiy D.Yu. and Motroniuk T.I.* Ecologically safe high-speed electrolyte for application of zinc coating by electro-wiping method // Additional volume of the abstracts of the IX International Scientific Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists “Chemistry and modern technologies”. – Dnipro, 2019. – P. 29–30.
2. *Пушкин С.А.* Скоростной экологически безопасный электролит цинкования // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 9-11 января 2019 г. – Минск: БГТУ, 2019. – С. 397–400.

## ВПЛИВ ОКСИДУВАННЯ НА КОРОЗИЙНУ ТРИВКІСТЬ ТИТАНУ У РОЗЧИНІ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

ШЛЯХЕТКА Х.С.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

Порівняли результати оксидування спеченого порошкового і деформованого титану VT1-0. Рентгеноструктурними, рентгенофазовими та металографічними дослідженнями виявлено відмінності у формуванні дифузійного та оксидного шарів. За допомогою результатів корозійних випробувань у 20% розчині хлоридної кислоти оцінили захисні властивості оксидних шарів різної будови.

The results of oxidation of the sintered powder and deformed VT1-0 titanium were presented. The X-ray diffraction and metallographic studies show differences in the formation of the diffusion and oxide layers. The using results of corrosion tests in the 20% hydrochloric acid solution the protective properties of oxide layers of different structures were evaluated.

**Вступ.** Порошкова металургія – це економічно ефективне виробництво високоякісних титанових виробів, які використовують у різних сферах, де необхідні задовільні механічні властивості та висока корозійна тривкість [1,2]. При цьому, на відміну від традиційної технології, порошкова має низку переваг: в умовах підприємства вдається отримати заготовки з порошкових сумішей із коефіцієнтом використання матеріалу 0.95 (для серійної технології він не перевищує 0.35) [3]. Порошок гідриду титану забезпечує підвищену відносну щільність (до 99%) готових виробів, хімічну гомогенність, однорідну мікроструктуру та високі механічні характеристики кінцевих сплавів за зниження їх вартості [4–6]. Але такі вироби пористі, що погіршує їх антикорозійні властивості проти виготовлених з деформованих титанових сплавів [5]. Водночас, застосовуючи захисні покриття, можна значно підвищити їх корозійну тривкість, особливо в агресивних середовищах.

**Методичні аспекти.** Для порівняльних досліджень було вибрано зразки титану марки VT1-0, отримані традиційно (деформовані) та методом порошкової металургії (спечені), хімічний склад яких після виготовлення ідентичний. Сировиною для спечених зразків були порошки титану ПТ5-1 (ТУ 14-10-026-98) та промислового гідриду титану  $TiH_2$  з різним фракційним складом, а також їх суміш.

Заготовки зразків виготовляли в Запорізькому національному технічному університеті. Спікали в лабораторній електропечі моделі СНВЕ-1.3.1/16ИЗ за температури  $1250 \pm 10^\circ C$  упродовж 180 хв. у вакуумі

(13.3 Па). Об'ємний вміст пор у спечених зразках визначали за їх густиною (ГОСТ 20018-74) порівняно з деформованими.

Оксидували на установці для термічної обробки у вакуумі та в контрольованих газових середовищах.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали рентгенівським фазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано.

Ваговим методом розраховували швидкість корозії у 20% водному розчині хлоридної кислоти. Для оцінки швидкості корозії використали ваговий показник  $K$ ,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . Витримували 35 днів.

**Результати досліджень.** Зразки спеченого та деформованого титану оксидували за такими режимами: R1 – щоб утворити щільну захисну оксидну плівку на поверхні металу; R2 – сформувати, в основному, приповерхневий шар твердого розчину кисню в титані; R3 – утворити оксидну плівку та шар твердого розчину кисню в титані під нею.

У результаті хіміко-термічної обробки (ХТО) за вибраними режимами в кисневмісних середовищах на поверхні зразків формується оксидна плівка. У дифракційному спектрі поверхні зразків поряд зі зміщеними до ближніх кутів рефlekсами матричної  $\alpha$ -фази титану ідентифікували лінії оксиду титану в модифікації рутилу  $\text{TiO}_2$ . Встановили, що фазовий склад поверхневого шару після ХТО не залежить від способу отримання титану (рис. 1).

Виявили, що плівка сформована за режимом R2 є несучільною як на зразках отриманих за традиційною технологією так і методом порошкової металургії. Це пов'язано з її малою товщиною та неоднаковою орієнтацією зерен [6].

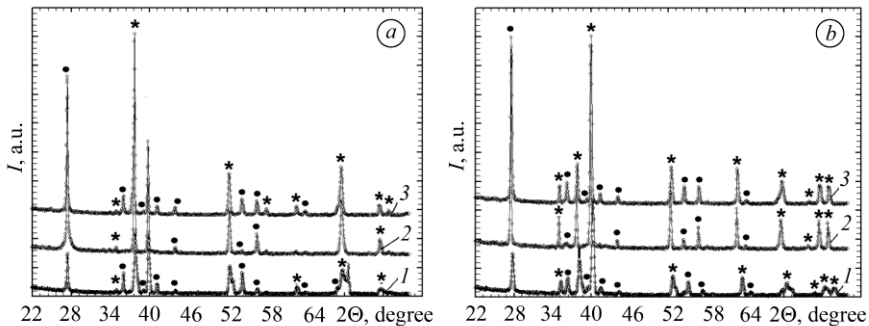


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні деформованого (а) та спеченого з порошку ПТ5-1 (b) титану ВТ1-0, після оксидування за режимом:

(1) R1; (2) R2; (3) R3. ● –  $\text{TiO}_2$ ; \* –  $\alpha$ -Ti.

Слід зауважити, що після режиму R2 інтенсивність оксидування суттєво нижча: кількість рефлексів оксиду  $TiO_2$  менша, ніж після інших (рис. 1). Після режимів R1 та R3 оксидна плівка товстіша та суцільніша з притаманними для спечених зразків дефектами. На спечених зразках оксидування інтенсивніше через більшу дефектність їх будови (структури) порівняно з деформованими, зокрема, підвищену густину вакансій та дислокацій, особливо поблизу пор, а також більшу протяжність меж зерен. Внаслідок цього і формується дефектна оксидна плівка. Під час оксидування за режимом R1 у місцях неоднорідності виявили нерівномірне її наростання, а за режиму R2 – несцільність на спечених зразках з порошку ПТ5-1 і зі суміші порошоків. За режиму R3 зафіксували “заліковування” відкритих пор оксидом. Такий ефект можливий, оскільки відношення Піллінга–Бедворта для рутилу становить 1.76 [6], тобто об’єм оксиду проти титанової матриці більший.

*Корозійні випробування титану ВТ1-0 після оксидування.* Сформована поверхнева оксидна плівка на порядок знижує швидкість корозії зразків деформованого титану і на три – спечених, оскільки оксид заліковує відкриті пори. Водночас, якщо швидкість корозії спечених зразків титану без модифікування приповерхневого шару на два порядки вище, ніж деформованих, то після оксидування за режимами R1 і R3 не залежить від технології отримання зразків і становить 0.001–0.002 г/(м<sup>2</sup>·год).

Таблиця 1. Вплив режимів оксидування на швидкість корозії ( $K$ , г/(м<sup>2</sup>·год)) титану ВТ1-0, отриманого за різними технологіями, у 20% водному розчині хлоридної кислоти

Режими оксидування	Технологія отримання		
	традиційна	з порошку ПТ5-1	зі суміші порошоків ПТ5-1 та TiH <sub>2</sub> (80:20)
Без оброблення	0.03	3.87	5.28
R1	0.001	0.002	0.002
R2	0.003	0.080	0.130
R3	0.001	0.001	0.001

За відсутності суцільної захисної оксидної плівки (режим R2) швидкість корозії деформованих зразків знижується, проте одного порядку, як і зразків зі щільною оксидною плівкою на поверхні (режими R1 та R3) (таблиця 1). У спечених зразків без щільної плівки суттєво погіршуються антикорозійні властивості. Зокрема, швидкість корозії зразків, оксидованих за режимом R2, порівняно з необробленим титаном, знижується лише на 1–2 порядки (таблиця 1). Тонка оксидна плівка не захищає матрицю титану і розчиняється під дією агресивного середовища, тому швидкість їх корозії на порядки більша, ніж оксидованих за режимами R1 та R3 (таблиця 1).

Зі збільшенням часу витримки в агресивному середовищі оксидна плівка на зразках стоншується та інтенсифікується розтравлювання матриці спеченого матеріалу. У зонах структурної неоднорідності матеріал уразливіший до впливу середовища. У результаті цього виникає точкова корозія (можливо, пітинги), що важко підтвердити, оскільки вони подібні на розтравлені пори. Зразки, окисовані за режимами R1 та R3, розчинялись рівномірно. Явних ознак корозійних ушкоджень не виявили. Щільна оксидна плівка надійно захищала титан. За досліджуваної експозиції зразків у водному розчині хлоридної кислоти (35 днів) переваг у формуванні перехідного градієнтного твердорозчинного шару під оксидною плівкою (режим R3 проти R1) в антикорозійному захисті не було.

**Висновок.** Фазовий склад поверхневих шарів після оксидування не залежить від способу отримання титану: чи за традиційною технологією, чи методом порошкової металургії. Антикорозійні характеристики спечених зразків без щільної оксидної плівки суттєво змінюються: швидкість корозії проти необробленого титану знижується на 1–2 порядки. Оксидування з формуванням захисної оксидної плівки (режими R1 та R3) на порядок знижує швидкість корозії зразків деформованого титану та на три – отриманих методом порошкової металургії.

1. *Froes F.H.* Chapter: Powder metallurgy of titanium alloys in *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications* Eds. I. Chang and Y. Zhao. – Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013. – P. 202–357.
2. *Fang Z. Z., Paramore J.D., Sun P., Chandran K.S.R., Zhang Y., Xia Y., Cao F., Koopman M. and Free M.* Powder metallurgy of titanium – past, present, and future // *Int. Mat. Rev.* – 2017. – 63, №7. – P. 407–459.
3. *Ивасшин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А., Моксон В.С., Дузь В.А.* Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // *Наука та інновації.* – 2005. – 1, № 2. – С. 44–57.
4. *Hidalgo A.A., Frykholm R., Ebel T. and Pyczak F.* Powder Metallurgy Strategies to Improve Properties and Processing of Titanium Alloys: A Review // *Adv. Eng. Mat.* – 2017. – 19, №6. – 1600743. doi:10.1002/adem.201600743
5. *Pohrelyuk I.M., Ovchynnikov O.V., Skrebtsov A.A., Shvachko Kh.S., Proskurnyak R.V. and Lavrys S.M.* Corrosion properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy // *Materials Science.* – 2017. – 52, № 5. – P. 700–705.
6. *Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И.* Коррозия и защита металлов. Ч. 1. Химическая коррозия металлов – X.: ХНУ, 2007. – 188 с.

## ОДЕРЖАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ 08X18N10

ШТЕФАН В.В., КАНУННІКОВА Н.О., ПІДРЕЗА В.П.

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

Отримано композиційні оксидні покриття на сталі 08X18N10 методом електрохімічного оксидування. Досліджено їх фізико-хімічні властивості, морфологію та фазовий склад. На підставі отриманих поляризаційних залежностей та показників поляризаційного опору встановлено, що композиційні титан-, алюмінієві оксидні покриття підвищують корозійну стійкість сталі 08X18N10 у хлоридних розчинах. Додавання до складу покриттів оксидів титану та алюмінію підвищує електричний опір ізоляції матеріалів.

The composite oxide coatings on AISI 304 steel by an electrochemical oxidation method were obtained. Their physical and chemical properties, morphology and phase composition have been investigated. Based on the received polarization dependences and indicators of polarization resistance – it was established that composite titanium-, aluminum-containing oxide coatings increase corrosion resistance of AISI 304 steel in chloride solutions. Adding to the coatings of titanium and aluminum oxides increases the electrical resistance of materials insulation.

**Вступ.** Сталь марки 08X18N10 є досить поширеним конструкційним корозійностійким матеріалом в хімічній, машинобудівній та харчовій промисловостях [1-3]. Однак в певних умовах, наприклад в розчинах хлоридів, вона має недостатню стійкість і піддається корозійному руйнуванню. Одним із найважливіших гальванічних процесів є електролітичне осадження композиційних оксидних покриттів та проведення завершальної обробки, завдяки яким можна підвищити протикорозійні та діелектричні властивості покриттів [4-5].

Відносно невелика кількість робіт, присвячених методам електрохімічної модифікації поверхні хромонікелевих сталей, викликає необхідність проведення дослідження в цій області [6].

Метою даної роботи є отримання композиційних титан- та алюмінієвих оксидних покриттів на сталі з протикорозійними та електроізоляційними властивостями.

**Методика досліджень.** Формування оксидних покриттів здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму 50 А/дм<sup>2</sup> протягом 60 хвилин в електролітах №1–6 (таблиця 1). Температура електроліту 18-25 °С. Процес проводили в комірці з робочим об'ємом 200 мл із системою безперервного перемішування. Також для підвищення

захисних властивостей матеріалів проводилась завершальна обробка машинним мастилом та антикором Е-Тес 510.

Таблиця 1. Склади електролітів (моль/л) формування композиційних оксидних покриттів на сталі 08X18H10

№	Склад електроліту, моль/л					
	CrO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2.5	0.32	0.012	0.06	–	–
2	2.5	0.32	0.012	0.06	0.38	–
3	2.5	0.32	0.012	0.06	0.62	–
4	2.5	0.32	0.012	0.06	0.87	–
5	2.5	0.32	0.012	0.06	1.25	–
6	2.5	0.32	0.012	0.06	–	0.5

Дослідження корозійної стійкості оксидованих зразків зі сталі 08X18H10 (0.08% С; 9-11% Ni; ≤0.8% Si; ≤0.2% Mn; 17-19% Cr; 69% Fe) проводили методами лінійної вольтамперометрії, поляризаційного опору, а також в контакт з цинком та поза контактом у 6% водному розчині NaCl за допомогою стандартної методики занурення [7, 8]. Поляризаційні криві знімали на потенціостаті Р-45Х при швидкості розгортки 2 мВ/с. Визначення фазового складу проводили за допомогою картин дифракції рентгенівських променів, знятих на приладі ДРОН-3.0. Морфологію поверхні сформованого композиційного покриття вивчали за допомогою металографічного мікроскопу ZEISS Ахіо, що забезпечує збільшення в 50-1000 разів [1]. Опір ізоляції вимірювали тераометром Е6-13 [9,10].

**Результати та їх обговорення.** В результаті електролізу були отриманні суцільні та добре зчеплені з основою композиційні оксидні покриття чорного кольору. На рис. 1 зображена поверхня покриття зі збільшенням у 1000 разів, яка має суцільний чорний колір з білими крапинками-глобулами, розміром 0.2 мкм – кристалічним діоксидом титану.

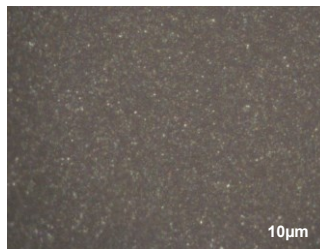


Рис. 1. Морфологія поверхні оксидного покриття, сформованого у розчині №3.





від антикору «Е-Тес 510»). Встановлено, що всі добавки титану та алюмінію мають позитивний вплив на діелектричні властивості покриття, але найбільший опір ізоляції ( $9 \cdot 10^9$  Ом) має покриття з додаванням  $\text{TiO}_2$  із концентрацією 1.25 моль/л. Морфологія композиційних матеріалів має суцільний чорний колір з білими крапинками – кристалічним діоксидом титану.

1. *Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A. and Pancheva H.* Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions // Mater. Today: Proceedings. – 2019. – 6. – 150–157.
2. *Shtefan V. and etc.* Influence of chloride on the anode dissolution of aisi 304 steel // Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna, 29.11 - 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. – № 11. – P. 62–64.
3. *Баламут Н.С., Штефан В.В., Кануннікова Н.А.* Анодное поведение стали 08X18Н10 в хлоридных растворах // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук.- практ. конф., 16-18 травня 2018р.: тези доп. – Харків:НТУ «ХПІ», 2018. – Ч. II. – 186с.
4. *Патент № 119022 Україна №а2018 07699, МПК C25D 11/34.* Спосіб електрохімічного оксидування нержавіючої сталі / *В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова, Н. С. Баламут, О.В. Кобзев* – Публ. 10.04.2019; Бюл. № 7.
5. *Shtefan V., Kanunnikova N., Balamut N.* Anodic oxidation of AISI 304 steel in acidic solutions // Proceedings of Odessa Polytechnic University. – 2018. – 56, № 3. – P. 89–94.
6. *Штефан В.В., Епифанова А.С., Кануннікова Н.А.* Структурно-фазовый состав молибден- и титансодержащих покрытий // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. док. Междунар. науч - техн. конф., 13-17 мая 2019. – Минск: БГТУ, 2019. – 450с.
7. *Кануннікова Н.О., Штефан В.В., Підреза В.П.* Корозійна стійкість оксидованої сталі 08X18Н10 у хлоридних розчинах // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVII Міжнар. наук.- практ. конф., 15-17 травня 2019 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2019. – Ч. II. – 262с.
8. *Shtefan V.V., Kanunnikova N.A., Leshchenko S.A. and Balamut N.S.* Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions. // Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. – 2019. – 30(69), №2, Ч.2. – С.136–141.
9. *Кануннікова Н.А., Штефан В.В., Бофанова М.В.* Противокоррозионные и изоляционные свойства оксидных покрытий на стали 08X18Н10 // Хімічні Каразінські Читання – 2019: XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22 – 24 квітня 2019 р.: тези доп. – Харків: ХНУ, 2019. – С.138.
10. *Баламут Н.С., Штефан В.В., Кануннікова Н.О.* Оксидування сталі 08X18Н10 в кислих розчинах // Підсумкова наук.-практ. конф. Всеукр. Конкурсу студ. наук. робіт зі спец. «Хімічні технології та інженерія», 10-12 квітня 2019 р.: тези доп. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2019. – 25–28с.

## **SECTION 3**

### **MODERN PROBLEMS OF MATERIALS SCIENCE**

---

- modern problems of materials science, the latest materials and technologies;
- hydrogen technologies in materials science;
- tribology and tribological reliability.

## SYNTHESIS OF UNIQUE HIGH-FUNCTIONAL PROPERTIES OF COMPOSITE RADIATION-PROTECTIVE MATERIALS

VALERII IVANOV, EDUARD KLIUIEV,  
YEVHEN STEPANENKOV

Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov of NAS of Ukraine

The paper presents the investigation results of synthesis of new highly effective radiation-protective materials in order to create means of individual and collective protection from X-rays and gamma radiation. The methodological approach to the structural synthesis of unique radiation-protective and mechanical properties in order to obtain the new radiation-protective composite materials was used. On the basis of polydisperse systems, which include ultradisperse particles, the paper briefly describes the design of honeycomb panels with radiation-protective filler and X-ray protective rubber with a pre-segregated powder of a polydisperse mixture of complex rare earth element oxides in the form of optical polyrite.

**Introduction.** Currently, the creation of new effective radiation-protective materials, as well as means of individual and collective protection against X-rays and gamma radiation, which are differed by high operating parameters, is an actual problem not only in Ukraine, but also in other countries of the world.

It's well known that the most effective protection against penetrating ionizing radiation is carried out by materials containing elements with a large atomic number. One of the most common materials is lead. It is used both for the producing of metal products, and as a dispersed filler of various composite materials (rubber, plastics, synthetic resins, etc.). The principal disadvantage of lead-containing materials is their considerable weight, increased toxicity, low durability (due to rapid aging, especially with a high content of lead in the material).

In addition, such heavy elements as depleted uranium, bismuth, tungsten, hafnium, tantalum and some other elements possess effective protective properties. However, their use is often economically justified only in cases when they combine protection with other functions, for example, with the function of ensuring compactness, reducing weight, ensuring chemical inertness, etc. Composite materials containing barium sulfate are also widely used. This is due to the low cost of this filler and its environmental friendship. A significant disadvantage of barium sulfate is its low density, in view of which it has a more limited area of effective use. In the construction of various mobile installations in which considerations of compactness play an important role, steel and cast iron are sometimes used as protective materials [1,2].

Thus, the identified disadvantages of the existing protective materials do not allow the development of fundamentally new means of individual and collective protection against X-ray and gamma radiation.

**Purpose.** Therefore, the main purpose of this work is to use the structural synthesis of creative conversion radiation-protective properties together with a set of mechanical properties, which, in particular, include elasticity, stiffness and strength, to produce new radiation-protective composite materials.

**Formulating the problem.** The creation of new high-performance radiation-protective materials, which will be deprived of these drawbacks, is possible with the use of polydisperse systems, which include ultradisperse particles with a size of less than 1 micrometers [1, 2]. The unique properties of ultradisperse systems are due to the specific nature of the states of atoms and electrons. With an appropriate choice of the matrix material and the filler substance and its transfer to the ultradisperse state, some conditions are created for the transfer of electrons from the ultradisperse particles of the filler to the matrix material, i.e. for the redistribution of charges and the occurrence of strong local electric fields. As a result of this interaction, a system of energetically interconnected ensembles, which have the ability to deflect ionizing radiation, self-organizes from particles of a polydisperse radiation-protective filler, which, in turn, leads to an increase of their path length, which is equivalent to an increase the protective layer thickness.

As ultradisperse particles, at least one metal is used, it can be tungsten, bismuth, zirconium, cadmium, barium or zinc, intermetallic compounds of oxides of carbides, nitrides, borides or hydrides, as well as mixtures of non-metallic materials. The optimal mass ratio of the matrix and the polydisperse mixture through its mixing promotes physicochemical activation, the result of which is the avalanche-like formation of a system of energy-related ensembles that can be influenced by varying the degree of dispersion, segregation and spatial arrangement of the matrix particles.

The comparability of the small particles sizes ( $\approx 2\text{-}10$  nm) in ultradisperse media and the wavelength of gamma-radiation ( $\approx 0.1$  nm) determines the effective scattering of radiation by particles, which can be interpreted as an appearing of a new specific mechanism of X-ray radiation interaction with ultradisperse media. The angle of the radiation deviation from the initial direction can be quite noticeable in the case of a large ultradisperse particles concentration in radiation-protective filler. The scattering of X-rays on small particles leads to an effective increase in the optical length of the photon path in the ultradisperse medium and, as a result, to their additional absorption.

**Results and discussion.** One of the variations for the synthesis of high-functional properties of composite structures is the construction of honeycomb panels with radiation-protective filler, placed between them. This material is a thin aluminum “honeycomb”, placed between the two plates. The material of the

upper and lower plates is usually used carbon fiber or aluminum. Such panels with a honeycomb core have high specific characteristics of strength, rigidity and special properties (sound and heat insulation, vibration resistance, etc.) [3,4]. Their rational use in a particular area should be based on the principle of sufficiency of their functional characteristics related to the economic aspect.

In our case, a comparison was made with the existing analogue, which is the anti-radiation ceiling "Safeboard" of the "KNAUF" company in the form of a metal frame with double skin [2]. As a result of the theoretical and experimental results, it was shown that the developed honeycomb structure of carbon-fiber plastic with the radiation-protective filler in the form of rare earth element and liquid glass in the amount of 40-50% has a number of advantages. First of all, the cost of materials for the producing and the specific weight of the structure are reduced by 30-40% due to the use of lighter honeycomb structures. Secondly, at the same values of the attenuation coefficient, the strength and rigidity of the product are increased by 15-20%.

Another variation for synthesizing the properties of composite structures is radiation-protective rubber, which has such important advantages as cheap manufacturing techniques for such a material, high tightness with low density, resistance to aggressive media, high radiation and thermal stability. A metal-containing rubber matrix based on a complex of the rare earth element oxides with the addition of tin oxide to absorb secondary radiation was used as an analogue for comparison. In our case, as a result of the research, X-ray protective rubber was obtained, which included a rubber matrix filled with a pre-segregated powder of a polydisperse mixture of complex rare earth element oxides in the form of optical polyrite with a particle size of  $10^{-9}$ – $10^{-3}$  m. This product is made in the form of calendered sheets with material fixed in it by autoclave vulcanization. The advantage of the construction is an increasing of the attenuation coefficient of ionizing radiation by 3 times due to an increase of the degree of rare earth element oxides dispersion to 2-5 microns using polyrite.

**Conclusions.** As a result, the observed phenomena of anomalous growth of the degree of radiation protection due to the use of ultradisperse particles, rare-earth elements and liquid glass, as well as optical polyrite lead to a fundamental change of the polydisperse media concepts. The conducted research of the presented methodological approach confirmed the possibility of creating high-functional composite materials of a new technical level, which provide effective protection against X-ray and gamma radiation and significantly exceed traditional materials in physical and mechanical characteristics.

1. Artem'yev V.A., Chuklyayev S.V. and Krikun Yu.A. The passage of X-ray radiation through ultradisperse systems // Atomic energy. – 1995. – 78, № 3. – P. 186–191. (in Russian)

2. *Bulat A.F., Ivanov V.A., Golov K.S., Tkachenko V.A. and Stepanenkov Ye.I.* Phenomenological substantiation of the hydration effect of a phosphogypsum matrix with a rare-earth filler on its radiation-protective properties // Bulletin of the National Technical University “KhPP”. – 2015. – № 49 (1158). – P. 6–11. (in Russian)
3. *Wang D. and Bai Z.* Mechanical property of paper honeycomb structure under dynamic compression // Mater. Des. – 2015. – 77. – P. 59–64.
4. *Fan T.* Dynamic crushing behavior of functionally graded honeycomb structures with random defects // Int. J. Mater. Res. – 2016. – 107, № 9. – P. 783–789.

## THE INFLUENCE OF THE LIQUID LEAD ON THE FATIGUE DURABILITY OF Cr18Ni10T AUSTINITIC STEEL

IVAN KUKHAR, KHRYSTYNA MELNYK

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The fatigue durability of the Cr18Ni10T austenitic steel in the inert environment – vacuum and in the liquid lead for the deformation amplitudes of 0.5, 0.8 and 1% at the room temperature and under high temperatures was investigated. It was shown that with the change the type of load, the effect of liquid metal embrittlement for the steel Cr18Ni10T was realized.

**Introduction.** The adsorption effect of the melts on the mechanical properties of the solid metal appear in the liquid metal embrittlement (LME). The effect may appear when metal materials are deformed in the liquid metal environment, which under normal conditions the materials are plastic.

Although liquid metal embrittlement (LME) has long been studied [1-5], but the mechanism is not yet fully has understood. It is known that the expression of the liquid metal embrittlement can be affected by various factors such as the surface condition, chemical composition of structural materials, the solubility of alloying elements, structure defectives, grain size, temperature, strain rate, stress concentrators, the chemical composition of the melt and so on. Implementation of the LME occurs through the formation of cracks in the surface moist solid liquid metal environment and its further spread.

As the results of studies [6-8] liquid lead and lead-bismuth eutectic for ferritic and ferrite-martensite steels on the load for uniaxial tension LME contribute to the manifestation in the temperature range of 300...450 °C. At the same time, the manifestation of the phenomenon of liquid metal embrittlement for austenitic steel under tension load was not fixed. However, it is possible that another type of stress contribute to the show of LME in austenitic steel. In connection with this assumption, the purpose of the study is to assess the resistance to the destruction of austenitic steels for low-cycle pure bending, when the maximum deformation is concentrated in the near-surface layers of the material being studied.

**Methodology.** Fatigue durability test was conducted by steel deformation amplitudes of 0.5, 0.8 and 1% at room temperature and under elevated temperatures – 300, 350 °C. In the lead melt, the experiment was conducted at a temperature of 350 °C and deformation amplitudes of 0.5, 0.8 and 1.0%.

**Results and discussion.** During tests of the Cr18Ni10T steel was at the room temperature and the deformation amplitudes of 0.8 and 1.0%. The number of cycles to fracture of the deformation amplitude of 0.8% was 48.993 cycles.

With increasing the deformation amplitude to 1% the number of cycles to fracture is reduced by almost four times – to 12.564 cycles. An increase in the ambient temperature to 300 °C with a 0.8% deformation amplitude leads to a slight increase in the number of cycles to fracture compared with room temperature: 58.783 cycles. An increase of the temperature up to 350 °C for the 1% deformation amplitude leads to an increase the number of cycles to destruction by almost twice as much as room temperature: 25.252 versus 12.564 cycles.

Fig. 1 shows the fracture of surfaces of Cr18Ni10T steel after fatigue fracture in a vacuum at 20 °C and high (300 °C and 350 °C) temperatures.

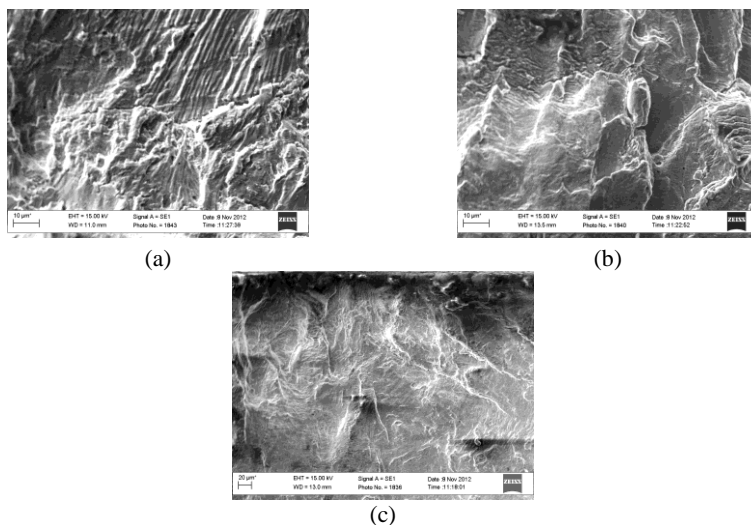


Fig. 1. The nature of the destruction of steel Cr18Ni10T after fatigue tests in a vacuum for amplitude of deformation of 0,8%: (a) 20 °C; (b) 300 °C; (c) 350 °C.

After the analysis of the fractograms it follows that the destruction of Cr18Ni10T steel in a vacuum was viscous nature: for the all temperatures of the test characteristic fatigue nibbles are visible (Fig. 1). It should be noted that as the temperature rises, the picture of a pure viscous fracture becomes even clearer: the fine fibrous structure of the surface of the fracture show more clearly, and the fiber direction generally coincides with the direction of the main development of the crack (Fig. 1, (c)). The destruction has transcrySTALLINE character. The numbers of deformation ridges are increases, which indicate the plasticization of the material compared to room temperature.

The obtained results suggest that the effect of increases fatigue life for austenitic steel with increasing ambient temperature increases with greater strain



amplitude. That is, an increase of the ambient temperature leads to the increase in the resistance of this material by cyclic loading, and after 300 °C there is the increase in durability of more than 50%.

The lead melt environment adversely affects the fatigue life of the steel. With the maximum deformation amplitude of 1.0% and a temperature of 350 °C, the number of cycles to fracture is reduced by almost four times compared with the vacuum test (6.699 versus 25.252 cycles). At the lower deformation amplitude of 0.8%, there is also a decrease in fatigue life, but less significant: slightly less than three times (20.974 versus 58.783 cycles).

Reducing deformation amplitude to 0.5% brings the experiment beyond the low-cycle fatigue interval: the number of cycles without destroying samples in the lead melt reached 135.000 cycles. Their further exposure was discontinued as the purpose of the study was to study the fatigue life of the samples in the low cycle range (up to 100.000 cycles). A significant number of cycles to failure in lead melt in excess of  $10^5$  cycles indicates that, under small alternating loads, austenitic steel can work for a long time in lead melt at elevated temperature and given load type.

The fractographic analysis of the fractured surfaces of specimens loaded in lead shows that this environment contributes to the change in the nature of the fracture. In the lead melt, the number of deformation ridges decreases and the fragile facets of cleavage increase (Fig. 2). The average step of fatigued beards increases compared to vacuum. The transgression nature of the destruction persists. All this may indicate a combined viscous-brittle mechanism of fatigue destruction of this steel in lead melt.

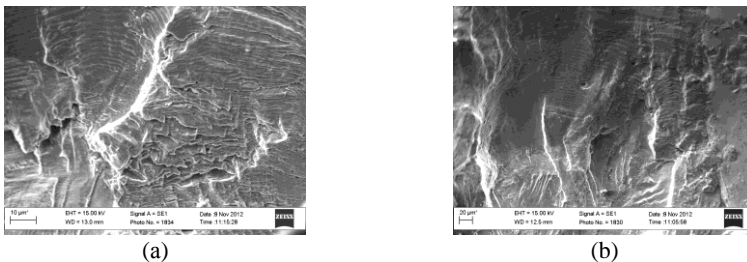


Fig. 2 The fractograms of fracture surfaces of Cr18Ni10T steel after fatigue tests in lead at 350 °C and the various deformations: (a) deformation amplitude 0.8%; (b) strain amplitude of 1.0%.

**Conclusions.** After the fatigue tests in a pure bending test as opposed to the conditions of uniaxial stretching the effect of LME was fixed for austenitic steel. At the temperature of 350 °C and the deformation amplitude of 1%, the lead had a four times reduction in the number of cycles to failure compared to the vacuum medium.

1. Kamdar M.H. Embrittlement by liquid metals // *Prog. Mater. Sci.* – 1973. – 15. – P. 289–373.
2. *Fernandes P.J.L. and Jones D.R.H.* Mechanisms of liquid metal induced embrittlement // *Int. Mater. Rev.* – 1997. – 42. – P. 251–261.
3. *Joseph B., Picat M. and Barbier F.* Liquid metal embrittlement: A state-of-the-art appraisal // *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* – 1999. – 5. – P. 19–31.
4. *Van den Bosch J., Sapundjiev D. and Almazouzi A.* Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of T91 material tested in liquid lead bismuth eutectic // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – 356. – P. 237–246.
5. *Glickman E.* On the role of stress, strain and diffusion in dissolution-condensation mechanism of liquid metal embrittlement // *Defect Diffus. Forum.* – 2007– 264. – P. 141–149.
6. *O.I. Yas'kiv, V.M. Fedirko, I.S. Kukhar* Effect of lead and lead–bismuth eutectic melts on the fatigue life of steels of the martensitic and austenitic classes // *Mater. Sci.* – 2014 – 50, № 1. – P. 102–108
7. *O.I. Yaskiv, V.M. Fedirko, I.S. Kukhar* The effect of the structural state of steels on the mechanical properties in the oxygen saturated lead // *Probl. Atom. Sci. Tech.* – 2016. – № 4. – P. 32–36
8. *Kukhar I.S. and Melnyk K.R.* The mechanical properties of steels of different structural states in the liquid lead // *The 9th International conference of young scientists on welding and related technologies Abstracts, Kyiv, 23-26 May 2017.* PWI NASU. Kyiv. – 2017. – P. 304.

## THE IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF VT22 TITANIUM ALLOY BY DEFORMATION-DIFFUSION TREATMENT

SERHII LAVRYS

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The influence of deformation-diffusion treatment including a combination of the previous cold surface plastic deformation (ball burnishing) and subsequent thermo-chemical treatment (nitriding), on the tribological behavior of the Ti5Al5Mo5V1.5CuFe two-phase titanium alloy in a pair with Cu10Al4Ni4Fe bronze alloy was studied. It is shown that deformation-diffusion treatment of titanium alloy improved tribotechnical parameters (wear resistance, friction coefficient, temperature near the friction zone) of investigated tribo-pairs compared to traditional treatments (ball burnishing or nitriding).

**Introduction.** In the aircraft industry, widespread use is made of high-strength two-phase titanium alloys of different systems (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Mo-2Cr, Ti-6Al-5Mo-5V-1.5Cu-1Fe, Ti-5Al-2.5Sn, Ti-3Al-8V-6Cr-4Zn-4Mo and others). However, these alloys have an important disadvantage: low wear resistance caused by cold micro-welding junctions between the contacting surfaces during friction. To eliminate this disadvantage, titanium alloy working surfaces protect against wear [1-3].

In this paper, we have studied the effectiveness of the deformation-diffusion treatment, which includes previous cold surface plastic deformation (CSPD) with subsequent gas nitriding to improve the wear resistance of two-phase titanium alloys. This combination of surface hardening methods is justified by the fact that the preliminary crushing of the structure by the CSPD method provides an increase in the grain boundary area, an accumulation of linear, point defects and compressive residual stresses in the surface layer, which in aggregate intensifies the processes of nitriding during thermo-chemical treatment (TCT). This makes it possible to reduce the time and temperature of gas nitriding and to combine the process of TCT with standard heat treatment (SHT). With this deformation-diffusion treatment, it is possible to obtain regulated mechanical characteristics of the material care, which sets the SHT, and to form a surface hardened nitrided layer with high wear resistance.

The purpose of the study is to conduct a comparative evaluation of the tribotechnical characteristics of two-phase titanium alloy after deformation-diffusion treatment (combining ball burnishing and nitriding) with the tribotechnical characteristics of this alloy after deformation (CSPD) and after thermodiffusion (TCT) treatments.

**Experimental procedures.** For this research, we chose high-strength Ti5Al5Mo5V1.5CuFe two-phase titanium alloy (the Russian brand of this titanium alloy is VT22), which is widely used in the aircraft industry for aircraft production AN, IL, YC, TU [1, 2].

In order to compare the effectiveness of deformation-diffusion treatment in comparison with traditional (ball burnishing or nitriding) treatment, titanium alloy was treated according to the following regimes:

*Regime R1* – Deformation hardening by the CSPD method. From the whole nomenclature of CSPD methods for the treatment of titanium alloys, those methods based on rolling friction can be applied. This is due to the fact that, during CSPD, titanium alloys are prone to pinching and sticking to the tool. The ball-burnishing method was therefore chosen for carrying out the CSPD. This provides a lower degree of sliding friction and, as a consequence, less probability of defect formation on the treated surface. In addition, burnishing with a ball allows the material to be treated with a lower loading, which reduces the probability of deformation of the less stiff parts and the adhesive junctions of the surface. The ball-burnishing force was 200 N; number of passes – 7; speed – 200 rpm; diamond ball diameter – 5 mm; ball material – synthetic diamond APKM (diamond polycrystalline composite material).

*Regime R2* – Thermodiffusion hardening, namely nitriding combined with SHT. SHT of Ti5Al5Mo5V1.5CuFe alloy provides heating according to the degree regime: I degree – heating to a temperature of 820...850°C, exposure for 1 ... 3 h; °II degree – cooling with the furnace to 740...760°C, exposure for 1...4 h, subsequent cooling to 450°C at a rate of 5°C/min; III degree – heating to a temperature of 500...650°C, exposure for 2...4 h, cooling at a rate of 5°C/min.

Nitriding was carried out on the equipment, which allows for reproducing the technological regulations for the heat treatment of alloys (cyclical changes of temperature, heating and cooling rates) and for providing temperature, time and gas-dynamic regimes for nitriding in a single technological cycle.

*Regime R3* – Deformation-diffusion hardening. Deformation-diffusion treatment involves the previous ball burnishing (R1) with subsequent nitriding (R2). The nitrogen was puffed to the reaction chamber at I degree of the SHT and released at the end of the SHT. We used commercially pure gaseous nitrogen deoxygenated and dehydrated as a result of passage through a capsule with silica gel and titanium chips heated to a temperature ~50°C greater than the saturation temperature.

Tribological tests were performed on the SMT-2 friction machine with automatic determination of the change in the friction coefficient and temperature near the friction zone. The friction schema was “disc-block”. The friction path was 1000 m at a specific load of 0.6 MPa and a sliding rate of 0.6 m/s (300 rpm). For lubrication, a mineral hydraulic oil AMG-10 was used due to its use in the hydrosystems of the AN airplane chassis. The type of lubrication was boundary

lubrication (partial immersion of the tested disc in the lubricant container). The discs (body) are made of Ti5Al5Mo5V1.5CuFe titanium alloy, whose surface was hardened under the R1 – R3 regime. The block (counter body) was fabricated from Cu10Al4Fe4Ni bronze. Wear resistance was evaluated by change (loss) in the body weight, counterbody and friction pairs. Weighing the specimens after friction was performed on OHAUS analytical scales with an accuracy of  $\pm 1$  mg.

**Results and discussion.** The analysis of the results for the tribological tests of deformation hardened (R1) titanium samples show that the wear intensity of the counterbody (bronze block) twice exceeds the wear intensity of the titanium disks (Fig. 1 (a)). In addition, the changes in the friction coefficient and temperature near the friction zone were fixed during friction interaction of the investigated tribo-pairs. In the area of stable wear, the coefficients of friction and temperature near the friction zone were at a level of 0.24 and 44°C, respectively.

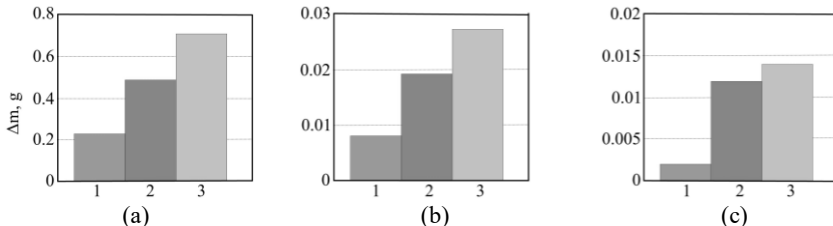


Fig. 1. Weight loss of titanium alloy body (1), bronze counterbody (2) and tribo-pair (3), where the titanium alloy is hardened according to the regimes: (a) R1; (b) R2; (c) R3.

The topography of the wore surface of the investigated tribo-pairs is characteristic for an adhesive wear mechanism. During such friction at a distance of the interatomic order, adhesive junctions and micro cold welding of contacting surfaces with energy release occur. When the molecular interaction between the micro cold welded surfaces is greater than the material strength limit, and the bodies continue to move together, then removal of the softer material from the surface occurs. As a result, adhesive craters are formed on the contact surface of the samples with lower material hardness (bronze), and smearing (transferred materials) on samples with higher hardness (titanium alloy). Such areas of smearing are chaotic; there are also places where they overlay one to one. They are directed by sharp edges towards the frictional flow of the material.

Thus, on the one hand, ball burnishing increases the microhardness (due to the increase of linear and point defects), and improves the roughness and the bearing capacity of the titanium alloy surface. This should increase the wear resistance of the material, but, on the other hand, in the given friction conditions, this leads to an increase in the area and the speed of activation of adhesive

junctions and micro cold welding of titanium with bronze, intensifying the adhesive wear of the tribo-pairs.

Nitriding of the titanium alloy (R2) increases the wear resistance of the tribo-pairs by an order of magnitude compared to ball burnishing (Fig. 1 (b)). The thermodiffusion saturation of the titanium alloy with nitrogen provides a lower friction coefficient 0.14 and temperature near the friction zone 29°C at the stage of stable wear.

The topography of the nitrided titanium alloy wore surface indicates slight wearing of the material. In this case, the bronze wearing surface has a characteristic abrasive wear mechanism with the formation of furrowed micro relief. This is due to the fact that during nitriding a relief is formed on the surface of titanium alloys where the spots of actual contact during friction appear to be the highest and the hardest micro surfaces of the surface profile (nitride phases). During friction, these microcircuits, like an abrasive, roil the softer (mild) surface of the counterbody, leaving the furrows.

Tribotechnical tests have shown that titanium alloy hardened by deformation-diffusion treatment does not wear out over the whole range of tests, which is evidence of the good antifriction properties of its surface (Fig. 1 (c)). The friction coefficient of such a tribo-pair is 0.09, and the temperature near the friction zone remains at 24°C.

The wore surface topography of the deformation-diffusion hardened after friction did not change. During the friction interaction, the wore surface of the counterbody (bronze) wears out after the abrasive mechanism. In this case, the counterbody wore surface in pairs with the disk hardened by the R3 regime has a smaller number of furrows than those that worked with the disk hardened according to the R2 regime, where there are more and deeper furrows.

**Conclusion.** The deformation-diffusion treatment therefore provides an increase in the tribotechnical characteristics of the tribo-pair Ti5Al5Mo5V1.5CuFe titanium alloy – Cu10Al4Fe4Ni bronze compared to traditional treatments: ball burnishing or nitriding. This deformation-diffusion treatment at the stage of stable wear provided a lower friction coefficient (0.09 vs. 0.24 for burnishing or 0.14 for nitriding), a lower temperature near the friction zone (24°C vs. 44°C or 29°C, respectively) and lower wear intensity of the tribo-pair (0.014 g vs. 0.706 g or 0.027 g, respectively).

1. *Moiseyev V.N.* Titanium alloys: Russian aircraft and aerospace applications. – New York: Taylor & Francis Group, 2006. – 216 p.
2. *Molar A.G., Kotsyuba A.A., Bychkov A.S. and Nechiporenko O.Yu.* Structural materials in aircraft construction. –Kiev: KVITS, 2015. – 400 p. (in Russian)
3. *Megson T.H.G.* Aircraft structures for engineering students. 5th ed. – UK: Butterworth-Heinemann, 2012. – 864 p.

## APPLICATION OF ICP-MS ANALYSIS METHOD FOR PRECISE DETERMINATION OF ELEMENTAL COMPOSITION OF VT20 ALLOY POWDER

IHOR LEMISHKA, OLEKSIY FILIMONOV,  
ANASTASIIA DUMYCH

Lviv Polytechnic National University

Using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) methods was investigated VT20 titanium alloy powders. It is shown that the investigated powders are characterized by a globular shape of the surface with a small size variation within the studied fractions. Full compliance of the investigated powders with the elemental composition of the VT20 alloy was confirmed.

**Introduction.** As known, the main material for manufacturing products using additive technology is metallic powders. Among them, the most promising are titanium alloy powders with spherical parts, which are obtained using the technology of a Plasma Rotating Electrode Process – PREP [1]. However, the production of such powders using this method is very complicated and expensive process [2]. Particles of such a powder must comply with such requirements: globular surface and homogeneous elemental composition. That's why the most important task is establishing compliance of the parameters of the powder with the known requirements.

The investigation of the surface morphology of VT20 alloy titanium powders was performed using SEM. On the other hand using an EDS allows to make an approximate estimation of the elements composition, that's why there was performed another method – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS to refine the composition up to decimals.

According to SEM results, the powder is characterized by the globular shape of the particles with a granular structure of surface, which is compliant with spheroidization technology (Fig. 1).

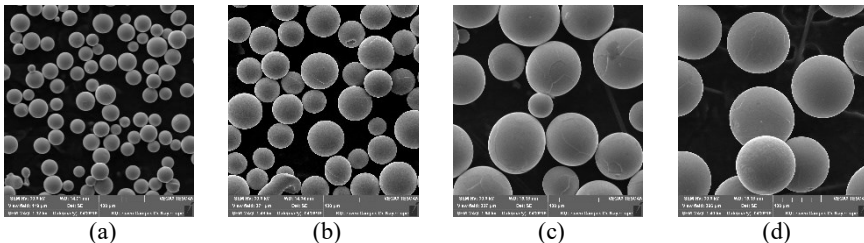


Fig. 1. The morphology of VT20 alloy titanium powders of different fraction: (a) less than 40  $\mu\text{m}$ ; (b) 40-80  $\mu\text{m}$ ; (c) 80-100  $\mu\text{m}$ ; (d) 100-140  $\mu\text{m}$ .

To perform the ICP-MS analysis, the sample solutions were loaded into the Microwave Digestion System Mars 6. Investigations were performed using the modes which are shown in a Table 1.

Table 1. Performing modes of ICP-MS analysis

Temp (°C)	Ramp (mm:ss)	Hold (mm:ss)	Pressure (psi)	Power (W)	Reagents
210	15:00	15:00	800	900-1050	HNO <sub>3</sub> HF

Results of preformed ICP-MS analysis are shown in a Table 2.

Table 2. Results of preformed ICP-MS analysis

Element	Weight (g)	mg/100ml	mg/100mg	mg/100mg wt%
Al	0.107	5.998	55.935	5.593
Fe	0.107	0.1567	1.465	0.146
Si	0.107	0.2505	2.342	0.234
Ti	0.107	94.925	887.152	88.715
V	0.107	2.708	25.311	2.531
Zr	0.107	2.976	27.815	2.781

**Conclusions.** There was established that the investigated VT20 alloy titanium powders are characterized by a globular shape of the surface with a slight variation dimensions within the known fractions. According to the results of the ICP-MS analysis, the full compliance of the investigated powders with the elemental composition of the VT20 alloy was confirmed.

1. *Ma Q. and Francis H.F.* Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications. – Elsevier Publisher: Butterworth-Heinemann, USA – 2015. – 628 p.
2. *Isonishi K., Kobayashi M. and Tokizane M.* Production of Ti-6Al-4V alloy powders by plasma rotating electrode process // *Tetsu-to-Hagane*. – 1989. – 75, №10. – P. 1913–1920.
3. *Zou L., Liu X., Xie H. and Mao X.* High-quality Ti-6Al-4V alloy powder prepared by PREP and its processibility in hot isostatic pressing. – 2017. – CMC 2017: High Performance Structural Materials. – pp. 61–67.
4. *Yin J.O., Chen G., Zhao S.Y., Ge Y., Li Z.F., Yang P.J., Han W.Z., Wang J., Tang H.P. and Cao P.* Microstructural characterization and properties of Ti-28Ta at. % powders produced by plasma rotating electrode process // *J. Alloy Compd.* – 2017. – 713. – P. 222–228.
5. *Jose-Luis Todoli.* Atomic Mass Spectrometry: Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry. – Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition). – 2019. – pp. 209-217.



**BEHAVIOR OF TEMPERED SURFACE NANOCRYSTALLINE  
STRUCTURES OBTAINED BY MECHANICAL-PULSE  
TREATMENT**

OLHA MAKSYMIV

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The influence of tempering on structure, phase composition and mechanical properties of surface nanocrystalline (NCS) layer on 40Kh (0.4C-1Cr) steel obtained by mechanical-pulse treatment (MPT) was studied. It was established that tempering in the temperature range of 200 – 500°C hasn't changed the phase composition of strengthened NCS layer contained from  $\alpha$ -Fe but essentially influenced on its microhardness, grains size and value of relative stresses in ferritic lattice. Highest wear resistance obtained for 40Kh steel's specimen after MPT and tempering at 300°C which possesses minimal grain size.

**Introduction.** Nanocrystalline structures (NCS) and technologies of their production have been a source of great interest to scientists and engineers in recent years because of unique properties [1]. Obtaining of NCS with high mechanical properties (strength, plasticity, wear resistance, etc) is particularly important. The technology of mechanical-pulse treatment (MPT) [2] has been recently developed and successfully used for steels to produce surface NCS by severe plastic deformation (SPD). Subsequent tempering of NCS is one of the ways to improve its mechanical properties. The additional thermal treatment could have the opposite effect on NCS: stabilization of NCS properties [3] on the one hand and theirs degradation due to partial loss of the initial nanoscale of NCS on the other hand.

The aim of the present research was to study the influence of tempering temperature on structure and mechanical properties of NCS surface layer produced by MPT on 40Kh (0.4C-1Cr) steel.

**Materials and Methods.** MPT was applied to 40Kh steel specimens of two geometries: flat and cylindrical. Flat specimens for X-ray analysis and microhardness measurements were machined by MPT using flat surface grinding machine SPC-20. Cylindrical specimens (rings) for wear resistance studies were machined by MPT using slightly modified grinding machine 1K62. Inserts were produced from VCh-60 cast iron (3.3C-2.6Si-0.6Mn-0.3Ni-0.1Cr) in the as-received state. All specimens made of 40Kh steel after MPT were tempered at 200, 300, 400 and 500°C during 1 hour. Wear resistance studies were carried out on friction machine MI-1M according to ring (specimen) - insert (counter body) scheme [4] in oil medium at the load of 2 MPa and sliding velocity of 0.9 m/s. The weight loss  $\Delta G$  of tested specimens after certain time (6 hour) was considered as the wear parameter.

**Results and Discussion.** The metallographic studies at higher magnifications revealed the texture of deformation (Fig. 1 (a)) which confirmed intense shear deformation necessary for surface nanostructurization during MPT [5]. Dark areas on the surface represent only other crystallographic orientation of theirs compared with light ones, but don't represent occurrence of another phase. The fragmentation of the structure in the form of unequiaxed stretched areas was observed at even higher magnifications. It allows us to assume that NCS consists of unequiaxed grains as well. The quantitative assessments of  $H_{\mu}$  in a depth  $\delta$  from the surface (Fig. 1 (b)) showed that microhardness varied from maximal value  $\sim 8.5$  GPa on the surface to 2.8 GPa in the matrix material, which was in 3 times less. Thickness of the strengthened layer was  $\sim 130$   $\mu\text{m}$ .

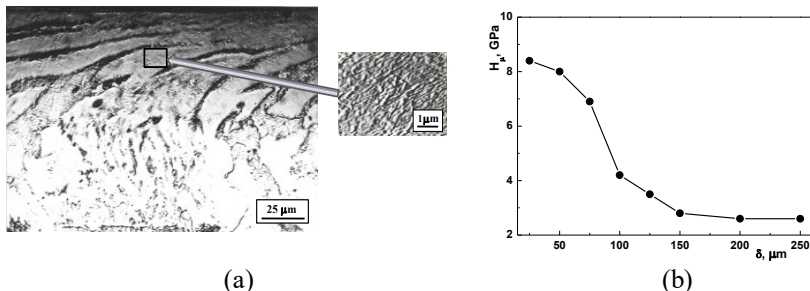


Fig. 1 Texture of deformation with fragment of the surface layer (a) and distribution of microhardness  $H_{\mu}$  in depth from surface  $\delta$  (b) of 40Kh steel after MPT.

According to X-ray analysis, the steel after MPT had a microstructure, which consisted of pure ferrite  $\alpha$ -Fe with grain size  $\sim 60$  nm (Fig. 2). The solubility of carbon in iron lattice at ambient temperatures under equilibrium conditions is negligibly small compared with its content in the steel. So, it can be assumed that all carbon was located at the grain boundaries in atomic state when martensite and cementite were absent in the microstructure. Such unconventional state of carbon for ferrite-pearlite steel could be explained by the fact that the total area of grain boundaries in NCS structure is on several orders higher than in microcrystalline one. Therefore, the influence of carbon contained in cementite on mechanical properties of microcrystalline steels differs from its influence on the same properties of NCS structures when it is in atomic state at grain boundaries. So, not only extra small grain size, but also anomalous carbon state in the steel should be considered at analyzing NCS.

The structural-phase state of steel's NCS layer wasn't been changed after tempering: another components, besides of ferrite wasn't detected. One of the features of MPT treatment is retardation of cementite formation in the studied steel at tempering in such range of tempering temperatures.

Tempering significantly influenced on the grain size, relative stresses in the lattice and microhardness of the surface NCS (Fig. 2). Thus, with increase of tempering temperature, the microhardness of the surface layer decreased. However, the microhardness of the surface layer was more than in two times higher even after tempering at 500°C compared with the as-received state (Fig. 1b). It could be the result of not only retaining of NCS, but also enriching of the surface layer by carbon.

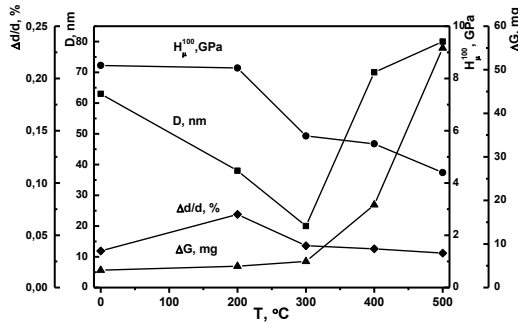


Fig. 2 The dependence of the microhardness  $H_{\mu}$ , nanocrystalline's grain size  $D$ , relative stresses of the lattice  $\Delta d/d$  and wear resistance  $\Delta G$  of surface NCS on different tempering temperatures.

The grain size decreased up to about 20 nm at increase of tempering temperature up to 300°C and then increased. The decreasing of the grain size was unexpected. However, it should be noted that unidirectional shear thermoplastic deformation leads to formation of unequiaxed stretched grains in the surface layer. Then, the fragmentation of unequiaxed grains to more equiaxed grains at the tempering temperature in range of 200 – 300°C was possible, and it was resulted in decreasing of grain size  $D$  [5]. On the other hand, grains fragmentation needs some level of stresses, which occurred due to tempering. In the studied case it was shown that value of relative stresses  $\Delta d/d$  in the lattice increased at the tempering temperature of 300°C compared with untempered state. This process evidently caused grains fragmentation. At the tempering temperatures above 300°C, increase of the grains size was accompanied with decreasing of stresses in the lattice which indicated the correlation between  $D$  and  $\Delta d/d$  in all tempering temperature range.

Wear resistance of 40Kh steel with surface NCS depends on tempering temperature. The highest wear resistance was inherent to the specimens without tempering or after tempering at 200 and 300°C. In that case, the grains of NCS were the smallest and the microhardness was the highest. At higher tempering temperatures, microhardness and wear resistance of the surface significantly decreased. In general, there was the correlation between  $H_{\mu}$  and  $\Delta G$ . At the same

time, it should be emphasized that wear resistance of the surface layer obtained by applying the treatment MPT+tempering 300°C was almost the same as at the treatment MPT without tempering or MPT+tempering 200°C, but the microhardness  $H_{\mu}$  was significantly lower (Fig 2). On the other hand, MPT+tempering 300 °C owned the smallest grains of surface NCS. Hence, it was assumed that the grains refining of NCS was responsible for maintaining of rather high wear resistance of the surface layer. NCS was characterized by extra low friction coefficient [6], and the positive effect of MPT on wear resistance of the surface layer with reduced microhardness after tempering at 300°C could be associated with it. Consequently, stable high wear resistance of the surface layer was resulted by two confronting factors: decreasing of microhardness and subsequent grains fragmentation. Such unique combination of properties of NCS, namely high wear resistance, low friction coefficient and low relative stresses, are very important for components working under high-cycle fatigue, corrosion-fatigue and contact loads.

**Conclusions.** Strengthened surface layer obtained by MPT on 40Kh steel formed NCS with defined texture of deformation with unequiaxed grains. It is indirectly confirmed by further refinement of NCS during tempering up to 300 °C. The X-ray analysis revealed that NCS surface layer strengthened by MPT consisted in grains of ferrite only. Therefore, all carbon in NCS surface layer was in atomic state at grain boundaries. Surface NCS without tempering and tempered at the temperature up to 300°C were characterized by the highest wear resistance. There were two confronting factors influenced on wear resistance: decreasing of microhardness and subsequent grains fragmentation.

1. *Kurzydowski K.J.* Microstructural refinement and properties of metals processed by severe plastic deformation // Bulletin of The Polish Academy of Sciences – 2004. – 52. – P. 301–311.
2. *Nykyforchyn H., Kyryliv V., Maksymiv O., Slobodyan Z. and Tsyruhnyk O.* Formation of surface corrosion-resistant nanocrystalline structures on steel // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – 11, №1.
3. *Vasiliev M.O., Prokopenko G.I., Filatova V.S.* Nanocrystallization of metallic surfaces with using the methods of intense plastic deformation (review) // Uspehi Fiziki Metallov. – 2004. – 5, № 3. P. 345–399.
4. *Nykyforchyn H., Kyryliv V. and Maksymiv O.* Wear resistance of steels with surface nanocrystalline structure generated by mechanical-pulse treatment // Nanoscale Res. Lett. – 2017 – 12, № 1.
5. *Yurkova A.I., Belots'ky A.V. and Byakova A.V.* Mechanical behavior of nanostructured layer formed by severe plastic deformation under diffusion flow of nitrogen. – Mat. Sci. Forum. – 2006. – 503-504. – P. 645 – 650
6. *Buckleu D.H.* Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication. – Amsterdam: Elsevier, 1981. – 631 p.

**FINDING STRUCTURE OF HYDROGEN SUBLATTICE OF  
Mg<sub>2</sub>NiH FROM DFT CALCULATIONS**

IGOR OSHCHAPOVSKY

Ivan Franko National University of Lviv,  
Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

Free energies of several structure models of cubic modification of compound Mg<sub>2</sub>NiH were evaluated by DFT method. The results show that neither uniform distribution of 1H per Ni nor 4- hydrogen coordinated Ni atoms plus uncoordinated Ni are favourable. Models, containing 2- or 3-hydrogen coordinated Ni are expected to be more realistic.

Magnesium alloys attract significant attention due to their high specific hydrogen absorption capacity. The hydrogenation of compound Mg<sub>2</sub>Ni with hexagonal structure undergoes in several steps: formation of solid solution Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> keeping the structure of parent intermetallide, transformation of hexagonal solid solution into (pseudo)cubic Mg<sub>2</sub>NiH compound and, finally, formation of complex Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> hydride. Mg<sub>2</sub>NiH has two modifications – high temperature cubic and low temperature monoclinic having close parameters of the unit cell [1]. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> hydride has three modifications – two monoclinic and one cubic. There is also amorphous hydride Mg<sub>2</sub>NiH<sub>1.8</sub>, which could be synthesized by reactive ball milling. It should be noted that crystal structures of many hydrides, including Mg<sub>2</sub>NiH, are not investigated by neutron diffraction, thus the positions of hydrogen atoms remain unknown. This work is an effort to find the most probable model of structure of Mg<sub>2</sub>NiH hydride.

Moreover, computational investigations can complement diffraction studies as they can reveal more accurate local structure. Partial occupation of hydrogen positions is quite common, but it raises the question whether hydrogen atoms are uniformly distributed or some segregation occurs. This question can be addressed by calculations.

The structures of cubic modification of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> as well as both modifications of Mg<sub>2</sub>NiH have close values of parameters of the unit cells and very similar powder patterns. Therefore, the metal sublattices of these phases are similar. We focus on simpler cubic modification.

Several models with different coordination of Ni atoms were generated. The unit cell of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, used as starting model, contains 4 Ni atoms, each surrounded by 4 H atoms. Therefore, in case of Mg<sub>2</sub>NiH two groups of models with different coordination of Ni are possible: four Ni atoms, each with 1 neighbouring H atom; combination of Ni atoms with more H atoms and Ni atoms without H atoms. The H atom coordination of Ni atoms was considered as primary factor, determining energies of hydrogenation, while orientation of these

fragments was considered as the secondary one. Therefore, in case of models with 1 H atom per all Ni atoms, Niggli reduced cell was used to speed up the calculations.

The calculations of free energies of several models of title compound were carried out by DFT method using program JDFTx 1.4.1, pseudopotential library SG15, planewave basis functions with cutoff energy 40 Hartree (1088 eV). The first step was energy minimization to 10<sup>-8</sup> Hartree and structure optimization up to 10<sup>-7</sup> Hartree on more coarse 4x4x4 k-points mesh. Then final calculations of free energy for 300K on denser 8x8x8 k-points mesh was carried out.

Two models with 1 H atom per all Ni atoms were generated in the following way. Niggli reduced cell of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> without hydrogen atoms was analyzed for voids, where insertion of H is possible. One void with radius 1.2 Å and six voids with radii 0.75 Å were found. Both models with occupation of one of these voids had high positive values of energy of hydrogenation (+178 kJ/mol and +36 kJ/mol respectively) and such coordination of Ni atoms is hardly possible.

The next two models had cubic cells with four hydrogens around single Ni atom, forming square and tetrahedral distorted square respectively. These also had positive values of energy of hydrogenation. Model with tetrahedral distorted square coordination was more favourable (+24 kJ/mol) than model with square coordination (+40 kJ/mol).

These results show that neither uniform distribution of 1H per Ni nor 4-coordinated Ni atoms plus uncoordinated Ni are favourable. That's why models, containing 2- or 3-coordinated Ni are expected to be more realistic and are currently under investigation.

1. *Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S. and Srinivasan V.* Mg<sub>2</sub>NiH: A new hydride phase in the Mg<sub>2</sub>Ni-H<sub>2</sub> SYSTEM // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 1988. – 13, №12. – P. 749–759.

**FORMATION OF BINARY COMPOSITIONS IN CLAY  
MINERAL-SILICA SYSTEMS**

V. PAIENTKO<sup>1</sup>, A. MATKOVSKY<sup>1</sup>, N. LIEDIENOV<sup>2,3</sup>,  
A. PASHCHENKO<sup>2,3</sup>, V. KULIKOUSKAYA<sup>4</sup>, E. SKWAREK<sup>5</sup>,  
L. BABENKO<sup>6</sup>

1. Chuiko Institute of Surface Chemistry
2. State Key Laboratory of Superhard Materials,  
International Center of Future Science of Jilin University
3. Donetsk Institute for Physics and Engineering  
named after O. O. Galkin of NAS of Ukraine
4. Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus
5. Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University
6. Kholodny Institute of Botany of NAS of Ukraine

Chemical and SEM methods were used for definition of the quantitative characterization of particle formation in binary compositions containing clay minerals and silica. Pyrogenic silica, diatomite, kaolin, bentonite as well as bentonite-a300, kaolin-a300, bentonite-diatomite, kaolin-diatomite with a silica percentage of 1-3% were used as objects of investigation. It has been established that compositions based on kaolin have scaly and lamellar structure of the particles. In case of bentonite-containing materials, the formation of “mushroom” particles is observed. According to SEM data, the particle diameter varies from 3 to 12 nm and from 200 to 800 nm for kaolin- and bentonite-containing materials, respectively.

The preparation and widespread use of powdered materials are associated with various processes of dispersion. In this case, the interphase surface of particles increases, and in the case of multi-component systems, it becomes more homogeneous. Interparticle interaction or autogenesis is mainly due to intermolecular and electrostatic interactions. The latter occurs with the appearance of charge on the surface when the particles move relative to each other. As monodisperse powders, the result of autogenesis may be the formation of chains in mutually perpendicular directions, which contributes to the formation of a certain porous structure. The nature of the particles formation as compositions is important, because it further determines the rheological characteristics of the system as well as its aggregate stability.

The purpose of this study is a definition of the quantitative characterization of particle formation that occurs during the dispersion of binary compositions containing clay minerals and silica in a knife mill.

The objects of study were kaolin and bentonite clays. As additional silica component the fine dispersed silica (pyrogenic silica 300) and biogenic origin-

diatomite (80-90%  $\text{SiO}_2$ ) were used. It is known that the clay particles are in the form of flakes and plates, particles of pyrogenic silica has spherical shape, and diatomite has a parallel layer structure, penetrated by holes resembling a sieve.

Figure 1 shows SEM images of the individual components (pyrogenic silica, diatomite, kaolin, bentonite).

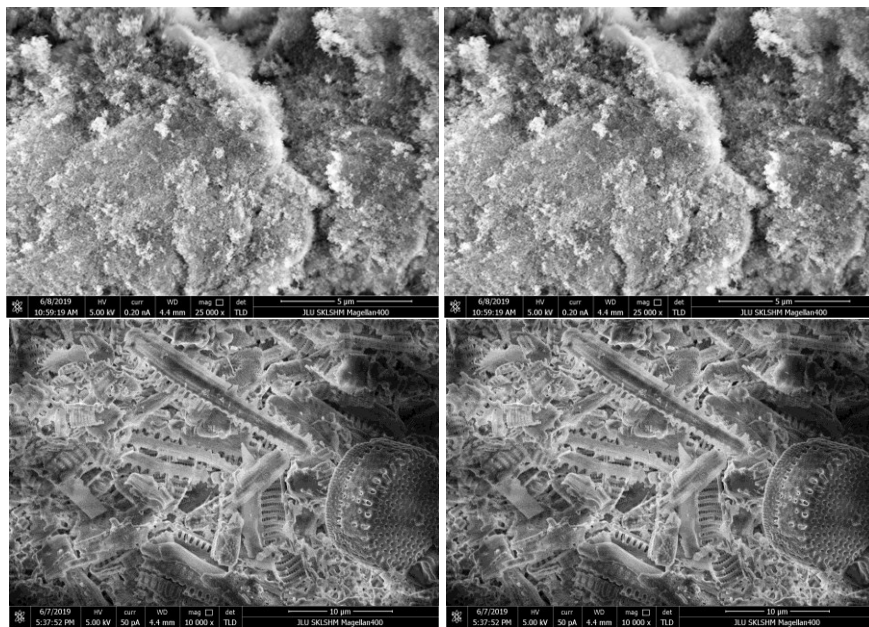


Fig. 1. SEM images of the individual components (pyrogenic silica, diatomite, kaolin, bentonite).

Figure 2 and 3 show SEM images of binary compositions after dispersion.

On the basis of the images, the completely different nature of the formation of compositions based on kaolin and bentonite can be observed. In the first case, the scaly and lamellar structure of the particles is retained, which is probably due to the high degree of crystallization of kaolinite. In the second case, there is the formation of “mushroom” particles, i.e. due to an interparticle interaction. In this case, the particle diameter varies from 3 to 12 nm and from 200 to 800 nm, respectively.



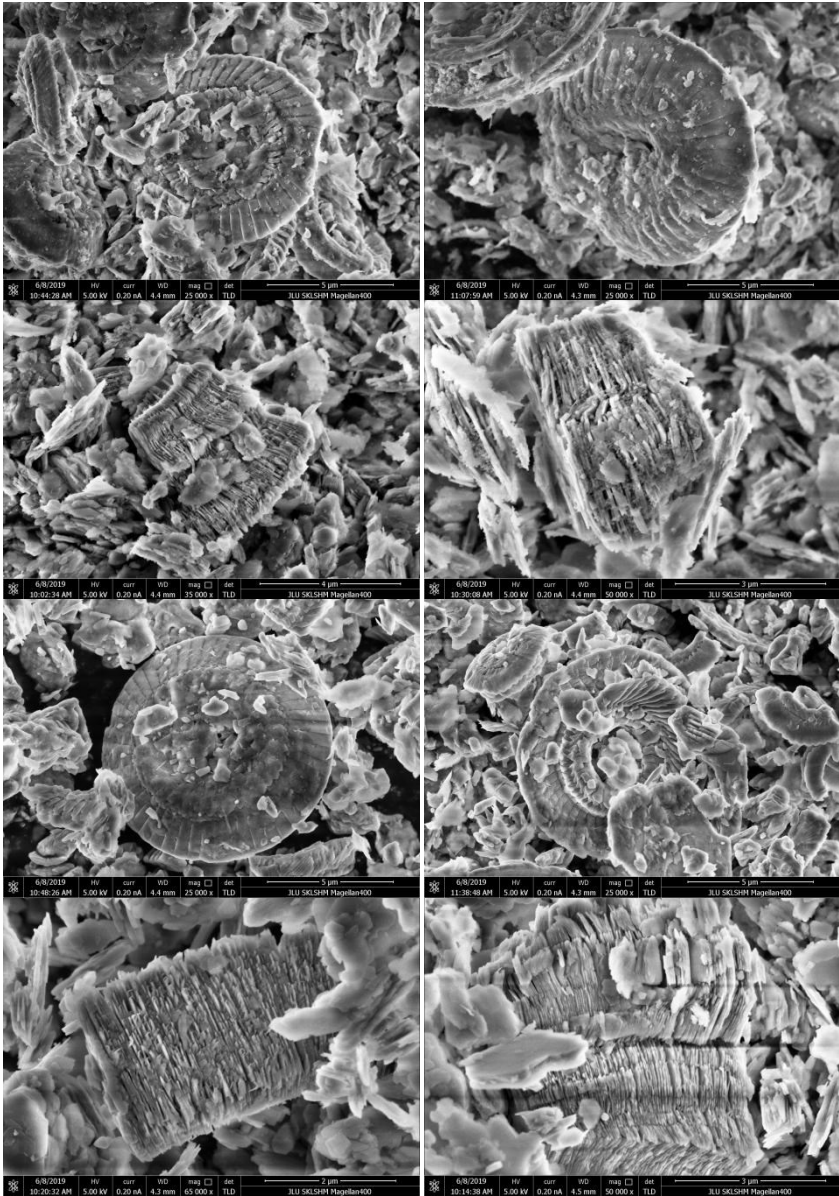


Fig. 2. SEM images of binary compositions after dispersion (bentonite-a300, kaolin-a300, bentonite-diatomite, kaolin-diatomite with a silica percentage of 1-2%).

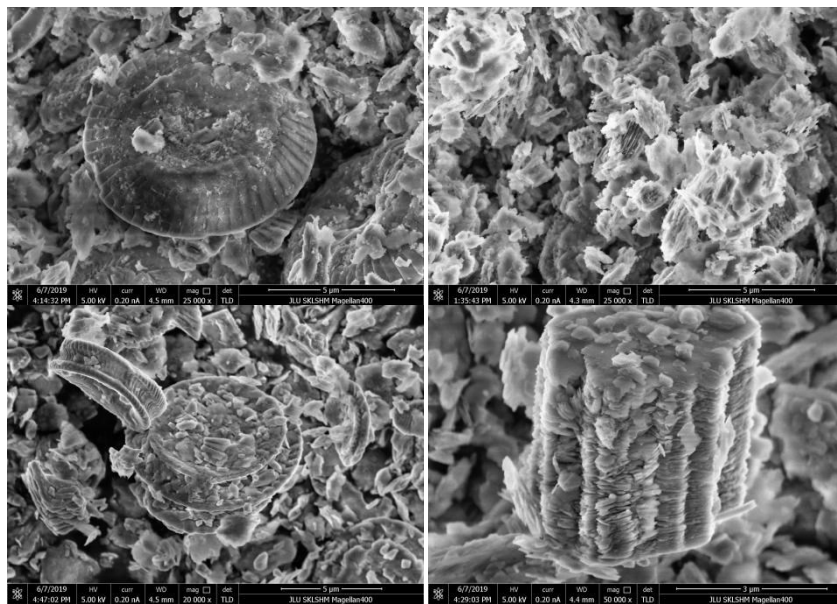


Fig. 3. SEM images of binary compositions after dispersion (bentonite-a300, kaolin-a300, bentonite-diatomite, kaolin-diatomite with a silica percentage of 3%).

This work was partially supported by The Thousand Talents Program for Foreign Experts program of China (project WQ20162200339).

## WEAR RESISTANCE OF Ti–Al–C MAX PHASES-BASED MATERIALS FOR PANTOGRAPHS OF ELECTRIC VEHICLES

VIKTORIYA PODHURSKA<sup>1</sup>, VOLODYMYR SVERDUN<sup>2</sup>,  
TETIANA SERBENIUK<sup>2</sup>

1. Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine
2. Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine

We study the tribological properties of materials used as electrocontact inserts of the tram pantographs in couples with M1 copper of the contact wires of the catenary system. As promising materials for the pantograph insert, we considered the composites based on the MAX phases. The wear of these materials after 5 km of their operation under a contact stress of 0.25 MPa (which corresponds to the operating conditions) turns out to be 20 times lower than for the aluminum alloy used in the Ukraine for the production of pantograph inserts.

Titanium and its alloys possess a complex of elevated physical and mechanical characteristics and, therefore, they are extensively used in the aircraft construction, rocket engineering, chemical, machine-building, and other branches of industry [1]. However, these alloys have very bad antifriction properties. Therefore, in order to improve the durability of friction units made of these alloys, it is customary to apply surface treatment by means of application of the functional coatings [2]. However, the thickness of these coatings is small (several tens of micrometers) and, hence, they often fail to guarantee the long-term operation of tribological units. In this case, composite materials based on the MAX phases of titanium prove to be quite promising [3, 4]. In particular, composites of the (Ti, Nb)–(Al, Si)–(C, N) system possess a unique combination of the properties of metals and ceramics, namely, high strength, heat and corrosion resistance, electric and thermal conductivity, and low coefficients of thermal expansion and friction. Moreover, they can be easily processed by the traditional mechanical methods [4, 5]. The low friction coefficients of materials based on the MAX phases are explained by their layered nanolaminated structure [3-5]. Therefore, these materials are more and more extensively used in the electric transport; in particular, in manufacturing pantograph inserts [6, 7].

The aim of the present work is to study the influence of structural and phase constitution of composites based on the MAX phases of Ti–Al–C and (Ti, Nb)–Al–C systems on their physical and mechanical properties as promising materials for the electrocontact inserts of pantographs in the electric vehicles.

**Materials and Procedure.** We tested “titanium composite–M1 copper” friction couples simulating the interaction of current-collecting inserts of the pantograph with the contact wires of power electric circuits. The composites

were according to by technology: synthesis in a vacuum (1350°C; 30–120 min) and compaction by hot pressing (1350°C, 30–35 MPa, 10–30 min) of the powders of TiH<sub>2</sub>, TiC, and Al (the MAX phases of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC of structural modifications 312 and 211, respectively). The phase compositions of materials are presented in Table 1 (versions 1–6). For comparison, we also tested specimens of the Al–Cu–Fe–Si alloy in the as-cast state (version 7) used in Ukraine for manufacturing the inserts for tram pantographs.

Table 1. Investigated materials, phase constitution, and mechanical properties

The version number	Material	Phase constitution, %	$HV_{500}$	$\sigma_f$
			MPa	
1		95Ti <sub>2</sub> AlC, 5TiC	3860	433
2		98Ti <sub>2</sub> AlC, 2TiC	3710	445
3		95Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , 5TiC	5420	545
4	Ti-composites	85(Ti, Nb) <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , 10TiC, 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5450	410
5		40Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , 60Ti <sub>2</sub> AlC	3680	440
6		83Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , 15Ti <sub>2</sub> AlC, 2TiC	7590	418
7	Al alloy	–	700	300

The strength of materials ( $\sigma_f$ ) was measured on prismatic specimens 4×5×40 mm in size according to the scheme of three-point bending as the fracture stresses in the “load–deflection” diagram. The microhardness was measured by using a PMT-3M device under a load of 500 g ( $HV_{500}$ ). Their conductivity was found according to the four-point scheme.

The wear resistance of materials was estimated by the mass losses ( $\Delta m$ ) of body (investigated materials) and counterbody (M1 copper) under the conditions of sliding without lubrication under a specific contact load of 0.25 MPa after 5 km of running. The X-ray phase diffraction analysis was carried out on a DRON-4.0 diffractometer in the monochromatic CuK $\alpha$  -radiation. For the microfractographic analysis, we used a Carl Zeiss EVO-40XVP SEM.

**Results and Discussion.** We obtained titanium composites (Table 1) in which the MAX phases of modifications 211 or 312 and their mixture (85–100%) are predominant in the presence of the additional phases TiC (2–10%) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%). The chemical composition and the structural and phase state of composites guarantee their specific electric conductivity of 2–5 MS/m, which is on the same level as for the analyzed aluminum alloy (2–5 MS/m) and, hence,

satisfies the requirements to the materials of contact inserts of the pantographs [7]. The microhardness of titanium composites are much higher than for the aluminum alloy. The analysis of these microfractographs shows (Fig. 1) that all composites have layered nanolaminated structure with different ranges of particle dimensions: coarser for versions 1 and 6 and finer for versions 3 and 4. As a result, the fracture of materials of versions 3 and 4 is more energy intense: separate quasicleavage facets are surrounded with local zones of ductile fracture (Figs. 1 (b), (c)).

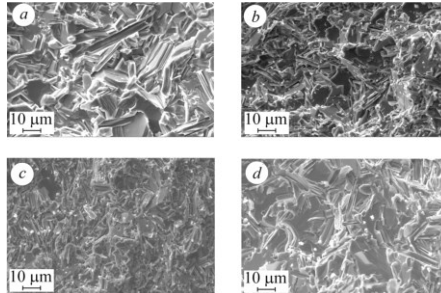


Fig. 1. Microfractographs of the specimens: (a) version 1; (b) version 3; (c) version 4; (d) version 6 (according to Table 1).

These materials based on the MAX phase of modification 312 have the mean values of microhardness 5420 and 5450 MPa (see Table 1). The materials of versions 1 and 6 based either on the MAX phase of modification 211 or on a mixture of modifications 211 and 312 suffer fracture according to the brittle micromechanism, and large cleavage facets are typical both of the material of version 1 (Fig. 1 (a)) with a low microhardness (3860 MPa) and the material of version 6 (Fig. 1 (d)) with the highest microhardness (7590 MPa).

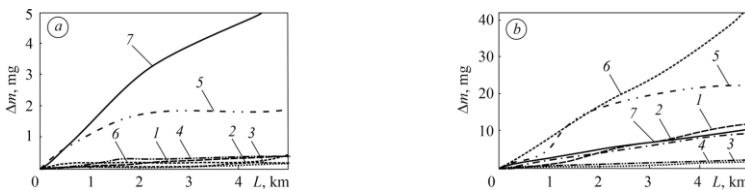


Fig. 2. Kinetics of the process of wear for: (a) the composites and aluminum alloy in contact with copper; (b) copper in contact with the composites and aluminum alloy. The numbers near the curves correspond to the versions in Table 1.

In contact with composites of versions 1, 2, 5, and 6, the process of wear of copper much more intense (by an order of magnitude and more) than in the case where copper works in couples with composites of versions 3 and 4 (Fig. 2 (b)). Clearly, the presence of scorings on the sliding surface of the copper counterbody (Fig. 3 (a)) is caused by particles of the bodies made of brittle

composites. A similar picture was recorded for the “aluminum-alloy–copper” pair (Fig. 3 (b)). In contact with the materials of versions 3 and 4, the surface of the counterbody is smooth and close to a polished surface (Fig. 3 (c)). The wear resistance of titanium composites (body) is high for all versions (Fig. 2 (a)). A somewhat lower wear resistance was recorded only for version 5. Here, the optimal couple, i.e., the “composite of version 3 – M1 copper” couple, strongly exceeds the “aluminum-alloy–copper (version 7)” couple by the degree of wear both of the body and of the counterbody (Fig. 2).

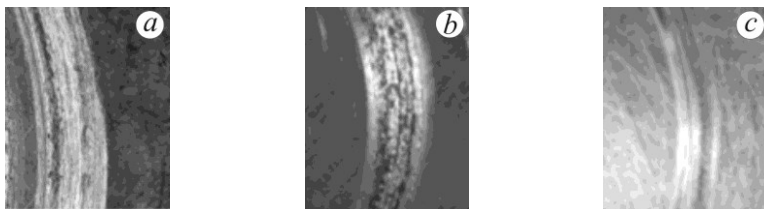


Fig. 3. Worn surfaces of copper samples in contact with materials of variant 6 (a); 7 (b) i 3 (c).

**Conclusions.** It is established that the sintered composites based on the MAX-phases of Ti–Al–C and (Ti, Nb)–Al–C systems are promising for the application in tribojoints under contact stresses of 0.25 MPa, which is explained by their nanolaminated structure. It is demonstrated that the structural modification 312 is more wear-resistant than 211. The composites based on the mixture of these modifications exhibit a (4–7 times) lower wear resistance. The wear resistance of cast alloy of the Al–Cu–Fe–Si system (traditional material for the pantograph inserts) is much (20 times) lower than for the MAX phases.

1. Fracture Mechanics and Strength of Materials: A Handbook, Vol. 9: *Ostash O. P., Fedirko V. M., Uchanin V. M., et al.*, Strength and durability of aircraft materials and structural elements. – Lviv: SPOLOM, 2007. – 1068 c. (in Ukrainian)
2. *Fedirko V.M., Pohrelyuk I.M. and Yas'kiv O. I.* Thermodiffusion multicomponent saturation of titanium alloys. – Kyiv: Nauk. Dumka, 2009. – 166 p. (in Ukrainian)
3. *Barsoum M.* The  $M_{n+1}AX_n$  phases: A new class of solids thermodynamically stable nanolaminates // *Prog. Solid State Ch.* – 2000. – 28. – P. 201–281.
4. *Radovich M. and Barsoum M.W.* MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2013. – 92, №3. – P. 20–27.
5. *Prikhna T., Ostash O., Basuyk T., et al.* Thermal stability and mechanical characteristics of densified  $Ti_3AlC_2$ -based material // *Solid State Phenom.* – 2015. – 230. – P. 140–143.
6. *Xiao Q.D. and Lv Z.L.* Current carrying friction and wear characteristics of  $Ti_3AlC_2$  by novel method of infiltration sintering // *Adv. Appl. Ceram.* – 2012. – 111, №4. – P. 202–207.
7. *Huang X., Feng Y., Qian G. and Liu K.* Erosion behavior of  $Ti_3AlC_2$  cathode under atmosphere air arc // *J. Alloys Compd.* – 2017. – 727. – P. 419–427.

**ELECTRODEPOSITION OF BRASS FROM POLYLIGAND  
ELECTROLYTE BASED ON PYROPHOSPHATE**OLENA SERHIIENKO, VALENTINA ARTEMENKO,  
KATERINA RUTKOVSKA, ANTONINA MAIZELIS

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

The purpose of the research is to determine the conditions for brass electrodeposition from a polyligand electrolyte containing pyrophosphate and citrate metal complexes. Methods of cyclic voltammetry and galvanostatic deposition were used. It is determined the region of current densities, in which the current efficiency is the highest, the deposit is more uniform in the thickness, and alloy composition is practically unchanged.

**Introduction.** The colour of brass coatings varies depending on the composition of the alloy. There are green brass (60% Cu), yellow brass (67% Cu), tombac or red brass (90% Cu). The brass coatings are used as a sublayer before gummung, as protective-decorative treatment of haberdashery products, furniture accessories, office equipment, illuminating armature, jewellery.

The most promising for improving the properties of electroplating coatings are electrolytes based on polyligand systems. Polyligand electrolytes for brass coating based on potassium pyrophosphate are the most widely used in industry: pyrophosphate-sulfosalicylate and pyrophosphate-dihydrogenphosphate [1,2]. However, they are not yet an ideal replacement for cyanide electrolytes in operational parameters.

The aim of the study is to determine the conditions of copper and zinc codeposition from a polyligand pyrophosphate-citrate electrolyte.

**Methods.** Cyclic voltammetry and galvanostatic studies were performed using the MTEch PGP-550M potentiostat. Electrodes made of Cu were used. The saturated silver chloride electrode was used as reference electrode. The elemental analysis was determined by XRF method.

**Results and discussion.** Two waves are observed on the cathode branch of forward part of cyclic voltammetric (CVA) dependence of the codeposition of copper and zinc from pyrophosphate-citrate electrolytes. First wave starts at the same potentials as copper deposition in the absence of zinc ions in electrolyte. Second wave starts at potentials that are close to the beginning of zinc deposition. Copper is deposited in the alloy with overpolarization, and zinc is deposited with significant depolarization. The anode branch of CVA in electrolyte containing both copper and zinc ions in equimolar concentrations begins at the same potential as the anode branch of CVA in the copper solution.

To obtain alloys with high zinc content, the coatings were deposited from the electrolyte with an increased  $[Zn^{2+}] : [Cu^{2+}]$  concentration ratio. Additionally,

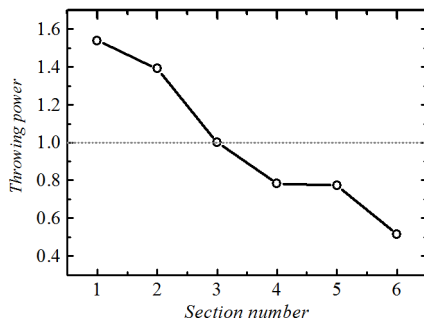


Fig. 2. Distribution of deposit in electrolyte containing  $([\text{Cu}^{2+}] : [\text{Zn}^{2+}] : [\text{Cit}^{3-}] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = (1 : 5.3) : 0.5 : 3$  on the separate sections of the cathode in Hull cell.

taking into account the previously detected decrease in the rate of contact exchange of copper- and pyrophosphate-containing electrolytes with a substrate made of steel with a decrease in the copper ions concentration, a less concentrated electrolyte was used.

Primarily copper with a low content of zinc is deposited at low current densities. Further the composition of the coating is practically unchanged. The current efficiency is about 68% in the working range of the current density. The decrease in the CE at low current densities is due to the contribution of reaction of copper incomplete reduction. When the potential increases to  $-1.1$  V, the current efficiency decreases due to hydrogen evolution reaction.

The throwing power of the electrolyte was evaluated using Hull cell. The cathode consisted of 6 sections. The average current density on the cell was  $4.5 \text{ mA/cm}^2$ . According to the current distribution on the plates of the cell (Fig. 2), the coating will be more uniform at current densities of  $3\text{--}4 \text{ mA/cm}^2$ .

**Conclusions.** The pyrophosphate-citrate polyligand electrolyte with ratios of metal ion concentrations  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Zn}^{2+}] = 1 : 5.3$  is considered for the brass coating deposition. The current efficiency is about 68% in the working range of the current density, of the coating is practically unchanged. Region of the current densities corresponding to the deposition of coatings that are more uniform by thickness and composition is established.

1. *Hacıbrahimoglu M., Yavuz A., Oztas M. and Bedir M.* Electrochemical and structural study of zinc-rich brass deposited from pyrophosphate electrolyte onto the carbon steel dig // *J. Nanomater. Biostruct.* – 2016. – 11. – P. 251–262.
2. *Senna L.F., Díaz S.L. and Sathler L.* Hardness analysis and morphological characterization of copper-zinc alloys produced in pyrophosphate-based electrolytes *Mater. Res.* – 2005. – 8, № 3. – P. 275–279.



## INFLUENCE OF INITIAL SURFACE TOPOGRAPHY OF TITANIUM ON FORMATION OF HYDROXYAPATITE COATINGS

OLEH TKACHUK, ROMAN PROSKURNYAK

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The influence of the initial surface topography on the formation of hydroxyapatite coatings on commercially pure titanium in the acid electrolyte (hydroxyapatite + orthophosphoric acid) by the method of plasma electrolytic oxidation was investigated. It was determined that the previous acid etching of titanium leads to formation of plasma electrolytic oxide coating with greater surface roughness and higher Ca/P ratio compared to sandblasting.

**Introduction.** Titanium and its alloys are the main materials for dental implants as their properties met the most important requirements such as excellent biocompatibility, good corrosion resistance, high strength and relatively low elastic modulus [1, 2]. The additional surface modification of implant is mainly used to improve wettability, cell-implant adhesion and attachment, cell proliferation and osseointegration, and thus faster healing and shorter treatment duration. As a result, many research works have been carried out to improve surface modification on existing implants to achieve the desired biological responses. The surface topography has also been manipulated such as acid etching and sandblasting onto the surface to get a better topography which consequently bring better roughness [3]. In the case of the mechanisms, the roughness of the titanium implants was considered to be one of the significant parameters that affect the rate and the quality of osseointegration [3–5]. The results of investigations [6] showed that all hydroxyapatite rough surfaces, regardless of microtopography, are biocompatible, provide the attachment and proliferation of osteoblasts. Therefore, the purpose of this work was to investigate the effect of the initial surface topography on the formation of hydroxyapatite coatings on commercially pure titanium (cp-Ti) using plasma electrolytic oxidation (PEO).

**Methods.** The cp-Ti samples with dimensions of 10×15×1 mm were used in this investigation. Prior to the treatment, the sample surfaces were ground using abrasive paper (SiC) with 400 and 800 granulation; cleaned ultrasonically in an alcohol for 8 min.

Then one sample was etched in 35% hydrochloric acid, and two samples were sandblasted using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (125 μm) at an air pressure of 2 atm and 5 atm to obtain a highly developed surface. Then the samples were cleaned ultrasonically in an alcohol for 8 min.

The cp-Ti samples were anodised in the following electrolyte: hydroxyapatite + 3% orthophosphoric acid. The PEO process was conducted in an electrolyser at the voltage of 220 V and duration time of 6 min. A titanium mesh (for better electrolyte circulation) was used as the cathode, and treated samples were used as the anodes. The electrolyte was constantly mixed using a magnetic stirrer. PEO was carried out according to the «anode-cathode» scheme under the conditions of surface micro sparks in the discharge channels on titanium surface as a result of plasma electrochemical reactions.

The phase composition of the surface layers after PEO were investigated using a DRON-3.0 diffractometer in the  $\text{CuK}\alpha$  -radiation at a voltage of 30 kV and a current of 20 mA. The tube focusing system was made according to the Bragg–Brentano method. The phase composition was determined using Powder Cell 2.4 software.

The surface morphology and chemical composition of titanium surface layers after PEO were determined using a scanning electron microscope (SEM) EVO-40XVP with INCA Energy 350 microanalysis system.

The surface roughness (arithmetical average roughness  $R_a$ ) was measured using 170621 profilometer.

**Results and discussion.** It was determined that discontinuous hydroxyapatite coating was formed on titanium surface during PEO process in acid electrolyte (hydroxyapatite + orthophosphoric acid). Therefore, prior to the PEO, the etching of titanium in hydrochloric acid as well as sandblasting using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder were carried out to increase the hydroxyapatite crystallization centers.

The phase of hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  represented by 4 reflections (Fig. 1 (a), spectrum 1) was fixed in the diffraction spectrum of cp-Ti with PEO coating formed after previous acid etching. The coating also contains monocalcium phosphate monohydrate  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and titanium pyrophosphate  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ .

According to the X-ray phase analysis, after previous sandblasting the phase of hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Fig. 1 (b), spectra 2 and 3), were detected also. The quantity and intensity of reflections of this phase increase by increasing an air pressure from 2 atm to 5 atm. Additionally, dicalcium phosphate  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and titanium phosphate  $\text{TiPO}_4$  were fixed in the surface layer.

According to the results of SEM observations of the PEO coating formed after previous acid etching, we fix spheroidal formations (spherulites). Such structure is typical for hydroxyapatite (Fig. 2 (a)). The coating thickness was 170  $\mu\text{m}$ . The energy dispersive X-ray analysis revealed 9.93 at.% of Ca and 18.18 at.% of P.

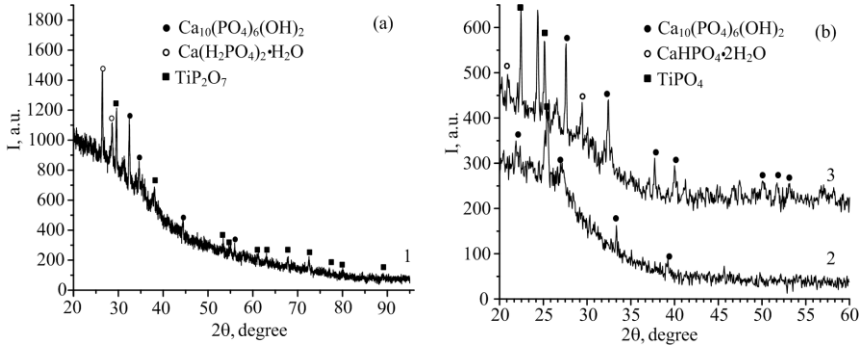


Fig. 1. Diffraction spectra taken from the surface of cp-Ti with PEO coatings formed after previous acid etching (a) and sandblasting at an air pressure of 2 atm (b) and 5 atm (c).

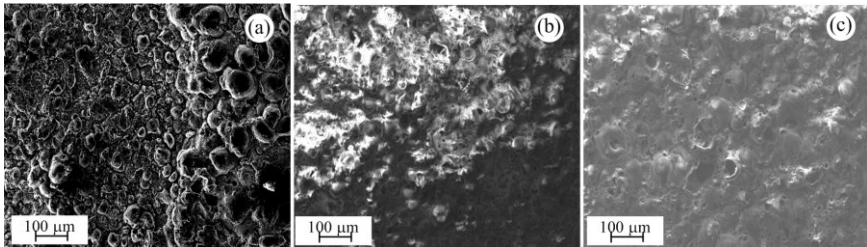


Fig. 2. Surface of cp-Ti with PEO coatings formed after previous acid etching (a) and sandblasting at an air pressure of 2 atm (b) and 5 atm (c).

The structure of the PEO coating formed on titanium after previous sandblasting is spheroidal (Fig. 2b, (c)). According to the results of the energy dispersive X-ray analysis, at 2 atm we detected 6.79 at.% of Ca and 16.00 at.% of P, and at 5 atm – 9.62 at.% of Ca and 18.84 at.% of P. With increasing air pressure during sandblasting from 2 atm to 5 atm the coating thickness increases from 216 to 240  $\mu\text{m}$ . It should be noted the increase of the porosity of the coating.

It was determined that the previous acid etching of titanium in hydrochloric acid leads to formation of the PEO coating with greater surface roughness than sandblasting:  $R_a=8.9 \mu\text{m}$  vs  $6.8\dots 7.7 \mu\text{m}$ .

It was determined that with increasing of sandblasting pressure from 2 to 5 atm the Ca/P ratio for PEO coating formed on cp-Ti increases from 0.42 to 0.51. It was shown that the use of acid etching increases Ca/P to 0.54, which approaches to the ratio for biological hydroxyapatite.

**Conclusions.** The influence of the initial surface topography on the formation of hydroxyapatite coatings on cp-Ti in acid electrolyte (hydroxyapatite

+ orthophosphoric acid) by the method of plasma electrolytic oxidation was investigated. It was found that the previous etching of titanium surface in 35% HCl leads to formation of the PEO coatings with greater surface roughness ( $R_a=8.9 \mu\text{m}$  vs  $6.8...7.7 \mu\text{m}$ ) and higher Ca/P ratio ( $0.42...0.51$  vs  $0.54$ ) compared to sandblasting using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder.

1. *Vishnu S. and Kusum D.* Advances in surface modification of dental implants from micron to nanotopography // *Int. J. Dentistry Res.* – 2011. – 1. – P. 1–10.
2. *He J., Zhou W., Zhou X., Zhong X., Zhang X., Wan P., Zhu B. and Chen W.* The anatase phase of nanotopography titania plays an important role on osteoblast cell morphology and proliferation // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2008. – 19, № 11. – P. 3465–3472.
3. *Hung K.-Y., Lo S.-C., Shih C.-S., Yang Y.-C., Feng H.-P. and Lin Y.-C.* Titanium surface modified by hydroxyapatite coating for dental implants // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – 231. – P. 337–345.
4. *Eom T.G., Jeon G.R., Jeong C.M., Kim Y.K., Kim S.G., Cho I.H., Cho Y.S. and Oh J.S.* Experimental study of bone response to hydroxyapatite coating implants: bone implant contact and removal torque test // *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol.* – 2012. – 114, № 7. – P. 411–418.
5. *Gu'ehennec L. Le, Soueidan A., Layrolle P. and Amouriq Y.* Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration // *Dent. Mater.* – 2007. – 23. – P. 844–854.
6. *Große Holthaus M., Treccani L. and Rezwan K.* Osteoblast viability on hydroxyapatite with well-adjusted submicron and micron surface roughness as monitored by the proliferation reagent WST-1 // *J. Biomater. Appl.* – 2013. – 27, № 7. – P. 791–800.

## THE STUDY OF THE STRUCTURE FORMATION AND MECHANICAL PROPERTIES IN THE HEAT-AFFECTED ZONE OF WELDED JOINTS OF HIGH-STRENGTH STEELS

TETIANA ZUBER, VIKTOR ZHUKOV, ANATOLY ZAVDOVEEV

Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine

The thermokinetic diagrams of austenite decomposition are constructed. The influence of the cooling rate on the structure and characteristics of the strength of the heat-affected zone metal welded joints of high strength steels is established. The structure of metal overheating of the heat-affected zone of welded joints special steels with different carbon content up to 0.26...0.31% is bainite with a hardness of  $4650 \pm 200$  and  $4550 \pm 300$  MPa, respectively. The zone of release is at the distance of 4 to 5 mm from the fusion line with decrease in the hardness values from 600 to 1100 MPa.

**Introduction.** The mechanical properties of the heat-affected zone (HAZ) of metal welded joints are determined by its structural state. Not only the chemical composition of the steel and its initial structural state, but also the thermal mode of heating and cooling of the metal during arc welding, which differs significantly from the conditions of ordinary heat treatment, affect the formation of the metal structure of the HAZ [1, 2].

The development and implementation of the latest specialty steels for modern technology should meet the full range of requirements. They must provide high strength, impact resistance, increased fracture toughness, reliability, recovery and repair capability, be well weldable, resist new types of ammunition (armor-piercing, cumulative, vacuum, etc.) at relatively low weight [3].

The structure, and consequently mechanical properties of steels, are significantly changed in the process of welding, due to heating and cooling of the metal, by the welding arc. In view of this, the influence of thermal welding cycles on phase-structural transformations in the metal of the HAZ welded joints of domestic special alloy steel of domestic production with carbon content of 0.26 and 0.31% was studied in [4] by constructing thermokinetic diagrams of austenite conversion.

The purpose of the work was to construct thermokinetic diagrams of the decay of austenite, to determine the temperatures of phase transformations and to establish the influence of thermal welding cycle, cooling rates on the structure and mechanical properties of welded joints of high-strength steels with carbon content of 0.26...0.31% C.

The construction of thermokinetic diagrams of austenite decomposition and the establishment of the influence of the cooling rate of specimens-imitators

of GTR metal on the structure and properties of high-strength steels, depending on the carbon content.

**Methodology.** As a material for this study, high-strength structural steels Quardian 500 and Armstal 500 with a carbon content of 0.26 and 0.29%, respectively have been selected. The effect of the kinetics of the decay of austenite on the structure, phase composition, hardness of these steels after simulation of the welding thermal cycles (WTC) on the Gleeble 3800 of installation imitation samples cooled in the temperature range 600...500°C with a given rate ( $W_{6/5}$ ) from 1 to 30°C/s. On the basis of the obtained data, the built in thermokinetic diagrams of austenite decomposition was established and the influence of the cooling rate of samples of the HAZ metal imitators on the structure and strength properties of high-strength steels was established.

**Conclusions.** The conducted complex of studies showed that for high-strength steel with a carbon content of 0.26%, cooling in the  $W_{6/5}$  range from 10°C/c to 20°C/c leads to the formation in the HAZ of a predominantly martensitic structure and an increase in hardness from 4780 MPa to 4980MPa, which provides an increase in static strength. At that time, as for steel with a heavier carbon content – 0.29%, the cooling rate in the  $W_{6/5}$  range from 5°C/s to 20°C/s leads to the formation in the HAZ of a predominantly martensitic structure and an increase in hardness from 5160 MPa to 5420MPa. For steels, the regularities of the influence of carbon content on the structure formation in the HAZ steel have been established and the propensity to brittle failure has been estimated. Investigation of the kinetics of the decay of the austenite, the structure and properties of the HAZ metal of welded joints of these steels made it possible to establish the most optimal welding regimes that provide the most favorable structure and phase composition for obtaining the required high complex of mechanical properties of welded joints of high-strength steels.

1. *Kostin V.A., Poznyakov V.D., Gayvoronskiy A.A., Mossokovskaya I.A., Zuber T.A., Zhukov V.V. and Kostin Y.N.* Influence of arc welding conditions on kinetics of phase transformation in metal of HAZ of steel 30Cr2Ni2MoV // Shipbuilding & Marine Infrastructure. – 2015. – № 1 – P. 87–101.
2. *Grigorenko G.M., Kostin V.A. and Orlovskij V.Yu.* Modern possibilities of modeling the transformation of austenite in welded seams of low-alloy steels. // Avtomat. svarka. – 2008. – № 3. – P. 31–34. (in Russian).
3. TU U 27.1-14313056-001-2009. Listy stal'nye special'nogo naznacheniya iz marok 71 i 92. Tekhnicheskie usloviya.[Sheets steel special purpose from brands 71 and 92. Technical specifications.]. Available at: limited access. (in Russian).
4. *Grigorenko G.M., Zuber T.A., Kostin V.A. and Poznyakov V.D.* Structure and properties of the heat affected zone of welded joints of special high – strength steels // Metaloznavstvo ta obrobka metaliv. – 2018. – № 4. – P. 27–34.

## ПРИНЦИПИ ПІДВИЩЕННЯ ЖАРОМІЦНОСТІ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

БОРОН М.М.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України

Підвищення жароміцності алюмінієвих сплавів є важливою і перспективною задачею для автомобілебудування, енергетики та деяких спеціальних галузей застосування. Існуючу межу високотемпературної міцності алюмінієвих сплавів, яка складає приблизно 225°C, можливо підняти до 300-350 °C за допомогою деяких принципів: специфічне легування алюмінієвої матриці, створення високотемпературної евтектики в складі сплаву, синтез дисперсних нерозчинних інтерметалідів та введення дисперсних зміцнюючих частинок.

Increasing the heat resistance of aluminum alloys is an important and promising task for the automotive, energy, and some special industry applications. The existing limit of high-temperature strength of aluminum alloys, which is approximately 225°C, can be raised to 300-350 °C by some principles: specific alloying of the aluminum matrix, creation of high-temperature eutectics in the alloy composition, synthesis of dispersed insoluble intermetallic compounds and addition of dispersed particles.

Алюмінієві сплави давно стали одними з найбільш поширених та найбільш вживаних конструкційних матеріалів сучасності, тим не менш, їх удосконалення продовжується в наші дні. Однією з основних специфічних задач для алюмінієвих сплавів є підвищення їх високотемпературної міцності з існуючої температурної межі 225°C до 300-350°C [1, 2].

Застосування стандартного модифікування та мікролегування існуючих сплавів не дає значних результатів, тому головними сучасним напрямком вирішення вказаної задачі є розробка нових сплавів [2-4]. Для найбільш ефективної роботи в цьому напрямку важливо розуміти основні принципи та механізми створення жароміцних алюмінієвих сплавів, серед яких основними є [3-6]:

1. Створення алюмінієвої матриці, легованої перехідними металами, які мають досить високу (більше 0,1% мас.) розчинність, низьку дифузійну активність та здатні забезпечити досить високу міцність сплаву при кімнатній температурі. До таких елементів відносяться Zr, Mn, Cr, Ti, Sc.

2. Наявність евтектики, яка має певний вміст Ni, Fe, Ce або інших малорозчинних в алюмінії перехідних металів, здатних утворювати дисперсні інтерметаліди. При цьому, евтектика має забезпечити високий рівень жароміцності та жаростійкості і не мати помітного негативного впливу на механічні властивості сплаву за звичайних умов.

3. Максимально високий солідус для забезпечення високої жароміцності.

4. Застосування легуючих елементів та модифікаторів, які б сприяли утворенню стабільних нерозчинних зміцнюючих фаз із низькою дифузійною активністю та сприятливими кристалографічними параметрами.

5. Впровадження нерозчинних дисперсних керамічних частинок.

На структурному рівні важливим аспектом підвищення жароміцності алюмінієвих сплавів також є гетерогенність будови та наявність інтерметалідів з перехідними металами:  $Al_6Mn$ ,  $Al_7Cr$ ,  $Al_9FeNi$ ,  $Al_{12}Mn_2Cu$ ,  $Al_6Cu_3Ni$  та деяких інших [7, 8].

Беручи до уваги описані принципи, можна зробити висновки, що для створення перспективних композицій жароміцних алюмінієвих сплавів буде необхідно застосовувати в якості основних компонентів Ni, Cu, Fe Mn, Cr, Co, La, Ti, Zr, V, Hf та Mo, бо саме ці елементи відповідають більшості згаданих критеріїв.

1. *Rajan R., Kah P., Mvola B. and Martikainen J.* Trends in aluminium alloy development and their joining methods // *Rev. Mater. Sci.* – 2016. – 44, № 4. – P. 383–397.
2. *Tanaka T. and Kamitakahara Y.* Highly heat-resistant aluminum alloy “KS2000” // *Kobelco Tech. Rev.* – 2017. – № 35. – P. 28–33.
3. *Kasprzak W., Emadi D., Sahoo M. and Aniolek M.* Development of aluminium alloys for high temperature applications in diesel engines // *Mater. Sci. Forum.* – 618-619. – 2009. – P. 595–600.
4. *Suwanpreecha C., Pandee P., Patakham U. and Limmaneevichitr C.* New generation of eutectic Al-Ni casting alloys for elevated temperatures services // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. –709. – P. 46–54.
5. *Knipling K.E., Dunand D.C. and Seidman D.N.* Creteria for development castable, creep-resistant aluminium-based alloys – A review // *Z. Metallkd.* – 2006. – № 97. – P. 246–265.
6. *Rakhmanov J., Timelli G. and Bonollo F.* The effect transition elements on high-temperature mechanical properties of Al-Si foundry alloys – A review. // *Adv. Eng. Mater.* – 2016. – № 7. – P. 1096–1105.
7. *Проценко И.Г., Брусенцов Ю.А., Филатов И.С.* Упрочнение алюминиевых жаропрочных сплавов. // *Вестник ТГТУ.* –19, №2. – 2013. – С. 436–441.
8. *Kumar K.S.* Ternary intermetallics in aluminium refractory-metal X systems (X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) // *Intermetallic Mater. Rev.* – 1990. – 6, № 35. – P. 293-327.



## ЗАСТОСУВАННЯ ПОКРИВІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ТИТАНУ ДЛЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ НЕБЕЗПЕЧНИХ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

ГАЛАК О.В.<sup>1</sup>, САХНЕНКО М.Д.<sup>2</sup>, МЕНЬШОВ С.М.<sup>1</sup>

1. Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»
2. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Забруднення хімічними речовинами на даний час вважається однією з основних проблем екології. Основну масу викидів забруднюючих речовин в атмосферу від стаціонарних джерел вносять підприємства енергетики та металургії. Фотокаталітичні технології очищення повітря від газоподібних токсикантів реалізують при кімнатній температурі, де в ролі фотокаталізатора використовують титан (IV) оксид. Головним елементом фотокаталітичних очищувачів повітря є поруваті носії з нанесеним шаром фотокаталізатора, що опромінюється ультрафіолетом.

Chemical pollution is currently considered one of the main environmental problems. The majority of emissions of pollutants into the atmosphere from stationary sources are made by enterprises in the energy and metallurgy sectors. Photocatalytic technologies for purifying air from gaseous toxicants are implemented at room temperature, where titanium (IV) oxide is used as the photocatalyst. The main elements of photocatalytic air purifiers are porous carriers coated with a layer of photocatalyst, which is irradiated with ultraviolet light.

**Вступ.** Досвід останніх подій свідчить, що в сучасному світі зберігається загроза застосування зброї масового ураження та високоточної зброї. На території України розміщено більше 1.5 тис. хімічно-небезпечних об'єктів, діяльність яких пов'язана з виробництвом, використанням, зберіганням і транспортуванням небезпечних хімічних речовин.

**Основна частина.** На сьогоднішній день фільтри поглиначі на об'єктах бронетехніки та стаціонарних установках, створених ще в СРСР, не дозволяють певною мірою захистити особовий склад від небезпечних хімічних речовин (НХР). Відсутність системи захисту від шкідливих речовин на зразках озброєння та військової техніки, стаціонарних фільтровентиляційних установках (агрегатах) і низький ступінь захищеності особового складу суттєво знижує рівень виконання завдань в умовах загрози руйнування потенційно небезпечних об'єктів, які містять значні запаси НХР, що в подальшому вплине на рівень боєздатності частин та підрозділів [1].

Вельми перспективними для знешкодження значної кількості НХР є фотокаталітичні методи із застосуванням як каталітично активного компонента модифікованого титан (IV) оксиду, який формують на поверхні

носія зі сплавів титану методом плазмо-електролітичного оксидування (ПЕО). Характеристики стадій ПЕО-обробки залежать від природи матеріалу і складу електроліту, тому відмінності в параметрах ПЕО досліджуваних систем пояснюються різним електричним опором оксидів матеріалів-носіїв і компонентів каталітично активного шару. Порівнюючи сплави титану з іншими металами, можна сказати, що оксидування сплаву BT1-0 характеризується найменшим часом виходу на режим іскріння та нижчими напругами в ході процесу обробки [2].

Встановлено [3], що в системах колективного захисту можна без істотних конструкційних змін та суттєвих матеріальних витрат підвищити експлуатаційні характеристики за рахунок додаткового встановлення у фільтр-поглинач мережки з нанесеним шаром каталітичного матеріалу (рис. 1).

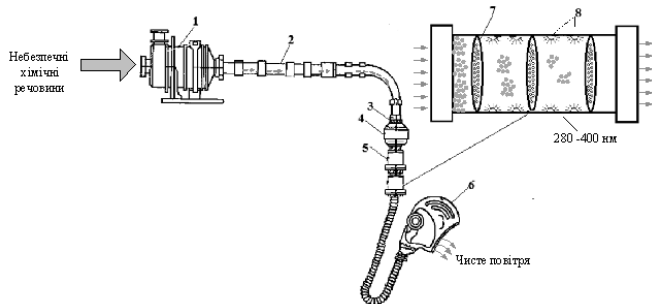


Рис. 1. Схема удосконалення колекторної фільтровентиляційної установки ФВУ-3,5: (1) фільтровентиляційний агрегат ФВА-3,5; (2) рукав; (3) клапан; (4) протигазова коробка; (5) електрокалорифер; (6) лицева частина; (7) мережка із сплаву титану; (8) світлодіоди.

**Висновки.** Сформовані оксидні системи за каталітичною активністю не поступаються контактам із вмістом дорогіх металів, а в ряді випадків і перевершують їх за температурою запалювання і ступенем конверсії. Застосування модифікованого титан (IV) оксиду з безперебійним опромінюванням ультрафіолетом надасть можливість знешкоджувати токсини різної природи за високих показників працездатності в широкому інтервалі температур

1. Галак О.В., Каракуркчі Г.В., Грибинук Я.В. Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на броньоб'єктах // Системи озброєння і військової техніки. – 2016. – № 4 (48). – С. 5–9.
2. Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Галак О.В., Меньшов С.М., Матикін О.В. Оксидно-металеві каталітичні системи на сплавах алюмінію та

титану для екотехнологій // 8th International conference Science and Society, Hamilton, Canada, 9th November 2018. – С., 2018. – С. 504–515.

3. Galak A.V., Sakhnenko N.D., Belousov I.A., Kosarev A.V. and Linyvtsev O.V. Modern technologies for solving issues in the defense industry // Збірник наукових праць ХНУПС. – 2018. – № 3 (57). – С. 138–143.

## ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ ТА МІКРОТВЕРДОСТІ АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy)

ДАНИЛЯК М.–О.М.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено характеристики поверхні аморфних металевих сплавів (АМС)  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$  (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy). Показано, що часткова заміна атомів Fe на рідкісноземельний метал (PЗМ) у АМС  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  та ізотермічний відпал збільшує параметри шорсткості поверхні. Визначено мікротвердість за Вікерсом вихідних і відпалених сплавів  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$ . Показано, що внаслідок легування приріст мікротвердості становить 0.85–3.89 ГПа залежно від складу сплаву.

It was investigated  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$  (RE = Y, Gd, Tb, Dy) amorphous metallic alloys (AMA) surface characteristics by atomic force microscopy (AFM) method. The replacement of Fe atoms on rare earth metal (RE) in AMA  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  and isothermal annealing increases the roughness parameter. Microhardness of the initial and annealed  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{RE}_2$  samples was measured by Vickers method. Due to alloying microhardness increases by 0.85–3.89 GPa depend on the alloys composition.

**Вступ.** Однією з важливих характеристик матеріалів, яка визначає їх експлуатаційні властивості, є морфологія поверхні. Тому доцільним є дослідження поверхні аморфних металевих сплавів (АМС), легуваних рідкісноземельними металами (PЗМ) методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). За технологією отримання аморфних стрічок розрізняють контактну та зовнішню поверхню, які відрізняються рельєфом, рівнем структурованості та фізико-хімічними властивостями [1], тому морфологію досліджували для обох поверхонь АМС  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$  (PЗМ = Y, Gd, Tb, Dy). Стрічки досліджених сплавів отримано методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на мідному барабані зі швидкістю обертання ~30 м/с в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України [2].

**Результати досліджень.** На основі даних, отриманих методом АСМ, визначені параметри шорсткості: середнє значення шорсткості  $R_a$ , коефіцієнт надлишку  $R_{ka}$  та максимальну різницю між підвищеннями та заглибленнями по десяти точках  $R_z$  (табл. 1). Також шорсткість поверхні сплавів  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{PЗМ}_2$  оцінено після термічної обробки. Відпал зразків проводили за температур I-го фазового переходу (для  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$  ~ 696 К; для  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$  і  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$  ~ 798 К), які визначено за допомогою методу диференційної скануючої калориметрії [3]. Відпал проводили в атмосфері повітря та у вакуумі протягом 1 год (табл. 2).

Таблиця 1. Параметри шорсткості контактної ( $\kappa$ ) та зовнішньої ( $\varepsilon$ ) поверхонь вихідних сплавів

Склад сплаву	Поверхня	$R_a$ , нм	$R_{ka}$	$R_z$ , нм
Fe <sub>84</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub>	$\kappa$	1.67	0.92	8.07
	$\varepsilon$	0.48	2.37	4.25
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Y <sub>2</sub>	$\kappa$	2.61	1.55	17.74
	$\varepsilon$	0.43	0.07	2.15
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Gd <sub>2</sub>	$\kappa$	5.11	3.00	37.30
	$\varepsilon$	1.21	3.03	11.00
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Tb <sub>2</sub>	$\kappa$	2.58	12.13	32.03
	$\varepsilon$	0.32	7.62	2.37
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub>	$\kappa$	1.98	0.32	47.30
	$\varepsilon$	0.32	7.73	3.97

АСМ-дослідження показують, що значення середньої шорсткості між контактною та зовнішньою поверхнями відрізняються між собою, що зумовлено методом отримання аморфних матеріалів. Наявність у сплаві РЗМ зумовлює підвищення шорсткості поверхні. Значення  $R_a$  вихідного, відпаленого у повітрі та у вакуумі АМС Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>Gd<sub>2</sub> є найвищим. Унаслідок відпалу параметри шорсткості обох поверхонь АМС збільшуються, що зумовлено процесами нанокристалізації та високотемпературним окисненням поверхні.

Для оцінки механічних характеристик АМС Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>РЗМ<sub>2</sub> використовували визначення мікротвердості  $H_v$  за Вікерсом контактної та зовнішньої поверхонь вихідних та відпалених АМС. Механічні параметри контактної та зовнішньої поверхонь АМС відрізняються (табл. 3), що зумовлено технологічним процесом виробництва аморфних стрічок. Зокрема,  $H_v$  зовнішньої поверхні вихідних АМС є помітно більшою. Легування РЗМ сплаву Fe<sub>84</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub> збільшує мікротвердість обох поверхонь стрічки на 0.85–3.89 ГПа залежно від складу сплаву.

Відомо [4], що міцність твердих тіл зумовлена силою міжатомного зв'язку, тому збільшення значення мікротвердості сплавів, легованих РЗМ, свідчить про збільшення міжатомної взаємодії. Атоми Y і Gd, Tb і Dy мають, практично, однакові атомні розміри, енергії іонізації, тому найбільш ймовірна причина зміни сил міжатомної взаємодії полягає у різній електронній конфігурації. Атоми Y і Gd мають по 1 електрону на  $d$ -рівні, і, відповідно, різниця мікротвердості сплавів Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>Y<sub>2</sub> і Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>Gd<sub>2</sub> може бути зумовлена участю в міжатомній взаємодії  $4f$ -електронів атомів Gd. Різниця мікротвердості сплавів Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>Tb<sub>2</sub> і Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>14</sub>Dy<sub>2</sub>, ймовірно, також зумовлена участю в міжатомній взаємодії  $4f$ -електронів.

Таблиця 2. Параметри шорсткості контактної ( $\kappa$ ) та зовнішньої ( $\varepsilon$ ) поверхонь відпалених сплавів

Обробка	Склад сплаву	Поверхня	$R_a$ , нм	$R_{ka}$	$R_z$ , нм
Відпалені у повітрі	Fe <sub>84</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub>	$\kappa$	2.16	0.23	10.73
		$\varepsilon$	1.32	0.94	9.31
	Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Y <sub>2</sub>	$\kappa$	3.76	1.55	22.25
		$\varepsilon$	1.33	0.59	8.16
	Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Gd <sub>2</sub>	$\kappa$	6.84	0.04	25.56
		$\varepsilon$	2.40	1.43	14.60
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Tb <sub>2</sub>	$\kappa$	3.15	0.69	14.00	
	$\varepsilon$	1.54	0.40	8.66	
Відпалені у вакуумі	Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub>	$\kappa$	3.09	2.75	17.83
		$\varepsilon$	1.90	18.23	27.04
	Fe <sub>84</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub>	$\kappa$	2.68	0.07	12.06
		$\varepsilon$	1.61	-0.06	8.68
	Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Y <sub>2</sub>	$\kappa$	3.92	5.22	29.31
		$\varepsilon$	1.91	1.33	12.92
	Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Gd <sub>2</sub>	$\kappa$	10.42	-0.63	33.85
		$\varepsilon$	8.27	3.18	41.22
	Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Tb <sub>2</sub>	$\kappa$	4.41	0.61	27.69
		$\varepsilon$	2.45	0.55	12.63
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub>	$\kappa$	3.16	19.17	50.13	
	$\varepsilon$	2.99	5.45	24.59	

Таблиця 3. Мікротвердість контактної ( $\kappa$ ) та зовнішньої ( $\varepsilon$ ) поверхонь вихідних та відпалених АМС

АМС	Поверхня	$H_v$ , ГПа		
		Вихідні зразки	Відпалені в атмосфері повітря	Відпалені у вакуумі
Fe <sub>84</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub>	$\kappa$	8.73±0.30	9.65±0.34	11.30±0.36
	$\varepsilon$	9.44±0.32	12.81±0.28	10.52±0.32
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Y <sub>2</sub>	$\kappa$	9.91±0.35	14.77±0.30	9.28±0.26
	$\varepsilon$	12.48±0.18	12.42±0.29	10.30±0.27
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Gd <sub>2</sub>	$\kappa$	9.58±0.28	11.18±0.27	9.76±0.34
	$\varepsilon$	12.81±0.33	12.48±0.22	9.78±0.37
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Tb <sub>2</sub>	$\kappa$	9.84±0.31	10.35±0.29	10.29±0.36
	$\varepsilon$	12.93±0.27	11.86±0.34	9.99±0.15
Fe <sub>82</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub>	$\kappa$	10.63±0.37	15.61±0.24	11.75±0.32
	$\varepsilon$	13.33±0.32	12.42±0.35	9.59±0.34

Відпал змінює механічні властивості досліджуваних АМС. У сплавів, відпалених у атмосфері повітря, мікротвердість зовнішньої

поверхні сплаву  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$  є більшою порівняно зі значеннями мікротвердості зовнішніх поверхонь легованих сплавів. Значення мікротвердості контактної поверхні сплавів  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Y}_2$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Gd}_2$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Tb}_2$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{Dy}_2$  є більшими порівняно з контактною поверхнею відпаленого сплаву  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$ . Відпал в атмосфері повітря зумовлює приріст мікротвердості контактної поверхні та незначне зменшення  $H_v$  зовнішньої поверхні легованих сплавів. Зменшення мікротвердості зовнішньої поверхні легованих сплавів пов'язано з тим, що кількість кластерів як потенційних зародків є настільки великою, і при збільшенні розмірів вони починають стикатися один з одним, що, насамперед, призводить до утворення великої кількості дефектів, які спричиняють виявлене експериментально зменшення мікротвердості.

Термообробка у різних умовах чинить різний вплив на механічні властивості аморфних сплавів на основі Fe. Відпал у вакуумі приводить до поверхневої кристалізації. За результатами АСМ, утворення кристалів на поверхні сприяє збільшенню шорсткості, що зумовлює дефектну структуру поверхні сплавів, яка є однією з причин зменшення мікротвердості.

**Висновки.** Отож, відпал сприяє зменшенню різниці між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь відповідних сплавів, не зменшуючи при цьому мікротвердості зразків АМС. Одержані значення мікротвердості засвідчують високу механічну стійкість досліджених сплавів, яка не знижується під впливом термообробки у різних умовах. Легування РЗМ сприяє підвищенню мікротвердості АМС  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{РЗМ}_2$  (РЗМ = Y, Gd, Tb, Dy), що розширює галузі їхнього використання, де необхідна висока механічна тривкість металевих виробів.

1. Герцик О., Бойчишин Л., Ковбуз М., Даниляк М.–О. Вплив елементного складу і форми зразків аморфного сплаву на антикорозійну тривкість у водних розчинах // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 2. – С. 534–540.
2. Носенко В.К. Аморфні та нанокристалічні сплави для приладобудування і енергоефективних технологій // Вісн. НАН України. – 2015, № 4. – С. 68–79.
3. Бойчишин Л.М., Даниляк М.–О.М., Котур Б.Я., Міка Т.М. Кінетичні особливості нанокристалізації аморфних сплавів  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{V}_{14}$  легованих рідкісноземельними металами // Фіз. хім. тв. тіла. – 2017. – 18, № 1. – С. 122–128.
4. Носенко В.К., Сегида Е.А., Назаренко А.А., Моисеева Т.Н., Костыря С.А., Свирдова Е.А., Ткач В.И. Влияние замены никеля кобальтом на термическую устойчивость и микротвёрдость сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$  с аморфной и нанокompозитной структурой // Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – 37, № 1. – С. 49–65.

**ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПЕО-ПОКРИВИ НА СПЛАВАХ  
АЛЮМІНІЮ ДЛЯ ЕКОТЕХНОЛОГІЙ**

КАРАКУРКЧІ Г.В., САХНЕНКО М.Д., ВЕДЬ М.В.,  
БОГДАНОВА К.Б.

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

У роботі представлені результати досліджень особливостей електрохімічної обробки Al і його сплавів в лужних електролітах. Для гомогенізації оброблюваної поверхні та формування оксидних покриттів, допованих Mn і Co, були використані електроліти на основі KOH і  $K_4P_2O_7$  з добавками  $KMnO_4$  і  $CoSO_4$ . Сформовані оксидні системи  $Al_2O_3 \cdot CoO_x$  та  $Al_2O_3 \cdot MnO_x$  мають розвинену поверхню, високу адгезію до основного металу, а також проявляють підвищену корозійну стійкість і каталітичну активність. Вони можуть використовуватись в технологіях очищення повітря й води, а також в системах очищення відпрацьованих газів двигунів.

The paper presents the results of studies of the electrochemical treatment characteristics of aluminum and its alloys in alkaline electrolytes. For homogenization of the treated surface and formation of oxide coatings, doped by Mn і Co electrolytes based on KOH and  $K_4P_2O_7$  with the addition of  $KMnO_4$  and  $CoSO_4$  were used. Formed oxide systems  $Al_2O_3 \cdot CoO_x$  and  $Al_2O_3 \cdot MnO_x$  have a developed surface, high adhesion to the base metal, and also exhibit increased corrosion resistance and catalytic activity. They can be used in air- and water purification, as well as in the exhaust gas cleaning systems of engines.

**Вступ.** Інтенсивний розвиток промисловості, підвищення складності, точності, надійності та універсальності технічних пристроїв та їх елементів обумовлює широке використання функціональних покриттів, а також підвищує вимоги до них. Перспективним напрямом вирішення цієї проблеми може стати використання технологій, що об'єднують методи спрямованих змін фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів конструкційних матеріалів. Це дозволяє формувати покритви із заданими властивостями безпосередньо на оброблюваному матеріалі та отримувати характеристики, які істотно перевищують його показники.

Формування функціональних оксидних покриттів можна здійснювати поєднанням процесів поверхневої обробки та формування покриттів на поверхні оброблюваного матеріалу. Такий підхід забезпечує високу адгезію та рівномірний розподіл допуючих компонентів по поверхні сформованого шару. Електрохімічна обробка поверхні матеріалу у високоенергетичних режимах отримала назву плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО). Даному способу поверхневої модифікації властиві такі переваги, як простота технологічного обладнання, нетоксичність робочих електролітів, відсутність (необов'язковість) етапу попередньої підготовки поверхні,



можливість ефективної обробки великогабаритних і складно-профільованих виробів. Перераховані особливості характеризують процес ПЕО-обробки як економічний, екологічний та ресурсощадний.

**Методика експерименту.** Для досліджень використовували зразки промислових сплавів алюмінію АД0, Д16, АМц, АЛ25. Оксидування проводили в розчинах електролітів на основі 0.01 моль/дм<sup>3</sup> КОН або K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а також при додаванні 0.05 моль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> і CoSO<sub>4</sub>, відповідно. ПЕО проводили в гальваностатичному режимі. Для формування покривів використовували лабораторну установку, яка включала промислове джерело постійного струму Б5-50, електролітичну комірку, прилади контролю робочих параметрів ПЕО. Густина струму становила 5...20 А/дм<sup>2</sup>, кінцева напруга оксидування – 120...240 В. Стадії ПЕО контролювали візуально та фіксували за показниками приладів. Морфологію поверхні сформованих покривів досліджували з використанням СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Хімічний склад оксидних шарів визначали з використанням енергодисперсійного спектрометра Oxford INCA Energy 350. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому Со-Ка випромінюванні ( $\lambda = 1,7902\text{\AA}$ ).

**Результати та їх обговорення.** Фізико-механічні та фізико-хімічні властивості алюмінієвих сплавів суттєво залежать від складу та співвідношення основних і легуючих елементів. Інтерметалічні сполуки різного складу, що містяться в алюмінієвих сплавах як зміцнюючі фази, змінюють не тільки властивості сплавів, а й впливають на процес обробки поверхні, зокрема, формування конверсійних та інших покривів. Це необхідно враховувати при обґрунтуванні складу розчинів електролітів і розробці технологічних режимів ПЕО зазначених сплавів [1].

Було встановлено, що ПЕО сплавів складної структури доцільно проводити в лужних електролітах з добавками комплексоутворювачів. Це дозволяє гомогенізувати поверхневий шар сплаву по складу, зменшити вміст легуючих компонентів і створити умови для формування рівномірного оксидного шару та інкорпорації допантів (Co, Mn) [2]. Електроліти цього типу відрізняються високою стабільністю та зручністю коригування в процесі експлуатації.

У чистих розчинах луку ПЕО сплавів Al проводити неможливо. Процес протікає з утворенням анодних оксидних плівок. Потенціали пробую та іскріння не досягаються. Введення в електроліт добавок KMnO<sub>4</sub> призводить до окислення легуючих компонентів сплавів і сприяє переходу процесу анодного оксидування в режим іскріння і мікродугових розрядів. Таким чином, на сплавах алюмінію можливе формування оксидних покривів, допованих манганом (рис. 1).

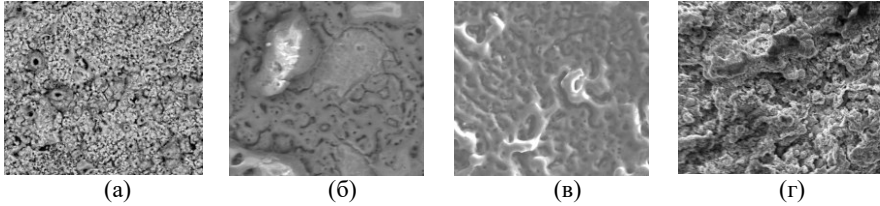


Рис. 1. Морфологія поверхні оксидних покриттів  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ ; збільшення  $\times 1000$ ; (а) АД0; (б) Д16; (в) АМц; (г) АЛ25.

Поверхневий оксидний шар містить переважно оксиди Mn, що підтверджено результатами хімічного та рентгеноструктурного аналізу (рис. 2). Формування оксидної матриці відбувається у нерівноважних умовах, свідченням чого є аморфне гало на кутах  $2\theta \sim 20^\circ$ .

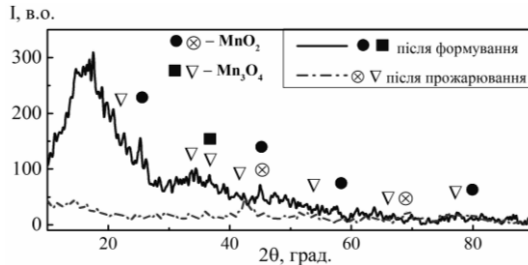


Рис. 2. Рентгенограма покритву  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ .

Слід зазначити, що після прожарювання сформованих покриттів при температурі  $600^\circ\text{C}$  спостерігається зміна структури покриттів, зокрема зникає аморфне гало. Також збільшується частка оксидів  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , що мають вищу термічну стійкість.

Особливістю ПЕО сплавів Al в лужних дифосфатних електролітах є анодне розчинення легуючих компонентів оброблюваного матеріалу. У результаті цього відбувається гомогенізація поверхні, і створюються передумови для інкорпорації допанта (Co) до оксидного шару (рис. 3).

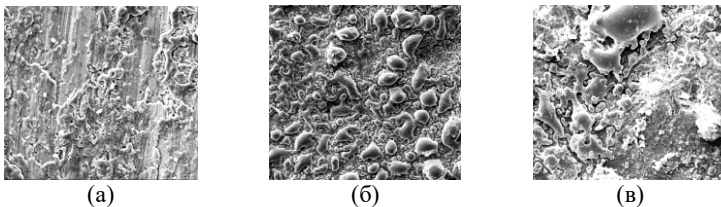


Рис. 3. Морфологія поверхні покриттів  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ , сформованих при співвідношенні компонентів електроліту  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{CoSO}_4$ ; збільшення  $\times 1000$ ; (а) 8:1; (б) 4:1; (в) 3:1.

Інкорпорація Со до поверхневих шарів призводить до утворення на поверхні сферодів синьо-фіолетового кольору, що містять переважно оксиди  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 4). Після прожарювання кількість піків відповідних оксидів кобальту збільшується.

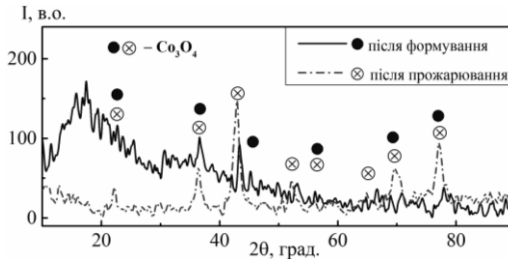


Рис. 4. Рентгенограма покритву  $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$

Особливості фазової структури оксидних покриттів у сукупності з розвинуеною поверхнею та значним вмістом оксидів перехідних металів є передумовою підвищення їх функціональних властивостей [3]. Зокрема, зазначені ПЕО-покриви проявляють підвищену корозійну стійкість та каталітичну активність [4].

**Висновки.** Використання лужних розчинів із вмістом солей перехідних металів дозволяє ефективно проводити ПЕО сплавів алюмінію з гомогенізацією їх поверхневого шару та формуванням оксидних покриттів із значним вмістом допантів. Одержані покритви є перспективними для використання у технологіях очищення повітря та води, систем очищення відпрацьованих газів двигуна внутрішнього згорання.

1. *Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M. and Parsadanov I.* Research of the peculiarities of plasma-electrolytic treatment of AK12M2MgN piston alloy with formation of ceramic-like coatings // *Tech. Audit Prod. Res.* – 2018. –1, № 1. – P. 27–35.
2. *Sakhnenko N.D., Ved M.V. and Karakurkchi A.V.* Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes: in Fesenko O., Yatsenko L. (eds.) *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications.* Springer Publishing, 2017. – 195. – P. 507–531.
3. *Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V. and Myrna T.Yu.* Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety // *Funct. Mater.* – 2017. – 24, №. 2. – P. 303–310.
4. *Parsadanov I.V., Sakhnenko M.D., Khyzhnyak V.O. and Karakurkchi H.V.* Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases // *Int. Comb. Eng.* – 2016. – № 2. – P. 63–67.

## СПІКАННЯ ФЕРОМАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$ ЗА ПОНИЖЕНИХ ТЕМПЕРАТУР У ВОДНІ

КОНОНЮК О.П.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

Досліджено спікання порошків системи  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$  (КС25) за понижених температур у водні шляхом солід ГД/солід ГДДР. Порошки отримували розмеленням в планетарному млині зі швидкістю обертання камери млина 100 та 200 об./хв. протягом 20 та 60 хв., пресували під тиском 2, 5 та 20 т/см<sup>2</sup> та спікали шляхом солід ГД (700 °С) і солід ГДДР (950 °С на етапі ДР). Показано, що запропонованим підходом порошки спікаються і він має технологічні переваги перед уже існуючими методами. Методика потребує оптимізації параметрів отримання порошків та процесу спікання солід ГД/солід ГДДР.

The sintering of powders of the system  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$  (KS25) at low temperature by solid HD and solid HDDR routes in hydrogen was investigated. The powders were obtained by planetary ball milling with rotating speed of 100 and 200 rpm and with milling time of 20 and 60 min., were pressed under pressure of 2, 5 and 20 t/cm<sup>2</sup> and sintered by solid HD (700 °C) and solid HDDR (950 °C during DR stage). It was shown that the proposed approach sintered powders and the new route has technological advantages above conventional ones. The method needs to optimize the parameters of obtaining powders and the process of sintering solid HD and solid HDDR.

Сталі магніти мають широке застосування, а найбільше – для виготовлення двигунів електромобілів та генераторів вітрових електростанцій [1]. Здрібнення мікроструктури феромагнітних матеріалів до нанорівня вважають одним із найперспективніших способів підвищення їх властивостей [2]. Для отримання сталих магнітів, зокрема, спечених, необхідно розробити нові підходи, які можна було б реалізувати за понижених температур. На сьогоднішній день основними способами спікання порошкових матеріалів є: електроіскрове плазмове спікання, теплове ущільнення, динамічне ущільнення, спікання шляхом диспропорціонуванням-рекомбінуванням (ДР), спікання при 970°С з витриманням. В даній роботі запропоновано ще один – шляхом ініційованих воднем фазових перетворень.

Досліджували матеріали системи:  $\text{Sm}_{30,2}\text{Co}_{40,8}\text{Fe}_{20,6}\text{Cu}_{5,1}\text{Zr}_{3,3}$ . Сплави отримували плавленням в аргоні електродуговим способом. Сплави насичували воднем, до утворення гідриду на основі феромагнітної фази  $\text{Sm}_{30,2}\text{Co}_{40,8}\text{Fe}_{20,6}\text{Cu}_{5,1}\text{Zr}_{3,3}$ , і молили в однокамерному планетарному млині. Частота обертання камери млина становила 100 та 200 об./хв., тривалість помелу 20 – 60 хв. Порошки розмелених сплавів пресували під тиском 2, 5

та  $20 \text{ т/см}^2$ . Формовки спікали у водні і вакуумі шляхом: гідрування, диспропорціонування (ГД) – температура  $700^\circ\text{C}$ , та гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР): температура під час ДР –  $950^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактограмах, знятих на дифрактометрі ДРОН-2.0 (Fe-K $\alpha$ -випромінювання). Фази ідентифікували за допомогою програми PowderCell, а періоди кристалічних ґраток фаз уточнювали з використанням FullProf. Морфологію розмелених та мікроструктуру спечених сплавів вивчали на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490 (JEOL) з енергодисперсійним рентгєнівським спектрометром INCA ENERGY 350. Матеріали досліджували у полірованому та травленому станах. Для отримання шліфів спечених матеріалів зразки заливали сплавом Вуда у тримачах з нержавіючої сталі, шліфували та полірували алмазними пастами з різною дисперсністю абразиву. Для травлення використовували нітал – 5% (об.) азотної кислоти з етиловим спиртом. Тривалість травлення – не більше 60 с.

На першому етапі вивчення умов та особливостей спікання феромагнітних сплавів на основі  $\text{Sm}_{30.2}\text{Co}_{40.8}\text{Fe}_{20.6}\text{Cu}_{5.1}\text{Zr}_{3.3}$  за понижених температур у водні дослідили властивості мікроструктури спечених матеріалів від: тиску пресування і різновиду спікання. Порошок пресували під тиском 2, 5 та  $20 \text{ т/см}^2$ . Тиск підвищували для досягнення вищої щільності формовки і більшої площі контакту між частинками порошку.

Ново запропонований спосіб спікання у водні сплавів, які містять гідридотвірні метали, складається з кількох, ініційованих воднем, фазових перетворень. Необхідно зазначити про два з них. Зокрема, на етапі ГД (сплав нагрівають у водні) вихідна феромагнітна фаза розпадається (диспропорціонує), внаслідок взаємодії з воднем, на гідрид гідридотвірного металу (в даному випадку,  $\text{SmH}_{2+x}$ ) та інші фази. На етапі ДР (суміш продуктів диспропорціонування нагрівають у вакуумі) розпадається гідрид гідридотвірного металу, цей метал взаємодіє з іншими фазами і утворюється феромагнітна фаза, яка була у вихідному сплаві.

Найперше необхідно зазначити, що даними про спікання грубих порошоків сплаву KC25, отриманих помелом за низької частоти обертання камери млина, а саме 100 об./хв., показано великі перспективи застосування ініційованих воднем фазових перетворень. Грубі частинки, з розміром 100 мкм, шляхом ГДДР припікаються. Однак, закрити пори за даних умов неможливо (рис. 1 (а), 1; (б), 1). За умов проведення водневого оброблення диспропорціонування відбувається лише в приповерхневому шарі частинок та вздовж міжзеренних меж (рис. 1 (б), 2).

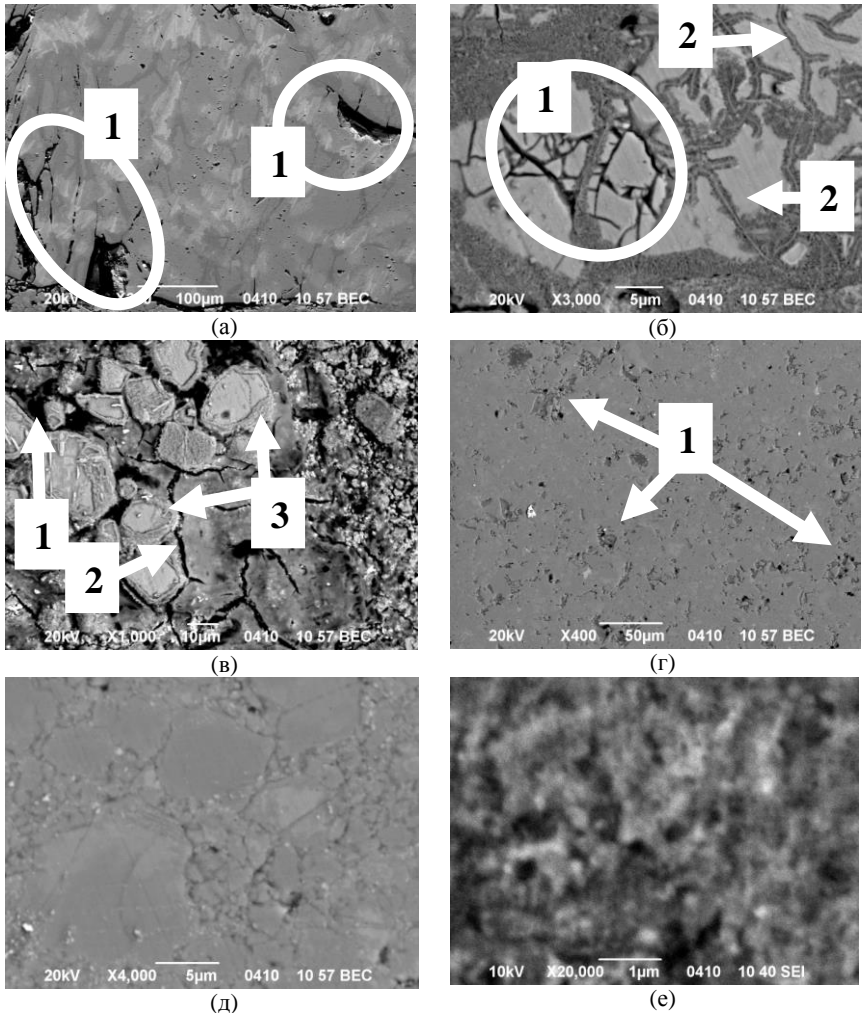


Рис. 1. Металографія сплаву КС25: (а), (б) частота помелу 100 об./хв.; (в)–(е) частота помелу 200 об./хв.; (в) тиск пресування 2 т/см<sup>2</sup>; (а), (б), (г)–(е) тиск пресування 5 т/см<sup>2</sup>; (б), (в)–(е) спікали шляхом солід ГД; (а) спікали шляхом солід ГДДР; (б), (в), (е) шліф травлений; (а), (г), (д) шліф не травлений; (в)–(е) тиск водню 1.0 МПа; (а), (б) тиск водню 1.5 МПа.

За даними про спікання порошків сплаву КС25, отриманих помелом за частоти обертання камери млина 200 об./хв. видно, що спікаються ліпше. Грубі частинки оточені дрібними (рис. 1 (д)). Травленням виявили ступінь здрібнення мікроструктури. Розмір зерен різних фаз коливається в

діапазонах 100–220 нм (рис. 1 (е)). Однак, в меншій мірі, присутні ті ж самі недоліки, а саме пористість (рис. 1(в), 1), тріщини (рис. 1 (в), 2), викрихчування матеріалу (рис. 1 (г), 1), неоднорідність мікроструктури грубих частинок як наслідок часткового протікання реакції диспропорціонування (рис. 1 (в), 3).

Аналізуючи результати даного дослідження, окремо необхідно зазначити про проблемний аспект спікання шляхом ГДДР: негомогенність здрібнення мікроструктури. Причини цього відомі – застосування низького тиску водню (дозволяє отримати нанорозмірні залишки недиспропорціонованої фази) і особливостей протікання реакції диспропорціонування (реакція розпочинається з поверхні/міжзереної межі і поширюється до центра частинки/зерна). Розміри як частинок порошоків, так і зерен грубих полікристалічних частинок різняться майже на порядок. В такому випадку, через низьку швидкість диспропорціонування і різницю в розмірах частинок/зерен, найдрібніші частинки/зерна диспропорціонують повністю, а грубі лише частково.

Для підвищення гомогенності дисперсності мікроструктури необхідно: а) гомогенізувати порошок за розміром частинок; б) оптимізувати параметри (тиск водню, температура, тривалість реакції) ГД.

**Висновок.** Ново запропонований підхід для спікання феромагнітних матеріалів має великі перспективи. Перше: експериментально підтверджено, що таким шляхом порошки феромагнітних сплавів спікаються. Спечені матеріали частково наноструктуровані. Він має технологічні переваги, зокрема, він не потребує витримування за найвищої температури нагріття, як при спіканні за температури 970°C. Також, даний процес реалізують без застосування складних прес-форм, необхідних під час екструзії, чи додаткового обладнання для іскрового плазмового спікання [3]. Разом з тим, шляхом ГДДР отримують й анізотропні матеріали, що забезпечить отримання анізотропних спечених магнітів [4].

1. *Yang Y., Walton A., Sheridan R., Güth K., Gauß R., Gutfleisch O., Buchert M., Steenari B.-M., Gerven T.V., Jones P. T. and Binnemans K.* REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review // *J. Sustain. Metall.* – 2016. – 3, №1. – P. 122–149.
2. *Liu J.P., Fullerton E., Gutfleisch O. and Sellmyer D. J.* Nanoscale Magnetic Materials and Applications. New York, USA: Springer, 2009. – 731 p.
3. *Matsumoto H., Ikutab N., Fujiwara T., Konno K., Nomoto T., Matsuura M., Taketomi H., Yoshikawa H., Takahashi S. and Kaga H.* Microstructures and Magnetic Properties of Spark Plasma Sintered Fe–Cr–Co Type and Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> Type Magnets // *J. Magn. Mater.* – 2004. – 272–276. – P. 1873–1875.
4. *Cannesan N. and Harris I.R.* Aspects of NdFeB Powders: Fundamentals and Processing // *Bonded magnets, NATO Science series: 2. Mathematics, Physics and Chemistry.* Ed by G.C. Haddjipanayis. – 2002. – 118. – P. 13–36.

## DFT ЗОННІ РОЗРАХУНКИ БРОМІДУ $Tl_4HgBr_6$ В МЕЖАХ НАБЛИЖЕННЯ MBJ+U+SO

ЛУЖНИЙ І.В.<sup>1</sup>, ЛАВРЕНТЬСВ А.А.<sup>2</sup>, ГАБРЕЛЬЯН Б.В.<sup>2</sup>,  
ВУ Т.В.<sup>3</sup>, ПАРАСЮК О.В.<sup>4</sup>, ХИЖУН О.Ю.<sup>1</sup>

1. Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України
2. Донський державний технічний університет
3. Інститут обчислювальної науки
4. Східноєвропейський національний університет

Вперше виконані зонні DFT розрахунки в межах наближення MBJ+U+SO для монокристалу  $Tl_4HgBr_6$  припускаючи слабку нецентросиметричність його кристалічної структури (просторова група  $P4nc$ ). Проведені розрахунки оптичних властивостей (коефіцієнту поглинання, дійсної та уявної частини діелектричної функції, спектру енергетичних втрат електрона, показника заломлення, коефіцієнта екстинкції і дисперсії оптичного відбивання). Було встановлено, що основним джерелом спостережуваної слабкої ацентричності є делокалізовані зонні стани, що утворюють верхню частину валентної зони, що формується Br p-станами.

Density functional theory (DFT) band-structure calculations within the concept of the MBJ+U+SO approach were performed for a  $Tl_4HgBr_6$  single crystal assuming weak noncentrosymmetry its crystal structure (space group  $P4nc$ ). In the present study, we carry out calculations of the optical properties (absorption coefficient, real and imaginary parts of the dielectric function, electron energy-loss spectrum, refractive index, extinction coefficient, and optical reflectivity dispersions). It has been established that the main origin of the detected weak acentricity of the crystal structure can be attributed to delocalized band states at the valence band top originating by the p states of the Br atoms.

Розрахунки зонної структури були проведені нами для  $Tl_4HgBr_6$ , що кристалізується в нецентросиметричній просторовій групі  $P4nc$ , а також в припущенні, що бромід кристалізується в центросиметричній просторовій групі  $P4/mnc$  [1]. Наші результати, як і дані [1], свідчать, що  $Tl_4HgBr_6$  є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони  $E_g = 1.779$  eV і  $E_g = 1.324$  eV. Крім того, результати [1] показують також, що валентна зона  $Tl_4HgBr_6$  переважно формується з  $Br4p$  станів, в той час як дно зони провідності формується в основному за рахунок внесків незайнятих  $Hg6s$  станів. Основна відмінність результатів даних розрахунків зонної структури з такими авторів [1], в тому, що представлені дані свідчать про те, що нижня частина валентної зони для броміду формується в основному за рахунок вкладів  $Tl6s$  і  $Hg6s$  станів з трохі меншими внесками  $Br6p$ , а також, відповідно до [1],  $Hg5d$  і  $Tl6s$  стани переважають в нижній частині валентної зони і утворюють дві нерозривні підзони в  $Tl_4HgBr_6$ . Наші DFT розрахунки показують, що підзони, утворені  $Hg5d$  станами добре розділені



по енергії від дна валентної зони  $Tl_4HgBr_6$ . Слід зазначити, що основні особливості заповнення валентної зони  $Tl_4HgBr_6$ , як виявляється, аналогічні тим, які встановлені для інших  $Tl$ -вмісних трикомпонентних бромідів, зокрема для  $Tl_3PbBr_5$  [2] і  $TlPb_2Br_5$  [3]. Як і у випадку  $Tl_4HgBr_6$ , DFT розрахунки [2,3] показують, що валентна зона  $Tl_3PbBr_5$  і  $TlPb_2Br_5$  формується, головним чином,  $Br4p$  станами, що розташовані переважно у верхній частині валентної зони, в той час як  $Tl6s$  стани формують її дно.

Варто відзначити, що значення  $E_g$  (2,456 eВ), отримане в DFT розрахунках  $Tl_4HgBr_6$ , що виконані у MBJ+U+SO наближенні, близьке до експериментально визначеного в роботі [4]. Дисперсії кривих зон поблизу максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності є досить плоскими в  $k$ -просторі. Це може свідчити про високі ефективні маси і низьку рухливість електронів. Наші APW+LO розрахунки дозволяють зробити висновок, що екстремуми валентної зони і зони провідності розташовані в точці  $\Gamma(0.0\ 0.0\ 0.0)$  в  $Tl_4HgBr_6$ . Тому бромід  $Tl_4HgBr_6$  - прямозонний матеріал. Результати наших DFT розрахунків, виконаних в MBJ+U+SO наближенні, для основних оптичних параметрів  $Tl_4HgBr_6$ , а саме коефіцієнта поглинання  $\alpha(\omega)$ , діелектричних функцій  $\epsilon_1(\omega)$  і  $\epsilon_2(\omega)$ , показника заломлення  $n(\omega)$ , коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$ , оптичного коефіцієнта відбиття  $R(\omega)$  і електронного спектра енергетичних втрат  $L(\omega)$  показують, що основні внески в оптичні спектри твердих тіл обумовлені переходами від вершини валентної зони в нижню частину зони провідності. Також, край оптичного поглинання, тобто перша критична точка, з'являється в  $Tl_4HgBr_6$  приблизно на 2.7 eВ. Як уже згадувалося вище, значення ширини забороненої зони, наприклад, отримані з APW+LO розрахунків з використанням MBJ+U+SO наближення дорівнює 2.456 eВ, що досить добре узгоджується з експериментальним значенням  $E_g$ , виміряного для  $Tl_4HgBr_6$  при 300 K, а саме  $E_g = 2.43$  eВ [4].

Добре відомо, що зонні DFT розрахунки, як правило, недооцінюють енергетичні щілини в напівпровідниках і ізоляторах. Однак, у зв'язку з тим, що теоретично і експериментально отримані значення ширини забороненої зони сполуки  $Tl_4HgBr_6$  збігаються одне з одним, ми повідомляємо результати DFT розрахунків основних оптичних параметрів, які були отримані з використанням теоретично отриманих значень  $E_g$  для  $Tl_4HgBr_6$ .

За підсумками наших DFT розрахунків для повних ЩС і парціальних ЩС  $Tl_4HgBr_6$ , показаних на рис. 1 і 2, можна зробити висновок, що спектральні піки  $\epsilon_2(\omega)$  кривої проявляються через електронні переходи наступним чином: піки А (~4eВ) і В (~5 eВ) обумовлені переходами валентних  $Tl$ s-станів до незайнятих  $Tl$ p-станів в нижній частині зони провідності, пік С (~ 6 eВ) походить від переходів з  $Tl$ s до  $Tl$ p і від  $Hg$ p до  $Hg$ s-станів, пік D (~ 10,5 eВ) пов'язаний з переходами з  $Hg$ s в  $Hg$ p-стани, а

також від Tls- до Tlp-станів і, нарешті, пік E (~ 17 eV) формується за рахунок переходів з Brs- до Brp-станів, а також з Hgd і Tld до Tlp-станів.

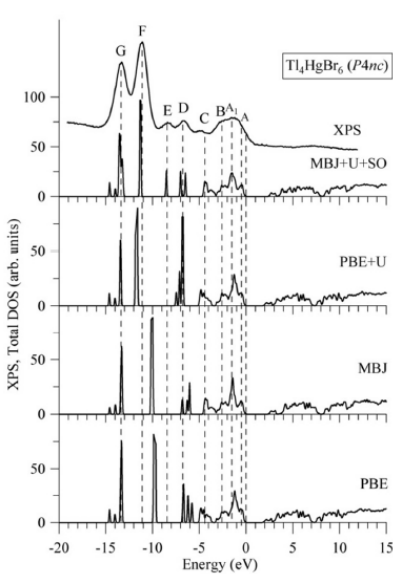


Рис. 1. Порівняння в єдиній енергетичній шкалі кривих щільності станів, розрахованих для  $Tl_4HgBr_6$  в PBE, PBE+U, MBJ і MBJ+U+SO наближеннях і РФС спектра (отриманого для даної сполуки в [4]) валентної зони.

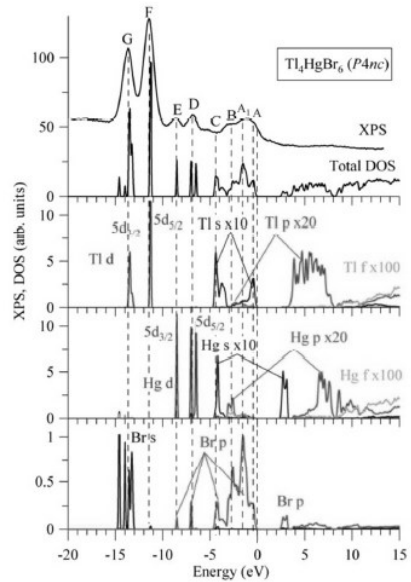


Рис. 2. Повна і парціальні щільності станів  $Tl_4HgBr_6$  (розраховані в наближенні MBJ+U+SO) валентної зони і РФС спектр (виміряний для даної сполуки в [4]), побудовані в єдиній енергетичній шкалі.

**Висновки.** Розрахунки показують, що  $Tl_4HgBr_6$  є перспективним матеріалом для його застосування в оптоелектронних пристроях. Ми встановили, що форма і положення особливостей тонкої структури кривих дійсної частини діелектричної функції  $\epsilon_1(\omega)$  і показника заломлення  $n(\omega)$   $Tl_4HgBr_6$  схожі одна на одну і значення розрахованого показника заломлення на нульовій частоті є близьким до  $n^{xx}(0) = 2.814$  і  $n^{zz}(0) = 2.919$ . Крім того, наші розрахунки уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$  і коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$  показують, що крива  $k(\omega)$  близька до кривої  $\epsilon_2(\omega)$  в  $Tl_4HgBr_6$ . Дві ненульові компоненти розрахованого оптичного коефіцієнта відбивання  $R(\omega)$   $Tl_4HgBr_6$  рівні 22.62% і 23.98%, і вони відповідають відбиванню при 0 eV. Крім того, DFT розрахунки дозволяють зробити висновок, що анізотропія спектру енергетичних втрат електронів  $L(\omega)$  для різних компонент тензора (xx, zz) в  $Tl_4HgBr_6$  незначна при енергіях в інтервалі приблизно від 3 eV до 27 eV. Варто зазначити, що

основні особливості заповнення валентної зони та зони провідності досліджуваного бромиду  $Tl_4HgBr_6$  нагадують в певній мірі такі інших галогенів дів  $Tl_4HgX_6$  (Cl, Br, I) [5-8], зокрема  $Tl_4HgI_6$  [5,8],  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  [6],  $Tl_4HgBr_6$  [7, 8].

1. *Brik M.G.; Kityk I.V.; Fedorchuk A.O. Franiv V.A. and Parasyuk O.V.* Origin of anisotropy of the near band gap absorption in  $Tl_4HgBr_6$  single crystals // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – 2 – 2779–2785.
2. *Kuneš J., Novák P.; Schmid R., Blaha P. and Schwarz K.* Electronic structure of fcc Th: Spin-orbit calculation with 6p1/2 local orbital extension. *Phys. Rev. B* – 2001. – 64, № 15. – 153102.
3. *Robert G., Pasturel A. and Siberchicot B.* Structural stability of  $Pu(1-x)Mx$  ( $M = Al, Ga, \text{ and } In$ ) compounds // *Phys. Rev. B*. – 2003. – 68. – 075109.
4. *Khyzhun O.Y., Kityk I.V., Piasecki M., Fedorchuk A.O., Levkovets S.I., Fochuk P.M., Myronchuk G. L. and Parasyuk O.V.* Growth, structure and optical properties of  $Tl_4HgBr_6$  single crystals // *Phys. B*. – 2015. – 479. – 134–142.
5. *Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Piasecki M., Kityk I.V., Lakshminarayana G., Luzhnyi I., Fochuk P.M., Fedorchuk A.O., Levkovets S.I., Yurchenko O.M. and Piskach L.V.* Synthesis, structural, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and IR induced anisotropy of  $Tl_4HgI_6$  single crystals // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – 187. – P. 156–163.
6. *Khyzhun O.Y., Piasecki M., Kityk I.V., Luzhnyi I., Fedorchuk A.O., Fochuk P.M., Levkovets S.I., Karpets M.V. and Parasyuk O.V.* Single crystal growth, electronic structure and piezoelectric properties // *J. Solid State Chem.* – 2016. – 242. – P. 193–198.
7. *Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu T.V., Shkumat P.N., Fochuk P.M., Parasyuk I.V., Kityk O.V., Khyzhun O.Y., Piasecki M.* Manifestation of anomalous weak space-charge-density acentricity for a  $Tl_4HgBr_6$  single crystal // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – 55. – 10547–10557.
8. *Yukhymchuk V.O., Dzhan V.M., Mazur N.V., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Luzhnyi I.V., Yarenko A.M., Valakh M.Ya. and Litvinchuk A. P.* Experimental and theoretical study of Raman scattering spectra of ternary chalcogenides  $Tl_4HgI_6$ ,  $Tl_4HgBr_6$ , and  $TlHgCl_3$ . // *J. Raman Spectrosc.* – 2018. – 49. – P. 1840–1848.

## ВПЛИВ ТЕРМОЦИКЛУВАННЯ НА ФОРМУВАННЯ КАРБОНІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНІ

ПРОСКУРНЯК Р.В.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

У даній роботі встановлено, що циклічна зміна температури підвищує інтенсивність процесу карбонітрування технічно чистого титану VT1-0 через паро-газову фазу при подачі газу висхідним потоком через порошок.

In this work, it was determined that the cyclic change increases the intensity of the process of carbonitriding of commercially pure titanium VT1-0 through the vapor-gas phase at the supply of gas by upflow through powder.

**Вступ.** Особливістю титану та титанових сплавів є висока хімічна активність до елементів втілення (кисню, азоту, вуглецю) та можливість формувати покриття, які дозволяють ще більше розширити сферу їх застосування. Донедавна основна увага науковців була сфокусована на дослідженнях покриттів на базі бінарних нітридів, карбідів титану та їх використанні у машинобудуванні та хімічній промисловості. Однак формування складних потрійних сполук, таких як карбонітриди титану, дозволяє вивести сферу використання титанових сплавів на вищий рівень, оскільки згадані сполуки характеризуються значно вищим комплексом експлуатаційних характеристик, ніж бінарні [1].

Карбонітрування титанових сплавів здійснюють насиченням з графіту в атмосфері молекулярного азоту [2]. Ефект карбонітрування залежить від вмісту кисню у вуглецьазотомісному середовищі, оскільки кисень виконує роль транспортера газоподібного вуглецю до поверхні металу.

Високі температури ( $\geq 1100$  C), які забезпечують формування карбонітридної фази за насичення з графіту в середовищі газоподібного азоту, спричинюють катастрофічне погіршення механічних характеристик титанової матриці [3]. Тому на порядок денний постає питання ції карбонітридоутворення на титані для пониження температури процесу карбонітрування. Інтенсифікувати карбонітридоутворення при насиченні через паро-газову фазу («неконтактне» насичення) дозволяє і режим циклічної зміни температури при карбонітруванні за висхідної подачі азотокисневмісного газу через порошок. Метою роботи є вивчити вплив термоциклування на інтенсифікацію процесу карбонітрування.

**Методика.** Випробовували зразки технічно чистого титану VT1-0 завбільшки  $10 \times 15 \times 1$  мм. Перед обробкою поверхню зразків полірували, промивали у спирті та висушували. Фазовий склад поверхневих шарів

визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в CuKa-випромінюванні з фокусуванням трубки за схемою Брега-Бретано. Напряга на аноді рентгенівської трубки становила 30 кВт за струму 20 мА.

Поверхнєве зміцнення оцінювали, вимірюючи мікротвердість на приладі ПМТ-3М під навантаженням на індентор 0.49 Н. Шорсткість поверхні визначали на профілометрі 170621.

**Результати та їх обговорення.** Встановлено, що посилити інтенсивність процесу карбонітування титанових сплавів через парогазову фазу при подачі газу висхідним потоком через порошок дозволяє циклічна зміна температури. Про це свідчать результати рентгенівського фазового аналізу, фіксуючи карбонітридну фазу в поверхневому дифракційному спектрі як за контактного, так і неконтактного насичення. Так, згідно результатів рентгенівського фазового аналізу, при циклічній зміні температури  $700 \pm 150$  °С зі зміною способу насичення зростає відносна інтенсивність рефлексів карбонітридної фази у дифракційному спектрі на фоні зменшення відносної інтенсивності рефлексів  $\alpha$ -титану (рис. 1 (а)-(в)): відносна інтенсивність рефлексу (111) карбонітриду титану збільшується з 68 до 93 одиниць, а відносна інтенсивність рефлексу (002)  $\alpha$ -титану зменшується з 778 до 539 одиниць.

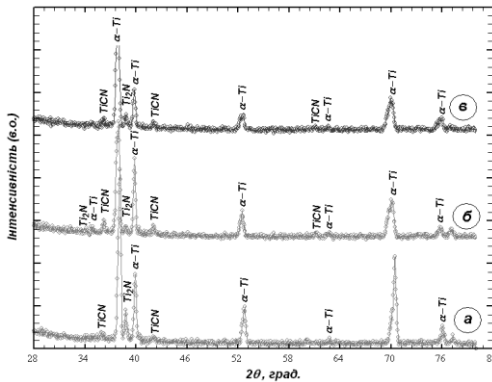


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні технічно чистого титану VT1-0 після насичення з графіту в розрідженій динамічній атмосфері азоту (1 Па) протягом 5 год при циклічній зміні температури  $700 \pm 150$  °С (а), (б) і  $750 \pm 100$  °С (в) «контактним» (а) і «неконтактним» (б), (в) способами при висхідному потоці газу.

Отримані результати свідчать про інтенсифікацію карбонітридоутворення на поверхні титанових сплавів і опосередковано – про ріст товщини поверхневого нітриду. У свою чергу, інтенсифікація карбонітридоутворення призводить до підвищення поверхневої мікротвердості карбонітрованих зразків (рис. 2).

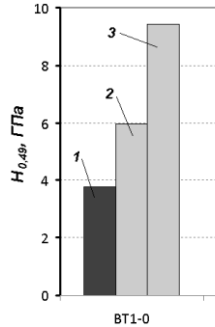


Рис. 2. Поверхнева мікротвердість технічно чистого титану VT1-0 після насичення з графіту в азоткисневмісному розрідженому (1 Па) газовому середовищі впродовж 5 год при циклічній зміні температури  $700 \pm 150^\circ\text{C}$  (а, б) і  $750 \pm 100^\circ\text{C}$  (в) «контактним» (1) і «неконтактним» (2, 3) способами при висхідному потоці газу.

Внаслідок уникнення прямого контакту порошкоподібного вуглецевмісного середовища з поверхнею зразків покращується якість карбонірованої поверхні:  $R_a$  зі зміною способу насичення з «контактного» на «неконтактний» зменшується з 0.193 до 0.138 мкм, що відповідає погіршенню на клас якості чистоти відповідно до ГОСТ 2789 – 73. Зміна режиму циклування температури з  $700 \pm 150^\circ\text{C}$  на  $750 \pm 100^\circ\text{C}$  за «неконтактного» насичення демонструє тенденцію до наступного зниження  $R_a$  (0.127 мкм), тобто покращення якості поверхні неістотне.

Криві розподілу мікротвердості по перетину приповерхневих шарів досліджуваного технічно чистого титану VT1-0 після «неконтактного» карбонітування за циклічної зміни температури розміщуються в області вищих значень твердості, що підтверджує вищий ступінь приповерхневого зміцнення. При цьому глибина зміцненого шару зростає майже удвічі за незначного зниження поверхневої мікротвердості (рис. 3).

Зі зміною режиму термоциклування з  $700 \pm 150^\circ\text{C}$  на  $750 \pm 100^\circ\text{C}$  (підвищення середньої температури термоциклу за зменшення його амплітуди) збільшується градієнт мікротвердості приповерхневих зміцнених шарів: поверхнева мікротвердість карбонітованих зразків зростає (рис. 2), криві розподілу мікротвердості по перетину приповерхневих зміцнених шарів зміщуються в область нижчих значень твердості, особливо на глибині більше 20 мкм, а глибина зміцненого шару зменшується на 23% (рис. 3).

Таким чином, інтенсифікація карбонітування за циклічної зміни температури при «неконтактному» насиченні забезпечується, очевидно, за рахунок специфіки теплофізичних процесів у псевдозрідженій порошковогазовій суміші, яка утворюється при висхідній подачі газу через порошок.

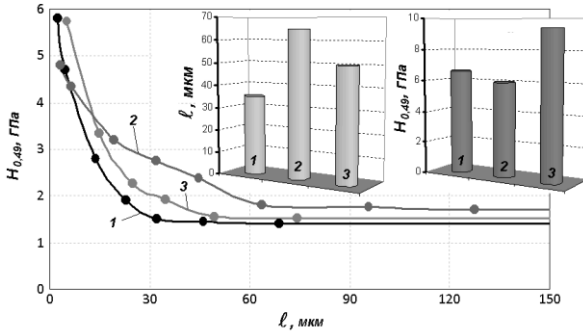


Рис. 3 Розподіл мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів, глибина зміцненої зони та поверхнева мікротвердість технічно чистого титану ВТ1-0 після насичення з графіту в азоткисневмісному розрідженому (1 Па) газовому середовищі впродовж 5 год при 700°C (1) та циклічній зміні температури 700±150°C (2) і 750±100°C (3) «неконтактним» способом при висхідному потоці газу через порошок.

**Висновки.** Показано, що зміна режиму термоцикування з 700±150 °С на 750±100 °С (підвищення середньої температури термоциклу за зменшення його амплітуди) за «неконтактного» насичення призводить до зміни градієнту приповерхневого зміцнення. За такої зміни режиму термоцикування спостерігається зниження інтенсивності карбонітридоутворення на поверхні технічно чистого титану ВТ1-0, поверхнева мікротвердість зростає внаслідок формування карбонітриду з більшим вмістом вуглецевої компоненти, а глибина зміцненого шару зменшується на 23%.

1. Кулик А.Я., Пресман Ю.Н., Ляхович Л.С. Диффузионное карбонитрирование титана // Защитные покрытия на металлах. – 1974. – 8. – С. 104-106.
2. Богомолов В.А., Говоров А.А., Кузнецов Л.И. Исследование титанового сплава, упрочненного карбонитрированием // МиТОМ. – 1974 – 7. – С. 79-80.
3. Федірко В.М., Погрелюк І.М. Азотування титану та його сплавів. – К.: Наук. думка, 1995. – 104 с.

## ВПЛИВ ОКСИДУ ГРАФЕНУ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТУ

РАЙТЕР О.К.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Запропоновано використовувати синтезований оксид графену, як фібро-добавку в цемент, для отримання покращеної міцності та надійності. Розглянуто вплив добавки на звичайний портландцемент, визначено морфологію, міцність на вигин та стиснення в період затвердіння бетону – 4, 8 і 28 днів.

Proposed to use synthesized graphene oxide as a fiber additive in cement, to obtain improved strength and reliability. The influence of additives on ordinary portland cement is considered, preserved morphology, bending and compression during the period of concrete reduction – 4, 8 and 28 days.

З розвитком технологій проблема виготовлення високоміцного, термостійкого бетону стала однієї із найпопулярніших тем сьогодення. Проблемою є те, як без великих затрат на матеріали отримати високоміцний цемент, який би витримував високі і низькі температури, а також великі навантаження на себе, тобто збільшити довговічність. Для вирішення означеної проблеми є використання фібробетону, як різновиду цементного бетону, в якому досить рівномірно розподілено фібру, або фіброволокна (армуючий матеріал). Найчастіше за основу такої фібри використовують волокна з металу, зі скла, полімерів (головним чином пропілену). Фібра додається в бетон на стадії виробництва бетонної суміші, виконуючи функцію армуючого компонента і сприяє поліпшенню якості бетону, підвищуючи його тріщиностійкість, деформативність, водонепроникність і морозостійкість. Додатковою перевагою фібробетону є його знижена маса в порівнянні з традиційним залізобетоном, що полегшує монтаж конструкцій з фібробетону.

Щоб дослідити вплив під час додаванні оксиду графену (ОГ) до цементу (модифікований портландцемент), на його морфологію, міцність, стиск та вигин, для експерименту приготували 1 кг розчину із звичайного портландцементу (ЗПЦ) з додаванням 16.5 мас. % води і ОГ (0.05 мас. %), далі ОГ-ЗПЦ. Разом з ідентичним розчином, замість ОГ, було використано пісок (0.05 мас. %).

В ході експериментів, було вивчено морфологію, міцність на стиск, і вигин, як твердої цементної пасти, так і розчину. Результати показують, що додавання ОГ підвищує в'язкість, зменшує плинність і скорочує час укладання розчину, а також знижує теплоту гідратації цементу. В



залежності від часу витримки розчину з додаванням ОГ отримали, що дослідження міцності на вигин та стиск з та без додавання ОГ є різними.

Для звичайного розчину і з ОГ, криві напруження-деформації (під час стиснення) зображено на рис. 1. Також модуль пружності (від 3.4 до 3.7 МПа, відповідно) можна пов'язати зі зменшенням кількості вихідних тріщин усадки, тобто ОГ затримує (збільшує) період розтріскування. Всі дослідження проводилися з використанням замкнутого циклу на зразках розміром 150 мм×150 мм×800 мм, середній час тестування кожного із зразків тривав приблизно від 50 до 90 с. до повного/часткового руйнування матеріалу. Для побудови графіка кривих напруження-деформації було використано середовище Mathworks Matlab [1].

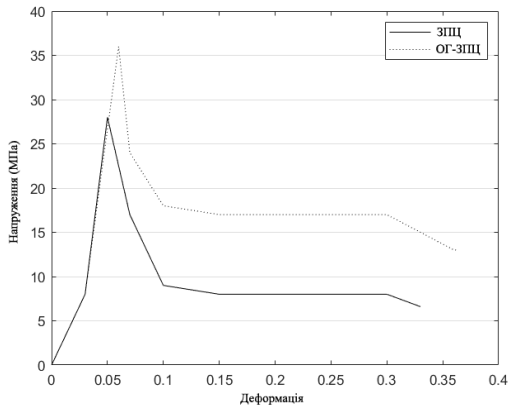


Рис. 1. Криві напруження-деформації (28 днів).

Зміцнена цементна паста збільшує міцність на вигин більше ніж на 70.3, 86.5, і 90.5%, а на стиск збільшується на 53.2, 43.5 і 41.2% в період затвердіння бетону — 4, 8 і 28 днів відповідно. Під час повному затвердінні розчину відповідне збільшення становить ще на 3-5% від попередніх показників. Також під час додаванні ОГ змінюються властивості гідратації, зменшується обсяг пор, так як прискорюється утворення кристалів, що призводить до їх вирівнювання, а це дає підвищену герметичність та твердість цементної пасти і розчину загалом.

Пористість розчину може бути приблизно оцінена за кількістю води, що випаровується. Об'єм пор у такому розчині віднесений до 1 г цементу (ЗПЦ) і розрахований за такою формулою:

$$\text{ЗПЦ} = \text{В} / \text{Ц} - 0.23\alpha, \quad (1)$$

де  $\alpha$  – частина прогідратованого цементу або ступінь його гідратації.

Формула (1) отримана з припущення, обґрунтованого емпірично, що під час повної гідратації 1 г цементу хімічно зв'яже приблизно 0.23 г води. Із неї випливає, що основними шляхами, які дозволяють знизити пористість цементу в ранні строки, є підвищення ступеня гідратації цементу та зниження водоцементного відношення.

За Т. Пауерсом [7] міцність зразків цементного каменю під час стиску  $R_{ЗПЦ}$ , що твердіють в нормальних умовах, відповідає рівнянню:

$$R_{ЗПЦ} = AX^n, \quad (2)$$

де  $A$  – константа, що характеризує максимально можливу міцність цементу ( $A \approx 240$  МПа),  $n$  – коефіцієнт, обумовлений особливостями цементу ( $n = 2.6 - 3$ );  $X$  – структурний критерій.

Структурний критерій  $X$  у формулі (2) характеризує концентрацію продуктів гідратації цементу в просторі доступному для цих речовин.

На основах вище сказаного, було виявлено, як впливає 0.05% ОГ (по масі цементу) на працездатність, морфологію, міцність пасти ЗПЦ, а також за першу добу твердіння за рахунок зниження водоцементного відношення та підвищення ступеня гідратації цементу

Результати можна підсумувати таким чином:

- Подібно до інших бетонних розчинів, додавання невеликої частки ОГ-фібри в ЗПЦ змінює властивості матеріалу.
- Використання ОГ підвищило ступінь гідратації пасти ЗПЦ.
- Додавання ОГ підвищує міцність на стиск з 15% до 33% і міцність при згині з 41% до 59% відповідно.

1. [www.mathworks.com/products/matlab.html](http://www.mathworks.com/products/matlab.html)
2. *Romani A.* Graphene oxide as a cement reinforcing additive. Preliminary study. Ph.D. thesis, Politecnico di Milano, Italy, 2015.
3. *Jose V.R. and Raymundo E.* Optimizing content graphene oxide in high strength concrete // Int. J. Sci. Res. Manag. – 2016. doi: 10.18535/ijstrm/v4i6.14
4. *Pan Z., Duan W., Li D. and Collins F.* Graphene oxide reinforced cement and concrete. Patent WO2013096990 A1, 4 July 2013.
5. *Gong K., Pan Z., Korayem A.H., Qiu L., Li D., Collins F., Wang C.M. and Duan W.H.* Reinforcing effects of graphene oxide on Portland cement paste // J. Mater. Civil Eng. – 27, №2. – P. A4014010.
6. *Seyedin S., Romano M.S., Minett A. I. and Razal J.M.* Towards the knittability of graphene oxide fibres // Sci. Rep. – 5, №1. doi.org/10.1038/srep14946

## НАДКРИТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЕКСТРАКЦІЇ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ІЗОТОПІВ МЕТАЛІВ

СКОРОМНА С.Ф.

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

Метою наукових досліджень є розробка методів надкритичної флюїдної екстракції ізотопів важких металів – торію, урану та молібдену. Для виконання зазначеної мети запропоновані такі методи екстракції: технологія використання надкритичної флюїдної екстракції діоксидом вуглецю (НФЕ-СО<sub>2</sub>) торію з «чорних» пісків Азовського моря, розробка методу виділення ізотопу <sup>98</sup>Mo для радіаційної медицини, а також вилучення ізотопу <sup>235</sup>U з матеріалу хвостосховищ. Актуальність очікуваних результатів полягає у використанні технології НФЕ-СО<sub>2</sub> для вилучення комплексів ізотопів важких металів, що є важливим для розвитку вітчизняної індустрії отримання радіо фармпрепаратів та зниження вмісту радіоізотопів у хвостосховищах України.

The purpose of scientific research is to develop methods for supercritical fluid extraction of heavy metal isotopes – thorium, uranium and molybdenum. To accomplish this goal, the following research extraction methods were proposed: the technology of using of supercritical fluid extraction with carbon dioxide (SFE-CO<sub>2</sub>) thorium from the black sands of the Sea of Azov, the development of a method to isolate the <sup>98</sup>Mo isotope for radiation medicine, as well as the extraction of the <sup>235</sup>U isotope from tailings. The relevance of the expected results consists in the use of the SFE-CO<sub>2</sub> technology for the extraction of heavy metal isotope complexes, which are important for the development of the domestic industry of receiving radio pharmaceuticals and reducing the content of radioisotopes in the tailings of Ukraine.

**Вступ.** Надкритична флюїдна екстракція діоксидом вуглецю (НФЕ-СО<sub>2</sub>) хімічних елементів включає в себе розчинення попередньо приготованих хімічних сполук цільових елементів у надкритичному діоксиді вуглецю, який знаходиться при тиску та температурі вище критичних, а саме при тиску 7.36 МПа та температурі 31.3°C [1]. Надкритичний СО<sub>2</sub> характеризується досить низькими надкритичними параметрами в порівнянні з іншими газами та рідинами, та практично не залишається у вилученому матеріалі, на відміну від органічних розчинників.

Діоксид вуглецю стискається і набуває надкритичних параметрів. У такому стані він стає флюїдом, який здатний розчиняти тверді речовини, що заздалегідь за допомогою хімічних перетворень переведені в розчинний стан. Процес розчинення відбувається після контакту вихідного матеріалу з флюїдом. Метод вилучення НФЕ-СО<sub>2</sub> використовується також для вилучення рідкоземельних елементів (РЗЕ).

**Надкритична флюїдна екстракція торію.** Відомо, що власний видобуток урану в Україні не покриває і половини потреб для забезпечення країни електроенергією. Торій в якості реакторного палива є альтернативою урану, тому що в процесі його ділення утворюється ізотоп  $^{233}\text{U}$  з ядерними характеристиками схожими з  $^{235}\text{U}$  та  $^{239}\text{Pu}$ .

Ізотоп  $^{233}\text{U}$  можна використовувати у будь-якому типі реакторів. У торієвому паливному циклі утворюється менша кількість довго живучих актинідів в порівнянні з паливними циклами на основі урану та плутонію.

Для отримання торію запропоновано, як взірець технології, використання НФЕ торію з «чорних» пісків Азовського моря, що містить торій, без попередньої обробки кислотами та лугами, для мінімізації кількості рідких відходів. Використання ацетилацетону та бензолу при НФЕ- $\text{CO}_2$  дозволило отримати 24% торію від вихідної кількості. Застосування багаторазової статичної екстракції, більш високих температур і тисків в поєднанні з іншими утворювачами комплексів, може підвищити ефективність НФЕ до практично повного вилучення торію.

Технологія НФЕ- $\text{CO}_2$  торію є маловідходною і екологічно чистою. Її можна також використовувати для зниження радіаційного забруднення окремо взятих територій [2].

**Надкритична флюїдна екстракція молібдену.** Одним із важливих напрямів радіаційної медицини є розробка методу виділення ізотопу  $^{98}\text{Mo}$ , внаслідок опромінення якого нейтронами та його наступного розпаду утворюється ізотоп  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Цей ізотоп є найпоширенішим ізотопом для томографії органів і організму людини в цілому. Його широке використання обумовлене зручною комбінацією періоду напіврозпаду, енергії гамма квантів і хімічних властивостей. Проте готові препарати технецію зберігати та створити значні його складські запаси неможливо, оскільки він є матеріалом, який швидко розпадається, а саме за добу розпадається 93,7 % цього ізотопу. Технецію на ринку завжди не вистачає, тому необхідно шукати вирішення проблеми виділення ізотопів  $^{99}\text{Mo}$ , наприклад, з радіоактивних реакторних відходів або опроміненні природного молібдену на прискорювачах електронів.

Однак, досить низький вихід ізотопу  $^{99}\text{Mo}$  при опроміненні природного молібдену на прискорювачах і висока вартість збагаченого молібдену гальмують цей напрям. Крім того, реактори у США та Канаді, де виробляли медичні ізотопи, були зупинені через технічні проблеми. Тому в світі у теперішній час відчувається суттєвий брак препаратів технецію тому що на ринку немає економічно привабливої технології ізотопного збагачення молібдену - 98, - 100.

У даній роботі запропоновано метод отримання Мо, що входить в нітратутримуючі комплекси з трибутилфосфатом (ТБФ), з молібдену три-муючих матриць методом НФЕ-СО<sub>2</sub>.

Авторами [3] запропонована теорія опису розчинення Мо в розбавленій азотній кислоті за допомогою моделі Русел і Джокерів. У цій моделі зроблено припущення, що азотнокислий розчин складається з моногідрату молібдену (жертва), дигідрату молібдену (хижак) та надмолібденової кислоти (суперхижак).

Модель дає можливість теоретичного опису процесу вилучення Мо з розчинів. Запропонована теорія добре відповідає експериментальним результатам, отриманим на установці, що розроблена в НВК ВДЕРТ ННЦ ХФТІ.

Використання методу НФЕ-СО<sub>2</sub>, який був застосований для U, показав для ацетилацетонату Мо зміну природного вмісту ізотопів Мо уздовж висоти екстракційної камери. Відхилення вмісту ізотопів Мо реєстрували мас-спектрометром з високою роздільною здатністю з іонізацією в індуктивно-зв'язаній плазмі ЕЛЕМЕНТ 2. ICP-MS. Значення природного та модифікованого вмісту ізотопів при початковому тиску 20.0 МПа, і температурах верхнього шару  $T = 35^{\circ}\text{C}$  і нижнього шару  $T = 45^{\circ}\text{C}$  на фланцях екстракційної камери в залежності від точки вилучення екстракту L по висоті екстракційної камери та часу витримки наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Значення природного та модифікованого ізотопного вмісту

Ізо- топи	Приро- дний вміст, %	1-й експеримент			2-й експеримент,		3-й експеримент, L=50 мм, 2 год.
		L=150 мм, 1 год.	L=50 мм, 30 хв.	L=50 мм, 60 хв.	L=50 мм, 60 хв.		
Mo <sup>92</sup>	14.84	15.0315±0.115	14.78538±0.285	14.8421±0.160	15.33418±0.299		
Mo <sup>94</sup>	9.25	9.63151±0.138	9.28773±0.097	9.23206±0.151	10.04887±0.189		
Mo <sup>95</sup>	15.92	15.66674±0.281	16.01984±0.103	15.90277±0.249	15.54153±0.297		
Mo <sup>96</sup>	16.68	16.52582±0.116	16.60246±0.234	16.50179±0.242	16.53139±0.33		
Mo <sup>97</sup>	9.55	9.61914±0.123	9.41784±0.128	9.52157±0.195	9.35543±0.144		
Mo <sup>98</sup>	24.13	23.91133±0.249	24.30584±0.371	24.48921±0.376	23.81031±0.523		
Mo <sup>100</sup>	9.63	9.61396±0.097	9.58088±0.058	9.51049±0.199	9.37829±0.180		

Таким чином, дані таблиці вказують на можливість окремого вилучення ізотопних комплексів Мо. Таким чином, цю технологію можна розглядати як метод НФЕ-СО<sub>2</sub> вилучення ізотопів Мо.

**Надкритична флюїдна екстракція урану.** Технологія НФЕ-СО<sub>2</sub> може бути використана для вилучення ізотопу <sup>235</sup>U з матеріалу хвостосховищ, а також при дезактивації поверхонь, забруднених внаслідок техногенних катастроф.

Наведений доробок авторів щодо методу вилучення  $^{235}\text{U}$  з уранотримуючих природних мінералів описано в [4]. Цей метод свідчить про можливість використання технології НФЕ- $\text{CO}_2$  не тільки для вилучення важких металів із матриць, що досліджуються, а і їх ізотопів. Модифікація методу НФЕ- $\text{CO}_2$  урану дозволила розділити його основні ізотопи:  $^{238}\text{U}$  і  $^{235}\text{U}$ . Показано, що при певних параметрах надкритичного флюїду концентрація ізотопу  $^{235}\text{U}$  розподілена неоднорідно по висоті реактора: його концентрація максимальна поблизу від нижнього фланця установки, що підігрівається, і зменшується з наближенням до верхнього, більш холодного фланця реактора. Внаслідок цього зроблено висновок про те, що коефіцієнт поділу ізотопу  $^{235}\text{U}$  в надкритичному діоксиді вуглецю може становити величину 1,2 [4, 5].

У цілому, цей напрямок досліджень можна сформулювати як новий напрямок: елементна та ізотопна надкритична металургія урану.

**Висновки.** Описана можливість використання технології НФЕ- $\text{CO}_2$  для вилучення торію, урану, молібдену, а також їх ізотопів з матриць, що їх вміщують, для подальшого використання у атомній галузі та медицині, відповідно. У цілому, наведені приклади свідчать про можливість розробки надкритичної технології екстракції для виробництва ізотопів металів.

1. *Pichugin A.A. and Tarasov V.V.* Supercritical extraction and prospects for the creation of new waste-free products // Russ. Chem. Rev. – 1991. – 60, № 11. – P. 1249–1254.
2. *Скоромная С.Ф., Ткаченко В.И., Казаринов Ю.Г.* Сверхкритическая флюидная  $\text{CO}_2$  экстракция тория из «черных» песков Азовского моря // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – №16 (1292). – С. 70–75.
3. *Borts B., Palamarchuk A., Skoromna S. and Tkachenko V.* The study of supercritical extraction of complexes of molybdenum with carbon dioxide // East.-Eur. J. Enterpr. Technol. – 2016. – 6, № 6 (84). – P. 57–63.
4. *Борц Б.В., Казаринов Ю.Г., Неклюдов И.М., Иванова С.Ф., Ткаченко В.И.* Пространственно-неоднородное распределение изотопа уран-235 при сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода в градиентном поле температур. // ВАНТ, Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2015. – Вып. 4(83). – С. 81–91.
5. *Борц Б.В., Скоромная С.Ф., Ткаченко В.И.* Модель описания экстракции комплексов изотопов уран-235 и уран-238 в подогреваемом снизу слое сверхкритического диоксида углерода. // ВАНТ, Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2016. – Вып. 3(86) – С. 50–60.

**ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ВОДНЮ НА ПОВЕРХНЮ СТАЛІ У8  
МЕТОДОМ ФАЗОЗСУВНОЇ ІНТЕРФЕРОМЕТРІЇ**

СТАСИШИН І.В., МУРАВСЬКИЙ Л.І., ВОРОНЯК Т.І

Фізико механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Розроблено швидкісний метод трикрокової фазозсувної інтерферометрії з довільним фазовим зсувом, який дає можливість відтворювати рельєфи нанощорсткої поверхні без калібрування фазових зсувів опорного променя. Створення даного методу дозволило досліджувати швидкі процеси виходу водню з поверхні сталі У8. Зокрема, експериментальні дослідження поверхні сталі У8 показали що вихід водню є нерівномірний та стрибкоподібний. Функції асиметрії та ексцесу показують, що найінтенсивніший вихід водню відбувається протягом 2 годин після наводнення та триває більше 2-ох тижнів.

A high-speed three-step phase shifting interferometry method with arbitrary phase shifts was developed. This method allows retrieving nanorough surface reliefs without calibration of the reference wave-front phase shifts. Creation of this method allowed to study fast processes of the hydrogen desorption from the Fe-0.8C steel surface. In particular, experimental research of the Fe-0.8C steel surface has shown that the hydrogen desorption is uneven and jumping. Skewness and kurtosis functions show that the most intense desorption of hydrogen has occurred after within 2 hours of hydrogenation and lasted more than 2 weeks.

Один з найпоширеніших елементів на землі є водень [1]. Через його малі атомарні розміри, водень є хімічно агресивний, має високу рухливість та низьку в'язкість. Ще однією властивістю водню є те що він легко виділяється під час хімічних реакціях з води, розпаду нафто та газопродуктів та згорання полімерних сполук.

Через високу рухливість газоподібний водень має здатність проникати у тверді матеріали. Потрапляючи у них водень заповнює порожнини у структурі матеріалу такі як міжзерний простір, пори, тріщини тощо. Внаслідок високої рухливості під час нагрівання матеріалу він має здатність накопичуватись у дефектах та переходити з атомарного стану в молярний [2]. Таке накопичення може призвести до розривів кристалічної ґратки металів та утворення блістерів [3], флокенів, тріщин і сколів. Тому такі процеси спричиняють блістерне руйнування у парах тертя, провокує водневу корозію, є основною причиною «холодного» руйнування зварних швів, відшарування захисних покриттів та плівок як і в металічних вузлах так і в напівпровідниках.

Як модельний матеріал було запропоновано сталь У8 з перлітною структурою. Для досліджень виготовляли пластиноподібні зразки (50×20×2 мм), поверхню яких шліфували і полірували до шорсткості

$R_z=0,60$  мкм, після чого відпалювали у вакуумі за температури  $AS_3$  більшої на  $30^\circ C$ . Зразки електролітично наводнювали за кімнатної температури в розчині сульфатної кислоти з домішкою 10 мг/л триоксиду миш'яку для інгібування реакції молізації водню на поверхні. Тривалість катодної поляризації 1 год, густина струму  $1 A/dm^2$ , анодом слугувала платинова сітка. Для контролю рельєфу поверхні зразків використано метод трикрокової фазозсувної інтерферометрії [4], який дає змогу відтворювати рельєф поверхонь з шорсткістю не нижче 12 класу (параметри  $R_a=0,04$  мкм,  $R_z=0,1$  мкм згідно з ГОСТ 2789-73 та ГОСТ 2.309-73) та забезпечує похибку відтворення висоти рельєфу 5 нм. Для досліджень було зібрано експериментальну установку на базі інтерферометра Тваймана-Гріна. До складу експериментальної установки входили: лазер (джерело когерентного випромінювання), розширювач лазерного променя, фазозсувний елемент з блоком керування, цифрова відеокамера, тримач зразків та персональний комп'ютер. Лазерний промінь розширювався до розмірів, що перевищували розміри ділянки спостереження поверхні зразка. Інтерферограму ділянки спостереження реєстрували за допомогою відеокамери та ПК. Для фіксування ділянки спостереження поверхні до і після наводнювання зразок фіксували на штифті. Розміри ділянки спостереження становили  $1,8 \times 2,4$  мм<sup>2</sup>, а кількість точок розділення на її оцифрованій інтерферограмі  $768 \times 1024$  пікселів, тобто 2.3 мкм/піксель. Таким чином, рельєф ділянки спостереження до та після наводнення відтворювався з розділенням 2.3 мкм.

Зміни в поверхневих шарах під час десорбції знаходять відображення на картинах відтворених рельєфах поверхні. На рис. 1 представлено відтворений рельєф поверхні сталі У8 перед насиченням воднем. На поверхні спостерігали дрібні (до 10 мкм) дефекти від включень та слідів абразиву після шліфування та полірування.

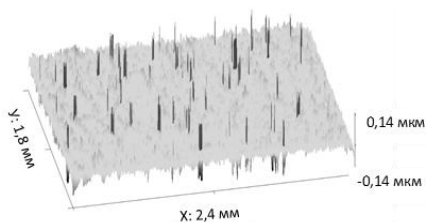


Рис. 1. Поверхня сталі У8 до наводнювання.

Після електролітичного наводнювання зразка впродовж 1 год на його поверхні формуються численні блістери (рис. 2). Як правило, ці блістери мали конусоподібну форму з початковою висотою 1.2-1.3 мкм та діаметром основи від 40 до 80 мкм.



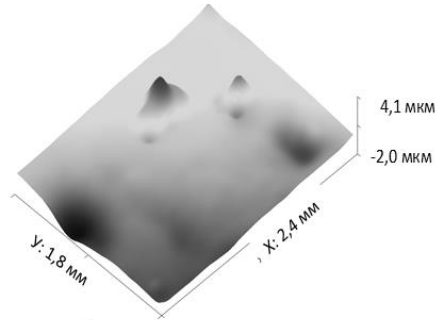


Рис. 2. Поверхня сталі У8 за 1 годину після наводнювання.

Проте зміни які відбулись після наводнення (див. рис 2.) на поверхні не зупиняються, а тривають протягом певного часу. Для аналізу цих змін поверхні були розраховані функції асиметрії поверхні та ексцесу (рис. 3). Асиметрія ( $S_{sk}$ ) – параметр, який описує форму функції розподілу амплітуди. Асиметрія показує симетрію змін профілю відносно його середньої лінії [5]:

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \left[ \frac{1}{A} \iint_A z^3(x, y) dx dy \right].$$

Ексцес ( $S_{ku}$ ) – параметр, який враховує форму функції розподілу амплітуди. Ексцес відноситься до функції розподілу амплітуди або до розподілу висоти піків на поверхні [5]:

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \left[ \frac{1}{A} \iint_A z^4(x, y) dx dy \right].$$

Розміри та кількість блістерів залежать від умов наводнювання та матеріалу. Встановлено, що після наводнювання рельєф поверхонь змінюється впродовж тривалого часу. Зокрема, зміни висоти блістерів спостерігали протягом 2-х тижнів після наводнювання.

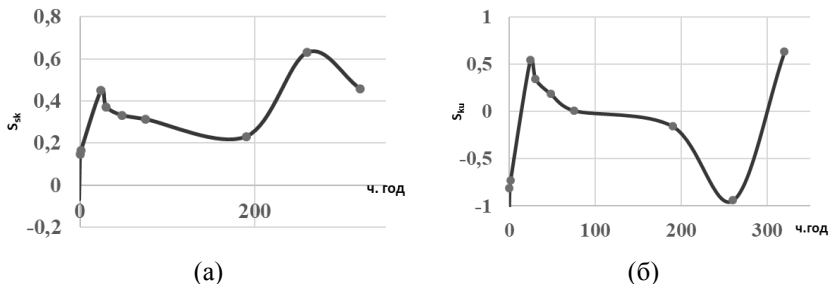


Рис. 3. Зміни асиметрії (а) та ексцесу (б) мікрорельєфу поверхні сталі У8 потягом 14.

Таким чином застосування нового методу трикрокової фазозсувної інтерферометрії дозволило оцінити рівень переміщень поверхні сталі У8 після електролітичного наводнювання. Також показано, що вихід водню в нормальних умовах відбувається нерівномірно та стрибкоподібно, а тривалість процесу десорбції може сягати до 2-ох тижнів.

1. *Cammack R., Frey M. and Robson R.* Hydrogen as a fuel. Learning from nature. – UK.: Taylor and Francis: London– 2001. – 267 p.
2. *Holzworth M.L. and Louthan M.R.* Hydrogen-induced phase transformations in type 304L stainless steels // *Corrosion.* – 1968. – 24, №4 – P. 110–124.
3. *Похмурський В.И. и др.* Влияние водорода на структуру, механические и трибологические свойства поверхностных слоев феррито-перлитных сталей. – Наукові нотатки, 2016. –53. – С.119–125.
4. *Muravsky L.I., Kmet A.B., Stasyshyn I.V., Voronyak T.I. and Bobitski Ya. V.* Three-step interferometric method with blind phase shifts by use of interframe correlation between interferograms // *Opt. Lasers Eng.* – 2018. – 105. – P. 27–34.

**CVD – МЕТОД ОТРИМАННЯ ПЛІВОК  
ГІДРОГЕНІЗОВАНОГО КРЕМНІЮ**ШИЯН О.В., ЖУРАВЛЬОВ О.Ю., ШИРОКОВ Б.М.,  
ПЕЛИПЕЦЬ Ю.О., ДЕРИЗЕМЛЯ А.М.

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

Представлені результати досліджень по отриманню плівок гідрогенізованого кремнію шляхом відновлення тетрахлориду кремнію в низькотемпературній нерівноважній плазмі. Показано, що відновлення  $\text{SiCl}_4$  і всіх можливих фрагментів молекули атомарним воднем призводить до утворення моносилану, який, розкладаючись на нагрітій підкладці, утворює кремній.

The results of studies on the obtaining of hydrogenated silicon films by reducing silicon tetrachloride in a low-temperature nonequilibrium plasma are presented. It has been shown that the reduction of  $\text{SiCl}_4$  and of all existing molecule fragments by atomic hydrogen leads to the formation of monosilane, which forms silicon, by decomposing on a heated substrate.

Інтенсивний розвиток тонкоплівкової сонячної енергетики в останні десятиліття спостерігається у всьому світі. Одним із основних матеріалів, що використовуються в тонкоплівкових сонячних елементах (СЕ) і забезпечують суттєве зниження вартості вата виробленої потужності, є аморфний гідрогенізований кремній (a-Si:H) [1].

Інтерес до плівок a-Si:H пов'язаний, в першу, чергу з низькою вартістю матеріалу, високим значенням коефіцієнта поглинання у видимій області та можливістю отримання однорідних за властивостями плівок на великих площах і на підкладках з різного матеріалу (діелектричних, металевих, напівпровідникових). Додатковим плюсом є радіаційна стійкість матеріалу, що забезпечує стабільну роботу приладів в умовах впливу жорсткого іонізуючого випромінювання [2].

Основним способом отримання нелегованих плівок a-Si:H є плазмохімічне розкладання силану ( $\text{SiH}_4$ ) або його суміші з інертними газами в гліючому розряді [1].

У даній роботі розглянуто плазмохімічний метод отримання гідрогенізованого кремнію шляхом розкладання  $\text{SiCl}_4$  (побічний продукт реакції «Сіменс-процесу» [3]) в середовищі атомарного водню. Утворений в процесі моносилан ( $\text{SiH}_4$ ) розкладався з утворенням кремнію на нагрітій підкладці.

З метою можливого виходу моносилану виконано термодинамічний розрахунок ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій водневого відновлення тетрахлориду кремнію молекулярним і атомарним воднем (рис. 1).

При розрахунках були використані довідкові дані та відомі формули [4]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}.$$

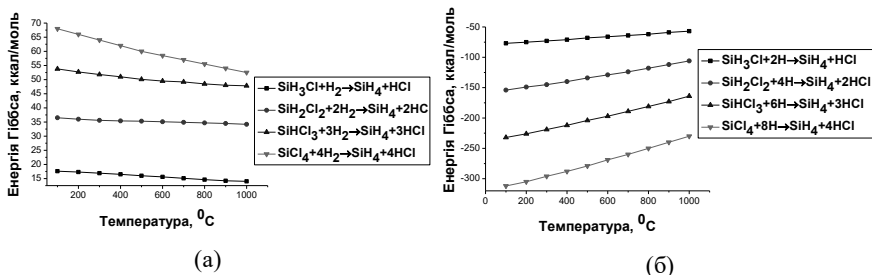


Рис. 1. Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу від температури реакції відновлення тетрахлориду кремнію та проміжних реакцій молекулярним (а) і атомарним (б) воднем.

З графіків видно, що реакція відновлення молекули тетрахлориду кремнію та її фрагментів молекулярним воднем не може протікати, тому що енергія Гіббса має позитивне значення. Відновлення ж атомарним воднем призводить до утворення моносилану з  $\text{SiCl}_4$  і всіх можливих фрагментів молекули, тому що енергія Гіббса для всіх них має негативне значення.

Присутність атомарного водню у височастотному розряді низькотемпературної нерівноважної плазми на водні та водні з добавками тетрахлориду кремнію підтверджують спектри, наведені на рис. 2.

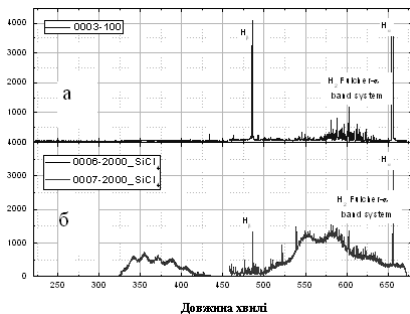


Рис. 2. Спектри низькотемпературної нерівноважної плазми: (а)  $\text{H}_2$ , (б)  $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$  при тиску 60 Па і потужності, що вкладається в розряд – 390 В.

Таким чином, можливість отримання моносилану відновленням тетрахлориду кремнію атомарним воднем дає можливість здійснювати переробку  $\text{SiCl}_4$  безпосередньо в  $\text{SiH}_4$ . Крім того, знижується небезпека отримання, транспортування та робота з моносиланом.

Растрова поверхнева мікрофотографія плівки, отримана на електронному мікроскопі РЕММА-200, наведена на рис. 3.

Як можна бачити, в наведеному масштабі відсутні мікроструктурні неоднорідності.

На отриманих плівках гідрогенізованого кремнію виконано дослідження електричних і оптичних властивостей. Вимірне значення поверхневого питомого опору зразків знаходиться в межах (5 – 8)  $\Omega$ .

Отримані спектри оптичних досліджень осаджених плівок на кремнієву підкладку в інфрачервоному діапазоні містять смуги поглинання  $\text{Si-H}$  ( $2040 \text{ cm}^{-1}$ ), що свідчить про існування гідрогенізованого кремнію (рис. 4).

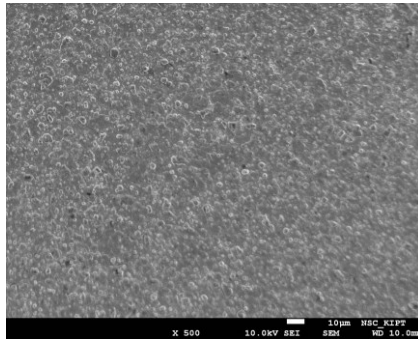


Рис. 3 Морфологія плівки гідрогенізованого кремнію, осадженого на кремнієву підкладку,  $T = 400^\circ\text{C}$ .

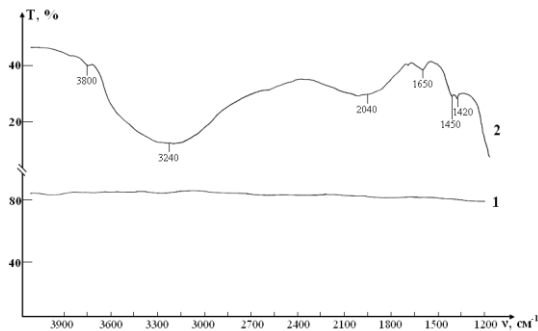


Рис. 4. ІЧ-спектри поглинання кремнієвої підкладки (крива 1) і підкладки з осадженою плівкою кремнію (крива 2).

Плівка кремнію містить також велику кількість домішок, які можуть перебувати як на її поверхні, так і у внутрішньому об'ємі. Це пов'язано з проведенням досліджень на технічно неочищеному на ректифікаційній колоні тетрахлориді кремнію.

1. *Хенкин М.В.* Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства двухфазных пленок гидрогенизированного кремния: дис. ... кандидата физ.-мат. наук: 01.04.10 / Хенкин Марк Вадимович. – М., 2015. – 159 с.
2. *Львова М.О.* Цифровые плоскопанельные детекторы на базе аморфного кремния: оптимизация режимов работы и разработка методики проведения экспериментов: магистерская диссертация / Львова Мария Олеговна. – Санкт-Петербург, 2015. – 78 с.
3. *Таиров Ю.М., Цветков В.Ф.* Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 1990. – 424 с.
4. *Киреев В.А.* Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.

## **SECTION 4**

### **INFORMATION AND DIAGNOSTIC SYSTEMS**

---

- physical fields in heterogeneous environments;
- numerical and analytic-numerical methods for solving applied problems;
- mathematical models of signals and systems;
- image processing and image recognition;
- diagnostics of materials and constructions, diagnostic systems;
- information technologies;
- methods and facilities of measurement, monitoring, and analysis of medium parameters

## INFORMATION SYSTEM FOR ACCOUNTING AND ANALYSIS OF SOLAR ACTIVITY DATA

DANYLO IVANTYSHYN

Lviv Polytechnic National University

Presented the information system for accounting and analysis of solar activity, which provides storage, arrangement and processing of data sets manifestations of solar activity and geophysical disturbances to study helio- and geophysical phenomena relations.

**Introduction.** As per today one of the important areas of solar-terrestrial physics is the study of the geoeffective manifestations of solar activity [1,2]. The key issue in such studies are the connections between events occurring on the Sun, their impact on the parameters of the solar wind, magnetosphere, ionosphere and near-Earth space.

Despite the fact, in general the pattern of the solar-terrestrial connections seems quite clear, far from all the links in the chain of these connections are equally studied. To solve these problems, researchers are faced with the processing of large amounts of data on the manifestations of solar activity and geophysical disturbances.

Among systems similar to the below described information system functionally one can mention the SID-monitoring space weather instruments of the Stanford Solar Center. The Center has created tools that allow us to investigate the influence of the Sun on the Earth's ionosphere, showing solar flares and ionospheric disturbances, called sudden ionospheric disturbances (SIDs). Ionosphere strongly reacts to intense X-ray and ultraviolet radiation emitted by the Sun during solar flares. Using the receiver to track the signal strength from distant VLF-transmitters and noting changes when waves are reflected from the ionosphere. Stanford Center provides centralized data repository (<http://sid.stanford.edu/database-browser/>), which allows students to use experimental data for educational purposes.

However, today, such systems operate with limited functionality and data to analyse that determines the topicality of this information system.

**The goal of the work.** The aim is to create an information system for accounting and analysis of indices of solar activity and geophysical disturbances to study helio- and geophysical phenomena relations.



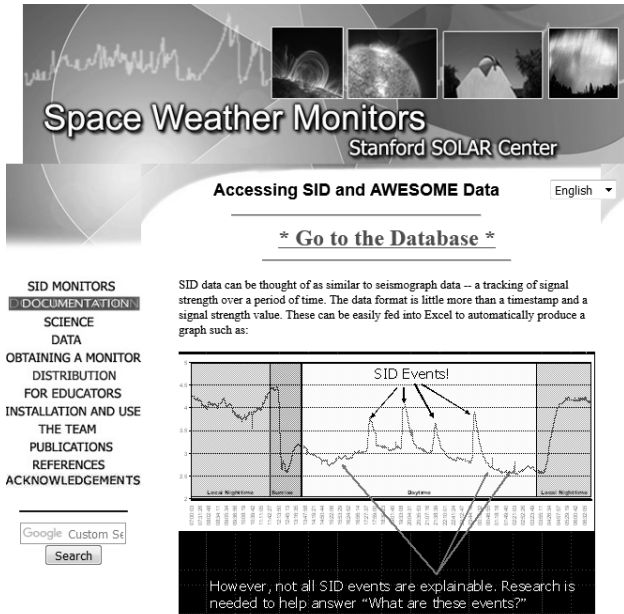


Fig. 1. Stanford screenshot space weather monitors.

**Functional model system.** The functional information system model was designed using the methodology of DFD (data flow diagrams), including model of contextual and decomposition diagrams [3]. External entities of the system are "Solar- and geophysical data" and the "User" of the system, which is able to select the data indices of solar activity and geophysical disturbances and get information about them.

On the first level DFD showed the functions entrusted to the information system and data repository (Fig. 2).

The information system provides listed functionality:

- send request and receive data from a server;
- formatting and data analysis;
- database management;
- obtaining information on the indices of solar activity and geophysical disturbances.

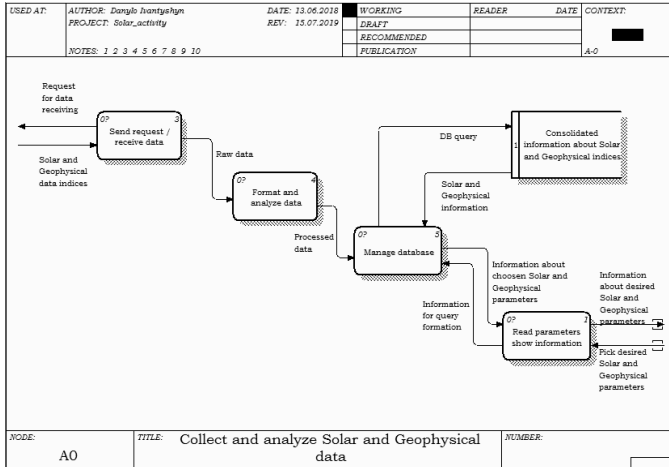


Fig. 2. The first level data flow diagram of the “accounting and analysis of solar activity” information system

**Conceptual model database.** A system analysis of the subject area allowed us to build a conceptual model of an information system database using ER-modeling [4]. The first stage of construction of ER diagrams is selection of the entities. ER diagram of subject area represent plurality of entities, attributes and relationships. ER diagram of the described information system shown in Fig. 3.

In this diagram separately outlined (red) three tables - they characterize indicators of near-Earth space:

- Earth’s magnetic field – depends on interplanetary magnetic field and solar wind parameters;
- atmospheric electric field (AE) – depends on interplanetary magnetic field, coronal mass ejection and parameters of the solar wind;
- atmospheric infrasound (AI) – depends on interplanetary magnetic field, coronal mass ejection and parameters of the solar wind.

As shown on the scheme – all entities have a common dependence on the table Date by which you can query data by date&time. Also easily to notice that all entities of nature are not characterize the state of near-Earth space contain a common dependence on the entity of Radio emission. Since all these parameters are indicators of solar emission, though in our system, we consider them as separate parameters influence the Earth’s atmosphere.

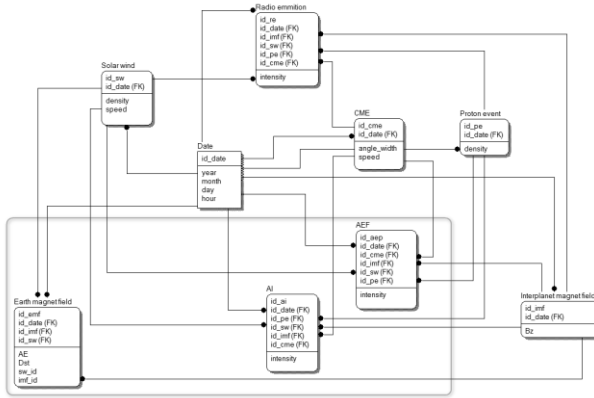


Fig. 3. ERD data model information system.

Described information system automates the process of finding information on solar activity according to specific date&time and based on the results form new conclusions about the possible correlation parameters of solar activity and geophysical disturbances.

**Conclusions.** 1. By analysis of the subject area of investigation solar-terrestrial relations, the main indices of solar activity and geophysical disturbances were choosen. Overview of similar systems showed that such systems operate with limited functionality and data to analyse that determines the topicality of this information system. 2. A functional model of the information system with the use of DFD methodology has been developed, which made it possible to determine its main functions. 3. Designed conceptual model of the database of the information system, reflecting the main entities and the relationship between them.

1. *Gopalswamy N.* Solar connections of geoeffective magnetic structures // J. Atmospheric Sol.-Terr. Phys. – 2008. – 70, № 17. – P. 2078–2100.
2. *Kane R.P.* Strong solar flares, weak geo-effectiveness // Indian J. Radio Space Phys. – 2012. – 41. – pp. 575–578.
3. *Катренко А.В.* Системний аналіз об'єктів та процесів комп'ютеризації: навчальний посібник. – Львів : «Новий світ-2000», 2003. – 424 с.
4. *Берко А.Ю., Верес О.М., Пасічник В.В.* Системи баз даних та знань. Книга 1. Організація баз даних та знань: навч. посібник – Львів: «Магнолія-2006», 2011. – 456 с.

NEAR ACOUSTIC FIELD OF THE SOFT AND RIGID DISCS

VICTOR LYSECHKO

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine

The plane wave-scattering for circular soft disc with axially symmetric excitation is considered. The problem is reduced to an infinite system of linear algebraic equations (ISLAE) of the second kind by means of the method of analytical regularization. The obtained ISLAE allows for obtaining the solution with a desired accuracy depending on the truncation number. The influence of the disc radius on the near field is examined and the maps of distribution are presented.

**Introduction.** Development of rigorous mathematical approaches for solving of wave-scattering problems for canonical structures with edges remains a significant interest. First of all, these methods allow for creating a high-speed algorithms for simulating fields scattered on soft (rigid, impedance) surfaces with edges in real time. Besides, such high-speed algorithms are important for solution of the inverse problems, in particular, for determining the optimal radiation regimes. Second, the rigorous approaches allows one to obtain the diffraction features of canonical structures with a desired accuracy for arbitrary values of geometric parameters and frequency. Therefore, such solution can be used as benchmarks for verification of approximate approaches. In the present paper using the rigorous mathematical approach we examine the wave-scattering problem from discs with the soft and rigid surfaces to obtain its near field distributions in the form of map.

**Statement of the diffraction problem.** Let us suppose the circular soft (S-case) or rigid (R-case) disc of radius  $c_2$  lies in the plane  $z = 0$  with the center located at the origin  $O$  (Fig. 1). The disc occupies the region which in the spherical coordinate system is given by

$$\{(r, \theta, \varphi) | 0 < r < c_2, \theta = \pi/2, 0 \leq \varphi < 2\pi\}.$$

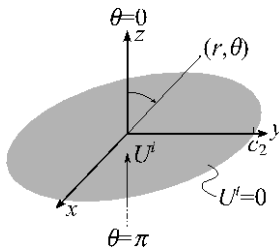


Fig. 1. Soft and circular discs, excited by a plane acoustic wave.

We suppose that the disc is irradiated by the plane acoustic wave propagating along the axis of symmetry ( $\theta = 0$ ; normal incidence on the disc). Under such circumstances the acoustic field does not depend on the azimuthal coordinate  $\varphi$  and the problem is axially symmetric. Therefore, the velocity potential of the incident field  $U^i = U^i(r, \theta)$  is given by

$$U^i = e^{ikr \cos \theta}$$

where  $k = \omega / c_0$  is the wavenumber,  $\omega$  is the angular frequency,  $c_0$  is the sound velocity;  $s = -ik$ ; A time harmonic dependence  $e^{-i\omega t}$  is omitted throughout the paper.

The scattered field we find from the solution of the boundary value problem for the Helmholtz equation

$$\nabla^2 U^s + k^2 U^s = 0, \quad (1)$$

where the scattered velocity potential  $U^s = U^s(r, \theta)$  satisfies the Dirichlet boundary condition (S-case)

$$U^i + U^s = 0 \text{ at } \theta = \pi / 2, \quad (2a)$$

or the Neumann boundary condition (R-case)

$$\partial_{\theta}(U^i + U^s) = 0 \text{ at } \theta = \pi / 2. \quad (2b)$$

Here  $\nabla^2$  is the Laplacian.

The solution of the diffraction problem (1), (2) we seek in the class of functions which satisfy the Sommerfeld radiation condition and the scattered energy boundedness.

**Solution of the diffraction problem.** Following the method of the eigenfunctions together with the methods of partial domains and analytical regularization technique [1] we arrive at the second kind infinite system of linear algebraic equation (ISLAE) in the form of

$$X^{(2)} = \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{A} - \mathbf{A}_{22})X^{(2)} + \mathbf{A}^{-1}F^{(2)}. \quad (3)$$

Here  $X^{(2)} = \{x_n^{(2)}\}_{n=1}^\infty$  is the unknown vector,  $x_n^{(2)} = \bar{x}_n^{(2)} P_{z_n-1/2}(0)$  and  $z_n = 2n-3/2$  for S-case;  $x_n^{(2)} = \bar{x}_n^{(2)} P_{z_n-1/2}^1(0)$  and  $z_n = 2n-1/2$  for R-case;  $P_{\eta-1/2}(\cdot)$ ,  $P_{\eta-1/2}^1(\cdot)$  are the Legendre function of zero and first order respectively;  $\mathbf{A}_{22}$  is the infinite matrix

$$\mathbf{A}_{22} : \left\{ a_{qn}^{(22)} = \frac{sc_2 W \left[ K_{z_n} I_{\xi_q} \right]_{sc_2}}{[\xi_q^2 - z_n^2] K_{z_n}(sc_2) I_{\xi_q}(sc_2)} \right\}_{q,n=1}^\infty,$$

where  $I_\eta(\cdot)$  is the modified Bessel function;  $K_\eta(\cdot)$  is the Macdonald function;  $W[\cdot]$  is the Wronskian,  $W[\alpha\beta]_c = \beta(c)\alpha'(c) - \beta'(c)\alpha(c)$ ;  $\xi_q = 2q-1/2$  for S-case;  $\xi_q = 2q-3/2$  for R-case;  $F^{(2)} = \{f_q^{(2)}\}_{q=1}^\infty$  is the known vector [2,3]; operators  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{A}^{-1}$  are determined in [2,3].

The ISLAE allows for obtaining the solution in  $\bar{x}_n = O(n^{-1})$  for both S-case and R-case and provides the fulfillment of Meixner condition at the edge [1].

**Numerical calculations.** For numerical calculations we make use of the truncation method. In order to ensure the accuracy of three digits we choose  $N = [\text{sc}_1] + 10$  where  $[\cdot]$  denotes the entire part.

Based on the obtained solution (3) the maps of the normalized total field distribution in the near field zone ( $r \leq c_2$ ) of discs in  $(\theta, r/\lambda)$ -coordinates are depicted; see Fig. 2. Maxima values of the total field in this figure refer to the white regions, whilst minima values correspond to the black ones. We examine two values of the parameter  $c_2/\lambda$ :  $\pi/2$  and  $3\pi$ . These values refer to small (Fig. 2 (a), (c)) and large (Fig. 2 (b), (d)) discs sizes respectively. Fig. 2 (c), (d) clear manifests that the large values of the discs sizes leads to formation of the diffraction effects.

**Conclusions.** The use of the method of separation of variables and the analytical regularization technique, the rigorous solution of the axially-symmetric scattering problem on the soft and rigid discs is obtained. The impact of the disc size  $c_2$  on the formation of the near field zone is depicted.

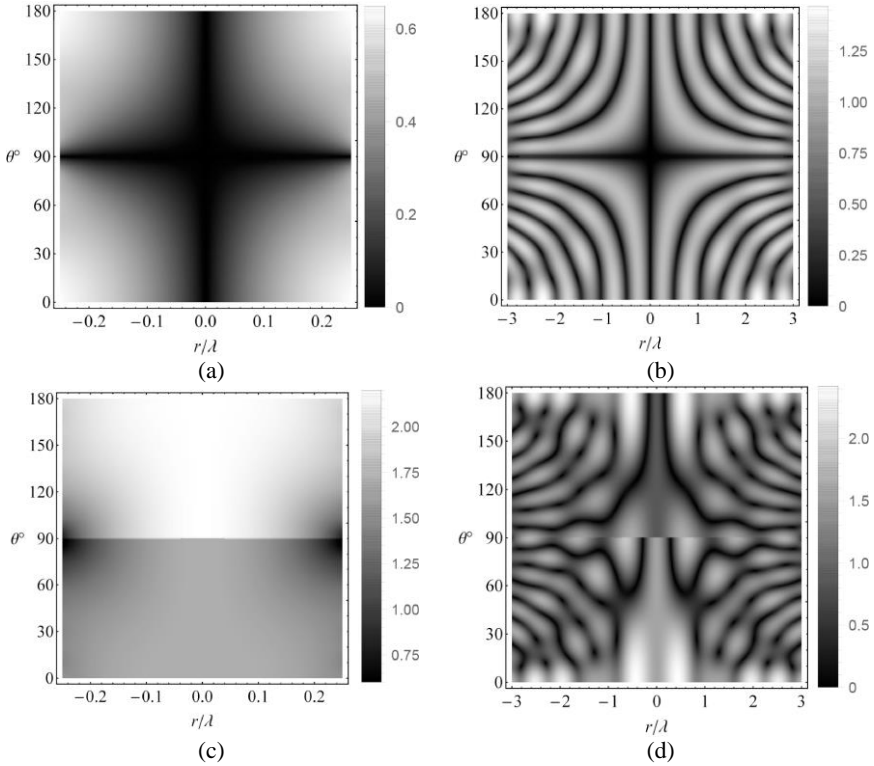


Fig.2. Distributions of the normalized near field  $|U^{(t)}/U^{(i)}|$  of the soft (a), (b) and rigid (c), (d) discs: (a), (c)  $\pi/2$ ; (b), (d)  $3\pi$ .

1. *Kuryliak D.B. and Nazarchuk Z.T.* Analytical-numerical methods in the theory of wave diffraction on conical and wedge-shaped surfaces. – K.: Nauk. Dumka, 2006. – 280 p. (in Ukrainian)
2. *Kuryliak D., Nazarchuk Z. and Lysechko V.* Acoustic plane wave scattering from a soft finite truncated cone in axial irradiation. – 2019 – 105. – P. 475–483.
3. *Kuryliak D.B., Nazarchuk Z.T. and Lysechko V.O.* Diffraction of a plane acoustic wave from a finite soft (rigid) cone in axial irradiation // *Open J. Acoust.* – 2019. – 5. – P. 193–206.

## ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ ПРИРОДНИХ І АНТРОПОГЕННИХ ТЕРИТОРІЙ ТА ЙОГО ВІДОБРАЖЕННЯ НА ТЕПЛОВИХ КОСМІЧНИХ ЗНІМКАХ

АЛЬОХІНА О.В., ІВЧЕНКО Д.В.

Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України

На сьогодні, географічне дешифрування теплових космічних знімків, за кількістю методів обробки та можливостей застосування, залишається однією з найменш глибоко опрацьованих областей. У роботі проаналізовано серію теплових космічних знімків знімальної системи TIRS супутника Landsat-8 для вивчення особливостей сезонної динаміки теплового випромінювання різних природних і антропогенних об'єктів на території біорезервату «Шацький». Визначено характерні просторово-часові відмінності інтенсивності теплового випромінювання цих об'єктів.

Today, the geographical decoding of thermal space imagery, by the number of processing methods and applications, remains one of the least deeply studied areas. The paper analyzes a series of thermal space images of the Landsat-8 satellite TIRS imaging system to study the peculiarities of seasonal dynamics of thermal radiation of various natural and anthropogenic objects on the territory of the Shatskyi Bioserve. The characteristic spatio-temporal differences of thermal radiation intensity of these objects are determined.

Інтенсивність прямого сонячного випромінювання характеризується вираженою тимчасовою мінливістю, що визначає мінливість інтенсивності теплового випромінювання земної поверхні. Завдяки відмінностям в теплових і випромінювальних властивостях об'єктів земної поверхні, вони по-різному накопичують і випромінюють сонячну енергію, що визначає просторову мінливість інтенсивності теплового випромінювання. Географічні об'єкти характеризуються різними тепловими і радіаційними властивостями, отже, по-різному реагують на зміну інтенсивності сонячного випромінювання, що і фіксується на теплових знімках відмінностями в яскравості зображення.

Для вивчення особливостей сезонної динаміки теплового випромінювання різних природних і антропогенних об'єктів на території біорезервату «Шацький» проаналізовано серію різносезонних теплових космічних знімків знімальної системи TIRS супутника Landsat-8.

Для природних об'єктів території в зимовий період характерні слабкі контрасти інтенсивності теплового випромінювання. Гістограми фрагментів теплових знімків досить вузькі. Виявлено, що в цей період найкраще виявляються: не вкриті льодом та снігом водні об'єкти, що виділяються завдяки підвищеній інтенсивності теплового випромінювання; відкриті безлісі ділянки (с/г угіддя), для яких характерний найнижчий



рівень інтенсивності теплового випромінювання; великі лісові масиви, особливо соснові, які накопичують теплове випромінювання і мають суттєво вищий рівень інтенсивності, на відміну від решти території.

Навесні найкраще виявляються відкриті безлісі ділянки (с/г угіддя). Для них характерний найвищий рівень інтенсивності теплового випромінювання, що зумовлене недостатньо потужним рослинним покривом для пом'якшення нагрівання ґрунту.

Влітку для природних заліснених територій звичайним є виділення максимуму, пов'язаного з впливом лісів, і максимуму, пов'язаного з впливом безлісних ділянок. Серед природних об'єктів ліси відрізняються пониженою інтенсивністю теплового випромінювання і формують своєрідні «острови прохолоди». Їм протистоять ділянки оголеного ґрунту, безлісі території, в першу чергу, розорані сільськогосподарські поля в селах. Спостерігається диференціація рослинного покриву за інтенсивністю теплового випромінювання залежно від його потужності, вологості, зімкнутості та загального стану. Водні об'єкти, в першу чергу, великі, зберігають знижену інтенсивність теплового випромінювання.

Восени пониженою інтенсивністю теплового випромінювання істотно виділяються великі водні об'єкти. Ліси, в цілому, характеризуються пониженою інтенсивністю теплового випромінювання. Так само виділяються безлісі території, особливо, сільськогосподарські поля і ділянки відкритого ґрунту. Вони мають найвищий рівень інтенсивності теплового випромінювання, оскільки рослинний покрив на них ще недостатньо потужний для пом'якшення нагрівання ґрунту і, відповідно, інтенсивності його випромінювання.

Таким чином, ми можемо стверджувати, що теплове поле природних територій характеризується значною сезонною просторово-часовою мінливістю. Серед характерних відмінностей сезонної динаміки інтенсивності теплового випромінювання різних природних об'єктів слід виділити наступні: у зимовий час добре дешифруються водні об'єкти та лісові масиви; навесні – водні об'єкти та відкриті безлісі ділянки, для яких характерний найвищий рівень інтенсивності теплового випромінювання; влітку теплові знімки відрізняються найбільшою інформативністю – за ними виявляються лісові масиви, водні об'єкти і ділянки відкритого ґрунту; восени добре виділяються водні об'єкти (особливо в передзимовий час та на початку зими), лісові масиви та безлісі ділянки.

Інформація щодо теплового випромінювання земної поверхні може бути використана як в якості індикаційного дешифрування, так і для вивчення власного теплового випромінювання об'єктів, що є актуальним при опрацюванні таких питань як глобальні зміни клімату, так і зміни ландшафтного покриву.

## ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДУ ЦИФРОВОЇ ГОЛОГРАФІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛЬЄФУ ПОВЕРХОНЬ

КОЦЮБА Ю.М.<sup>1</sup>, МУРАВСЬКИЙ Л.І.<sup>1</sup>, ПЕТРОВСЬКА Г.А.<sup>2</sup>,  
ФІТЬО В.М.<sup>2</sup>

1. Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
2. Національний університет «Львівська політехніка»

Представлено новий метод дослідження макро- та мікрорельєфу поверхонь з використанням цифрової голографії. Розроблений метод включає в себе цифрове перефокусування. Експериментальне дослідження стандартного зразка шорсткості дозволило оцінити похибку запропонованого способу.

A new method for investigating surface macro and microrelief using digital holography is presented. The developed method involves digital refocusing. An experimental study of a standard roughness sample allowed an estimation of the error of the proposed method.

**Вступ.** Визначення параметрів шорсткості поверхні необхідне для вирішення багатьох задач: визначення залишкового ресурсу, прогнозування місця старту втомної тріщини та дослідження трибологічних властивостей. Контроль шорсткості поверхонь є необхідним в таких галузях як машинобудування, трибологія та при вирішенні фундаментальних проблем фізики твердого тіла, фізичної хімії і матеріалознавства [1-4]. Існує цілий ряд методів, які дозволяють проводити кількісне відтворення рельєфу поверхні. Серед них можна виділити: скандувальний електронний мікроскоп [5], цифрова голографія [6], фазозсувна інтерферометрія [7]. Цифрова голографія (ЦГ) дозволяє застосувати алгоритм числового перефокусування і, при необхідності, компенсації аберацій. В цій роботі ми розглядаємо підхід для визначення рельєфу гладких поверхонь з допомогою ЦГ.

**Математичний опис методу.** В ЦГ комплексне поле об'єкта отримують за допомогою перетворення Фур'є. Перед проведенням перетворення Фур'є отриману цифрову голограму необхідно помножити на фазовий множник. Цей множник відіграє роль цифрової лінзи з фокусною відстанню  $f_2$ :

$$\psi(x, y) = \exp \left[ -\frac{i\pi(x^2 + y^2)}{\lambda f_2} \right]. \quad (1)$$

Значення фокусної відстані цифрової лінзи, що забезпечує фокусування зображення, обчислюється зі співвідношення:

$$\frac{1}{f_2} = \frac{1}{d - f_1} - \frac{1}{r_c}. \quad (2)$$

де  $r_c$  – відстань від центра кривизни опорного пучка до площини реєстрації,  $f_1$  – фокусна відстань об'єктива.

Для відновлення цифрової голограми застосовують перетворення Фур'є. Корисний сигнал спектру виділяється віконним фільтром  $H(x, y)$ . Далі, використовуючи зворотне перетворення Фур'є, можна розрахувати комплексне поле об'єкта  $\varphi(x, y)$ :

$$\varphi(x, y) = F^{-1} \{ H(x, y) \cdot F \{ I_H(x, y) \} \}. \quad (3)$$

Рельєф поверхні досліджуваного об'єкта визначається з:

$$h(x, y) = \frac{\varphi(x, y)}{4\pi}. \quad (4)$$

Для покращення якості може застосовуватись цифрове фокусування чи фільтрація.

**Оптична схема.** Для дослідження рельєфу поверхні розроблена оптична схема (рис. 1). Схема базується на інтерферометрі Майкельсона, де одне з плечей є опорним (елементи 7, 8), а друге (елементи 5, 6) є предметним. Опорний крон формує фронт плоскої хвилі для задоволення стану телескопічної системи. Голограми записуються на цифрову камеру.

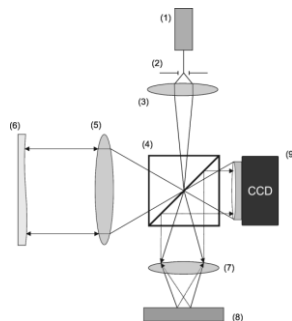


Рис. 1. Схема запису цифрових голограм.

Світло з лазера (1) розширяється системою мікрооб'єктива (2) і лінзи (3). Пінхол (4) використовується для просторової фільтрації лазерного променя. Світлоподільчий куб (50/50) (5) ділить розширений лазерний промінь на дві рівні частини. Фокальні площини лінзи (3) і лінзи (6) повинні збігатися для формування фронту плоскої хвилі променя освітлення. Цей пучок має нормальний кут падіння, і світло, відбите від об'єкта, поширюється назад до об'єктива і проєктується на CCD-камеру (10). Завдяки нахилу дзеркала (9) в опорному плечі регулюється просторова частота несучої цифрової голограми. Лінза (8) формує фронт плоскої опорної хвилі.

**Результати і обговорення.** Було проведено серію дослідів по відтворенні рельєфу поверхні двох об'єктів. В першому досліді в якості об'єкта використали міру шорсткості з метою оцінки точності запропонованих програмних і схемних засобів. В наступному досліді визначався рельєф поверхні зразка матеріалу після гідрогенізації. Метою даного досліді було показати можливе застосування запропонованого методу для вирішення практичних задач матеріалознавства.

В оптичній схемі для проєктування відбитого променя на ПЗЗ-матрицю використано об'єктив з фокусною відстанню  $f = 135$  мм. В експериментах використовувалась ПЗЗ-камера з розміром світлочутливої площадки  $1288 \times 964$  і розміром пікселя  $3.15$  мкм.

В експерименті для оцінки точності розроблених методів було проведено відновлення рельєфу стандартного шліфованого зразка з відомим параметром шорсткості  $S_a$ . Відповідний параметр шорсткості становить  $S_a = 0.05$  мкм. Відстань між об'єктивом і камерою було обрано  $d = 245$  мм. За такої умови лінійне збільшення системи складає  $M = 0.8$ . Це збільшення дозволяє забезпечити охоплення відносно великої ділянки зразка ( $5 \times 3.8$  мм), уникаючи спотворень дрібних деталей рельєфу. На рис. 2 показано результат відтворення рельєфу поверхні  $h(x, y)$  зразка запропонованим методом.

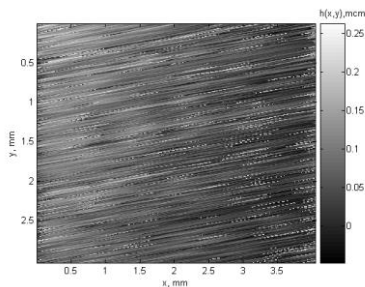


Рис. 2. Відновлений рельєф поверхні.

Відтворивши рельєф поверхні можна розрахувати параметр  $S_a$  з співвідношення:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{x=0}^M \sum_{y=0}^N |h(x, y)|.$$

Отримане значення параметра шорсткості складо  $R_a = 0.054$  мкм. Відносна похибка вимірювань становить 8%.

**Висновки.** Розроблено метод дослідження рельєфу поверхні з допомогою цифрової голографії. Побудовано оптичну схему на основі інтерферометра Майкельсона для відновлення рельєфу поверхонь досліджуваних об'єктів. Відносна похибка запропонованого методу, отримана шляхом порівняння вихідного параметра шорсткості з розрахованим в ході дослідів, складо 8%.

1. *Muravsky L.I., Picart P., Kmet A.B., Voronyak T.I., Ostash O.P. and Stasyshyn I.V.* Evaluation of fatigue process zone dimensions in notched specimens by two-step phase shifting interferometry technique // *Opt. Eng.* – 2016 – 55, №10. – P. 104–108.
2. *Rostami H., Tovia F., Masoodi R. and Bahadory M.* Reduction of corrosion of reinforcing steel in concrete using alkali ash materia // *The Journal of Solid Waste Technology and Management.* – 2015. – 41, № 2. – P. 136–145.
3. *Syed A.* “Accumulated creep strain and energy density based thermal fatigue life prediction models for SnAgCu solder joint”, in 54th Electronic Components and Technology Conference. – 2004. – 1. – pp. 737–746.
4. *Callister W.D. and Rethwisch D.G.* Science and engineering materials: An introduction. – Rio De Janeiro: Ltc, 2016.
5. *Garcia N., Baró A.M., Miranda R., Rohrer H., Gerber C., Cantu R.G. and Pena J.L.* Surface roughness standards, obtained with the scanning tunneling microscope operated at atmospheric air pressure // *Metrologia.* – 21, № 3. – P. 135–138.
6. *Picart P.* New techniques in digital holography. – London: John Wiley & Sons, 2015.
7. *Zhang W., Lu X., Luo C., Zhong L. and Vargas J.* Principal component analysis based simultaneous dual-wavelength phase-shifting interferometry // *Opt. Commun.* – 2015. – 341. – P. 276–283.

## КОРЕЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІЛЬБЕРТА ПЕРІОДИЧНО НЕСТАЦІОНАРНОГО ВИПАДКОВОГО СИГНАЛУ

КУРАПОВ П.Р.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
Національний університет “Львівська політехніка”

Досліджено перетворення Гільберта періодично нестационарних випадкових сигналів (ПНВС). Отримані залежності між коваріаційними компонентами сигналу та компонентами перетворення Гільберта сигналу.

Hilbert transform of narrowband periodically non-stationary random signal (PNRS) is considered. The relations for the covariance components of PNRS and its Hilbert transform are obtained.

**Вступ.** Математична модель коливань у вигляді вузькосмугового процесу широко використовується в різних областях науки і техніки: в статистичній радіофізиці [1, 2], в теорії зв'язку і телеметрії [3], в технічній діагностиці [4], геофізиці та океанології [5], в статистичній гідроакустиці [6].

**Перетворення Гільберта періодично нестационарного вузькосмугового сигналу.** Проведемо аналіз кореляційних властивостей перетворення Гільберта вузькосмугового ПНВС.

Кореляційна функція вузькосмугового ПНВС має вигляд:

$$b_{\xi}(t, u) = B_0^{(\xi)}(u) + C_2^{(\xi)}(u) \cos 2\omega_0 t + S_2^{(\xi)} \sin 2\omega_0 t = B_0^{(\xi)}(u) + \sum_{k=+2} B_k^{(\xi)}(u) e^{ik\omega_0 t},$$

де

$$B_0^{(\xi)}(u) = \frac{1}{2} [R_c(u) + R_s(u)] \cos \omega_0 u + R_{cs}^-(u) \sin \omega_0 u,$$

$$B_2^{(\xi)}(u) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} [R_c(u) + R_s(u)] + iR_{cs}^+(u) \right] e^{i\omega_0 u},$$

при цьому  $B_2^{(\xi)}(u) = \frac{1}{2} [C_2^{(\xi)}(u) - iS_2^{(\xi)}(u)]$ , а  $R_c(u)$  і  $R_s(u)$  – кореляційні функції квадратурних складових сигналу,  $R_{cs}^+(u)$  та  $R_{cs}^-(u)$  – парна й непарна частина взаємкореляційної функції  $R_{cs} = R_{cs}^+(u) + R_{cs}^-(u)$ .

Величини  $B_k^{(\xi)}(u)$  називаються кореляційними компонентами [4].

Нульовий кореляційний компонент  $B_0^{(\xi)}(u)$ , що є усередненим за часом значенням кореляційної функції, має всі властивості кореляційної функції стаціонарного випадкового процесу. Його називають кореляційною функцією стаціонарного наближення ПНВС.

Автокореляційні та взаємкореляційні функції сигналу та його перетворення Гільберта пов'язані наступними співвідношеннями:

$$b_{\xi\eta}(t,u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b_{\eta}(t+u,\tau)}{\tau+u} d\tau, \quad b_{\xi}(t,u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b_{\xi\eta}(t+u,\tau)}{\tau+u} d\tau,$$

$$b_{\eta\xi}(t,u) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b_{\xi}(t+u,\tau)}{\tau+u} d\tau, \quad b_{\eta}(t,u) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b_{\eta\xi}(t+u,\tau)}{\tau+u} d\tau.$$

**Висновки.** Отримані і проаналізовані співвідношення, які пов'язують кореляційні характеристики вузькосмугового ПНВС  $\xi(t)$  та його перетворення Гільберта  $\eta(t)$ . Показано, що нульові кореляційні компоненти сигналу та його перетворення Гільберта є рівними між собою, а нульові взаємкореляційні компоненти відрізняються тільки знаком і є непарними функціями зсуву. Другі кореляційні компоненти сигналу  $\xi(t)$  і його перетворення Гільберта  $\eta(t)$  є протилежними за знаком, а другі взаємкореляційні компоненти – симетричними  $B_2^{(\xi\eta)}(u) = B_2^{(\eta\xi)}(u)$  та пов'язані з другим кореляційним компонентом сигналу формулою  $B_2^{(\xi\eta)}(u) = -iB_2^{(\xi)}(u)$ . Встановлені властивості використані при аналізі вібраційних сигналів.

1. Ритов С.М. Введение в статистическую радиофизику, ч. I. – М.: Наука, 1976. – 495с.
2. Deutsch R. Nonlinear transformations of nonlinear processes. – New York: Prentice Hall, Englewood, 1962. – 315 p.
3. Бендат Дж, Пирсон А. Прикладной анализ случайных данных. – М.: Мир, 1989. – 546 с.
4. Yavorskyi I. Mathematical models and analysis of stochastic oscillations. – Lviv., Karpenko Physico-Mechanical Institute, 2013. – 803 p.
5. Рожков В. А. Методы вероятностного анализа океанологических процессов. – Л.: Гидрометеоздат, 1974. – 280 с.
6. Берне Л. Подводная акустика и обработка сигналов. – М.: Мир, 1985. – 486 с.

## ДІАГНОСТУВАННЯ ПІДЗЕМНИХ ТРУБОПРОВОДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ НЕЙРОННИХ МЕРЕЖ

ЛОЗОВАН В.П.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

Підземні трубопроводи (ПТ) функціонують у специфічних умовах ґрунтового середовища і циклічних механічних навантажень. Потрібно проводити детальний аналіз підземних трубопроводів і моніторинг їх технічного стану, оскільки пошкодження та руйнування елементів конструкцій у процесі експлуатації може призвести до небезпечних і/або катастрофічних наслідків. Тому проводиться великий обсяг наукових досліджень і розробок у галузі інтелектуальних систем моніторингу. Інтелектуальні системи моніторингу здатні здійснювати контроль життєвого циклу підземного трубопроводу. Контроль підземних трубопроводів можна розробляти за принципами нейронних мереж.

Underground pipelines (UP) operate under specific conditions of the soil environment and cyclic mechanical loads. Detailed analysis of underground pipelines and monitoring of their technical condition should be performed, as damage and destruction of structural elements during operation can lead to dangerous and / or catastrophic consequences. Therefore, a large amount of research and development in the field of intelligent monitoring systems. Intelligent monitoring systems are capable of controlling the life cycle of an underground pipeline. Control of underground pipelines can be developed on the principles of neural networks.

Підземними трубопроводами транспортують газ, нафту, воду, продукти хімічної промисловості. У світі налічується більше 2 млн. км. трубопроводів. На даний час актуальною є проблема діагностування стану підземного трубопроводу щоб запобігти небезпечного та катастрофічних наслідків.

Метою даної праці є сформулювати оптимальний метод діагностування стану підземного трубопроводу за допомогою нейронної мережі.

Розроблення та реалізація нових нетривіальних алгоритмів діагностики технічних об'єктів і системи автоматичного керування на основі нейронних мереж дасть можливість підвищити рівень надійності ПТ, а також зменшити експлуатаційні затрати, затрати на технічне обслуговування та ремонт обладнання. Нейронні мережі можуть бути програмного та апаратного виконання [1]. Останні роки спостерігається тенденція переходу від програмного до програмно-апаратної реалізації нейромережевих алгоритмів [2].

Розглянуто метод Джордана, як можливий варіант контролю стану в підземних трубопроводах [3]. Метод Джордана складається з вхідного вектора і вихідного із затримкою на один або кілька тактів (рис. 1).



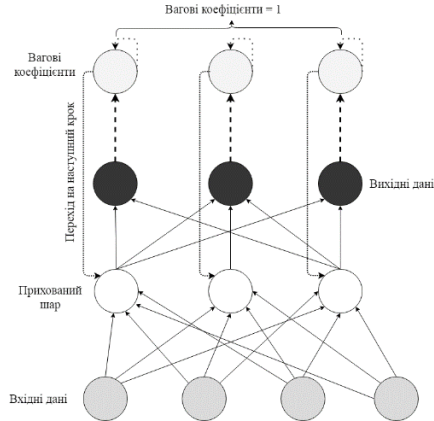


Рис. 1. Структура нейронної мережі Джордана.

Вхідні сигнали нейронної мережі надходять на входи нейронів прихованого шару. Крім того, вихідні сигнали у вигляді сигналів зворотнього зв'язку передають початковий коефіцієнт ваг  $\lambda$  на прихований шар. Нейрони прихованого шару мають власні зворотні зв'язки з вагою  $y$ , що звичайно не змінюються. Вихідний сигнал в кожен момент часу залежить від значення вхідного сигналу й стану накопиченого в прихованому шарі.

$$\begin{aligned} z(k+1) &= f(z(k)), x((k)); \\ y(k) &= g(z(k)), x((k)), \end{aligned} \quad (1)$$

де  $z(k)$  – початковий стан  $k$ ;  $g$ ,  $f$  – функції, що визначають відповідний вихід і стан нейронної мережі на наступний такт.

Послідовна зміна станів нейронів при початковому стані  $z_0$  описується наступним чином

$$z(k) = y^{k-1} z_0 + \lambda \sum_{i=1}^{k-1} y^{j-1} y(k-j) z, \quad (2)$$

де  $\lambda \in [0,1]$  – ваговий параметр зворотнього зв'язку. Якщо  $z_0 = 0$  то  $\lambda = 1$ , продемонстровано в формулі (2)

$$z(k) = \sum_{i=1}^{k-1} y^{j-1} y(t-j), \quad (3)$$

тобто стан експоненційно зважений для вхідних сигналів.

У процесі навчання нейронної мережі початкові ваги  $y_i$  не змінюються. Принципова зміна  $y_i$  можлива, але як показало дослідження це призводить до затягування процесу навчання без істотного покращення роботи нейронної мережі.

Мережа Джордана є одним із підвидів рекурентної мережі. Дана мережа дозволяє накопичувати збір інформації для вироблення правильної стратегії управління, може застосовуватися в системах управління, а також запам'ятовувати послідовність прогнозування.

Мережа Джордана дозволяє об'єднати вимірювальні прилади в одне так зване кільце розрахунків.

Нейронна мережа Джордана підходить для проведення обстежень ділянок підземного трубопроводу за допомогою апаратних комплексів: вимірювач поляризаційного потенціалу (ВПП), безконтактний вимірювач струму (БВС). Для реалізації даної мережі пропонується використати інтелектуальну прогножуючу систему керування технологічними процесами, які об'єднані в єдиний інформаційний комплекс [4]. При цьому рекомендується інформаційний комплекс і апаратуру об'єднати в єдиний інформаційний простір.

Представлено інформацію про мережу Джордана, як метод навчання нейронної мережі для діагностування підземного трубопроводу. В даній нейронній мережі досліджено ефективність роботи прогнозу стану підземного трубопроводу. На основі методу Джордана встановлено:

- даний метод діагностування підземних трубопроводів дозволяє покращити навчання нейронної мережі;
- дозволяє накопичувати інформацію для зібрання даних статистичних аналізів;
- дозволяє зменшити кількість виїздів бригади на об'єкт в два рази.

1. *Вислоух С.П.* Моделювання та прогнозування технологічних параметрів засобами штучних нейронних мереж // Високі технології в машинобудуванні. – 2012. – 1 (22). – Р. 45–52.
2. *Feurer M., Klein A., Eggensperger K., Springenberg J., Blum M. and Hutter F.* Efficient and robust automated machine learning // In Advances in Neural Information Processing Systems. – 2015.
3. *Wysocki A. and Lawrynczuk M.* Jordan neural network for modelling and predictive control of dynamic systems // 20th International Conference on Methods and Models in Automation and Robotics. – 2015.
4. *Lozovan V. and Yuzevych V.* Neural network as a mean for metal constructions performance enhancement by accounting the interfacial layers // Measuring equipment and metrology. – 2017. – 78. – Р. 48–54.

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЗБУДЖЕННЯ СИГНАЛІВ МАГНЕТОПРУЖНОЇ АКУСТИЧНОЇ ЕМІСІЇ

МЕЛЬНИК Н.П.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Для підвищення точності діагностування феромагнетних елементів конструкцій методом магнетопружної акустичної емісії (МАЕ) запропоновано структури систем збудження сигналу, які забезпечують стабільність та рівність наперед заданому значенню амплітуди струму перемагнення чи індукції збуджувального магнетного поля.

To increase the diagnostics accuracy of ferromagnetic structural elements by means of the method of magnetoelastic acoustic emission (MAE) we propose the structures of the signal excitation, which provide stability and equality to the predetermined value of the current amplitude magnetization or the induction of the exciting magnetic field.

**Вступ.** Метод МАЕ ефективно застосовується для діагностування стану феромагнетних виробів, споруд та елементів конструкцій відповідального призначення. Він полягає у реєстрації пружних хвиль, що виходять з глибин металу за перемагнення об'єкту контролю зовнішнім магнетним полем. Імпульси, що супроводжують стрибкоподібні зміни намагненості, реєструють та обробляють вимірювальними засобами. Актуальною задачею є вибір конструкції накладного електромагнета (НЕМ), оптимізація його за геометричними розмірами, параметрами обмотки та значенням споживаного струму, ґрунтуючись на розрахунках розподілу індукції магнетного поля створюваного НЕМ у феромагнетному матеріалі.

Зокрема, за П-подібної форми НЕМ магнетне поле заданої індукції швидше локалізується і глибше проникає у матеріал. Це сприяє ефективнішому перемагненню заданого об'єму феромагнетика для збудження сигналу МАЕ – носія інформації про фізичний стан дослідженого об'єкта. На збудження сигналу МАЕ впливає низка чинників зумовлених як досліджуванним об'єктом, умовами перемагнення так і конструкцією і режимами системи збудження [1].

Важливим моментом методу магнетопружної акустичної емісії є процес збудження сигналів МАЕ. На рис. 1 наведено відповідну схему, основними складовими якої є блок формування сигналу перемагнення 1, НЕМ, який включає П-подібний магнетопровід 2 і котушку збудження 3, зразок для досліджень 4, немагнетний прошарок між магнетопроводом та зразком 5, вимірювальна котушка 6, резистор для вимірювання струму збудження 7.

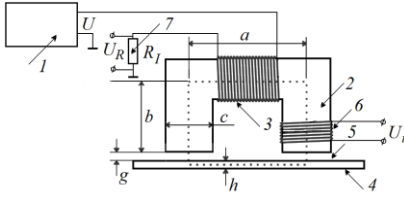


Рис. 1. Схема збудження сигналів МАЕ.

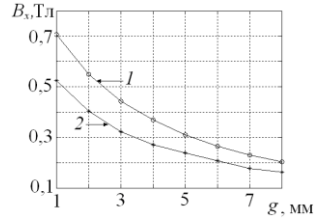


Рис. 2. Залежність індукції магнетного поля для П-подібного НЕМ у зразку від ширини проміжку: на глибині 1 мм – крива 1; 4 мм – крива 2.

Для розрахунку індукції магнетного поля магнетопроводу та НЕМ використовували відомі залежності. Так, другий закон Кірхгофа для магнетного кола утвореного магнетопроводом, немагнетним прошарком та зразком запишеться наступним чином

$$F_m = \sum_i U_i^m. \quad (1)$$

Тут магнеторушійна сила

$$F_m = NI, \quad (2)$$

де  $N$  та  $I$ , відповідно, кількість витків та струм в обмотці НЕМ, магнетна напруга

$$U_i^m = H_i l_i,$$

де  $H_i$  та  $l_i$ , відповідно, напруженість магнетного поля та довжина  $i$ -ї ділянки магнетного кола. Вззявши до уваги, що напруженість поля

$$H_i = B_i / (\mu_i \mu_0),$$

де  $B_i$  – індукція магнетного поля,  $\mu_i$  – відносна магнетна проникність ферромагнетного матеріалу,  $\mu_0$  – магнетна постійна, а магнетний опір  $i$ -ї ділянки кола

$$R_i^m = l_i / (\mu_i \mu_0 A_i),$$

де  $A_i$  – площа поперечного перерізу ділянки кола, для магнетної напруги одержується вираз

$$U_i^m = \Phi R_i^m, \quad (3)$$

де  $\Phi$  – магнетний потік у колі. Використовуючи (1), (2) і (3) для магнетного потоку в колі одержимо вираз

$$\Phi = NI / \left( \sum_i R_i^m \right),$$

тобто потік обернено пропорційний до магнетного опору кола. Магнетний опір кола знайдено за виразом

$$R^m = R_C^m + R_g^m + R_S^m,$$

де магнетний опір магнетопроводу  $R_C^m = l_C / (A_C \mu_0 \mu_C)$ , магнетний опір проміжку  $R_g^m = l_g / (A_g \mu_0)$ , магнетний опір зразка  $R_S^m = l_S / (A_S \mu_0 \mu_S)$ . Тут  $\mu_C$ ,  $\mu_S$  – відносна магнетна проникність матеріалу магнетопроводу та зразка,  $A_C$ ,  $A_g$ ,  $A_S$  – поперечний переріз магнетопроводу, проміжку, зразка відповідно, а  $l_C = a + 2b$ ,  $l_g = 2g$ ,  $l_S$  – довжини відповідних ділянок магнетного кола (рис. 1).

На рис. 2 наведено одержану чисельними методами залежність індукції магнетного поля для П-подібного НЕМ в зразку від ширини немагнетного проміжку. Бачимо зменшення індукції поля зі збільшенням ширини проміжку, а значить і магнетного опору кола.

На рис. 3 наведено запропоновану нами схему автоматичної стабілізації амплітуди струму перемагнетнення. Вона складається з генератора сигналу перемагнетнення 1, підсилювача сигналу перемагнетнення 2 з коефіцієнтом підсилення по напрузі  $k_0$ , накладного електромагнета 3, еталонного опору 4, формувача керуючого сигналу 5, вимірювача амплітуди струму перемагнетнення 6, блоку задавання амплітуди струму перемагнетнення 7, блоку вимірювання різниці 8.

Для досягнення цільового значення амплітуди струму перемагнетнення  $I_t^0$ , яке задається програмно в блоці 7, використовували ітеративний підхід. За  $n$ -й період перемагнетнення в блоці 6 з використанням еталонного опору 4 відбувається вимірювання амплітуди струму  $I_n^0$ . У блоці 8 та 5, відповідно, знаходиться різниця  $I_t^0 - I_n^0$  та формується керуючий сигнал  $(I_t^0 - I_n^0)k$  для генератора перемагнетнюючого

сигналу  $I$ . Тут константа  $k$  визначає швидкість досягнення системою цільового значення струму. На  $n$ -ому кроці ітеративного процесу напруга на виході підсилювача  $2$  дорівнюватиме

$$U_n^0 = U_{n-1}^0 + (I_t^0 - I_{n-1}^0)kk_0.$$

Оскільки  $I_{n-1}^0 = U_{n-1}^0 / Z$ , то

$$U_n^0 = I_t^0 kk_0 + U_{n-1}^0 (1 - kk_0 / Z).$$

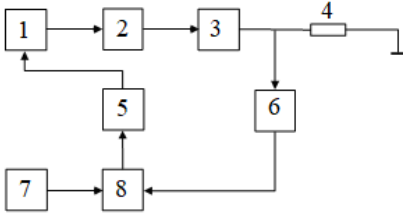


Рис. 3. Схема збудження сигналів МАЕ.

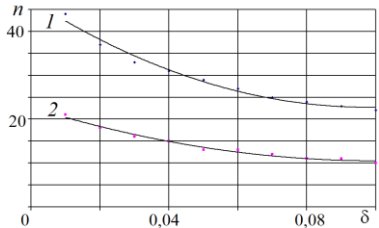


Рис. 4. Залежність індукції магнетного поля для П-подібного НЕМ у зразку від ширини проміжку: на глибині 1 мм – крива 1; 4 мм – крива 2.

Припустимо, що після  $n$  кроків відносна похибка встановлення системою напруги

$$(1 - kk_0 / Z)^n \leq \delta. \quad (4)$$

Прологарифмувавши вираз (4), для кількості циклів за якої досягається задана відносна похибка встановлення амплітуди струму перемагнетчення, одержимо

$$n \leq \lg(\delta) / \lg(1 - kk_0 / Z). \quad (5)$$

На рис. 4 наведено залежності кількості циклів від відносної похибки встановлення заданого струму перемагнетчення за деяких значень параметра  $\xi = kk_0 / Z$ , який визначається особливостями конструкції системи стабілізації.

На рис. 5 наведено розроблену нами схему автоматичної стабілізації амплітуди індукції поля перемагнетчення. Вона складається з генератора

сигналу перемагнення 1, підсилювача сигналу перемагнення 2 з коефіцієнтом підсилення по напрузі, накладного електромагнета 3, вимірювальної котушки 4, формувача керуючого сигналу 5, блоку задавання амплітуди індукції поля перемагнення 6, блоку вимірювання різниці 7, вимірювача амплітуди індукції перемагнення поля 8.

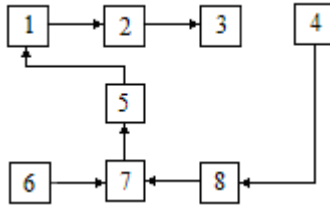


Рис. 5. Схема автоматичної стабілізації амплітуди індукції поля перемагнення.

Необхідне значення амплітуди індукції  $B_t^0$  поля перемагнення задається програмно в блоці 7. За  $n$ -й період перемагнення в блоці 8 з використанням вимірювальної котушки 4 відбувається вимірювання амплітуди індукції поля перемагнення  $B_n^0 = \Phi_n^0 / A$ . Тут  $\Phi_n^0$  – амплітуда магнетного потоку в зразку для досліджень чи в магнетопроводі накладного електромагнета 2 (рис. 1, що вимірюється за допомогою вимірювальної котушки 6),  $A$  – їх поперечний переріз. У блоках 7 та 5, відповідно, знаходиться різниця  $B_t^0 A - \Phi_n^0$  та формується керуючий сигнал  $(B_t^0 A - \Phi_n^0)k$  для генератора сигналу перемагнення 1. Тут константа  $k$  визначає швидкість досягнення системою необхідного значення індукції. На  $n$ -ому кроці ітеративного процесу напруга на виході підсилювача 2 за  $I_{n-1}^0 = U_{n-1}^0 / Z$  дорівнюватиме

$$U_n^0 = U_{n-1}^0 + \left( B_t^0 A - \frac{N U_{n-1}^0}{Z \sum_i R_i^m} \right) k k_0,$$

а після перетворень

$$U_n^0 = B_t^0 A k k_0 + (1 - g) U_{n-1}^0,$$

$$\text{де } g = N / \left( Z \sum_i R_i^m \right).$$

Останній вираз можна подати у вигляді суми  $n$  членів геометричної прогресії із знаменником  $(1 - g)$ :

$$U_n^0 = B_t^0 A k k_0 \left[ 1 + (1 - g) + \dots + (1 - g)^{n-1} \right],$$

або в згорнутому вигляді

$$U_n^0 = N^{-1} B_t^0 A Z \sum_i R_i^m [1 - (1 - g)^n].$$

При  $n \rightarrow \infty$  за умови  $0 < 1 - g < 1$  остаточно одержимо

$$U_n^0 = N^{-1} B_t^0 A Z \sum_i R_i^m, \text{ тобто система забезпечує потрібне значення}$$

амплітуди індукції поля перемагнення.

Для кількості циклів, за яких досягається задана відносна похибка встановлення амплітуди індукції поля перемагнення, аналогічно до (5) одержимо

$$n \leq \lg \delta / \lg(1 - g)$$

і наведені на рис. 4 залежності будуть також описувати динаміку встановлення необхідного значення амплітуди індукції для деяких значень параметра  $g = N / (Z \sum_i R_i^m)$ , який визначається особливостями конструкції

системи стабілізації, наведеної на рис. 5.

**Висновки.** Запропоновано структури систем збудження сигналу МАЕ, які забезпечують стабільність та рівність наперед заданому значенню амплітуди струму перемагнення чи індукції збуджувального магнетного поля. Проаналізовано їх функціонування та оцінено динамічні властивості.

1. *Pochaps'kyi E.P., Mel'nyk N. P. and Koblan I.M.* Influence of the conditions of excitation and generation of magnetoelastic acoustic emission signals in ferromagnetic materials // Mater. Sci. – 2018. – 54, №3. – P. 444–449.



## НОВИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ КОЕФІЦІЄНТА ТЕМПЕРАТУРОПРОВІДНОСТІ МАТЕРІАЛІВ

МІНАЙЛОВА І.А., МАТЯШ І.Є.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

В роботі запропоновано новий спосіб визначення коефіцієнту температуропровідності прозорих некристалічних матеріалів із застосуванням техніки модуляційної поляриметрії. Отримані дані для кожного типу зразка порівняно з даними із довідника для аналогічних зразків.

A new method for determining the thermal diffusivity of transparent non-crystalline materials using modulation polarimetry techniques has been proposed. The data obtained for each type of sample were compared with data from the reference book for similar samples.

Якщо визначення коефіцієнту теплопровідності  $\lambda$  є загальновідомим, то коефіцієнт температуропровідності  $a$  є вже не такою простою величиною. Він характеризує швидкість зміни температури речовини в нерівноважних теплових процесах.

Для експериментального визначення коефіцієнту температуропровідності була використана техніка модуляційної поляриметрії [1].

Зразками було обрано 2 типи некристалічних матеріалів: оптичне кварцове скло КВ – 2 зразки розмірами  $1 \times 2 \times 5$  (см) і  $2 \times 2 \times 3$  (см) та літєвоалюмосилікатна склокераміка Al-GC  $1,5 \times 2 \times 5$  (см).

В роботі були виміряні механічні напруження  $\sigma(t)$  в декількох точках від нагрівача для 3-х зразків (рис. 1 (а), (в), (д)) та побудовано часові залежності екстремумів механічного напруження  $y_{\max}(t)$  (рис. 1 (б), (г), (є)). За формулою  $a = \Delta y^2 / \Delta t$  з лінійних залежностей рис. 1 (б), (г), (є) розраховано коефіцієнти температуропровідності:  $a = 0,625 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$  (КВ -  $1 \times 2 \times 5$  (см)),  $a = 0,608 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$  (КВ -  $2 \times 2 \times 3$  (см)),  $a = 0,56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$  (Al-GC).

Із результатів вимірювання слідує, що зразки різних розмірів, але виготовлені з одного типу скла мають незначну розбіжність по коефіцієнту температуропровідності в межах 3%. Тобто формою зразка можна знехтувати при різниці в розмірах зразка до 50%. Результати вимірювань для всіх 3-х зразків мали задовільне узгодження із довідником [2].

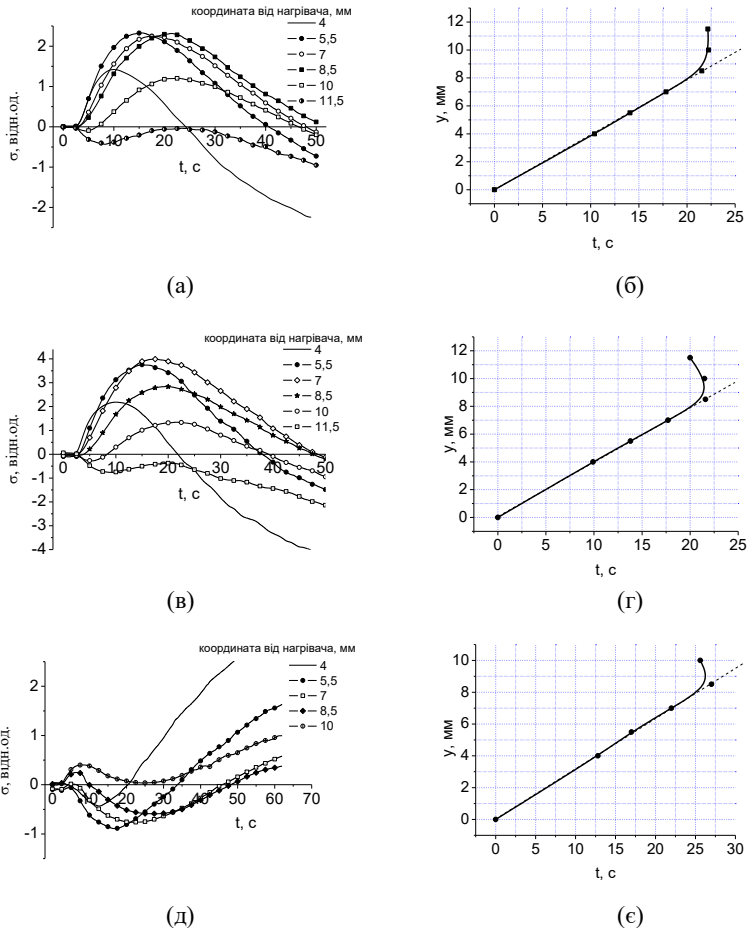


Рис. 1. Часові залежності механічних напружень  $\sigma(t)$  в різних точках зривка від нагрівача у напрямку теплового потоку у склі  $KB\ 2\times 2\times 3$  (см) (а),  $1\times 2\times 5$  (см) (в), Al-GC (д); часові залежності екстремумів механічного напруження  $y_{\max}(t)$  у склі  $KB\ 2\times 2\times 3$  (см) (б),  $1\times 2\times 5$  (см) (г), Al-GC (е).

1. Матяш І.Е., Минайлова І.А., Мищук О.Н., Сердега Б.К. Модуляционная поляриметрия термоупругости, индуцированной тепловым излучением в стекле // ФТТ. – 2014. – 56, № 7. – С. 1439–1445.
2. Bansal N.P. and Doremus R.H. Handbook of Glass Properties. New York: Academic Press, 1986. – 680 p.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТРИБОКОРОЗІЇ ЗА КОРЕЛЯЦІЙНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ВІБРАЦІЙНИХ СИГНАЛІВ

СЛЄПКО Р.Т.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Описано умови проведення експериментальних досліджень по встановленню зв'язків між трибокорозійною поведінкою та структурою вібрацій за фрикційної взаємодії. Визначено зміни в поверхневих шарах сталі за кореляційними параметрами вібраційних сигналів.

The conditions of the experimental investigation of the relationship between tribocorrosive behavior and the friction-induced vibrations structure are described. The changes of the steel layers surface are studied by analyzes of vibration signals correlation parameters.

Прогнозувати наслідки одночасної дії тертя та корозії складно через синергізм перебігу цих процесів, оскільки тертя змінює чутливість матеріалу до корозії, а корозійний чинник – умови тертя [1]. Фрикційна взаємодія може різко активувати корозійні процеси, зокрема, внаслідок наведення напружень у поверхневих шарах, трансформації і механічного видалення захисних (пасивних) плівок, що впливає на зміну вібраційних сигналів системи. Проведені в останній час дослідження взаємодії між тертям і вібраціями, в яких поєднані досягнення трибології і механіки вібрацій, дали можливість розв'язати цілий ряд практично важливих задач як по підвищенню зносостійкості контактних поверхонь, так і зменшенню рівня вібрацій механічних динамічних систем. Важливим напрямом в цій області є проведення експериментальних досліджень по встановленню взаємозв'язку між контактною взаємодією та трибологічною поведінкою матеріалів у корозивних середовищах зі структурою вібрацій [1,2].

Основою таких досліджень є обґрунтування методів обробки реалізацій вібраційних сигналів, яке може бути проведене на основі тої чи іншої математичної моделі [3]. Тому вдало вибрана модель є запорукою вирішення поставлених перед дослідником задач. У такій моделі, по можливості, повинні бути враховані такі важливі аспекти взаємодії між тертям і вібраціями, як нелінійність та стохастичність, при цьому останній властивий нестационарний характер. Нелінійність вібрацій зростає при появі і розвитку дефектів у контактуючих поверхнях, разом з тим змінюється й характер їх стохастичності.

Як показали дослідження, проведені у ФМІ НАН України, досить чутливими до таких змін є імовірнісні характеристики першого й другого

порядків періодично нестационарних випадкових процесів – імовірнісної моделі вібраційних коливань. Для діагностики стану контактуючих поверхонь ці характеристики можуть бути використані як безпосередньо, так і бути основою для формування нових діагностичних ознак, і ці ознаки дають можливість виявляти дефекти вже на ранніх стадіях розвитку.

Трибокорозійні дослідження проводили в 3% розчині  $NaCl$  на установці тертя зі зворотно-поступальним рухом індентора за схемою кулька-площина [4]. Зразки для досліджень виготовляли зі сталі 08X18H10T розміром  $50 \times 40 \times 5$  мм, поверхню яких полірували до шорсткості  $R_z = 2.5$  мкм. Контртіло – керамічна кулька ( $Al_2O_3$ ) діаметром 9 мм. Прикладене нормальне навантаження  $P = 10$  Н, довжина доріжки тертя – 16 мм, швидкість переміщення індентора – 0,003 м/с. Кінетику зміни досліджуваних параметрів за трибокорозійних випробувань реєстрували аналого-цифровим пристроєм за допомогою персонального комп'ютера з кроком вимірювань 0.25 с.

Для відбору вібраційних сигналів було використано вібродіагностичну систему ВЕКТОР [5]. На основі періодично нестационарної моделі вібрацій було проаналізовано вплив фрикційної взаємодії сталі 08X18H10T на характеристики вібросигналів за прикладання зовнішньої катодної та анодної поляризації.

Встановлено, що за катодної поляризації при виділенні в зоні контакту водню, він сприяє полегшенню деформації та збільшенню деформаційної зони біля доріжки тертя, що відображається лініями ковзання. За анодної поляризації спостерігається ріст пітингів, які за фрикційного контакту з'являються за більш від'ємних потенціалів і зосереджені на ділянці тертя.

Виявлено характер зміни вібраційних сигналів при утворенні дефектів на поверхнях в результаті фрикційної взаємодії і впливу зовнішнього навантаження, який полягає у зміні кореляційних параметрів вібраційних сигналів.

1. Wang H., Liu Z., Zou L. and Yang J. Influence of both friction and wear on the vibration of marine water lubricated rubber bearing // *Wear*. – 2017. – № 376. – С. 920–930.
2. Kappel M.A.A., Silva D.P., Sánchez-Amaya J.M., Domingos R.P. and Bastos I.N. Non-stationary analysis applied to tribocorrosion signals // *Rev. Virtual Quim.* – 2015. – № 7. – Р. 1651–1662.
3. Яворський І.М. Математичні моделі та аналіз стохастичних коливань. / Під заг. ред. акад. НАН України З.Т. Назарчука. – Львів: ФМІ НАНУ, 2013. – 804 с.
4. Винар В.А., Довгуник В.М., Студент М.М. Методичні особливості трибокорозійних досліджень // *Фіз.-хім. мех. мат.* – 2010. – № 5. – С. 59–64.
5. Яворський І.М., Юзефович Р.М., Мацько І.Й., Семенов П.О., Сторожук Я.В., Стецько І.Г. Вібродіагностична система ВЕКТОР для оцінювання технічного стану енергообладнання методами нестационарного аналізу // *Енергетика та електрифікація*. – 2014. – № 11. – С. 50–58.

## АНАЛІЗ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНИХ СПЕКЛІВ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ПІДПОВЕРХНЕВИХ ДЕФЕКТІВ У КОМПОЗИТНИХ ПАНЕЛЯХ

СУРЯДОВА О.Д.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Запропоновано новий підхід до виявлення підповерхневих дефектів у композитних панелях на основі аналізу динаміки руху спеклів, які формують лазерною системою на поверхні зразків за їх ультразвукового збудження. Для виділення області інтересу (ОІ) на поверхні, розташованої безпосередньо над дефектом, зареєстровану серію спекл-зображень обробляли за допомогою алгоритмів усереднення різниць, зображення історії руху, попарної суми різниць і просторового спекл-контрасту. Показано, що алгоритми, які містять операцію бінаризації, найкраще виділяють ОІ на фоні шуму.

A new approach to detect subsurface defects in composite panels is proposed. It is based on the analysis of the dynamic motion of speckles produced by a laser system on the specimen surface under its ultrasonic excitation. To extract the region of interest (ROI) placed on the surface above the defect, a series of speckle images were recorded and processed using algorithms of difference averaging, motion history image, pairwise sum of differences, and spatial speckle contrast. It is shown that algorithms containing a binarization operation best detect the ROI against the background noise.

**Вступ.** Дослідження динамічних явищ за допомогою лазерних спеклів набуло поширення у різних галузях, зокрема біології, медицині, промисловості [0]. Коли на поверхні предмета, освітленій когерентним променем, присутній певний тип локального руху, інтенсивність і форма спостережуваних спеклів змінюються з часом. Спекл-зображення при цьому стають залежними від часу [1]. Це явище також характерне для біологічних зразків і відоме як біоспекли. Алгоритми, в основі яких лежить явище динамічних лазерних спеклів базуються на просторовій та часовій статистиці спекл-зображення.

В той час, як в біо-зразках локальний рух спричинено різними біологічними процесами, зокрема рухом крові, для виявлення внутрішніх дефектів у конструкційних матеріалах досліджуваному зразку необхідно надати збудження. Якщо у об'єкт подати гармонічну ультразвукову хвилю, частоту якої можна змінювати, то при збіжності цієї частоти із власною резонансною частотою внутрішнього дефекту спостерігається коливання поверхні над дефектом, що спричиняє коливання в спекл-зображенні. Реєстрація таких зображень в моменти найбільших швидкостей переміщення поверхні, збудженої ультразвуковою (УЗ) хвилею, та їх подальше попіксельне віднімання дає можливість отримати двовимірну

карту, у якій можна виділити області вищої та нижчої активності [2]. Існує широкий перелік дескрипторів, які забезпечують числові вимірювання, що характеризують активність спеклів і дають змогу оцінити динаміку їх руху.

**Експеримент.** Дослідження здійснювали, використовуючи метод для виявлення підповерхневих дефектів, що ґрунтується на оцінюванні динаміки лазерних спеклів в оптичній лазерній системі внаслідок УЗ збудження поверхні композитної панелі [3]. Для досліджень використовували експериментальну установку, наведену на рис. 1.

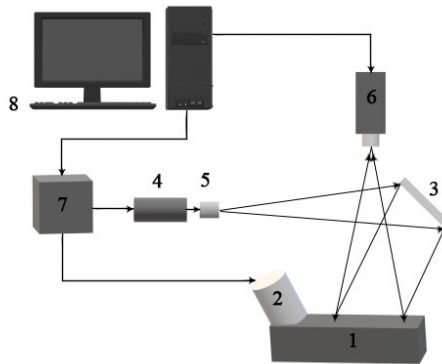


Рис. 1. Схема експериментальної установки: (1) композитна панель; (2) УЗ-перетворювач; (3) дзеркало; (4) лазер; (5) розширювач променя; (6) цифрова камера; (7) блок керування; (8) комп'ютер.

Багатшарову композитну панель з прихованим дефектом (отвір діаметром 12 мм) збуджували УЗ гармонічною хвилею. Ділянку поверхні, розташовану над дефектом, освітлювали лазерним променем (Nd:YAG-laser ( $\lambda=532$  nm,  $P=120$  mWt)), спекл-зображення реєстрували камерою Sony-XCD-V60 із CCD матрицею  $640 \times 480$  пікселів. Частота УЗ-хвилі становила 59 кГц. В результаті отримали серію спекл-зображень, до яких застосували такі алгоритми обробки: усереднення різниць, зображення історії руху, попарної суми різниць та просторового контрасту. Розрахунки здійснювали для послідовних ділянок зображення  $10 \times 10$  пікселів з кроком 1 піксел.

**Опис алгоритмів обробки спекл-зображень.** Алгоритм усереднення різниць (УР) полягає в попіксельному сумуванні серії різницевих зображень з подальшим діленням на їх кількість [1,3,4]. В алгоритмі зображення історії руху [4] кожне зображення серії зазнає бінаризації відповідно до порогового значення. Додавання цих зображень відбувається з урахуванням вагових коефіцієнтів. Для реалізації алгоритму попарної суми різниць (ПСР) використовують послідовність спекл-

зображень, зареєстрованих у моменти максимальних та мінімальних амплітуд УЗ-хвилі збудження [3,4]. Різниці кожних двох сусідніх зображень серії зазнають бінаризації відповідно до заданого порогового значення. Просторовий спекл-контраст (ПСК) описують відношенням СКВ відхилення до середньої інтенсивності ділянки зображення [5].

**Результати.** На рис. 2 показані результати обробки серії спекл-зображень, що складається з 45 пар, кожним з наведених вище алгоритмів. З рисунка видно, що алгоритм УР має невисоке відношення сигнал/шум, в той час як за рахунок бінаризації в алгоритмах ЗІР та ПСР найбільш ефективно виділено область інтересу та мінімізовано фоновий шум. Для даної серії оптимальне значення порогу бінаризації лежить в межах 6-10.

Також було проведено аналіз для малої кількості зображень (вибірка з чотирьох пар), результати якого з використанням алгоритмів ПСР і ПСК наведено на рис. 3. За меншого розміру вибірки спостерігається вищий рівень фонового шуму.

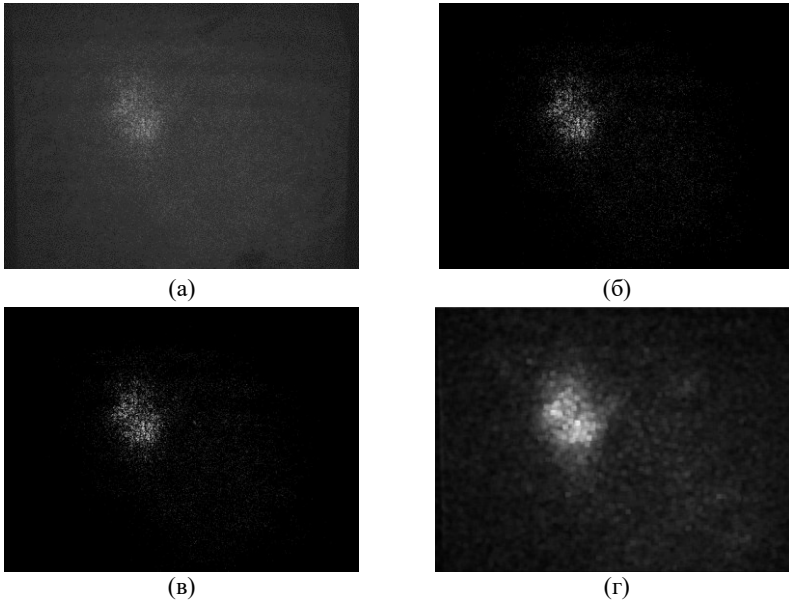


Рис. 2. Обробка вибірки з 45 пар зображень алгоритмами:  
(а) УР; (б) ЗІР; (в) ПСР; (г) ПСК.

Алгоритм ПСР демонструє кращий результат, порівняно з іншими методами через те, що в його основі лежить більше операцій додавання для тієї ж кількості зображень. Цю перевагу може бути використано при аналізі спекл-зображень в реальному часі, де для отримання задовільного результату достатньо буде меншої кількості зображень.

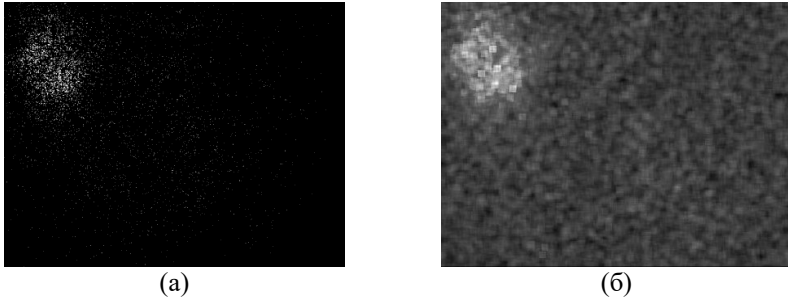


Рис. 3. Обробка вибірки з 4 пар зображень алгоритмами: (а) ПСР; (б) ПСК.

**Висновки.** Розглянуто низку дескрипторів для аналізу динамічних спеклів в процесах неруйнівного контролю. Алгоритми, які містять операцію бінаризації, найкраще відділяють область інтересу від фонового шуму. При зменшенні кількості зображень у вибірці найкраще проявляє себе алгоритм «Попарна сума різниць». Усереднення різницевих зображень має невисоке співвідношення сигнал-шум, тому вимагає додаткової обробки або комбінування з іншими дескрипторами, наприклад методом просторового контрасту.

1. *Dai Pra A.L., Meschino G.J., et al.* Dynamic speckle image segmentation using self-organizing maps. // *J. Opt.* – 2016. – 18, №8. – P. 085606.
2. *Dai Praa A.L., Passonib I.L., Sendra G.H., Marcelo T. and Rabal H.J.* Biospeckle signal descriptors: a performance comparison. – 2014 – arXiv preprint arXiv:1411.7522. – 14p.
3. *Muravsky L.I., Kuts O.G., Voronyak T.I., Gaskevych G.I., Kotsyuba Y.M. and Stasyshyn I.V.* Method for detection of internal defects in specimens of structural materials and structural elements. Declarative Patent of Ukraine, No. u201902238, 2019.
4. *Nazarchuk Z., Muravsky L. and Kuryliak D.* To the problem of the subsurface defects detection: theory and experiment // *Procedia Struct. Integrity.* – 2019. – 16. – P. 11–18.
5. *Braga R.A., Rivera F.P. and Moreira J.* A practical guide to biospeckle laser analysis: theory and software. – 2016. – Brazil: Editora UFLA, Lavras.
6. *Draijer M., Hondebrink E., van Leeuwen T. and Steenbergen W.* Review of laser speckle contrast techniques for visualizing tissue perfusion // *Lasers Med. Sci.* – 2009. – 24, №4. – P. 639–651.



## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯ БІКОНІЧНОГО ЗОНДА

ШАРАБУРА О.М.

Фізико механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Відкритий біконічний хвилевід, сформований ідеально провідними напівнескінченим та зрізаним напівнескінченим конусами розглянуто як модель, для математично строгого аналізу ближнього поля вимірювального зонда. Для дослідження полів поблизу вершини біконічного зонда використано розв'язок осесиметричної задачі дифракції, отриманий із застосуванням методу частинних областей та методу аналітичної регуляризації.

The open biconical waveguide formed by the perfectly conducting semi infinite and truncated cones is considered as a rigorously solvable model of the near field measurements probe. To determine the radiated properties from the end of the biconical waveguide the axially-symmetric boundary value problem is solved using the mode matching method and analytical regularisation technique.

**Вступ.** Аналіз розподілу електромагнітного поля за наявності направляючих поверхонь є актуальною задачею для галузі неруйнівного контролю та технічної діагностики. Постійний розвиток засобів безконтактного мікрохвильового неруйнівного контролю спричинює постійний пошук нових способів математичного моделювання таких задач. Численні наукові праці присвячені дослідженню поведінки електромагнітних полів за наявності провідних поверхонь, зокрема технології скануючої оптичної мікроскопії ближнім полем [1,2]. Однією з таких поверхонь є коаксіальний біконічний зонд розглянутий наприклад в [3]. Важливою проблемою наявною в галузі неруйнівного контролю є математично строгі пояснення фізичних процесів взаємодії електромагнітного поля з провідними поверхнями. Багато наукових праць присвячено розв'язку задачі взаємодії хвиль з круговими апертурами в нескінченній площині [4-6] чи з апертурою в зрізаному конусі [7]. Тут, розв'язок осесиметричної задачі взаємодії електромагнітної хвилі з коаксіальним конічним зондом сформованим ідеально провідними напівнескінченим та зрізаним напівнескінченим конусами, застосовано до строгого аналізу поведінки електромагнітного поля за наявності ідеально провідного біконічного коаксіального зонда. Для цього, використано строгий розв'язок дифракційної задачі, попередньо отриманий у [8] за допомогою методу аналітичної регуляризації [9-11].

**Постановка і розв’язання задачі.** Розглянемо ідеально провідну біконічну структуру  $Q = Q_1 \cup$  збуджувану витковим джерелом у сферичній системі координат  $(r, \theta, \varphi)$

$$Q_1 = \{r \in (0, \infty), \theta = \gamma_1; \varphi \in [0, 2\pi)\}, Q_2 = \{r \in (a_1, \infty), \theta = \gamma_2; \varphi \in [0, 2\pi)\},$$

тут  $\gamma_2 > \gamma_1$ ,  $\gamma_1(2) \neq \pi/2$  (див. рис. 1).

Ненульові компоненти поля  $E_r, E_\theta$  виражаємо через  $H_\varphi$  компоненту у вигляді

$$E_r = -(i\omega\varepsilon)^{-1}(r \sin \theta)^{-1} \partial_\theta (\sin \theta H_\varphi), \quad E_\theta = (i\omega\varepsilon)^{-1} r^{-1} \partial_\theta (r H_\varphi), \quad (1)$$

де  $\varepsilon$  - діелектрична проникність середовища.

З врахування (1), задача дифракції на біконусі  $Q$  зводиться до змішаної граничної задачі для рівняння Гельмгольца, що задовольняє усі необхідні умови задачі. Для розв’язання задачі представимо області біконуса  $Q$ :

$$D_1 : \{r \in [0, a_1], \theta \in (\gamma_1, \pi]; \varphi \in [0, 2\pi)\}, D_2 : \{r \in (a_1, \infty), \theta \in (\gamma_2, \pi]; \varphi \in [0, 2\pi)\}, \\ D_3 : \{r \in (a_1, \infty), \theta \in (\gamma_1, \gamma_2); \varphi \in [0, 2\pi)\}.$$

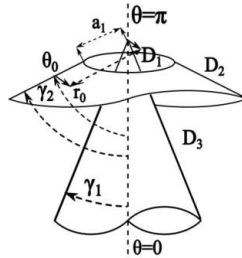


Рис. 1. Геометрична схема біконічного зонда

Невідомі повні компоненти поля в областях представимо у вигляді

$$H_\varphi^t(r, \theta) = \begin{cases} \frac{i\omega\varepsilon}{\sqrt{\rho}} \sum_{n=1}^{\infty} x_n^{(1)} \partial_\theta P_{z_n-1/2}(-\cos \theta) \frac{I_{z_n}(\rho)}{I_{z_n}(\rho_1)}, & (r, \theta) \in D_1 \\ \frac{i\omega\varepsilon}{\sqrt{\rho}} \sum_{n=1}^{\infty} x_n^{(2)} \partial_\theta P_{\mu_n-1/2}(-\cos \theta) \frac{K_{\mu_n}(\rho)}{K_{\mu_n}(\rho_1)}, & (r, \theta) \in D_2 \\ H_\varphi^i(\rho, \theta) + \frac{i\omega\varepsilon}{\sqrt{\rho}} \sum_{n=1}^{\infty} x_n^{(3)} \Psi_{v_n-1/2}(\cos \theta) \frac{K_{v_n}(\rho)}{K_{v_n}(\rho_1)}. & (r, \theta) \in D_3. \end{cases}$$

Тут  $x_n^{(1)}, x_n^{(2)}, x_n^{(3)}$  невідомі коефіцієнти розкладу;  $I_\nu(\rho)$ ,  $K_\nu(\rho)$  - модифікована функція Бесселя та функція Макдональда;  $\rho = sr$ ,  $\rho_1 = sa_1$ ,  $s = -ik$ ;  $k$  - хвильове число,  $k = k' + ik'' = \omega\sqrt{\varepsilon\mu}$ ,  $k', k'' > 0$ ;  $P_{\chi-1/2}(-\cos\theta)$  - функція Лежандра;

$$\Psi_{\nu_n-1/2}(\cos\theta) = \begin{cases} (\sin\theta)^{-1}, & n=1, \\ \partial_\theta [R_{\nu_n-1/2}(\cos\theta)], & n>1, \end{cases}$$

де

$$R_{\nu-1/2}(\cos\theta) = P_{\nu-1/2}(\cos\theta)P_{\nu-1/2}(-\cos\gamma_1) - P_{\nu-1/2}(-\cos\theta)P_{\nu-1/2}(\cos\gamma_1),$$

$\{z_n\}_{n=1}^\infty$ ,  $\{\mu_n\}_{n=1}^\infty$  зростаючі послідовності дійсних додатних коренів трансцендентних рівнянь  $P_{z_n-1/2}(-\cos\gamma_1) = 0$ ,  $P_{\mu_n-1/2}(-\cos\gamma_2) = 0$ , де

$\{\nu_n\}_{n=1}^\infty$  зростаюча послідовність дійсних додатних коренів трансцендентного рівняння  $R_{\nu_n-1/2}(\cos\gamma_2) = 0$ , де  $\nu_1 = 1/2$  та

$\nu_n \neq n + 1/2$  для  $n > 1$ .  $H_\Phi^i$  - поле джерела збудження.

Застосовуючи метод зшивання та метод аналітичної регуляризації [8,11] приходимо до нескінченної системи лінійних алгебраїчних рівнянь другого роду у вигляді

$$X - A^{-1}(A - A_{11})X = A^{-1}F. \tag{2}$$

Тут  $X$  - невідомий вектор,  $A_{11}$  - нескінченна матриця з елементами

$$a_{jn} = \frac{\rho_1 W[K_{\xi_j} I_{z_n}] \rho_1}{\Delta_{jn} K_{\xi_j}(\rho_1) I_{z_n}(\rho_1)},$$

де  $\Delta_{jn} = \xi_j^2 - z_n^2$ ;  $\{\xi_j\}_{j=1}^\infty$ ;  $\{z_n\}_{n=1}^\infty \cup \dots \cup \tilde{z}_{j-1}$  - зростаючі послідовності,

$F$  - відомий вектор,  $A$  та  $A^{-1}$  - пара регуляризуючих операторів.

**Чисельні результати.** Нескінченну систему лінійних алгебраїчних рівнянь (2) використано для аналізу розподілу  $E_\theta$  компоненти повного поля поблизу вершини біконічного зонда (див. Рис. 2).

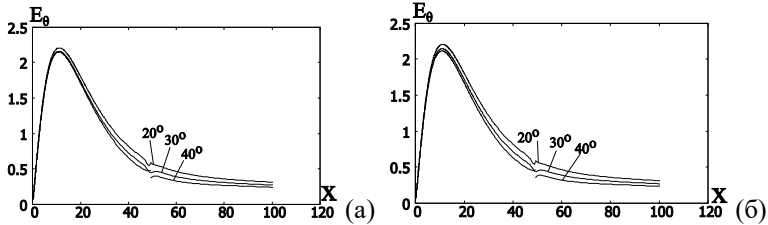


Рис. 2. Збудження лише TEM модою (а); TEM і ТМ модами (б), для параметрів

$$\gamma_1 = 10^\circ, \text{ та } \gamma_2 = (20^\circ, 30^\circ, 40^\circ),$$

**Висновки.** Аналіз впливу модового складу джерела збудження на розподіл поля в ближній зоні продемонстрував, що при невеликих кутах розхилу біконічної області зонда суттєвий вплив на поле в ближній зоні вносить лише TEM мода джерела збудження.

1. *Novotny L* The history of Near-field Optics.– Progress in Optics 50 , E. Wolf (ed.), chapter 5, p.137- 184 (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007).
2. *Satoshi Kawata* (Ed.) Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons.– 2001, 210 p.
3. *Fischer U.Ch. and Zapletal M.* The concept of a coaxial tip as a probe for scanning near field optical microscopy and steps towards a realisation // Ultramicroscopy. – 1992. – 42-44. – P. 393–398.
4. *Bethe H.A.* Theory of diffraction by small holes // Phys. Rev. – 1944. – 66, № 7-8. – P. 163–182.
5. *Bouwkamp C.J.* Diffraction theory // Rep. Prog. Phys. – 1954. – 17, № 1. – P. 35–100.
6. *Dürig U., Pohl D.W. and Rohner F.* Near-field optical-scanning microscopy // J. Appl. Phys. –1986. – 59, № 10. – 3318–3327.
7. *Roberts A.* Small-hole coupling of radiation into a near-field probe // J. Appl. Phys. – 1991. – 70, № 8 – P. 4045–4049.
8. *Kuryliak D.B., Sharabura O.M.* Axially symmetric TM-wave diffraction from bicone formed by semi-infinite and truncated semi-infinite cones // J. Electromagnet. Wave.– 2018.– 32, № 7. – P. 812–825.
9. *Kuryliak D.B. and Nazarchuk Z.T.* One conical waveguide bifurcation problem // Technical Report of Electromagnetic Theory, Institute of Electrical Engineers of Japan.– 1997.– No. EMT9750, 5156.
10. *Kuryliak D.B.* Wave diffraction from bifurcation of the conical region // Izvestiya Vuzov. Radioelectronika. –1998. – 41, № 9. – P. 13–22.
11. *Куріляк Д.Б., Назарчук З.Т.* Аналітико-числові методи в теорії дифракції хвиль на конічних і клиноподібних поверхнях.– К.: Наук. думка, 2006. – 280 с.

## **SPONSORS**

---

**Корпорація “Енергоресурс-інвест”**

вул. Зелена, 131, м. Львів, 79035

(032) 225-54-37, 225-54-39

[www.energoresurs.com](http://www.energoresurs.com)

Корпорація “Енергоресурс-інвест” – виробничо-технічне об’єднання підприємств-виробників інноваційної продукції для будівництва систем теплопостачання, водопостачання та каналізації.

На сьогоднішній день Корпорація виробляє повний асортимент виробів для систем теплопостачання:

- теплоізольовані труби та елементи тепломереж;
- теплоізольовані труби та елементи для мереж гарячого водопостачання;
- теплоізоляційні конструкції з базальтового волокна;
- матеріали для теплоізоляційних конструкцій трубопроводів, теплоенергетичного і технологічного обладнання;
- теплові пункти;
- котельні.

Для систем водопостачання, водовідведення та очистки стічних вод:

- поліетиленові труби і фасонні вироби для напірних водопровідних і каналізаційних мереж;
- поліетиленові труби і фасонні вироби з стільниковою будовою стінки для безнапірних і напірних водопровідних і каналізаційних мереж;
- водопровідні та каналізаційні поліетиленові колодязі;
- повнокомплектні компактні каналізаційні насосні станції (КНС);
- поліетиленові резервуари;
- станцій біологічного очищення побутових стічних вод;
- сепаратори жирів та нафтопродуктів;
- станцій очищення промислових стічних вод;
- каналізаційні очисні споруди блочно-модульної конструкції.

Продукція сертифікована в системі УкрСЕПРО. На підприємстві впроваджена Система управління якістю продукції у відповідності з міжнародним стандартом ISO 9001:2008.

Корпорація «Енергоресурс-інвест» володіє ліцензією на проектні та будівельно-монтажні роботи. Виступає генеральним розробником у проектуванні житлових і громадських, виробничих будівель та споруд, інженерних систем та споруд; генеральним підрядником в будівництві будов виробничого призначення, інженерних систем.



**Державне Підприємство Інженерний Центр  
"ТЕХНО-РЕСУРС"**

вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060  
(032)2 63-72-49, 265-49-15, 265-43-03

ДП ІЦ "Техно-Ресурс" виконує роботи, постачає Замовнику обладнання для створення виробництва, проводить гарантійне обслуговування, навчає персонал Замовника, а також створює спільні ділянки з іншими підприємствами.

Партнерами ДПІЦ "Техно-Ресурс" за кордоном є провідні фірми Італії, Бельгії, Данії, Німеччини, Єгипту та Польщі



Тепло-гідроізоляція трубопровідного транспорту пінополіуретановими композиціями



Реновація водогонів та каналізаційних систем без розкопування ґрунту



Теплоізоляція будівельних споруд, резервуарів



Струминна очистка поверхонь; протикорозійний захист обладнання



**Державне підприємство інженерний центр “Львіванкор”  
Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН  
України**

вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060  
(032) 263-15-11, 263-62-36, 265-44-04, 265-49-1

Підприємство спеціалізується в сфері протикорозійного захисту металоконструкцій та гідроізоляції будівельних конструкцій. Спеціалісти нашого підприємства виконують наступні роботи:

- надзвукове термоабразивне очищення поверхні;
- гідроабразивне очищення поверхні;
- електродугова металізація цинком та алюмінієм;
- нанесення лакофарбових покриттів методом безповітряного розпилення;
- пневматичне фарбування;
- ремонт бетонних поверхонь (мости, тунелі, балки, фундаменти, підлоги і т.д.)
- гідроізоляція будівельних конструкцій;
- ін'єкційне зміцнення та заліковування тріщин в будівельних конструкціях.

Підприємство займається виготовленням:

- установок для надзвукового термоабразивного та гідроабразивного очищення поверхні;
- сушильних установок абразиву.

Якість виконання робіт та відповідність технологічним регламентам контролюється технічним відділом з допомогою спеціальних вимірювальних приладів та тестів (товщиноміри, адгезиметри, прилади контролю “точки роси”, профілометри та ін., якими оснащена наша лабораторія.

Підприємство здійснює протикорозійний захист ємностей-сховищ води, харчових продуктів, сирої нафти, нафтопродуктів та хімікатів.



**Державне мале підприємство  
“Газотермік”**

вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060  
(032) 263-20-56

Обладнання для очищення поверхні, вали колінчасті, ізоляція антикорозійна, металізатори електричні.

Розроблені в інституті порошкові дроти призначені для електро-металізаційного нанесення покриттів, що ефективно працюють в умовах абразивного та газо-абразивного зношування. Матеріали не мають аналогів в Україні та не поступаються зарубіжним відповідникам при значно нижчій собівартості.



## AUTHOR INDEX

<b>Artemenko V.</b>	114	Lemishka I.	98
		Lysechko V.	167
<b>Babenko L.</b>	106		
Bushlya V.	19	<b>Maksishko Yu.</b>	46
		Maksymiv O.	100
<b>Chornenkyi A.</b>	13	Melnyk K.	90
Chygyrynets' O.	57	Matkovsky A.	106
		Maizelis A.	114
<b>Datsko B.</b>	46		
Dumych A.	98	<b>Oshchapovsky I.</b>	104
<b>Fatyeyev Yu.</b>	57	<b>Paientko V.</b>	106
Filimonov O.	98	Pashchenko A.	106
		Podhurska V.	110
<b>Halaichak S.</b>	46	Proskurnyak R.	116
<b>Ivanov V.</b>	86	<b>Rumiantseva Yu.</b>	19
Ivantyshyn D.	163	Rutkovska K.	114
<b>Kanyuk Yu.</b>	17	<b>Serbeniuk T.</b>	110
Khaburskyi Ya.	50	Serhiienko O.	114
Kliuiev E.	86	Shtoyko I.	22
Kukhar I.	90	Sverdun V.	110
Kulikouskaya V.	106	Skiba M.	57
		Skwarek E.	106
<b>Lavrys S.</b>	94	Stepanenkov Ye.	86
Liedienov N.	106		

<b>Тkachuk O.</b>	116	<b>Дробишевська А.О.</b>	71
<b>Turkevich V.</b>	19	<b>Дубик Я.Р.</b>	33
<b>Vasyliiev G.</b>	54	<b>Єрмоленко І.Ю.</b>	67
<b>Vorobyova V.</b>	57	<b>Журавльов О.Ю.</b>	158
<b>Zavdoveev A.</b>	120	<b>Зуйок В.А.</b>	71
<b>Zhukov V.</b>	120	<b>Івченко Д.В.</b>	171
<b>Zuber T.</b>	120	<b>Іщенко О.А.</b>	33
<b>Альохіна О.В.</b>	171	<b>Кануннікова Н.О.</b>	81
<b>Богданова К.Б.</b>	131	<b>Каракуркчі Г.В.</b>	131
<b>Ведь М.В.</b>	67, 131	<b>Кононюк О.П.</b>	135
<b>Войтко М.В.</b>	26	<b>Коцюба Ю.М.</b>	173
<b>Ворон М.М.</b>	122	<b>Курапов П.Р.</b>	177
<b>Вороняк Т.І.</b>	154	<b>Лаврентьєв А.А.</b>	139
<b>Ву Т.В.</b>	139	<b>Ліснічук А.Є.</b>	37
<b>Галак О.В.</b>	124	<b>Лозован В.П.</b>	179
<b>Габрельян Б.В.</b>	139	<b>Лужний І.В.</b>	139
<b>Гембара Н.Т.</b>	41	<b>Матяш І.Є.</b>	188
<b>Гриненко М.В.</b>	26	<b>Мельник Н.П.</b>	182
<b>Даниляк М.–О.М.</b>	127	<b>Меньшов С.М.</b>	124
<b>Дацко Б.М.</b>	61	<b>Мінайлова І.А.</b>	188
<b>Дериземля А.М.</b>	158	<b>Муравський Л.І.</b>	154,173
<b>Долінська І.Я.</b>	30		

<b>Парасюк О.В.</b>	139	<b>Шиян О.В.</b>	158
<b>Пелипець Ю.О.</b>	158	<b>Шляхетка Х.С.</b>	77
<b>Петровська Г.А.</b>	173	<b>Штефан В.В.</b>	81
<b>Пилипенко М.М.</b>	71		
<b>Підреза В.П.</b>	81		
<b>Проскурняк Р.В.</b>	143		
<b>Пушкін С.А.</b>	75		
<b>Райтер О.К.</b>	147		
<b>Сапужак Я.І.</b>	41		
<b>Сахненко М.Д.</b>	67,124,131		
<b>Сачанова Ю.І.</b>	67		
<b>Скоромна С.Ф.</b>	150		
<b>Слєпко Р.Т.</b>	190		
<b>Стаднік Ю.С.</b>	71		
<b>Стасишин І.В.</b>	154		
<b>Сурядова О.Д.</b>	192		
<b>Ущাপовський Д.Ю.</b>	75		
<b>Фітьо В.М.</b>	173		
<b>Хижун О.Ю.</b>	139		
<b>Чернобай В.С.</b>	43		
<b>Шарабура О.М.</b>	196		
<b>Широков Б.М.</b>	158		

