

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

**Современное материаловедение:  
материалы и технологии новых поколений**

**Сборник трудов**

Всероссийской школы-семинара  
с международным участием

9 – 11 июня 2014г.

Томск

**УДК 620.22(063)**

**ББК 30.3л0**

**С 568**

**Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений.** - сборник трудов Всероссийской школы-семинара с международным участием – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 260 с.

В сборнике представлены доклады Всероссийской школы-семинара студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений». Обсуждаются результаты исследований молодых ученых в области современного материаловедения.

Предлагаемые работы разделены по секциям, представляющим основные направления современного материаловедения в машиностроении.

В первой секции рассматриваются проблемы создания новых конструкционных материалов с повышенными прочностными характеристиками на основе современных подходов при формировании структуры материала (наноматериалов). Во второй секции представлены работы, посвященные поверхностной обработке материалов, в том числе с использованием высоких технологий. Перспективные материалы и технологии их получения обсуждаются в третьей секции. Новые подходы и новые идеи, прозвучавшие в представленных докладах школы-семинара могут найти свое практическое приложение в повышении надежности работы деталей машин и оборудования в химической, атомной, энергетической и других отраслях промышленности.

Материалы сборника трудов представляют интерес для студентов и молодых ученых, занимающихся проблемами материаловедения.

**УДК 620.22(063)**

*Организация и проведение Всероссийской школы-семинара с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений», издание сборника трудов осуществлены при финансовой поддержке «Российского фонда фундаментальных исследований», грант № 14-03-06816.*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© Обложка. Издательство Томского политехнического университета, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

### Секция 1

#### ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V–Cr–Zr–W В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ Смирнов И.В., Гриняев К.В.....	11
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТОГО ЧУГУНА МОДИФИЦИРОВАННОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Зыкова А.П., Попова Н.А., Курзина И.А.....	14
СТАДИЙНОСТЬ РАЗВИТИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ Грошева М.Ю., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф.....	18
УПРОЧНЯЮЩИЙ ЭФФЕКТ ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ Шадрин В.С., Ше В.Р., Дедова Е.С.....	22
ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛИ 06МБФ МЕТОДОМ ТЕПЛОГО КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ОТЖИГОВ Кошовкина В.С., Майер Г.Г., Астафурова Е.Г., Хомякова Г.В., Тукеева М.С., Мельников Е.В.....	26
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА С КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ Мартынов С.А., Балохонов Р.Р.....	29
РОЛЬ ПЛАНАРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ Дубровская О.В., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф.....	34
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКА СВМПЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Бондаренко Я.А., Панин С.В.....	37
ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТАЛИ 30ХГСН2А	

Богданов О.А., Власов И.В.....	41
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РЕЛЬЕФНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАГРУЖЕННОГО МА- ТЕРИАЛА НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ «МАТ- РИЦА-ВКЛЮЧЕНИЕ»	
Зиновьева О.С., Шахиджанов В.С., Романова В.А.....	45
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИ- СТАЛЛОВ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ЗНАКО- ПЕРЕМЕННОЙ НАГРУЗКИ	
Ваулина О.Ю., Сергеева Е.А.....	49
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХКОМПАНЕНТНОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЧНОСТНОЙ КЕРАМИКИ	
Каширина Н.В., Хасанов А.О.....	53
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И ДИСЛОКАЦИОННУЮ СТРУКТУ- РУ ЦИНКА	
Артемова Н. Е., Стаскевич О.С., Орлова Д.В.....	57
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕ- ДЕНИЯ СТАЛИ 12Х1МФ ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОБЛУ- ЧЕНИЯ	
Гомер В.О., Власов И.В.....	60
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВА- НИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВОВ Д16, АК6 И В95	
Федотова О.В.....	65
ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАЗРУШЕНИЕ ПО- РИСТОЙ КЕРАМИКИ ZRO <sub>2</sub> (МЕХОУ)	
Степанюк А.В., Фадеев В.В., Калатур Е. С.....	69
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НАНОСТРУКТУРИ- РОВАННЫХ СЛОЕВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ И ИХ СОЕДИ- НЕНИЙ	
Острижная А.С., Почивалов Ю.И.....	72
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРУЖЕНИЯ НА ЭФФЕКТЫ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ И ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ КРУЧЕ- НИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА Ti49.2 Ni50.8(ат.%)	
Погорелец П.В., Гришков В.Н.....	76
<b>Секция 2</b>	
<b>ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ</b>	
ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОННО- ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ	
Грачева М.Е, Крысина О.В., Иванов Ю.Ф.....	85

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5 ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ Мельков А.Е., Денисова Ю.А., Иванов Ю.Ф.....	89
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНО- СТИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Пухова И.В., Гальченко Н.К., Колесникова К.А.....	93
УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В ПЛАЗМЕ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ Рамазанов К.Н., Рамазанов И.С., Золотов В.В.....	98
МНОГОТОЧЕЧНАЯ ИМПУЛЬСНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОБ- РАБОТКА Татаркина Н.В., Зиганшин А.И.....	102
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОН- НЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ Степанова Е.В.....	106
ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НАПЛАВКОЙ КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА С ПОСЛЕДУЮЩИМ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ НАПЛАВОЧНОГО СЛОЯ Балушкина М.А.....	110
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ МОСVD-ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕ- НОК КОБАЛЬТА Хайруллин Р.Р., Доровских С.И.....	116
ВНЕВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА СМЕСИ ПОРОШКОВ ТИТАНА С КАРБИДОМ БОРА НА ЗАГОТОВКИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 Ленивцева О.Г., Чучкова Л.В., Самойленко В.В., Поляков И.А.....	120
ЛОКАЛЬНОЕ ИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ С ЭФФЕКТОМ ПОЛОГО КАТОДА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 38ХМЮА Рамазанов К.Н., Вафин Р.К., Хусаинов Ю.Г., Золотов И.В.....	123
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИОННОПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬ- НОЙ СТАЛИ Ваулина О.Ю., Тогина Д.А.....	127
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛА С ПОРИСТЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИ- ЕМ Зиновьев А.В., Балохонов Р.Р.....	130

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОЧАСТИЦ ПРИ УДАРЕ О ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ Улыбина Ю.А., Зенин Б.С.....	135
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ АТОМОВ ПОДЛОЖКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ..... Зенин Б.С., Храпковская Ю.А.....	139
MECHANICAL CHARACTERISTICS OF RF-MAGNETRON CALCIUM PHOSPHATE COATINGS ON BIOINERT ALLOYS Sainova A., Kulyashova K.....	142
ВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ХРОМОВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА Зиганшин А.И., Дампилон Б.В.....	145
ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ПЯТНЕ НАПЫЛЕНИЯ Сабанцева О.В., Зенин Б.С.....	150

### Секция 3

#### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В МАШИНОСТРОЕНИИ

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В УСТРОЙСТВАХ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ ТИПА «ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК» Редель Л.В., Гафнер С.Л.....	159
АНАЛИЗ ТЕПЛОЁМКОСТИ НАНОКОМПАКТИРОВАННЫХ Al, Au Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я.....	163
МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ СВИНЦА Замулин И.С., Байдышев В.С.....	167
АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РОСТА КЛАСТЕРОВ МЕДИ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ Чепкасов И.В., Гафнер Ю.Я.....	171
ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ Замулин И.С., Гафнер С.Л.....	175
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЗОЛОТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ Комзолаков А.В., Гафнер Ю.Я.....	179
ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Амитов Е.Т.....	182

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ В ЧУГУНЕ Антонов А.В., Толстикова Ю.А., Лубяной Д.А., Сараханова Е.В., Степанов И.Ю. ....	186
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПЭВП ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ Кобзев Д.Е. ....	190
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНСОЛИДАЦИИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ Сей В.С., Матренин С.В. ....	192
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $AlN - Al_2O_3$ Алексенко В.О., Матренин С.В. ....	194
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК $Cu_2S$ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ Дронова М.В., Ан В.В. ....	199
ВОЗМОЖНОСТЬ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ, КОМПАКТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ СНИЖЕНИЯ СИЛ МЕЖЧАСТИЧНОГО ТРЕНИЯ Двилис Э.С., Языков Д.К., Качаев А.А. ....	201
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ДЕФЛОКУЛЯНТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУСПЕЗИИ $Al_2O_3$ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ НА БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ Горайнова О.А., Мельникова Е.В., Черкасова Н.Ю. ....	206
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФОРМОВАНИЯ ПРЕСС-ПОРОШКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ Ануфриенко Д.А., Тимаревский Р.С., Черкасова Н. ....	208
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $MgO$ НА ПЛОТНОСТЬ, УСАДКУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ $Al_2O_3 - MgO$ Кретов Ю. Л. ....	211
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАННЫХ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Кондратюк А.А., Недосекова О.Ю. ....	214
ТЕПЛОВИЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ Левихина А.В. ....	218

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ Сяменчик Т.А., Матренин С.В.....	223
АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Егоров С.А.....	227
АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ Чувакова М.К.....	230
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ БЕЛОГО ЭЛЕКТРОКОРУНДА И ГЛИНОЗЕМА Индюков Д.С., Матренин С.В.....	233
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ Левков Р., Порошин М.....	237
ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЕ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Вицке Р.Э., Кондратюк А.А.....	240
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА Мельникова С.А., Гурова О.А., Зеличенко Е.А., Зенин Б. С.....	244
ИССЛЕДОВАНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ФТОРОПЛАСТА 4 (Ф4) НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА Нгуен Суан Тьук, Панин С.В.....	247
RESEARCH PROPERTIES OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE) BY ADDING $MoS_2$ Nguyen Xuan Thuc, Panin S.V.....	250
ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ Кузнецова А.Н., Промахов В.В., Жуков И.А., Буякова С.П.....	254
ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Заикина А.А., Нуренова Г.К.....	256

## **Секция 1**

# **Проблемы прочности современных конструкционных материалов**



## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V–Cr–Zr–W В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

*И.В. СМОРНОВ, К.В. ГРИНЯЕВ*

Томский государственный университет  
Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН  
E-mail: [smirnov\\_iv@bk.ru](mailto:smirnov_iv@bk.ru)

Малоактивируемые сплавы на основе ванадия рассматриваются в настоящее время в качестве перспективных конструкционных материалов для ядерной энергетики [1]. Актуальной материаловедческой задачей является при этом разработка ванадиевых сплавов и режимов их термомеханической обработки, обеспечивающих получение оптимального сочетания высокотемпературной прочности и низкотемпературной пластичности и повышение термической стабильности. Ранее проведенные исследования показали, что применение термомеханических обработок позволяет существенно модифицировать структурно-фазовое состояние сплавов систем V–Zr–C [2], V–Ti–Cr [3], обеспечивая существенное (до 50 %) повышение их прочности при сохранении приемлемого уровня пластичности. К сожалению, ресурс повышения температурной стабильности этих сплавов исчерпан.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование особенностей структурно-фазовых состояний и механических свойств сплавов системы V–Cr–Zr–W в зависимости от элементного состава и режимов термомеханической обработки.

В работе использованы сплавы V–4,23%Cr–1,69%Zr–7,56%W (сплав 1) и V–8,75%Cr–1,17%Zr–0,14%W (сплав 2) (вес. %), полученные в ОАО "Высокотехнологическом научно-исследовательском институте неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара".

Установлено, что после термомеханической обработки по режиму I (подробно описан в работе [4]) микроструктура обоих сплавов представлена зернами размером 5–10 мкм, внутри которых наблюдаются две фракции частиц второй фазы: 0,1–0,3 мкм (рис. 1, малая белая стрелка) и более 1 мкм (рис. 1, большая белая стрелка). В соответствии с [5], формирование этих частиц является результатом реализации механизма фазовых превращений по типу превращения «на месте».

Применение термомеханической обработки по режиму II (подробно описан в работе [3]) позволяет частично перераспределить частицы второй фазы. При этом гетерофазная структура характеризуется наличием как исходных крупных частиц второй фазы (рис. 2 а, б), так и сформировавшихся в процессе обработки наноразмерных (3–30 нм) частиц, которые распределены однородным образом по объему материала (рис. 2 в, г). Представленные

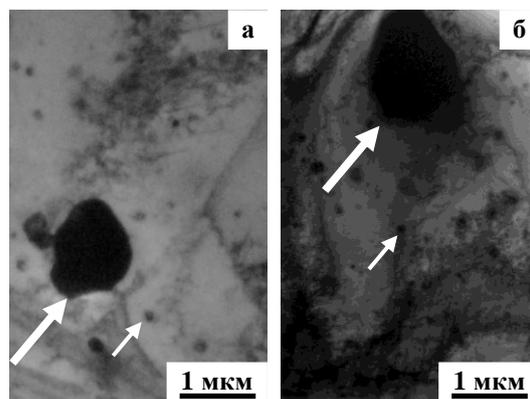


Рисунок 1 - Микроструктура сплава 1 (а) и 2 (б) после обработки по режиму I

наноразмерные частицы идентифицированы как сложные оксикарбонитриды на основе циркония Zr–V(C, N, O). Анализ кинетических и динамических условий показал, что выделения наноразмерных частиц возможно вследствие изменения механизма трансформации второй фазы по типу превращения «на месте» на механизм карбидизации из внутренних источников [4].

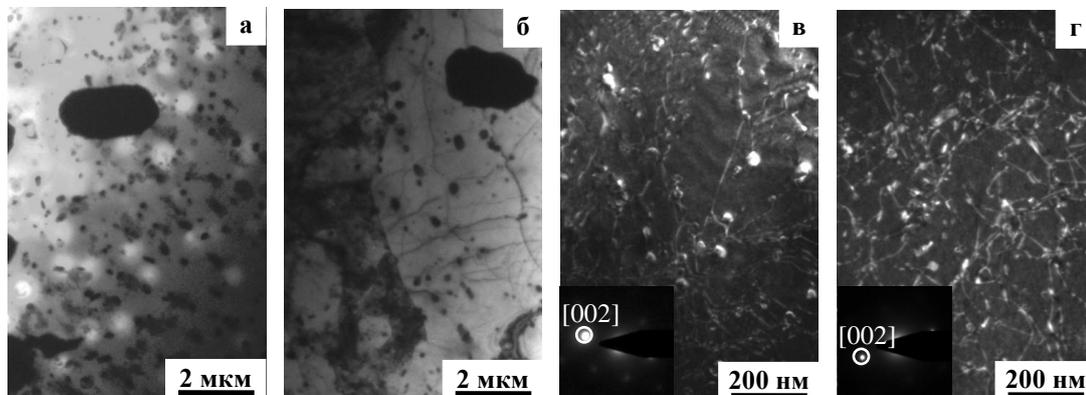


Рисунок 2 - Светлопольное изображение микроструктуры (а, б) и темнопольное изображение мелкодисперсной фазы в действующем рефлексе от частиц типа [002] (в, г) сплава 1 (а, в) и 2 (б, г) после термомеханической обработки по режиму II

В таблице 1 приведены характеристики кратковременной прочности ( $\sigma_{0,1}$ ) и пластичности ( $\delta$ ) в зависимости от режимов термомеханической обработки и температуры испытаний. Как видно из таблицы 1 применение режима II обеспечивает значительное увеличение значений кратковременной прочности при сохранении приемлемого уровня технологической пластичности.

Таблица 1 – Характеристики кратковременной прочности ( $\sigma_{0,1}$ ) и пластичности ( $\delta$ )

Сплав	Режим обработки	Предел текучести, $\sigma_{0,1}$ , МПа		Относительное удлинение, $\delta$ , %	
		20 °С	800 °С	20 °С	800 °С
Сплав 1	I	300	190	25	25
	II	380	267	23	11
Сплав 2	I	240	180	25	26
	II	344	245	20,7	7,5

Для анализа природы увеличения прочности ( $\Delta\sigma$ ) проведены оценки эффективности дисперсного упрочнения при реализации механизма по типу механизма Орована [6] (табл. 2). Расчет величины напряжений Орована в зависимости от параметров гетерофазной структуры проведен по формуле  $\Delta\sigma \approx G|b|/\lambda$  [6]. Здесь  $G \approx 47000$  МПа – модуль сдвига ванадия;  $b \approx 0,262$  нм – вектор Бюргерса дислокации;  $\lambda \approx R(2\pi/3f)^{1/2}$  – расстояние между частицами;  $R$  – радиус частиц;  $f$  – объёмная доля частиц. Необходимо отметить, что в случае, когда все частицы карбидной фазы находятся в ультрадисперсном состоянии их объёмные доли для сплавов 1 и 2 составляют 0,172 % и 0,081 %, соответственно. Как видно из таблицы 1, повышение прочности после обработки по режиму II по сравнению с режимом I на 70-80 МПа может быть достигнуто при перераспределении менее половины исходной фазы: для сплава 1 –  $f = 0.086-0.043$  и для сплава 2 –  $f = 0.041-0.02$ , если размер частиц не более 10 нм. В представленных оценках нами не учитывалась возможность комбинированного вклада в объёмные доли частиц разных фракций, характеризующихся

разной дисперсностью. Конечно, представленные оценки вклада дисперсного упрочнения в увеличение предела текучести не учитывают всей сложности и специфики данных процессов, а также проведены без учёта влияния температуры, тем не менее, совместно с приведёнными экспериментальными результатами они наглядно иллюстрируют качественные возможности предлагаемых подходов при модификации гетерофазной структуры материалов данного класса.

Таблица 2 – Расчётные значения напряжений Орована в зависимости от размеров и объемной доли частиц

Сплав	Объёмная доля частиц, $f$ , %	Размер частиц, $2R$ , нм				
		3	5	10	20	30
		Напряжение Орована $\Delta\sigma$ , МПа				
Сплав 1	0,172	235	141	71	35	24
	0,086	166	100	50	25	17
	0,043	118	71	35	18	12
Сплав 2	0,081	161	97	48	24	16
	0,041	114	68	34	17	11
	0,020	81	48	24	12	8

Не менее важным результатом является повышение температуры начала собирательной рекристаллизации новых сплавов до 1200 °С, что обеспечивает существенный, по сравнению с V–Ti–Cr [3], рост термической стабильности.

Таким образом, применение термомеханической обработки по режиму II позволяет значительно модифицировать структурно-фазовое состояние сплавов системы V–Cr–Zr–W, что обеспечивает существенное (30–40 %) повышение прочности как при комнатной, так и при повышенной (800 °С) температуре с сохранением приемлемого уровня технологической пластичности.

Исследования проведены с использованием оборудования ТМЦКП Томского государственного университета.

### Список литературы

1. Chen J.M., Chernov V.M. et al Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // Journal of Nuclear Materials – 2011. – № 417. – P. 289–294.
2. Дитенберг И.А., Гриняев К.В и др. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплавов V–Zr–C // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 52 – № 2. – С. 88–93.
3. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д. и тд. Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V–4Ti–4Cr // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2004. – Вып. 2(63). – С. 111–122
4. Потапенко М.М., Ватулин А.В. и др. Малоактивируемые конструкционные сплавы системы V–(4–5)Ti–(4–5)Cr // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2004. – Т. 62. – вып. 1. – С. 152–162.
5. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1989. – 211с.
6. Мартин Д.У. Микромеханизмы дисперсного твердения сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 168 с.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТОГО ЧУГУНА МОДИФИЦИРОВАННОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

А.П. ЗЫКОВА<sup>1,2</sup>, Н.А. ПОПОВА<sup>3</sup>, И.А. КУРЗИНА<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет,

<sup>2</sup>Томский политехнический университет,

<sup>3</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: [zykovaap@mail.ru](mailto:zykovaap@mail.ru)

**Введение.** Ранее в работах [1, 2] было показано, что при модифицировании высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита достигается повышение прочности при сжатии на 53%, пластичности на 11 %, повышается износостойкость и коррозионная стойкость образцов в 1,5–4 по сравнению с отливками, полученными по обычной заводской технологии. При этом эффект модифицирования заключался в уменьшении размеров карбидной фазы  $(Cr,Fe)_7C_3$ , и ее упорядочение в матричной основе без образования дополнительных фаз (по данным рентгеноструктурного анализа). Изучение формирования мелкодисперсной структуры в отливках требует тщательного анализа структуры, фазового состава, локализации фаз, дислокационной структуры и т.д. Поэтому целью работы являлось изучение структурно-фазового состояния, дислокационной структуры и внутренние поля напряжений высокохромистого чугуна, модифицированного ультрадисперсными частицами оксидов тугоплавких металлов и криолита методом просвечивающей электронной микроскопии.

**Материалы и методика исследований.** Материалом исследования служил износостойкий высокохромистый чугун марки ИЧХ28Н2, следующего химического состава: 2,86 % углерода, 26,60 % хрома, 1,68 % никеля, 0,41 % кремния, 0,03 % серы, основа – железо. Образцы исследовались в исходном состоянии и после модифицирования смесью, содержащей ультрадисперсные оксиды тугоплавких металлов  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  (с содержанием примесей Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Cu не более 2 %) и криолит ( $Na_3AlF_6$ ). В работе использовали четыре метода исследования: 1) просвечивающую дифракционную электронную микроскопию на тонких фольгах (ПЭМ), 2) рентгеноструктурный анализ (РСА), 3) растровая электронная микроскопия (РЭДМА) и 4) рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (ЛРСА).

**Исследование структурно-фазового состояния отливок.** По данным РЭМ микроструктура немодифицированного и модифицированного высокохромистого чугуна в продольном и поперечном сечениях соответственно иллюстрирует анизотропию карбидной фазы, связанную с направлением роста дендритов (рис. 1).

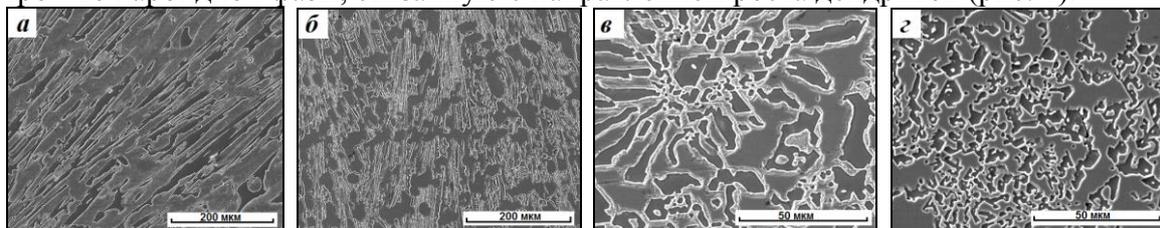


Рисунок 1 - Микроструктура высокохромистого чугуна в продольном (а, б) и поперечном (в, г) сечениях в немодифицированном (а, в) и модифицированном (б, г) об-

разцах

Анализ, проведенный методами РФА и ПЭМ, показал, что в исходном (немодифицированном) состоянии матрица исследуемого материала представляет собой фазу  $\alpha$ -(Ni-Cr-Fe), обладающую ОЦК решеткой с пространственной группой  $Im\bar{3}m$ , и параметром кристаллической решетки 0,28673 нм. При этом структуру матрицы немодифицированного образца можно условно разделить на 3 типа (рис. 2): 1) феррито-карбидная смесь; 2) распавшийся перлит; 3) бейнит.

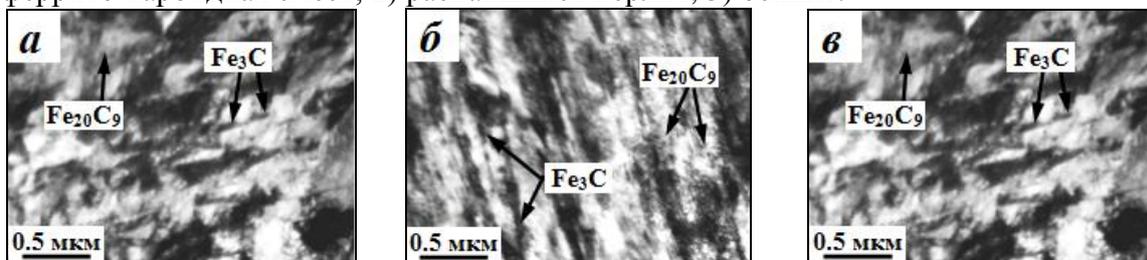


Рисунок 2 - Структурно-фазовое состояние матрицы немодифицированного образца ИЧХ28Н2: а) ферритно-карбидная смесь; б) распавшийся перлит; в) бейнит

Феррито-карбидная смесь представляет собой распадающийся пластинчатый перлит (рис. 2 а), где в ферритной матрице присутствуют частицы цементита  $Fe_3C$  и карбида  $Fe_{20}C_9$ . Эта структура занимает практически 50% от общего объема матрицы материала. Средний размер частиц цементита составляет  $80 \times 280$  нм, объемная доля их ~6%. Кроме цементита в таких участках материала в небольшом количестве (~0,3%) присутствуют частицы карбидной фазы  $Fe_{20}C_9$ . Частицы  $Fe_{20}C_9$  имеют округлую форму и располагаются, в основном, на дислокациях в ферритной матрице, средний размер которых составляет ~32 нм.

Распавшийся перлит является вторым типом матрицы исходного образца (рис. 2 б). Индексирование полученной с данного участка микроэлектронограммы позволяет заключить, что в структуре сосуществуют две карбидные фазы, одна из которых (цементит) занимает центральную часть объема пластины, а другая ( $Fe_{20}C_9$ ) располагается на межфазной границе « $\alpha$ -фаза– цементит». Средний размер частиц цементита составляет  $50 \times 500$  нм, частиц  $Fe_{20}C_9$  – 20 нм. Объемная доля цементита в этой структуре составляет 6%, карбида  $Fe_{20}C_9$  – 0,3%. Структура распавшегося перлита занимает 15% от общего объема матрицы материала.

Бейнит (рис. 2 в) является третьим типом матрицы немодифицированного образца. Эта структура представляет практически полностью разрушенный перлит, и занимает ~35% от общего объема матрицы материала. Хотя рефлексы цементита в таких участках довольно слабые, тем не менее, цементит в этой структуре присутствует. Размер частиц цементита в среднем составляет  $40 \times 120$  нм, объемная доля 2%. В узлах дислокационных сплетений и на границах фрагментов присутствуют мелкие (~20 нм) частицы карбидной фазы. Индексирование микроэлектронограмм, полученных с таких участков структуры (рис.3б), показывает, что эти частицы являются также карбидом железа состава  $Fe_{20}C_9$ . Объемная доля этого карбида небольшая и составляет 0,2%.

В исходном (немодифицированном) образце присутствует еще одна фаза – карбид железа  $(Cr,Fe)_7C_3$ . Эта фаза обладает гексагональной кристаллической решеткой. Пространственная группа –  $P\bar{3}1c$ . Параметры кристаллической решетки карбида  $(Cr,Fe)_7C_3$ , определенные методом РСА:  $a = 1,398$  нм,  $c = 0,4523$  нм. Объ-

емная доля этой фазы по данным метода РЭМ в различных металлографических шлифах составляет  $\sim 30\% \div 50\%$ .

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что часть наблюдаемых фаз имеет четко выраженный дефектный характер. Величина скалярной плотности дислокаций и напряжений для исходного образца приведены в табл.1, из которой видно, что самое высокое значение имеет  $\alpha$ -матрица в структуре бейнита, самое низкое – в структуре феррито-карбидной смеси.

Таблица 1 – Количественные параметры дислокационной структуры в различных участках  $\alpha$ -матрицы исходного образца

Характеристика $\alpha$ -фазы	Тип структуры $\alpha$ -фазы		
	Феррито-карбидная смесь	Разрушенный перлит	Бейнит
Объемная доля $\alpha$ -фазы, $P_v$ , %	50	15	35
Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$	2,0	5,3	8,2
Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$	1,6	4,4	7,9
Амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, $\text{см}^{-1}$	400	1090	1970
Локальные напряжения, МПа	250	560	390
Напряжение сдвига, МПа	280	460	570

Введение модификатора в расплав высокохромистого чугуна привело к существенным изменениям в структуре материала. Матрицей материала теперь является двухфазная смесь: 1) твердый раствор  $\alpha$ -(Ni-Cr-Fe) с ОЦК кристаллической решеткой; 2) фаза  $\gamma$ -(Fe-C) с ГЦК кристаллической решеткой, с параметром кристаллической решетки  $a=0,360$  нм. Фаза  $\gamma$ -(Fe-C) в модифицированном образце является основной, и составляет  $\sim 70\%$  от объема матрицы. Если в исходном состоянии матрицей материала была только фаза  $\alpha$ -(Ni-Cr-Fe), то после модификации объемная доля фазы  $\alpha$ -(Ni-Cr-Fe) составляет лишь 30%. Кроме того, модификация привела к тому, что теперь эта фаза представлена только бейнитом. Два других структурных типа (феррито-карбидная смесь и распавшийся перлит) отсутствуют. Необходимо подчеркнуть, что модификация не изменила фазового состава основного карбида, по-прежнему в материале присутствует сложный карбид  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ , обладающий ГПУ кристаллической решеткой, пространственной группой  $P31c$  и параметрами кристаллической решетки:  $a = 1,398$  нм,  $c = 0,4523$  нм. Однако размер этого карбида уменьшился практически в 3 раза, а объемная доля составляет  $\sim 20\%$ . Это подтверждают и данные РЭМ и РСА. Как показали исследования, проведенные методом ПЭМ,  $\alpha$ -фаза (бейнит) присутствует в материале в виде относительно узких прослоек, расположенных либо между карбидом  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  и  $\gamma$ -фазой, либо между зернами  $\gamma$ -фазы (рис.3).

Как и в исходном материале  $\alpha$ -фаза фрагментирована. На границах фрагментов также присутствуют частицы карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  в виде прослоек. Средний размер их  $30 \times 200$  нм, объемная доля –  $\sim 1\%$ . Как и прежде, прослойки цементита внутри себя содержат карбидные наночастицы  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$ , средний размер которых

~10 нм, объемная доля 0.2%. На межфазных границах « $\alpha$ -матрица – карбид  $(Cr,Fe)_7C_3$ », как и в исходном материале, присутствуют карбидные частицы. Однако, в отличие от немодифицированного материала, это не отдельные частицы, а прослойки из карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_{20}C_9$ , практически полностью окаймляющие частицы  $(Cr,Fe)_7C_3$ .

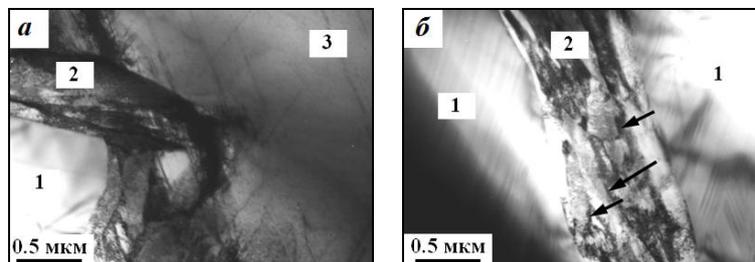


Рисунок 3 - Структурно-фазовое состояние матрицы модифицированного образца ИЧХ28Н2: 1 – карбидная фаза  $(Cr,Fe)_7C_3$ ; 2 – матрица, состоящая из  $\alpha$ -(Ni-Cr-Fe) и  $Fe_3C$ ; 3 – матрица, состоящая из  $\gamma$ -(Fe,C)

Исследования дефектной структуры в модифицированных образцах показали, что в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах дислокационная структура – сетчатая. Внутри карбидов  $(Cr,Fe)_7C_3$  дислокации отсутствуют, т.е., как и в исходном материале, карбиды  $(Cr,Fe)_7C_3$  являются бездефектной фазой. Были измерены величина внутренних напряжений и скалярная плотность дислокаций в модифицированном материале (табл.2). Видно, что количественные параметры структуры после модификации оказываются ниже, чем в исходном материале.

Таблица 2 – Количественные параметры дислокационной структуры в различных участках матрицы модифицированного образца

Характеристики матрицы	Тип структуры матрицы	
	$\alpha$ -фаза	$\gamma$ -фаза
Объемная доля фазы, $P_V$ , %	30	70
Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$	4.1	1.3
Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$	3.5	1.1
Амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, $\text{см}^{-1}$	870	290
Локальные напряжения, МПа	370	210
Напряжение сдвига, МПа	400	230

Таким образом, проведенные исследования показали, что модификация материала привела к следующим изменениям: 1) к измельчению структуры материала; 2) к снижению величины внутренних напряжений и скалярной плотности дислокаций; 3) к изменению состояния твердого раствора матрицы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-98034.*

#### Список литературы

1. А.П. Зыкова, Д.В. Лычагин, И.А. Курзина, А.В. Чумаевский. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов металлов на деформационное поведение и разрушение чугуна марки ИЧХ28Н2 // Известия ВУЗов. Физика, 2013. – Т. 56. – №12/2. – С. 110–115.

2. А.П. Зыкова, А.В. Чумаевский, Д.В. Лычагин, И.А. Курзина, С.Ю. Тарасов, Т.В. Демент. Исследование износостойкости чугуна ИЧХ28Н2 при комплексном модифицировании // Известия ВУЗов. Физика, 2013. – Т. 56. – №12/2. – С. 116–120.

## СТАДИЙНОСТЬ РАЗВИТИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

*М.Ю. ГРОШЕВА<sup>1</sup>, Т.Ф. ЕЛСУКОВА<sup>2</sup>, Ю.Ф. ПОПКОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет;

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [masha@mail2000.ru](mailto:masha@mail2000.ru)

### 1. Введение

Одной из основных задач современного материаловедения является изучение природы усталостного разрушения, так как от сопротивления усталости во многом зависит рабочий потенциал конструкций и изделий в машиностроении. В связи с этим проблема усталостного разрушения является исключительно актуальной. С точки зрения ее решения наиболее важными и сложными являются вопросы, связанные с механизмами процессов, происходящих в материале при циклическом нагружении.

В физической мезомеханике пластическая деформация и разрушение твердых тел рассматриваются как две последовательные органически взаимосвязанные стадии одного процесса потери их сдвиговой устойчивости, представление о котором основано на анализе иерархии самосогласования поворотных мод деформации [1]. При этом поверхностные слои и все внутренние границы раздела в твердом теле рассматриваются как самостоятельная функциональная подсистема [2]. В ней развиваются первичные потоки дефектов недислокационной природы, которые генерируют все типы деформационных дефектов, характерных для 3D кристаллической подсистемы, что приводит к ее пластическому формоизменению.

Учитывая, что на практике одним из важнейших видов разрушения металлов и сплавов является усталостное разрушение, а одним из значимых промышленных металлов является титан, цель настоящей работы – исследование закономерностей и механизмов пластической деформации и разрушения на мезо- и макромасштабном уровнях при циклическом нагружении технического титана.

### 2. Материалы и методы исследования

В качестве материала исследования использовали технический титан ВТ1-0 в исходном и наводороженном состояниях. В постановке данной работы титан интересен тем, что, с одной стороны, он характеризуется очень высокой температурой плавления вследствие высоких сил связи в кристаллической решетке и высоким модулем сдвига, с другой – он имеет низкую сдвиговую устойчивость (его энергия дефекта упаковки всего 10 мДж/м<sup>2</sup>) и склонен к полиморфизму. При высоких прочностных характеристиках объема в поверхностных слоях титана при нагружении можно ожидать облегченное развитие процессов структурных перестроений из одной кристаллической решетки в другую.

Испытания на усталость проводили знакопеременным изгибом при комнатной температуре в режиме многоциклового усталости. Трехмерную поверхностную картину мезоскопической субструктуры получали с использованием микроскопа Axiovert 25CA, снабженного устройством DIC для получения дифференциально – интерференционного контраста. Для трехмерного анализа геометрической структуры поверхности использовали сканирующий интерференционный микроскоп New View 6200.

### 3. Результаты исследования

Усталостное разрушение деформируемого материала начинается обычно в поверхностных слоях, являющихся важной самостоятельной функциональной подсистемой в поликристалле.

Исследование мезосубструктуры поверхностных слоев титана на разных этапах знакопеременного изгиба показало аномально низкую их сдвиговую устойчивость, как следствие очень низкой энергии дефекта упаковки. Установлена также и очень низкая сдвиговая устойчивость границ зерен в поверхностных слоях титана. Об этом свидетельствует эффект экструзии зерен, который в ходе испытаний значительно увеличился (рис. 1). Экструзия зерен есть проявление механизма движения зерен как целого. В титане он реализуется при низкой температуре ( $0,2T_{пл}$ ), что свидетельствует об очень низкой сдвиговой устойчивости границ зерен.



Рисунок 1 - Экструзия поверхностных зерен Ti VT1-0,  $N=10^4$ ц,  $\times 150$

В работе исследовалось влияние поверхностного насыщения образца титана водородом. Общая картина деформации наводороженного Ti отличается усилением степени локализации деформации. Так, сразу после водородной обработки в поверхностном слое сформировалась мезосубструктура в виде конгломератов зерен (рис. 2). При последующем нагружении образца развивается сильно выраженный эффект экструзии – интрузии указанных конгломератов зерен (рис. 3).

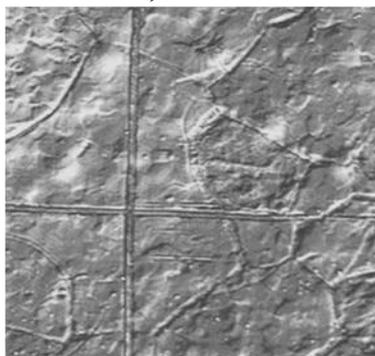


Рисунок 2 - Ti-H<sub>2</sub>. Формирование мезосубструктуры в виде конгломератов зерен,  $\times 380$ , DIC



Рисунок 3 - Конгломераты зерен в Ti – H<sub>2</sub>,  $N=3,5 \times 10^7$  циклов,  $\times 550$

Наиболее типичной мезоструктурой, формирующейся в активных конгломератах зерен, является полосовая. Это система сравнительно тонких мезополос локализованного пластического течения, распространяющихся, как правило, в сопряженных направлениях максимальных касательных напряжений  $\tau_{\max}$ . Характерным для такой мезоструктуры является развитие мезополос в условиях сильного гофрирования поверхностного наводороженного слоя. Это приводит к существенному искривлению траектории их движения. Продвигаясь к встречной границе конгломерата мезополосы испытывают сильно выраженный поворот направления своего движения, продолжая распространяться вдоль этой границы. Зарождаются мезополосы локализованной деформации на границе конгломерата зерен в зонах мезоконцентраторов напряжений критической мощности.

Сопряжение пластически деформируемых поверхностных конгломератов зерен с упруго деформируемой подложкой вызывает формирование мезосубструктуры еще более высокого мезоуровня II – образования замкнутых суперпетель экструдированных конгломератов. Средний размер этих суперпетель около 200 мкм, средняя разность высот экструдированных и интродуцированных конгломератов в суперпетле достигает 1,5 мкм. Они сформировались на участке поверхности образца вблизи неподвижного захвата, где создается максимальная амплитуда изгиба, и на конечной стадии усталости формируется магистральная усталостная трещина.

На рисунке 4 представлен общий вид магистральной усталостной трещины в титане, имеющей ярко выраженный зигзагообразный характер. Как правило, они распространяются вблизи границ деформационных конгломератов зерен. Распространение трещины есть поворотная мода деформации на макромасштабном уровне. В соответствии с законом сохранения момента количества движения в материале, окружающем трещину, должны развиваться аккомодационные поворотные механизмы на более низких структурно-масштабных уровнях. В соответствии с этим появлению трещины в зоне её зарождения предшествуют в ходе циклического нагружения: локализованная пластическая деформация, сопровождаемая материальным поворотом в поверхностном слое и вихревой аккомодационной деформацией в подложке, множественное скольжение и фрагментация материала как кристаллографические повороты на мезомасштабном уровне, обуславливающие формирование трансляционно-ротационных мезообъемов (рис. 5).



Рисунок 4 - Ti VT1-0. Усталостная трещина,  $N_p=7,55 \times 10^5$  ц.,  $\times 170$

Методом интерференционной профилометрии выявлено развитие микропористости в зонах сильной кривизны (рис.6). В отдельных местах поры объединились с формированием аккомодационных микротрещин, аккомодируя раскрытие магистральной трещины. В других местах со сложным профилем кривизны микропоры сохранились, что обусловило прерывистый характер аккомодационных трещин. Установлено, что поры формируются в зонах глубокой интрузии с сильной кривизной.

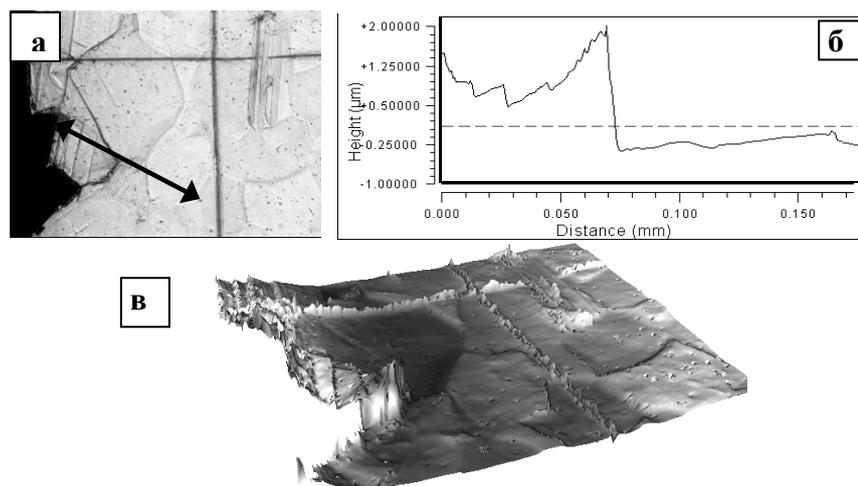


Рисунок 5 - Ti VT1-0 а) оптическая картина,  $\times 545$ , б) профилограмма  
в) 3D-изображение

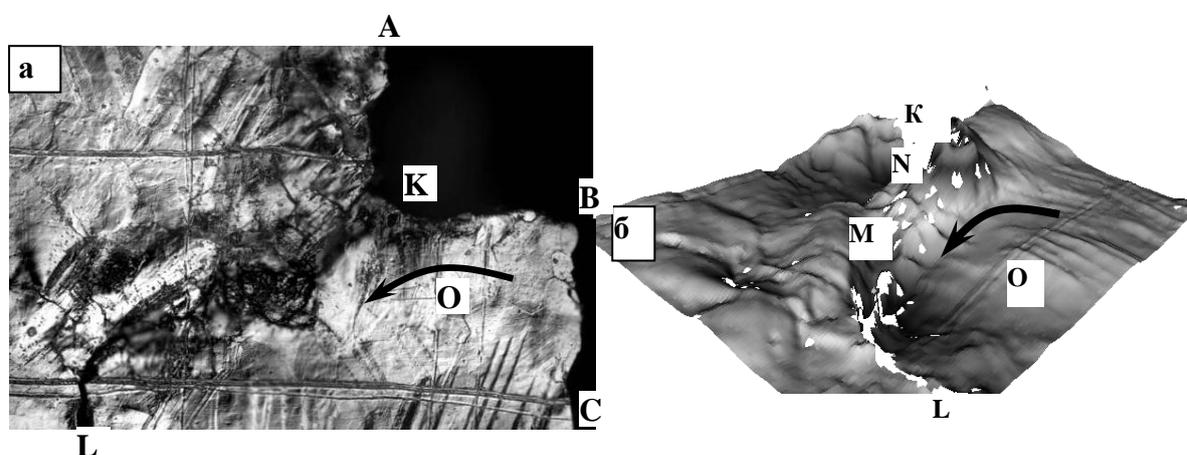


Рисунок 6 - Ti-H<sub>2</sub>. Оптическое изображение фрагмента поверхностного слоя вблизи магистральной усталостной трещины АКВС и аккомодационной трещины KL,  $\times 180$  (а); Интерференционная 3D картина распространения трещины KL путем формирования и коагуляции микропор,  $\times 200$  (б)

Вопрос о механизме возникновения микропор в зонах сильной кривизны и их определяющей роли в распространении трещин является особенно актуальным в теории усталостного разрушения. В литературе он обсуждался только в проблеме межзеренного разрушения при высокотемпературных ползучести и усталости, когда интенсивно развиваются диффузионные процессы. В настоящем исследовании усталостное разрушение развивается при  $T=0,2T_{пл}$  титана, когда процессы диффузии подавлены. Но при этом очень сильно выражены эффекты кривизны в наводороженном поверхностном слое титана. Их определяющая роль установлена в настоящей работе: усталостная трещина распространяется не по границам зерен, испытывающих поворот, а через зоны глубокой интрузии в приграничных зонах, в которых сформировалась сильная кривизна.

### Заключение

Проведенный в настоящей работе анализ показал, что в исследованных поликристаллах технического титана в исходном и наводороженном состояниях в по-

верхностных слоях при знакопеременном изгибе формируется крупномасштабная мезоскопическая субструктура-II, с которой связано зарождение поверхностных усталостных трещин. Элементами мезосубструктуры-II являются конгломераты само-согласованно деформирующихся зерен.

Определяющую роль в зарождении и развитии усталостных трещин, как структурно – фазового распада материала играет формирование зон локальной кривизны, возникающей при генерации в твердом теле любых дефектов и выраженной особенно сильно в поверхностном слое.

Методом интерференционной профилометрии в зонах сильной кривизны в Ti-H<sub>2</sub> выявлено формирование микропор, объединяющихся в усталостные трещины. Причина её формирования в сильной кривизне материала, приводящей к резкому ослаблению межатомных связей. Установлено, что в условиях низких температур формирование микропористости происходит в границах поворотного типа, где возникает кривизна и растягивающие нормальные напряжения.

#### **Список литературы**

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2-х томах. // Под ред. В.Е. Панина. - Новосибирск: Наука. - 1995. - 297 и 320с.
2. Панин В.Е. Поверхностные слои и внутренние границы раздела как самостоятельные подсистемы в твердых телах / Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах, Интеграционные проекты – 2006. – в. 8. – С. 32 – 56.

### **УПРОЧНЯЮЩИЙ ЭФФЕКТ ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ**

*В.С. ШАДРИН, В.Р. ШЕ, Е.С. ДЕДОВА*

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: vshadrin91@gmail.com

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного материаловедения является создание новых материалов, проявляющих необычные физические, химические и механические свойства. Решение обозначенной проблемы заключается в создании композиционных материалов. При этом огромное внимание уделяют повышению прочностных характеристик таких материалов. Возрастание требований к прочностным свойствам конструкционных материалов определяет необходимость разработки и внедрения альтернативных механизмов упрочнения. На сегодняшний день наиболее распространенным механизмом упрочнения является дисперсное, достигаемое за счет введения частиц упрочнителя (их размер менее 0,1 мкм) в исходную шихту с последующим формованием и спеканием. Введение частиц, обладающих аномальными тепловыми свойствами, в матрицу металла позволяет не только реализовать дисперсное упрочнение в материале, но и усилить упрочняющий эффект за счет формирования внутренних сжимающих напряжений, вызванных разностью коэффициентов теплового расширения исходных компонентов. Наиболее перспективным в этом отношении является вольфрамат циркония,

обладающий уникальным свойством – изотропным отрицательным коэффициентом теплового расширения в широком интервале температур.

*Целью* работы является исследование структуры и механических свойств композиционных материалов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

#### **Материалы и методика**

В качестве исходных компонентов для создания композиционных материалов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> использовали порошок алюминия (т.ч.) и порошок вольфрамата циркония, полученный отжигом прекурсора ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>1,5</sub>,Cl<sub>0,5</sub>)·2H<sub>2</sub>O с выдержкой в течение 1 часа при температуре 570 °С [1]. Количество добавки ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в исходной порошковой смеси составляло 0; 0,1; 0,5, 1, 5 и 10 вес.%. Для изучения свойств материала Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> производилось прессование образцов на механическом прессе с последующим спеканием при температуре 600 °С в течение 1 часа.

Исследование фазового состава и структурных параметров композиционных материалов осуществлялось на рентгеновском дифрактометре с фильтрованным CuK $\alpha$ -излучением. Исследование формы и размеров частиц проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Philips SEM 515. Испытания на сжатие образцов осуществлялись на испытательной установке «INSTRON – 1185» со скоростью нагружения 0,2 мм/с. Измерение твердости по Виккерсу (HV) проводилось на микротвердомере ПМТ – 3 с нагрузкой на индентор 50 г.

#### **Результаты и обсуждение**

На РЭМ изображениях полированной поверхности композиционных материалов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> с различным содержанием вольфрамата циркония видно, что структура полученного материала неоднородная – с ростом вводимой добавки на поверхности наблюдались белые включения. При повышении концентрации порошка вольфрамата циркония количество включений увеличивалось, при этом их средний размер менялся незначительно. Средний размер частиц включений изменялся от 0,5 мкм до 1 мкм с повышением весовой доли ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> с 0,1 до 10 %. Элементный анализ показал, что частицы состоят из атомов циркония (Zr), вольфрама (W) и кислорода (O). Соотношение атомов циркония и вольфрама хорошо согласуется со стехиометрией в вольфрамите циркония, Zr:W = 1 : 2.

Зависимость среднего размера частиц вольфрамата циркония от содержания весовой доли показана на рисунке 1. С увеличением концентрации добавки их средний размер дисперсных частиц увеличивается. Пористость чистого алюминия составила 3 %. С повышением количества вводимого порошка вольфрамата циркония пористость композиционного материала растет. Введение ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> до 1 вес.% привело к увеличению пористости до 10 %. Композиционный материал Al – 10 вес. % ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> имел пористость  $\approx$  30 %. Количественное содержание кубической фазы вольфрамата циркония на поверхности композиционного материала Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> составило 8 и 54 % при содержании вольфрамата циркония 0,1 и 10 вес. % прекурсора, соответственно.

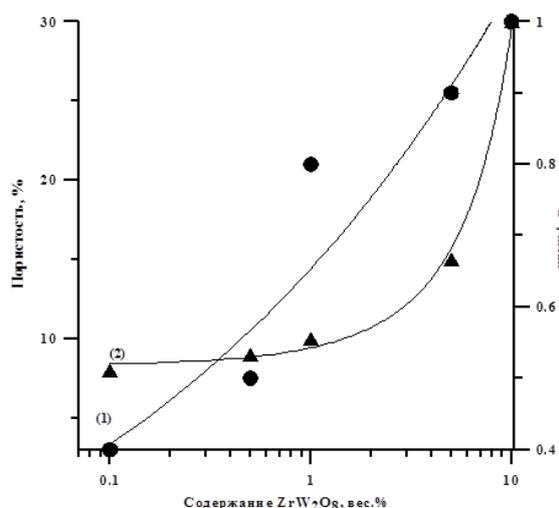


Рисунок 1 - Зависимость размера частиц  $ZrW_2O_8$  (1) и пористости (2) композиционного материала  $Al - ZrW_2O_8$  от содержания вольфрамата циркония

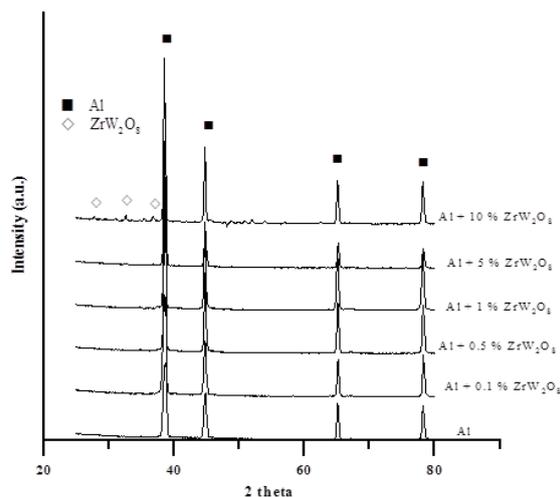


Рисунок 2 - Рентгенограммы алюминия и композиционных материалов  $Al - ZrW_2O_8$

Рентгенограммы композиционных материалов  $Al - ZrW_2O_8$  и чистого алюминия представлены на рисунке 2. Видно, что при содержании вводимого порошка вольфрамата циркония менее 1 вес. % на рентгенограммах регистрировались только пики, принадлежащие алюминию с кубической структурой. Рефлексы, соответствующие кубической фазе вольфрамата циркония, появлялись при концентрации вольфрамата циркония выше 1 вес.%. Повышение весовой доли вводимого  $ZrW_2O_8$  привело к увеличению интенсивности рефлексов, принадлежащих вольфрамоту циркония. С ростом концентрации дисперсного порошка значения параметра решетки  $ZrW_2O_8$  уменьшались с 9.1243 до 9.1163 Å при содержании вольфрамата циркония 5 и 10 вес.%, соответственно. Расчет параметра решетки алюминия показал, что с ростом вводимой добавки значения параметра решетки увеличивались с 4.0565 Å для чистого алюминия до 4.0564 Å для системы  $Al - 10$  вес. %  $ZrW_2O_8$ . Полученные значения отличаются от литературных данных, что может быть обусловлено двумя факторами: микролегирование матрицы вследствие взаимодействия при получении композиционных материалов и наличием остаточных механических напряжений. Микрорентгеноспектральные исследования в настоящей работе не проводились и будут осуществлены в дальнейших исследованиях. Если предположить, что причиной разницы значений параметров являются остаточные механические напряжения, то, например, в модели линейно-напряженного состояния можно оценить их величину и вид: напряжения сжатия равные 260 МПа.

На рисунке 3 представлена зависимость микротвердости  $HV$  от количества добавки вольфрамата циркония. Для образцов из чистого алюминия значение микротвердости составило 205 МПа, а максимальную твердость (284 МПа) имел композиционный материал, содержащий 0,5 вес. %  $ZrW_2O_8$ .

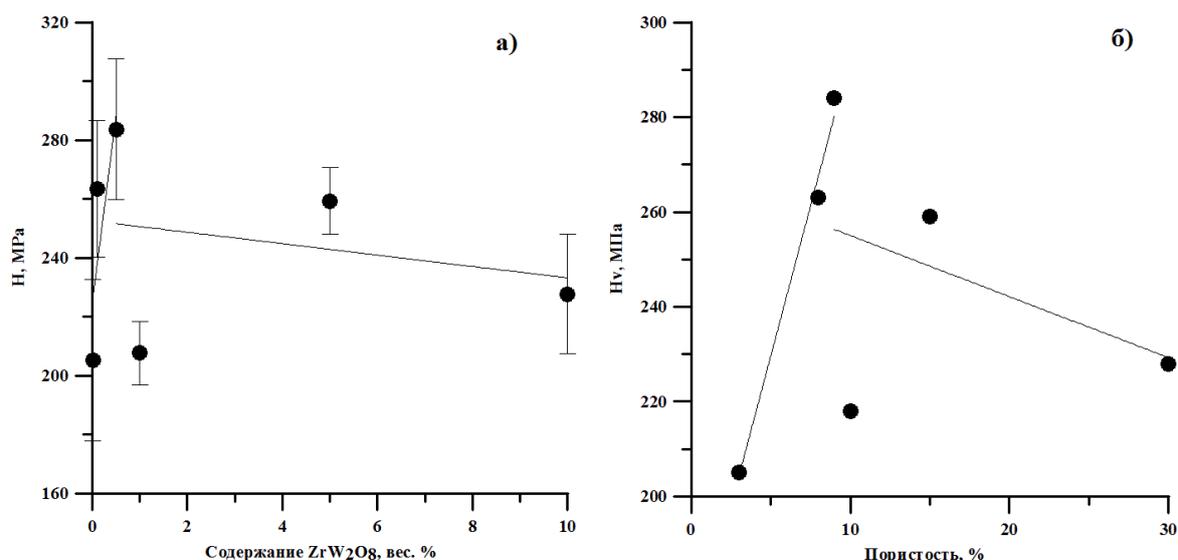


Рисунок 3 - Зависимость твердости по Виккерсу Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> от содержания вольфрамата циркония (а) и от пористости (б)

На рисунке 4 показана зависимость предела прочности при сжатии полученных композиционных материалов от содержания вольфрамата циркония. Для образцов из чистого алюминия предел прочности составил 126 МПа. Введение 0,5 вес. % вольфрамата циркония привело к росту предела прочности, который составил 159 МПа. Дальнейшее увеличение содержания вольфрамата циркония способствовало резкому уменьшению величины предела прочности. Вероятно, снижение механических свойств связано с ростом пористости в композиционном материале, который обусловлен увеличением содержания вольфрамата циркония в металлической матрице.

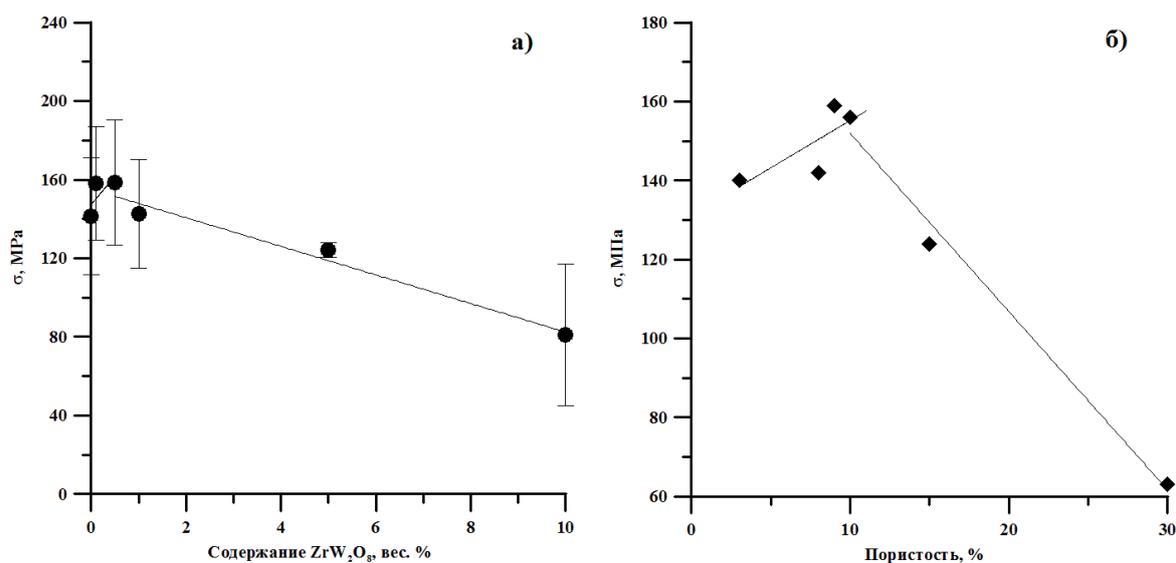


Рисунок 4 - Зависимость предела прочности от содержания вольфрамата циркония (а) и от пористости (б)

### **Заключение**

Фазовый состав композиционных материалов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> представлен алюминием с ГЦК решеткой и кубической модификацией вольфрамата циркония. Показано, что разница между вычисленными значениями параметров решетки вольфрамата циркония и алюминия по сравнению с литературными данными может быть обусловлена как действием микролегирования матрицы вследствие получения композиционных материалов, так и остаточными механическими напряжениями. Установлено, что введение вольфрамата циркония в качестве добавки приводит к увеличению механических свойств композитов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> по сравнению с аналогичными свойствами чистого алюминия. Максимальный упрочняющий эффект (на 25 %) был достигнут при содержании добавки 0,5 вес. %. Увеличение механических свойств может быть связано реализацией механизма упрочнения, основанного на разнице коэффициентов теплового расширения алюминия и вольфрамата циркония

### **Список литературы**

1. Дедова Е.С. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония / Е.С. Дедова, А.И. Губанов, С.Н. Кульков // Известия высших учебных заведений. Физика.– 2013. – №10/2.
2. Химическая энциклопедия. В 5-ти т. / Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.). – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 116. – 623 с.
3. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / T.A. Mary [et al.] // Science. –1996. –vol. 272. – P. 90 – 92.

## **ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛИ 06МБФ МЕТОДОМ ТЕПЛОГО КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ОТЖИГОВ**

*В.С. КОШОВКИНА<sup>1</sup>, Г.Г. МАЙЕР<sup>2</sup>, Е.Г. АСТАФУРОВА<sup>2</sup>, Г.В. ХОМЯКОВА<sup>3</sup>,  
М.С. ТУКЕЕВА<sup>2</sup>, Е.В. МЕЛЬНИКОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup> ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: koshovkina\_vs@mail.ru

В последние десятилетия внимание исследователей сосредоточено на изучении ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. Одним из широко используемых методов ИПД, позволяющим добиться измельчение зерна и получить высокопрочное состояние, является кручение под давлением (КГД) [1]. Исследований, посвященных влиянию КГД на структуру и прочностные свойства сталей немного – например, работы [2–4]. Это связано с высоким уровнем их прочностных свойств и деформационным упрочнением, которые превосходят эти характеристики в чистых металлах, поэтому деформация сталей требует улучшения оснастки. УМЗ структуры, полученные методами ИПД, обладают высокой запасенной энергией и являются метастабильными, в результате этого важным вопросом является их устойчивость к температурным воздействиям. В связи с этим изучение предельных структурных со-

стояний в сталях, их прочностных свойств и термической стабильности после КГД является актуальным направлением современного материаловедения и носит важное фундаментальное значение.

Целью работы является установление влияния кручения под давлением (КГД) и последующих отжигов на микроструктуру и микротвердость низкоуглеродистой стали 06МБФ.

В качестве объекта исследования была выбрана сталь 06МБФ (Fe-0,1Mo-0,6Mn-0,8Cr-0,2Ni-0,3Si-0,2Cu-0,1V-0,06Nb-0,09C). Исходные заготовки закаливали от 920°C (30 мин.), затем отпускали при температуре 670°C (1 час). Деформацию образцов проводили при давлении 4 ГПа на наковальнях Бриджмена при температуре 450°C на 5 полных оборотов. После КГД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,26 мм. Термическую стабильность УМЗ состояния исследовали после часовых отжигов в интервале температур 500÷700°C.

Микроструктурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Technai G2 FEI и растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Средний размер структурных элементов определяли методом секущих по электронно-микроскопическим снимкам. Для измерения микротвердости использовали микротвердомер Duramin 5 с нагрузкой на индентор  $P=200$  г. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса диска.

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором) с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$  излучения. Расчет микроискажений кристаллической решетки и размеров областей когерентного рассеяния осуществляли методом аппроксимации.

Исходная структура стали состояла из полиэдрического феррита с размером зерна 2,4 мкм и пластинчатого феррита с толщиной пластин  $\sim 0,4$  мкм [4].

В результате кручения в наковальнях Бриджмена происходит интенсивное диспергирование структурных составляющих и формирование УМЗ структуры в исследуемой стали (рисунок 1 а, б). Электроннограммы после КГД носят кольцевой характер: на кольцах различимы отдельные рефлексы, их равномерное распределение по кольцу и наличие азимутальных размывов свидетельствуют о наличии высоко- и малоугловых разориентировок между структурными элементами, с которых получены электронограммы. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры, рассчитанный на основе анализа темнопольных электронно-микроскопических изображений, составляет 120 нм. Распределение элементов (суб)структуры  $d$  по размерам для стали 06МБФ после КГД одномодальное и описывается логнормальной функцией (рисунок 1 в). Методом ПЭМ обнаружены карбиды цементитного типа разной дисперсности (15–90 нм в исходном состоянии и  $< 5$  нм после КГД) на границах и внутри элементов структуры, их расположение в структуре квазиоднородно.

После КГД наблюдали увеличение значений микротвердости в 3 раза (до 5,7 ГПа) по сравнению с исходным состоянием (2 ГПа).

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что КГД вызывает уменьшение интенсивности и увеличение ширины рентгеновских линий. Значения микродеформации кристаллической решетки составляют  $2,0 \times 10^{-4}$  в исходном состоянии и достигают значений  $3,4 \times 10^{-3}$  после КГД. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) составляют более 200 нм в исходном состоянии и уменьшаются до

80 нм после кручения. Следовательно, КГД приводит к измельчению исходной структуры и повышению внутренних напряжений в стали.

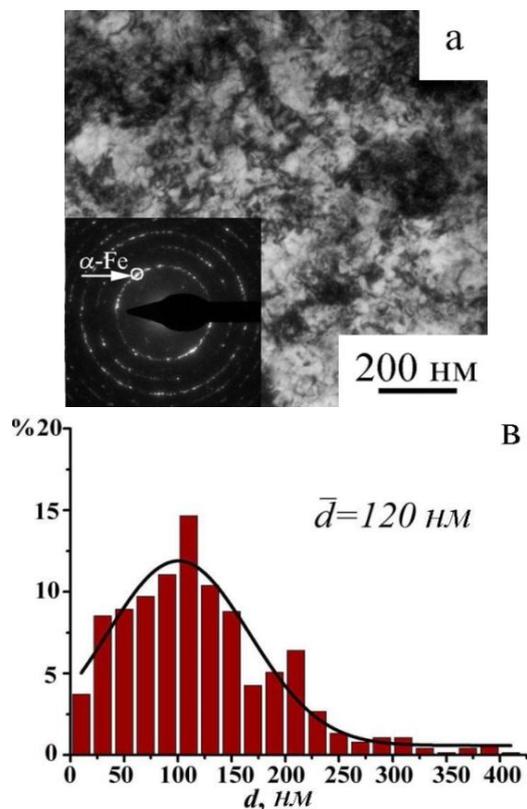


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ после КГД: а) светлопольное изображение и микро-дифракционная картина, полученная с участка фольги площадью  $S=0,95\text{мкм}^2$ ; б) темнопольное изображение к (а), полученное в рефлексе  $\alpha\text{-Fe}$ ; в) гистограмма распределения элементов субструктуры по размерам в стали 06МБФ после КГД

Изучение влияния отжигов на сформированную при КГД УМЗ-структуру стали показало, что отжиг при  $500^\circ\text{C}$  не вызывает роста элементов структуры, но приводит к ее частичной релаксации. Средний размер (суб)зерна, определенный по темнопольным изображениям, составляет 120 нм. После отжига при  $600^\circ\text{C}$  средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры возрастает до 290 нм. А после отжига при  $700^\circ\text{C}$  структура стали полностью трансформируется в мелкокристаллическую с размером зерна  $\sim 4$  мкм. С ростом элементов зеренно-субзеренной структуры наблюдали укрупнение карбидов.

Отжиги приводят к релаксации структуры, уменьшению величины уширения рентгеновских линий по сравнению состоянием после КГД (рисунок 2). Значения микродеформации кристаллической решетки  $\Delta d/d$  после отжигов снизилось на порядок от  $\sim 10^{-4}$  до  $10^{-3}$ . При этом размер ОКР после отжигов увеличился и составил более 200 нм.

Высокие значения микротвердости, сформированные в стали 06МБФ методом КГД, сохраняются вплоть до температуры отжига  $500^\circ\text{C}$  ( $H\mu=5,5$  ГПа). Последующие увеличение температуры отжига до  $600^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  сопровождается спадом значения микротвердости до 4,0 и 1,6 ГПа соответственно.

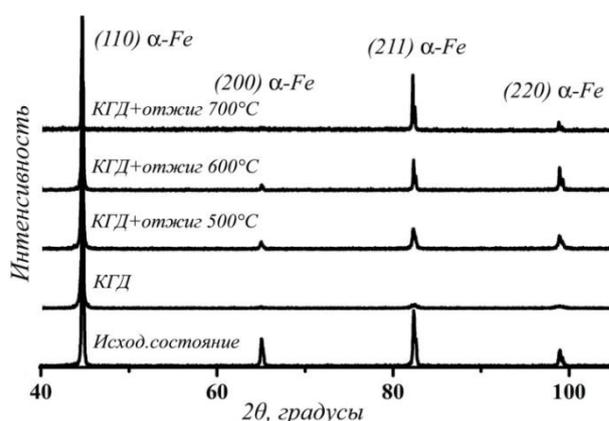


Рисунок 2 - Влияние КГД и отжигов на рентгенограммы стали 06МБФ

Таким образом, КГД приводит к формированию УМЗ состояния со средним размером структурных элементов 120 нм и значением микротвердости 5,7 ГПа. УМЗ характер структуры и высокие значения микротвердости сохраняются вплоть до температуры отжига 500°C, при повышении температуры отжига наблюдается рост элементов структуры и уменьшение значений микротвердости, что вызвано процессами возврата и рекристаллизации.

### Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 398 с.
2. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И. Особенности формирования и рекристаллизации субмикроструктурной структуры закаленной стали 20Г2Р. Эволюция структуры при деформации сдвигом под давлением// ФММ. – 2005. – Т.99 – №4. – С.75-82.
3. Добаткин С.В., Шагалина С.В., Слепцов О.И. и др. Влияние исходного состояния низкоуглеродистых сталей на формирование наноразмерной структуры при пластической деформации кручением с большими степенями и давлением// Металлы. – 2006. – №5. – С.95-104
4. Астафурова Е.Г., Майер Г.Г., Тукеева М.С., и др. Влияние кручения под квазигидростатическим давлением на структуру, механические свойства и термическую стабильность низко- и высокоуглеродистых сталей// Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – №12/2. – С.76-81.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013–2016 гг. (П.23.2.2.) и стипендии Президента РФ (СП-4682.2013.1).*

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА С КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

С.А. МАРТЫНОВ, Р.Р. БАЛОХОНОВ

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

E-mail: martynov@ispms.tsc.ru

Проблема разработки новых композиционных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками для работы в заданных условиях эксплуа-

тации и технологий их создания является ключевой в современном материаловедении. В связи с этим основная цель настоящей работы – исследование влияние таких факторов как толщина покрытия, степень шероховатости границы раздела «покрытие - подложка», периода шероховатости, отношения толщины покрытия к толщине подложки на механическое поведение композита.

Рассмотрим задачу о растяжении композиции «стальная подложка–боридное покрытие». Технология диффузионного борирования позволяет получать на поверхности материалов высокопрочные покрытия с игольчатым профилем границы раздела, имеющей высокую степень кривизны (рис. 1а). Данная технология применяется для восстановления и упрочнения поверхности деталей, которая приобретает повышенную твердость и высокое сопротивление ударным нагрузкам, трению и абразивному износу [1]. Так же использовалась модельная структура с синусоидальной границей раздела «покрытие – подложка» (рис 1.б).

При моделировании деформации материала с покрытием решается общая система уравнений, включающая законы сохранения массы, количества движения, соотношения для деформаций и определяющие уравнения, характеризующие среду. В данном случае введены модели упруго-пластического поведения стальной подложки и хрупкого разрушения покрытия [2].

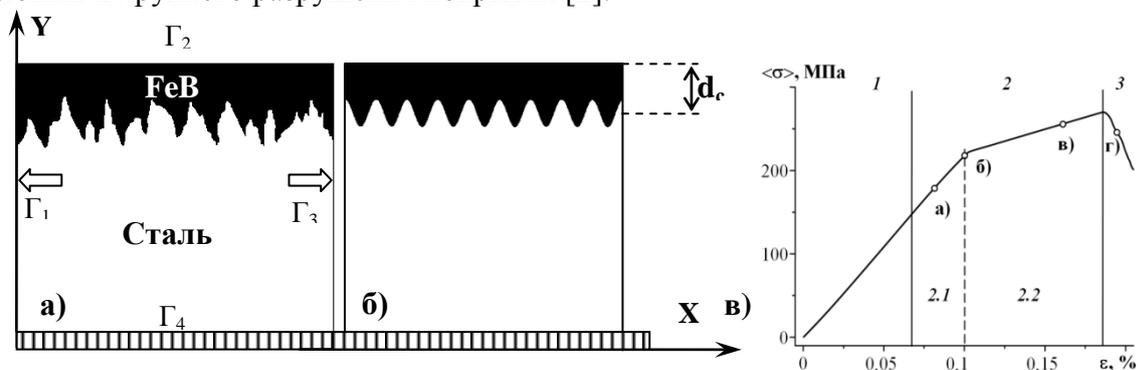


Рисунок 1 - Модельная структура с зубчатой (а) и с синусоидальной (б) границей раздела «покрытие - подложка» и кривая течения при растяжении (в)

На рис. 1в представлена интегральная кривая течения для игольчатой структуры с толщиной покрытия 76.8мкм. Кривая имеет четко выраженную стадийность, общая характеристика которой следующая: область 1 – упругость, 2 – пластичность, 3 – разрушение. На стадии 1 и подложка и покрытие деформируются упруго. На стадии 2 подложка деформируется пластически, а покрытие продолжает деформироваться упруго. Здесь, в свою очередь, можно выделить две стадии деформирования. На стадии 2.1 пластическая деформация незначительна и локализована вблизи зубьев. В связи с этим, наклон макроскопической кривой течения соответствует наклону кривой на упругой стадии. Стадия 2.2 связана с переходом основной части подложки в пластическое состояние и наклон кривой резко меняется (рис.1б).

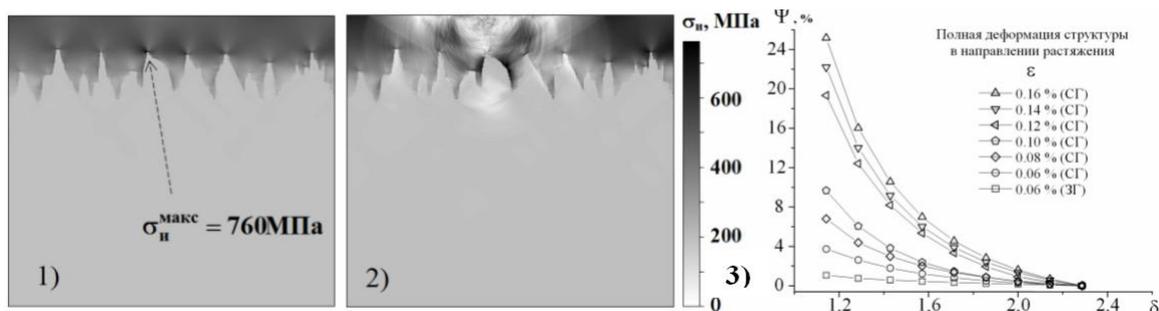


Рисунок 2 - Распределения интенсивностей напряжений (1) для состояния (в), представленного на рис.1в и распределения интенсивностей напряжений (2) и (3) относительное изменение величины концентрации напряжений в зависимости от соотношения толщины покрытия к шероховатости границы раздела «покрытие-подложка» на разных стадиях деформирования композиции

На рис.2.1 показана область максимальной концентрации напряжений вблизи границы раздела. В данном месте на стадии 3 происходит разрушение материала.

При моделировании варьировалась средняя толщина покрытия  $d_c$  (рис.1). Геометрия игольчатой границы раздела оставалась неизменной. Установлено, что при малых  $d_c$  с увеличением толщины покрытия величина концентрации напряжений в области границы раздела «покрытие-подложка» нелинейно уменьшается до некоторого значения. При дальнейшем увеличении  $d_c$ , величина концентрации напряжений изменяется незначительно. Данный эффект наблюдается как на стадии 1 упругого деформирования, так и на стадии 2 при пластическом течении в подложке.

Предполагая, что зависимость на рис. 2.3 инвариантна относительно физических размеров структуры композита, представленного на рис.1 и деформируемого в условиях квазистатического растяжения, можно сделать вывод о том, что для данной структуры и свойств материалов, оптимальной является толщина покрытия в 2÷2.5 раза превышающая характерный размер неровности границы раздела «покрытие-подложка».

В предыдущей серии расчетов был обнаружен эффект связанный с оптимальной толщиной покрытия. Для исследования влияния параметров кривизны границы раздела «покрытия - подложка» была проведена дополнительная серия расчетов, в которой использовалась модельная структура с границей раздела в виде идеальной синусоиды (рис. 1б). В данной серии расчетов варьировались следующие параметры синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка»: амплитуда синусоиды (от 20 до 120 мкм), её период (от 100 до 160 мкм) и толщина сплошного слоя (от 10 до 190 мкм). Анализ результатов показал, амплитуда синусоиды влияет на скорость изменения относительных концентраций напряжений в области границы раздела «покрытие – подложка» в зависимости от толщины сплошного слоя (Рис. 5а). Из рис.5а видно, с увеличением амплитуды, скорость изменения концентраций напряжений также увеличивается. Но при большой кривизне синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка» данный эффект незначителен. Зависимости на рис. 5а говорят о том, что амплитуда синусоиды не влияет на оптимальную

толщину сплошного слоя покрытия, т.к кривые практически сходятся в одной точке при толщине покрытия примерно 80 мкм (Рис. 5а).

Расчет, проведенный для различной величины периода синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка» показал что, изменение периода влияет на величину оптимальной толщины сплошного слоя. Из рис. 5б видно, что при увеличении величины периода величина толщины сплошного слоя, которая является оптимальной, так же увеличивается. Данные зависимости носят экспоненциальный характер.

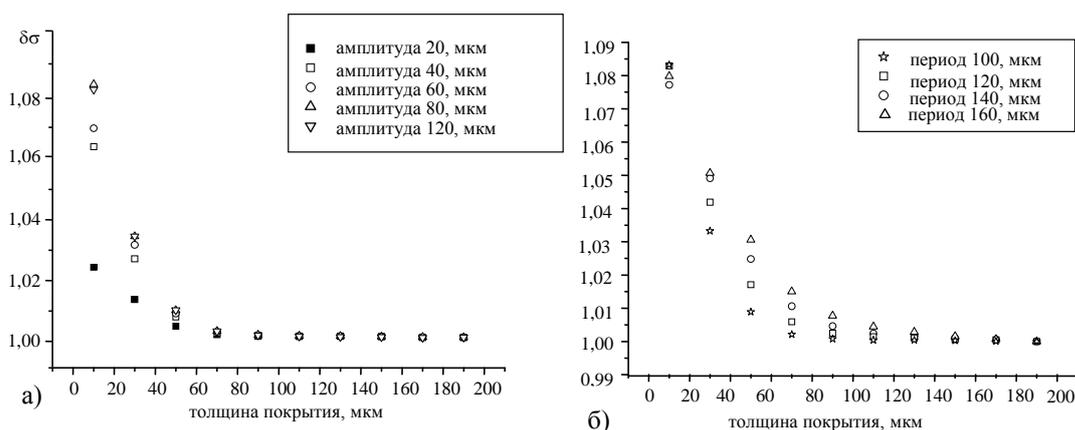


Рисунок 5 - Относительное изменение величины концентрации напряжений в зависимости от толщины покрытия при различной величине амплитуды синусоиды (а) и периода (б) синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка»

При анализе результатов был найден безразмерный комплекс, а именно отношение толщины сплошного слоя покрытия к периоду синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка» или если обобщить, то отношение толщины сплошного слоя покрытия к среднему периоду размещения всех зубцов (рис. 1г).

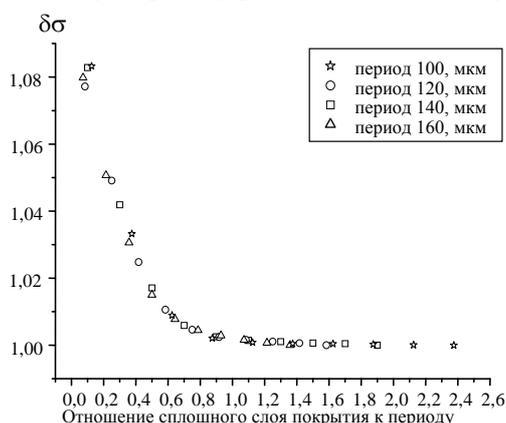


Рисунок 6 - Зависимости относительных концентраций напряжений от отношения толщины сплошного слоя к периоду синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка»

Стоит отметить что, хотя концентрация напряжений в каждом из этих зубцов будет отличаться в зависимости от амплитуды синусоидальной границы раздела

«покрытие – подложка» и от периода этой границы, на величину обнаруженного эффекта влияет именно период границы раздела. Данный безразмерный комплекс поможет при выборе оптимальной толщины сплошного слоя покрытия.

### **Заключение**

Таким образом, в работе проведен численный анализ величин локальных концентраций напряжений в области границы раздела «покрытие – подложка» при растяжении стали с боридным покрытием определенной толщины. Исследованы особенности локализованного пластического течения и разрушения на разных стадиях деформирования композита. Установлено, что при увеличении толщины покрытия, величина концентрации напряжений вблизи границы раздела «покрытие – подложка» экспоненциально уменьшается, достигает критической величины, и далее меняется слабо. Показано, что оптимальной является толщина покрытия в  $2 \div 2.5$  раза больше характерного размера неровности границы раздела «покрытие – подложка».

Результаты расчетов показали что, амплитуда синусоиды влияет на скорость изменения относительных концентраций напряжений в области границы раздела «покрытие – подложка» в зависимости от толщины сплошного слоя. Также установлено, что с увеличением амплитуды синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка», абсолютные концентрации напряжений также увеличиваются по определенным законам.

Результаты расчетов показывают, что изменение периода определенным образом влияет на концентрацию напряжений вблизи границы раздела «покрытие – подложка», а так же на оптимальную величину сплошного слоя. Чем больше период синусоиды, тем меньше величина напряжений, но в тоже время оптимальная величина покрытия больше.

Таким образом, в работе показано, что на прочностные характеристики композиционных материалов, а в нашем случае стали с боридным покрытием, влияют два параметра: толщина сплошного слоя покрытия и средний период размещения всех зубцов границы раздела «покрытие – подложка».

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.*

### **Список литературы**

1. Панин С.В., Коваль А.В., Трусова Г.В., Почивалов Ю.И., Сизова О.В. Влияние геометрии и структуры границы раздела на характер развития пластической деформации на мезомасштабном уровне борированных образцов конструкционных сталей // Физ. мезомех. – 2000. – Т. 3. – № 2. – С. 99–115.
2. R.R. Balokhonov, V.A. Romanova The effect of the irregular interface geometry in deformation and fracture of a steel substrate–boride coating composite// International Journal of Plasticity - 25 11 (2009). - P.-2225-2248.
3. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179. – №1. – С. 35–64.

## РОЛЬ ПЛАНАРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

*О.В.ДУБРОВСКАЯ<sup>1</sup>, Т.Ф.ЕЛСУКОВА<sup>2</sup>, Ю.Ф.ПОПКОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

### **Введение**

Известно, что оценки ползучести Набарро–Херинга, которая связана с диффузионными механизмами деформации и контролируется точечными дефектами на основе тепловых вакансий, всегда показывали ее малый вклад в общую пластическую деформацию [1]. Однако такие оценки проводились без учета роли и особого состояния поверхностных слоев и внутренних границ раздела в пластической деформации поликристаллов.

Традиционно поверхностные слои и внутренние границы раздела в поликристаллах рассматриваются как планарные дефекты. Но в физической мезомеханике они рассматриваются как самостоятельные функциональные планарные подсистемы, в которых отсутствует трансляционная инвариантность [2]. В стабильном поликристалле планарные подсистемы имеют наименьшую сдвиговую устойчивость. Как следствие именно здесь, в нагруженном поликристалле начинается зарождение деформационных дефектов, которые затем инжектируются в объем зерна. Поэтому если рассмотреть сверхтекучие потоки в планарной подсистеме, то скорость ползучести Набарро–Херинга и ее вклад в пластическую деформацию должны быть большими. Проверке этого положения и выяснению роли планарной подсистемы в ползучести поликристаллов посвящена данная статья. При этом следует обратить особое внимание на роль кривизны материала поверхностных слоев в их пластической деформации.

В качестве материала исследования использовали поликристаллы высокочистых Al и Pb. Эти металлы монокристаллические, имеют одинаковую ГЦК решетку и оба имеют высокую пластичность. Но их принципиальным отличием является большое различие в величине энергии дефекта упаковки. Это должно по-разному сказаться на генерации бифуркационных вакансий, играющих определяющую роль в формировании кривизны и, как следствие, на степень кривизны поверхностного слоя.

### **Материалы и методика эксперимента**

Плоские образцы готовили прокаткой и штамповкой с последующим отжигом. Образцы имели вид двойной лопатки с размерами рабочей части 37×8×1 (мм<sup>3</sup>).

Подготовку поверхности образцов для структурных исследований проводили методом электролитической и химической полировки.

Для измерения зернограничного скольжения и распределения деформации по поликристаллу на полированную поверхность образцов перед испытанием наносили координатную сетку.

Для изучения кинетики взаимодействия деформирующихся зёрен применяли метод фотомонтажей.

Структурные исследования выполняли на микроскопе Axiovert-25C, снабженном приставкой DIC для дифференциально-интерференционного контраста, для трехмерного анализа геометрической структуры поверхности использовали сканирующий интерференционный профилометр New View 6200, с последующей компьютерной обработкой.

Горизонтальные составляющие зернограничного скольжения измеряли по величине смещения риски реперной сетки в месте ее пересечения с границей зерен. Среднюю величину зернограничного скольжения находили путем усреднения по 100 измерениям для данной степени деформации.

### Результаты

В результате работы построены кривые ползучести для образцов с разной нагрузкой (рисунок 1). Они состоят из двух стадий, так как эксперимент еще не завершен. Как можно заметить характер кривых ползучести существенно зависит от величины нагрузки. Сильно на него влияют структурные превращения в материале, происходящие в ходе нагружения.

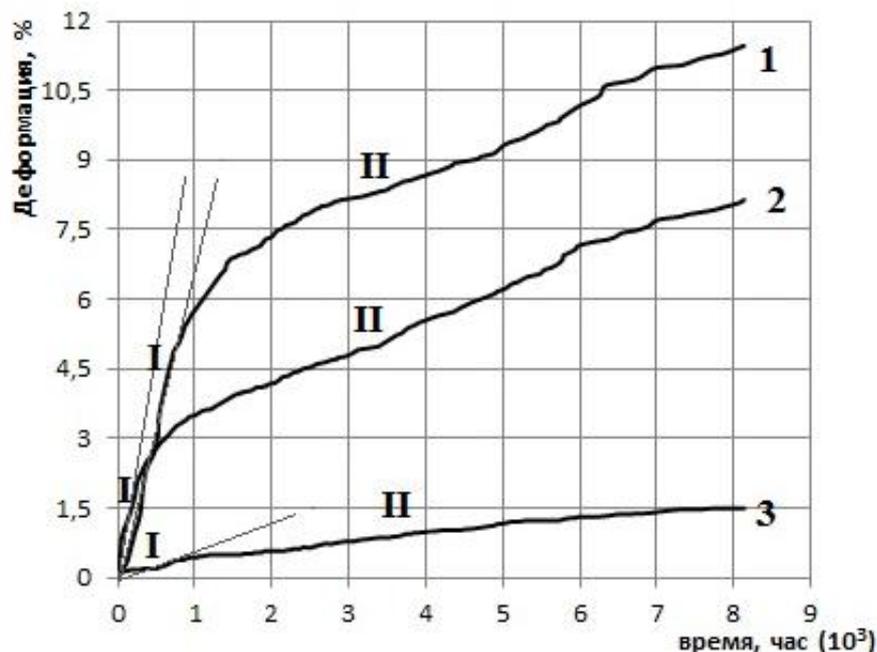


Рисунок 1 – Al A999, зависимости деформации ползучести от времени испытания при  $T=50^\circ\text{C}$  и различных деформациях 1 –  $\sigma = 1,3 \text{ кг/мм}^2$ ; 2 –  $\sigma = 1,1 \text{ кг/мм}^2$ ; 3 –  $\sigma = 0,9 \text{ кг/мм}^2$

Для изучения динамики структурных изменений образцы периодически вынимали из захватов машины и фиксировали сформировавшуюся структурную картину. Наряду с определением характеристик ползучести исследовали общую картину структурных изменений, распределение деформации по поликристаллу с количественной оценкой отдельных ее составляющих (внутризеренное скольжение, ЗГС, фрагментация, экструзия-интрузия приграничных зон, поворот зерен как целого) на разных стадиях ползучести.

Типичная картина деформации представлена на рисунке 2 и 3. Видно, что уже на I стадии ползучести в деформации наряду с одиночным внутризеренным скольжением активное участие деформации принимают границы зерен. Это проявилось в миграции границ зерен и формировании приграничных зон. Приграничные зоны А (рисунок 2а) сформировалась как следствие зернограничного скольжения (его вертикальной составляющей).

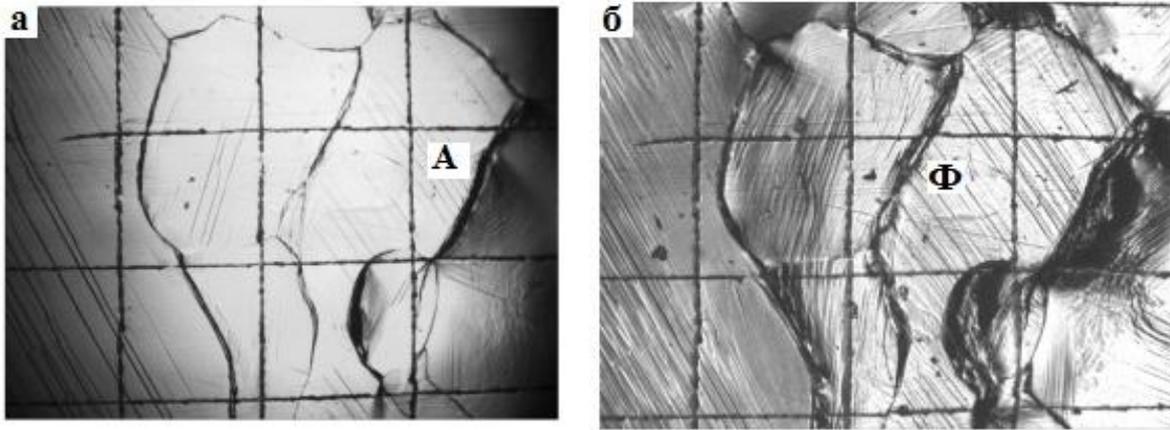


Рисунок 2 – Al A999  $\sigma = 1,1 \text{ кг/мм}^2$ , а) I стадия ползучести, б) II стадия ползучести,  $\times 200$ . Оптическая картина

На II стадии ползучести участие планарной подсистемы в деформации значительно усилилось. Кроме сильно выраженных миграции границ зерен и зернограничного скольжения в деформацию включился процесс фрагментации приграничных зон (рисунок 2б – Ф). Все эти механизмы являются ротационными, аккомодирующими многочисленными концентраторами напряжений в приграничных зонах.

Ведущим механизмом пластического течения на II стадии является движение зерен как целого [3]. Оно представляет собой сложный комплекс взаимодействующих механизмов деформации: внутризеренное кристаллографическое скольжение и сопровождающие его аккомодационные поворотные процессы, такие как зернограничный сдвиг, миграция границ зерен, фрагментация приграничных зон, их экструзия-интрузия. Поворотные механизмы играют принципиально важную роль, способствуя повороту как целого неравноосных зерен с очень сложным профилем границы.

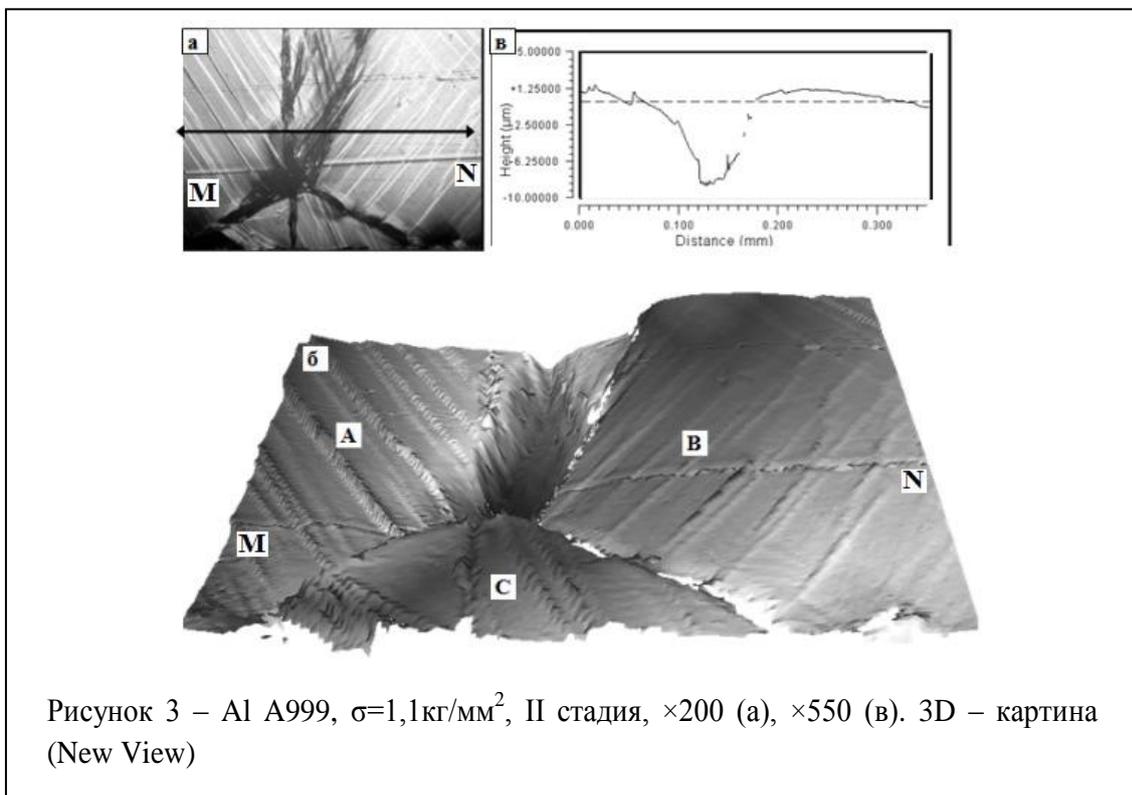


Рисунок 3 – Al A999,  $\sigma=1,1\text{кг/мм}^2$ , II стадия,  $\times 200$  (а),  $\times 550$  (в). 3D – картина (New View)

Более информативно картина приграничных зон была получена в ее объемном (3D) изображении с использованием сканирующего интерференционного профилометра New View (рисунок 3).

Она включает зону стыка трех зерен А, В и С, в объеме которых реализовались грубые внутризеренные сдвиги в различных направлениях соответствующих ориентации каждого из этих зерен. Оптическая картина (рисунок 3а) свидетельствует о горизонтальном сдвиге зерен А и В, что проявилось в заметном смещении частей риски MN, расположенных по разные стороны границы этих зерен. На объемной интерференционной картине этого места отчетливо видна сильная интрузия приграничной зоны зерен А и В с их горизонтальным перемещением друг относительно друга. Степень этой интрузии демонстрирует профилограмма (рисунок 3в). Естественно предположить, что в этой ситуации в стыке этих зерен сформировался мощный концентратор напряжений, который релаксировал путем генерации потока материала в приграничной зоне зерен А и В.

### **Заключение**

В работе исследованы механизмы деформации, при ползучести высокочистого алюминия, аккомодирующие поворотные моменты, способные привести к зарождению трещины. Показана существенная роль локальной кривизны материала в развитии его вязкого пластического течения.

### **Список литературы**

1. Хоникомб Р. Ползучесть чистых металлов и сплавов // Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. – с. 302 - 328.
2. Панин В.Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел // Изв. вузов. Физика. - 1998. - №1. – С. 7-34.
3. Елсукова Т. Ф., Панин В. Е. Структурные уровни деформации при ползучести поликристаллов // Структурные уровни пластической деформации и разрушения. – Новосибирск: Наука, 1990. – с. 99 – 114.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКА СВМПЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Я.А.БОНДАРЕНКО, С.В.ПАНИН*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет,

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

E-mail: [bondarenkoyana@yandex.ru](mailto:bondarenkoyana@yandex.ru)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – это разновидность полиэтилена, в котором длина молекулярной цепи ( $-C_2H_2-$ ) превышает один миллион углеродных единиц. Благодаря его уникальным свойствам – высокому сопротивлению изнашиванию и высокой ударной вязкости, СВМПЭ все чаще используется в промышленности в узлах трения деталей машин и механизмов, а также медицине. Из-

деля из СВМПЭ, помимо низкого коэффициента трения, химической стойкости и сохранении свойств при низких температурах должны обладать и высокой износостойкостью, что может быть достигнуто за счет его наполнения либо поверхностной модификации. Таким образом, поиск дальнейших путей повышения износостойкости СВМПЭ и композитов на его основе является актуальной научно-технической проблемой.

Распространенным способом повышения механических и триботехнических свойств полимеров является их облучение пучками заряженных частиц. Так при обработке полиэтилена электронным лучом возникает разрыв цепочки полимера, что может приводить к поперечной шивке, и, как следствие, заметному увеличению его износостойкости.

Таким образом, актуальной проблемой научных исследований является поиск путей создания композиционных материалов на основе СВМПЭ с повышенными триботехническими характеристиками, путем облучения порошка СВМПЭ импульсным электронным пучком.

**Целью настоящей работы** является исследование влияния импульсного электронно-лучевого облучения исходного порошка СВМПЭ, на изменение структуры, механических и триботехнических свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ и определение рациональной дозы облучения, обеспечивающих максимальное повышение износостойкости, при сохранении высоких механических характеристик.

В работе для получения объемных материалов на основе СВМПЭ был использован метод спекания под давлением (компрессионное спекание).

Метод компрессионного спекания получил наибольшее распространение для переработки СВМПЭ и является одним из основных. спекание порошкового полимера производится при температуре 200°C, давление прессования – 10 МПа. Длительность процесса зависит от массы изделия и его формы. Получаемые полуфабрикаты в виде листов, пластин, блоков, цилиндров могут далее подвергаться механической обработке в изделия практически любых форм и видов для самых различных областей применения. За счет использования частиц определенного размера и контроля условий спекания можно задавать определенную пористость для различных областей применения материала: от различного рода фильтров до демпфирующих изделий.

Метод спекания под давлением обеспечивает более высокие плотность и механические свойства спрессованного материала.

Электронное облучение порошка производилось на импульсном электронно-лучевом стерилизаторе для термолabileльных порошковых и сыпучих материалов (Институт сильноточной электроники).

В качестве испытываемых образцов, мы использовали композиты на основе СВМПЭ: LLDPE, PP (полипропилен), HDPE-b-EVA, HDPE-b-SMA, HDPE-g-VTMS, PEХ-b, сэвилен.

Все композиции составлены из соотношения – 90 %вес. СВМПЭ и 10 %вес. полимера добавки.

Таблица 1 - Свойства облученных образцов

	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость по Шору D	Интенсивность абразивного износа, мм <sup>3</sup> /м	Коэффициент трения при абразивном износе
Чистый СВМПЭ	0,934	59,07	0,169	0,385
10% PP-b-LLDPE +ЭО	0,942	55,59	0,123	0,306
10% PP +ЭО	0,943	56,12	0,146	0,275
10% HDPE-b-EVA +ЭО	0,943	53,93	0,108	0,275
10% HDPE-b-SMA +ЭО	0,949	56,52	0,217	0,336
10% HDPE-g-VTMS +ЭО	0,967	53,62	0,202	0,397
10% PEX-b +ЭО	0,974	54,48	0,152	0,367
10% Сэвилен +ЭО	0,937	53,87	0,221	0,393

Далее представлены экспериментальные результаты исследований износостойкости, механических свойств и структуры СВМПЭ, подвергнутого облучению электронным пучком.

Образцы СВМПЭ были подвергнуты облучению импульсным электронным пучком с энергией до 2.2 Мегаэлектровольт (МэВ), с частотой импульсов 50 Гц. Поглощенная доза излучения варьировалась от 17 до 50 импульсов электронного облучения.

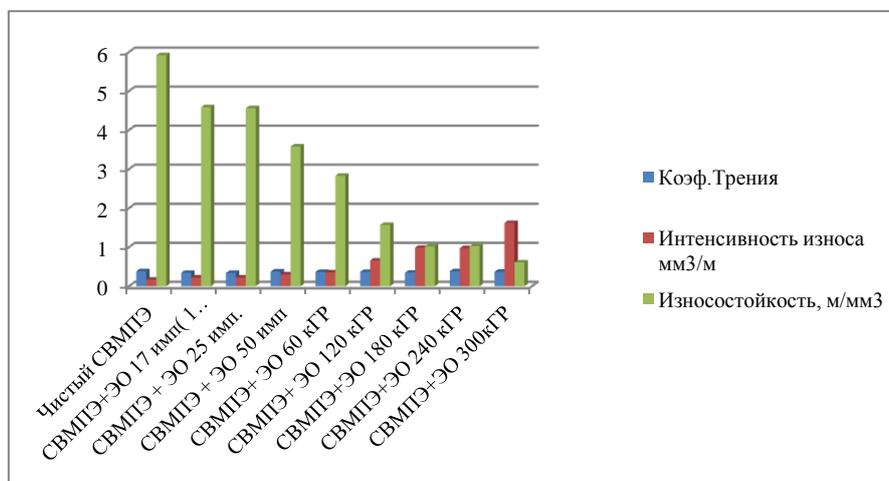


Рисунок 1 - Интенсивность изнашивания СВМПЭ, облученного электронным пучком

При исследовании поверхностей трения образцов СВМПЭ без и после облучения электронным пучком. Видно, что из продуктов износа формируется пленка, расположенная на краю дорожки трения, там, где контртело выходит из контакта с образцом. Следует заметить, что пленка износа появилась в процессе испытания и ее формирование связано с деформационным механизмом изнашивания [2].

На рис. 5,6 приведены изображения поверхностей и края отрыва образцов, после испытаний на растяжение, как видно на поверхности полимера в исходном состоянии образуется микрорельеф из складок, расположенных перпендикулярно оси растяжения, а сам край отрыва – ровный. У образцов после облучения так же наблюдается формирование складчатого рельефа, но гораздо более крупного, а край отрыва при это выглядит совершенно иначе, он рваный и видно множество торчащих нитей полимера.

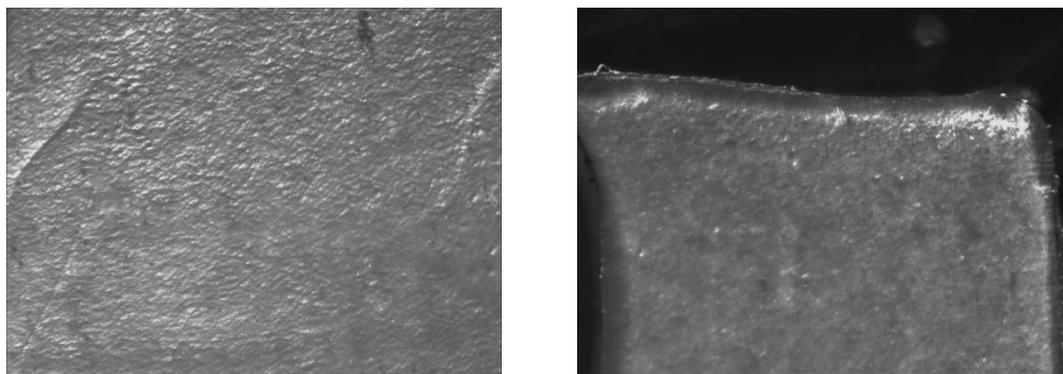


Рисунок 5 - Изображения поверхности и края обрыва образца из исходного СВМПЭ после испытания на растяжение

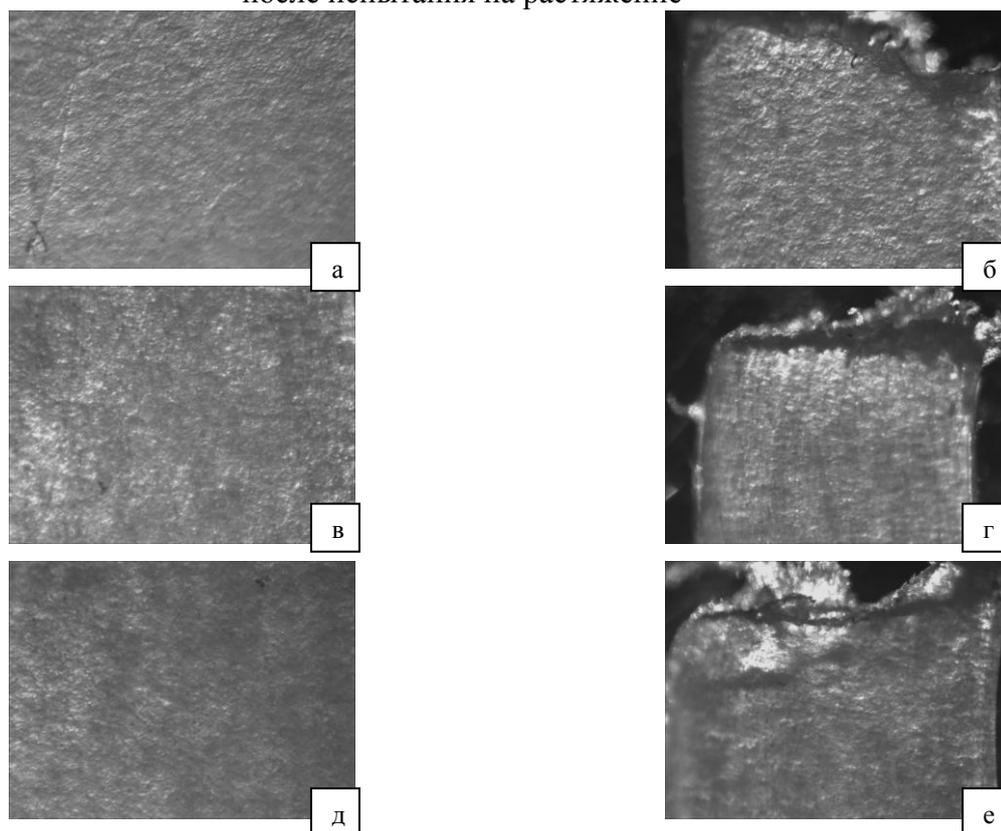


Рисунок 6 - Изображения поверхности и края обрыва образцов после испытания на растяжение; поглощенная доза: (а,б) 17, (в,г) 25, (д,е) 50 имп.

На основе полученных экспериментальных данных и их анализа можно констатировать, что импульсное электронное облучение исходного порошка СВМПЭ небольшими дозами способно повышать механические характеристики, при этом облучение большими дозами значительно их снижает. Абразивная износостойкость снижается при всех режимах облучения. Твердость образцов меняется незначительно, и не может являться характерным признаком.

Для понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, структурные исследования – растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и ИК-спектроскопия.

#### Список литературы

1. M. Slouf, H. Synkova, J. Baldrian, A. Marek, J. Kovarova, P. Schmidt, H. Dorschner, M. Stephan and U. Gohs. Structural changes of UHMWPE after e-beam irradiation and thermal treatment. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 85B (2008). P.240-251.
2. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-molecular-weight\\_polyethylene](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-molecular-weight_polyethylene)
3. С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Пувадин, Л.А. Мержиевский, С.В. Шилько, М.А. Полтаранин, Л.Р. Иванова, М.В. Коробейников, Е.А. Штарклев. Трение и изнашивание сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного высокоэнергетической обработкой поверхности электронным пучком. // Трение и смазка в машинах и механизмах, 2011, №12. С.125-131.

### ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТАЛИ 30ХГСН2А

*О.А. БОГДАНОВ<sup>1</sup>, И.В. ВЛАСОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

**Введение.** Высокопрочные стали являются высокотехнологичными металлургическими изделиями, повышенные физико-механические свойства которых достигаются как за счет высокой степени легирования, так и многоступенчатых термических обработок. Этот тип сталей не имеет проблем обеспечения прочности, однако важной особенностью стали в высокопрочном состоянии является повышенная склонность к хрупкому и квазихрупкому разрушению. Данный недостаток одновременно с низкой пластичностью и ограниченным количеством эффективных механизмов релаксации напряжений, приводит к низкому значению усталостной долговечности [1, 2].

С учетом указанных физических закономерностей перспективным направлением повышения усталостной долговечности высокопрочных сталей является модификация поверхностного слоя, прежде всего, с позиции снижения его твердости (возможно, пластификации), что при сохранении прочностных свойств материала сердцевины должно позволить сохранить прочность и несущую способность конструкционного материала, и, одновременно, существенно снизить пагубное влияние концентраторов напряжений на его поверхности.

Целью представленной работы является изучение влияния ионно-лучевой обработки на структуру, механические свойства и усталостную долговечность 30ХГСН2А.

**Материал и методика исследования.** Плоские образцы в форме прямоугольных пластин были вырезаны из прутка стали 30ХГСН2А методом электроискровой резки. Размер образцов для усталостных испытаний составлял 65×8×1 мм. В качестве концентратора напряжений в образцах изготавливали отверстие диаметром 2 мм. Образцы подвергали закалке и последующему отпуску, согласно стандартному режиму, описанному в [4]. После этого образцы были разделены на 3 партии. Первую группу составляли образцы без обработки, вторую - образцы после ионно-лучевой модификации, в то время как в третью группу входили образцы, нагретые (высокий отпуск) в атмосфере аргона до 700°С на время, соответствующее времени обработки ионным пучком. Режим ионно-лучевой обработки образцов подробно описан в работах [3]. Образцы испытывали в режиме многоциклового усталости с коэффициентом асимметрии цикла  $Ra=0.1$ , при максимальном уровне нагрузке 270 МПа.

#### **Структурные исследования модифицированного поверхностного слоя.**

Методом скользящего рентгеновского пучка, в облученном образце выявлено наличие фаз интерметаллидных соединений, таких как:  $Zr_3Fe$ ,  $FeZr_2$ , а так же  $ZrC$ .

**Металлография.** С помощью 2 % раствора азотной кислоты был проведен металлографический анализ структуры образцов всех трёх типов. Для необработанного образца характерна мартенситная структура (рис 1,а), сформированная в процессе стандартной для этой стали термической обработки. В приповерхностном слое образца после обработки ионным пучком выявляется зёрнистая структура со средним размером структурных элементов порядка 2-5 мкм. У образца после нагрева до 700°С наблюдается структура сорбита, которая обычно формируется при нагреве выше 650°С с постепенным охлаждением. Также был сделан поперечный шлиф образца после обработки. В поверхностном слое глубиной до 35±4 мкм формируются ферритные зёрна (рис 1, б)

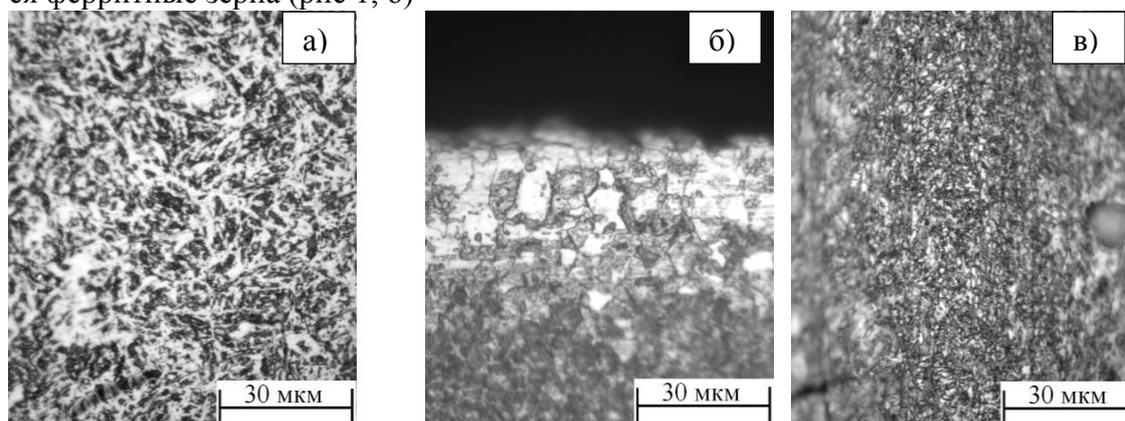


Рисунок 1 - а) оптические фотографии поверхности образца без обработки; б) после модифицирования поверхности (поперечный шлиф); в) после отпуска при 700°С

**Микротвёрдость** образцов трёх типов измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 100 г. Измерения проводили при индентировании со стороны плоской грани. Для образца после обработки дополнительно был сделан

поперечный шлиф, по которому оценивали изменение микротвёрдости по мере удаления от облученной поверхности (табл. № 1).

Таблица 1 – Значение микротвёрдости

Тип образца	Твёрдость, ГПа	Изменения твёрдости относительно исходного образца, %
Исходный	4,6±0,1	-
Нагрев до 700°C	3,2±0,1	↓30,4
После обработки (сверху)	2,2±0,1	↓52,1
После обработки (поперечный шлиф, центр)	5,0±0,2	↑8

Характер изменения микротвёрдости образца после обработки ионами циркония показан на рис. 3,а. Видно, что минимальная твёрдость наблюдается вблизи поверхности. Далее микротвёрдость достигает максимума на глубине 150-180 мкм, после чего снижается и остаётся постоянной (5 ГПа). Предположительно углерод при ионно-лучевом воздействии на поверхность и образовании ферритных зёрен мог быть вытеснен на более глубокие слои, что и вызвало локальное упрочнение на глубине до 150-180 мкм. Повышение микротвёрдости в сердцевине образца после обработки может быть обусловлено распадом остаточного аустенита и образованием бейнитно-мартенситной структуры.

**Наноиндентирование поверхности.** Для оценки нанотвёрдости при глубине вдавливания пирамиды Берковича не более 850 нм проведено наноиндентирование с нагрузкой 50 мН образцов без обработки и после облучения ионным пучком (табл. №2). Видно что, наибольшей твёрдостью в приповерхностном слое характеризуются образцы без ионно-лучевой обработки.

Таблица 2 - Значения наноиндентирования

Тип образца	Твёрдость, ГПа	Изменение, %	Модуль, ГПа	Изменение, %
Исходный	10±2,4	-	313±53	-
После обработки	3,095±0,4	↓ 70	277,978±41	↓ 7
Нагрев до 700 °С	4,884±1,5	↓ 50	302,333±63	↓ 3

**Растровая электронная микроскопия.** Выявлено, что в результате обработки на поверхности модифицированных образцов наблюдалось формирование высокодисперсных частиц размером порядка 100 нм. (рис 2, б)

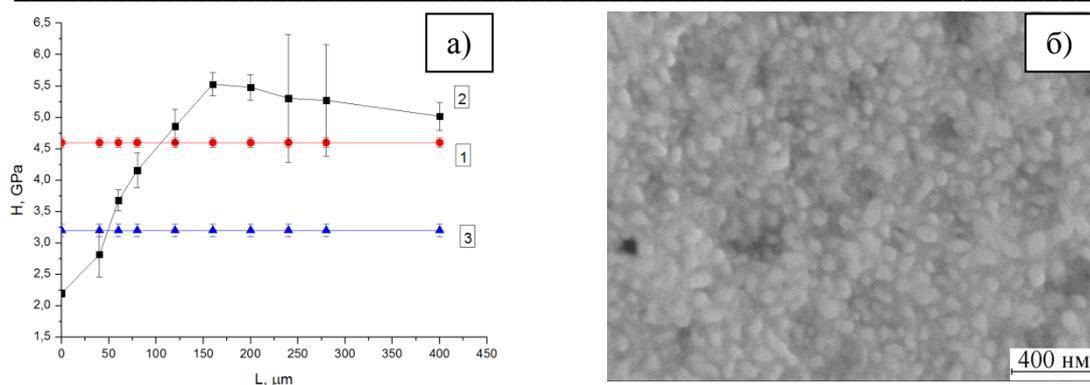


Рисунок 2 - а) График зависимости микротвёрдости от расстояния от края образца стали 30XГСН2А 1) исходное состояние; 2) после ионно-лучевой обработки; 3) после нагрева до 700°C; б) РЭМ-микрофотография поверхности образца после обработки

**Механические испытания.** Проведены испытания по статическому растяжению образцов с отверстием, имеющих такую же форму, как образцы для циклического растяжения. Показано, что образец без обработки имеет предел прочности  $\sigma_B=1628$  МПа, относительное удлинение  $\varepsilon=6\%$ ; образец, подвергнутый ионному модифицированию, имеет предел прочности  $\sigma_B=1270$  МПа, относительное удлинение  $\varepsilon=8\%$ ; образец после отжига при 700°C имеет предела прочности  $\sigma_B=937$  МПа, и относительное удлинение  $\varepsilon=7\%$ . Таким образом в результате ионной обработки образцов стали 30XГСН2А предел прочности снизился на 22 %, относительное удлинение повысилось на 25 %; в то время как у образцов после отжига при 700°C предел прочности снизился на 42 %, относительное удлинение повысилось на 17 %.

В ходе испытаний на циклическое растяжение было определено количество циклов до разрушения всех типов образцов. Для образцов «без обработки» его среднее значение составляет порядка  $N_p=110\pm 31 \cdot 10^3$  циклов, для ионно-лучевой обработки  $N_p=330\pm 40 \cdot 10^3$  циклов. Образец после высокотемпературного отпуска разрушился после  $N_p=138\pm 36 \cdot 10^3$  циклов. Таким образом, поверхностная модификация ионным пучком  $Zr^+$  образцов стали 30XГСН2А привела к повышению усталостной долговечности в 3 раза. Основной причиной выявленных изменений является пластификация приповерхностного слоя, в то время как закаленные образцы являются крайне чувствительными к зарождению микротрещин, что завершается быстрым возникновением и ростом магистральной усталостной трещины.

**Заключение.** В ходе проведённой обработки стали 30XГСН2А пучком ионов  $Zr^+$ , по мнению авторов, в приповерхностном слое на глубине до 6 мкм формируются интерметаллидные соединения системы Fe-Zr, а так же карбиды циркония. На глубине до 35 мкм от поверхности, вследствие влияния высоких температур происходит высокотемпературный отпуск, в результате чего формируется ферритоцементитная структура с характерным размером зерна порядка 2-5 мкм. Далее на глубине не более 100 мкм формируется структура сорбита, характерная для высокотемпературного отпуска при температурах выше 650°C. В то же время на поверхности модифицированных образцов температура значительно выше, что должно приводить к образованию зёрненной структуры. Глубже 100 мкм в результате термоциклирования при ионно-лучевой обработке остаточный аустенит переходит в бейнит, в результате чего образуется бейнита-мартенситная структура, наличие которой

приводит к незначительному повышению твёрдости по сравнению с аустенитно-мартенситной структурой образца после стандартной термической обработки.

Анализ полученных результатов показывает, что в образцах, подвергнутых ионной обработке, снижение предела прочности произошло вследствие разупрочнения поверхностного слоя, что одновременно, сопровождалось повышением относительного удлинения до разрушения.

В результате усталостных испытаний показано, что образцы после ионно-лучевой обработки имеют в 3 раза большее количество циклов до разрушения, чем образцы без неё.

#### **Список литературы**

1. V.E. Panin, Topical problems of nonlinear plastic deformation and fracture dynamics. *Physical Mesomechanics*, Volume 14, Issues 5-6, September—December, 2011, Pages 205-206.
2. V.E. Panin, V.E. Egorushkin, Deformable solid as a nonlinear hierarchically organized system. *Physical Mesomechanics*, Volume 14, Issues 5-6, September—December, 2011, Pages 207-223.
3. Панин С.В., Власов И.В., Сергеев В.П. и др. Повышение усталостной долговечности стали 12Х1МФ наноструктурированием поверхности ионным пучком  $Zr^+$ . Часть 1: Структура, свойства и характер разрушения // *Физическая мезомеханика*. - 2012. - Т. 15. - №6 – с. 93-106.
4. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. // *Марочник сталей и сплавов*. 2-е изд., доп. и испр. М.: Машиностроение, 2003. - 784 с.

### **ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РЕЛЬЕФНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАГРУЖЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ «МАТРИЦА-ВКЛЮЧЕНИЕ»**

*О.С. ЗИНОВЬЕВА<sup>1,2</sup>, В.С. ШАХИДЖАНОВ<sup>1</sup>, В.А. РОМАНОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: emelyanova@ispms.tsc.ru

Деформационный рельеф, формирующийся на поверхности деталей в процессе изготовления и последующей эксплуатации, является негативным фактором, приводящим как к косметическим дефектам, так и к ухудшению механических свойств материала и несущей способности изделия. Целью настоящей работы является изучение влияния внутренней структуры на морфологические изменения, происходящие на поверхности деформируемого материала на примере модельной системы «матрица-включение».

Рассматривается задача об одноосном растяжении двумерных (2D) и трехмерных образцов, содержащих единичные включения квадратной и кубической формы (рис. 1а-в, рис. 2а). В двумерном случае геометрические модели образцов были построены на регулярных сетках  $369 \times 183$  с шагом  $h = 10$  мкм. Размер 2D

включения составлял  $610 \times 610$  мкм ( $61 \times 61$  ячейка). Двумерная динамическая задача решалась в постановке плоской деформации методом конечных разностей. Подробно математическая постановка двумерной задачи приведена в [1]. Трехмерная задача решалась в квазистатической постановке, с использованием конечно-элементного пакета ABAQUS.

Расчеты проводились для модельного материала в области упругого нагружения. Матрица по механическим характеристикам соответствовала алюминиевому сплаву. Рассматривалось два случая включений с более высокими и более низкими упругими характеристиками по сравнению с матрицей. В обоих случаях модуль сдвига матрицы принимался равным  $\mu_m = 27.7$  ГПа, а модули сдвига включений  $\mu_v$  составляли, соответственно, 40 и 10 ГПа. Модельные структуры подвергались одноосному растяжению, приложенному к боковым поверхностям в направлении  $Ox$  (рис. 1, 2а). На нижней поверхности выполнялись условия симметрии, верхняя поверхность была свободна от внешней нагрузки.

Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 1-4. На примере 2D модели было исследовано влияние ориентации включения и его местоположения относительно поверхности на высоту и форму рельефных образований. В расчетах квадратное включение поворачивалось относительно его центра на  $22^\circ$  и  $45^\circ$  (рис. 1а-в). Расстояние от поверхности варьировалось от 0 до 620 мкм.

На рис. 1 г-и приведены картины напряжений  $\sigma_y$ , направленных по нормали к оси растяжения (далее – нормальные напряжения), при одной и той же степени макроскопического удлинения для образцов с включениями, ориентированными под разными углами к оси растяжения. В приведенных примерах включения находятся на максимальной рассмотренной глубине от свободной поверхности, незначительно превышающей линейный размер включений. На рис. 1 г-е приведены результаты расчетов для жесткого включения ( $\mu_v > \mu_m$ ), на рис. 1 ж-и – для случая более мягкого включения ( $\mu_v < \mu_m$ ). Концентрация напряжений наблюдается вблизи границы раздела «матрица-включение». Ее величина тем больше, чем больше разница между упругими характеристиками материалов матрицы и включения.

В случае более жесткого включения ( $\mu_v > \mu_m$ ) на поверхности образца наблюдается область экструзии, в случае более мягкого ( $\mu_v < \mu_m$ ) – интрузии. На рис. 2 б, в этот вывод проиллюстрирован на примере трехмерных расчетов, где поверхность образца рассматривается в явном виде. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что, действуя изнутри, периодические поля нормальных напряжений и деформаций вызывают смещения на поверхности в виде деформационных складок. Поскольку уровень нормальных напряжений вблизи границ раздела очень незначителен по сравнению с общим уровнем напряжений, высота рельефных образований, возникающих на упругой стадии нагружения, также очень мала по сравнению с линейными размерами образца. Однако экспериментальные и теоретические исследования показывают, что сформировавшиеся на ранней стадии нагружения рельефные складки увеличиваются практически линейно по мере развития пластической деформации, приводя к необратимым негативным последствиям.

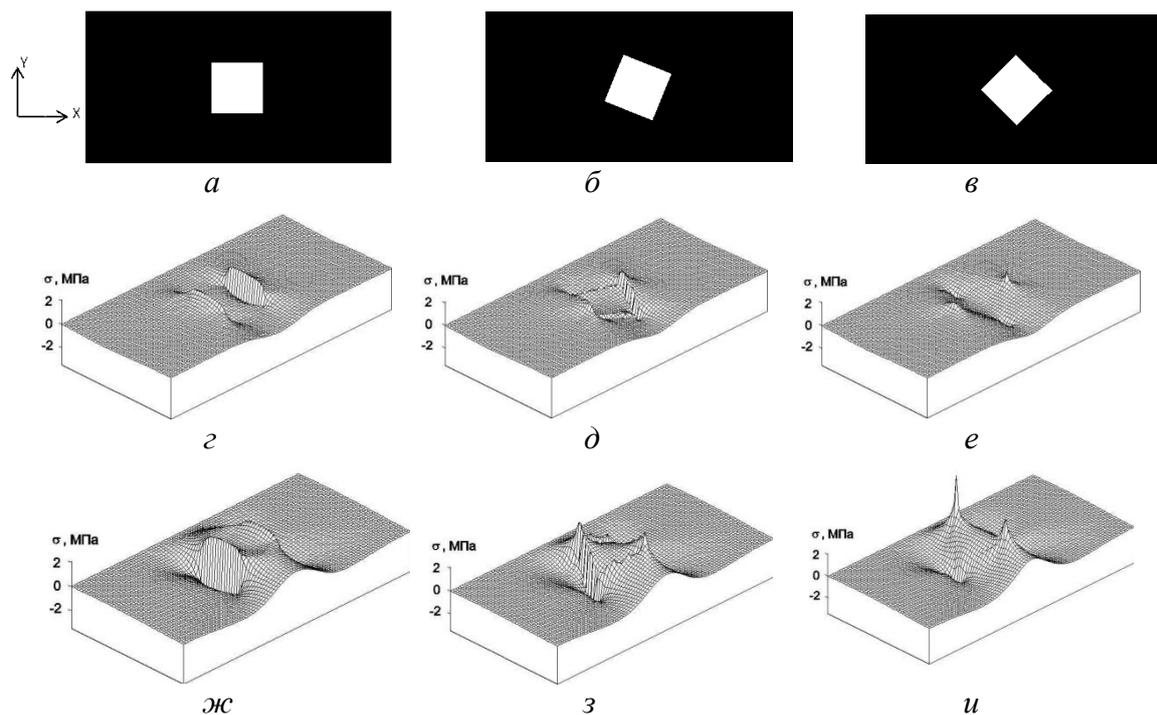


Рисунок 1 - Модели с единичными включениями (а-в) и соответствующие поля напряжений  $\sigma_y$  для случаев  $\mu_B > \mu_M$  (г-е) и  $\mu_B < \mu_M$  (ж-и)

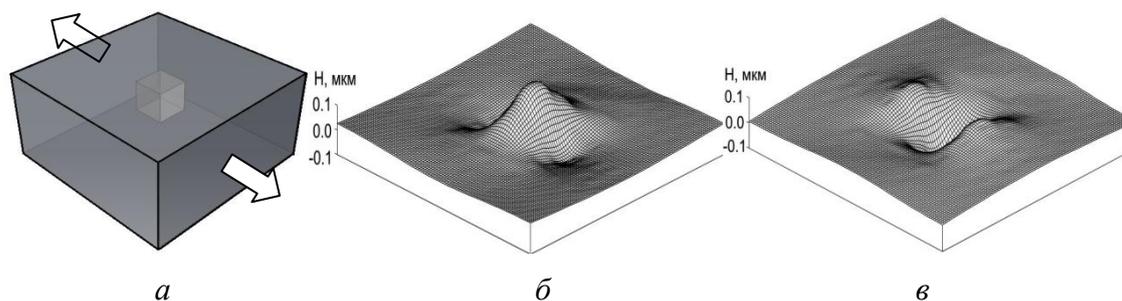


Рисунок 2 - Модель образца с кубическим включением (а) и рельефные образования на поверхности в условиях одноосного растяжения для  $\mu_B > \mu_M$  (б) и  $\mu_B < \mu_M$  (в)

Проанализируем влияние ориентации включения по отношению к приложенной нагрузке на форму и высоту рельефных образований. На расстоянии 620 мкм от поверхности, превышающем линейный размер включения, ориентация практически не влияет на форму и наклон рельефной складки (рис. 3). Для включения, выходящего на поверхность, ориентация оказывает существенное влияние на рельефные образования (рис. 4а). При повороте  $0^\circ$  рельефная складка более широкая; при повороте включения на  $45^\circ$  – обладает острым пиком и наибольшей высотой; при повороте включения на  $22^\circ$  – отклоняется от центра, что в явном виде демонстрирует влияние ориентации границы раздела на высоту (глубину в случае впадины) и форму рельефной складки.

Проанализируем влияние расположения включения на характер складчатой структуры на поверхности. Для включения, ориентированного под углом  $45^\circ$  к оси растяжения, наблюдается линейная зависимость максимальной высоты рельефной

складки от глубины включения (рис. 4б). Для двух других случаев ориентации включений эта зависимость принимает нелинейный вид. Для квадратного включения максимальная высота рельефной складки наблюдается при удалении включения от поверхности на 240 мкм, что составляет около 0.4 линейного размера включения.

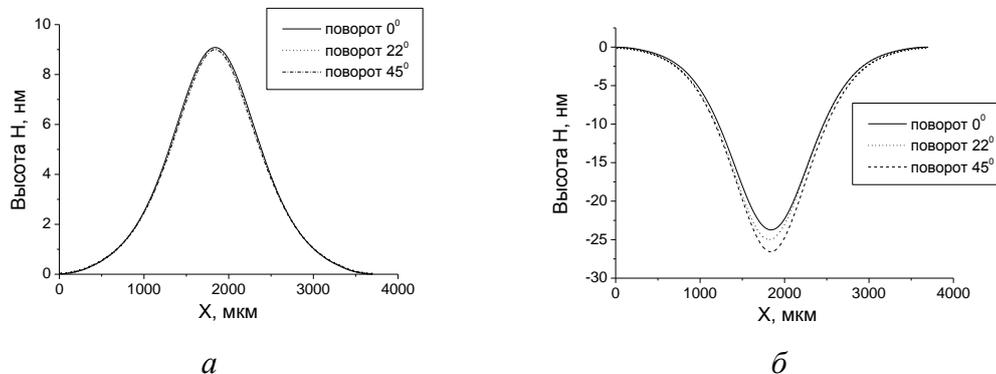


Рисунок 3 - Рельеф на поверхности моделей с единичными включениями, ориентированными под различными углами к оси растяжения: а)  $\mu_B > \mu_M$ , б)  $\mu_B < \mu_M$ . Расстояние от поверхности 640 мкм

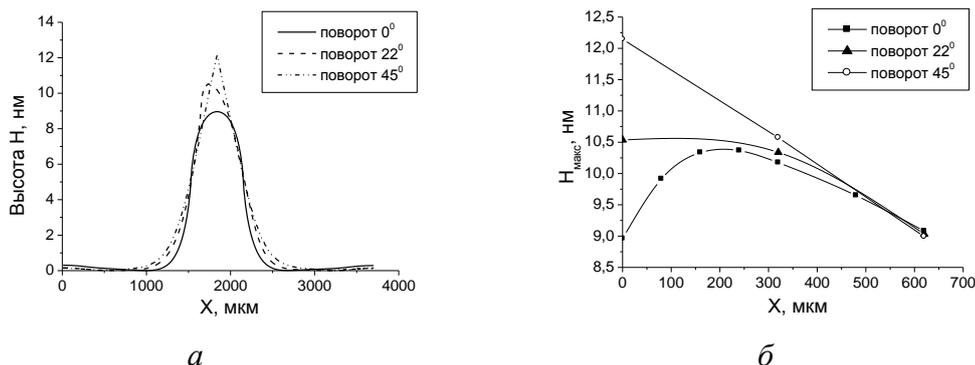


Рисунок 4 - Рельеф на поверхности модели с включением, выходящим на поверхность образца и ориентированным под различными углами к оси растяжения (а), зависимость максимальной высоты рельефной складки от удаления включения от поверхности (б). Графики построены для случая  $\mu_B > \mu_M$ .

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00277-а).*

### Список литературы

1. Valokhonov R.R., Romanova V.A. The effect of the irregular interface geometry in deformation and fracture of a steel substrate–boride coating composite // International Journal of Plasticity. – 2009. – V. 25. – I. 11. – P. 2225-2248.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ НАГРУЗКИ

*О.Ю. ВАУЛИНА, Е.А. СЕРГЕЕВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [Lenysik\\_S90@mail.ru](mailto:Lenysik_S90@mail.ru)

подавляющее большинство изделий и деталей машин при использовании испытывает воздействие переменных нагрузок, что может являться причиной усталостного разрушения. Проблема изучения усталостного разрушения сохраняет свою актуальность.

Известны несколько подходов решения вопроса природы циклической деформации и усталостного разрушения. Основными из них являются подходы теории дислокаций, связанный с микромеханизмами усталостного разрушения (дислокационные механизмы), и механики сплошной среды, изучающий макроскопические закономерности процесса усталости, не учитывает реальную структуру материала. Эти две теории существуют отдельно друг от друга.

В современном материаловедении твердое деформируемое тело воспринимается как многоуровневая иерархически организованная система [1]. Его пластическое течение развивается на микро-, мезо- и макромасштабном уровнях.

Наиболее ослабленным в нагружаемом кристалле является его поверхностный слой. Поэтому пластическое течение последнего начинается раньше и развивается более интенсивно по сравнению с объемом материала.

Известно, что наибольшая роль поверхностного слоя в деформации и разрушении материала наблюдается при циклическом нагружении, которое в реальных конструкциях осуществляется в упругой области. При этом поверхностный слой материала деформируется пластически.

### **Цель работы**

Исследование закономерностей циклической деформации и усталостного разрушения в поверхностных слоях поликристаллов технического титана.

### **Материал исследования**

В качестве материала исследования были взяты технический титан марки ВТ1-0. Образцы исследования представляли собой двойную лопатку с размером рабочей части  $8 \times 40 \times 1 \text{ мм}^3$ .

### **Методики исследования**

Испытания на усталость проводили путем знакопеременного изгиба с амплитудой  $\pm 3 \text{ мм}$  и частотой 430 об/мин. Структурные исследования выполняли на разных этапах усталости на металлографическом лабораторном микроскопах Лабомет-И и Axiovert-25CA, снабженного приставкой DIC – дифракционный интерференционный контраст (специальная приставка к микроскопу). Профиль поверхности исследовали с помощью интерференционного профилометра Zygo New View 6300.

Системное исследование структуры поверхностных слоев технического титана ВТ1-0 на различных стадиях усталости показало чрезвычайно низкую сдвиговую устойчивость их внутренней структуры. Средняя шероховатость исходного образца 0,070 мкм.

После электрополировки исходного титана выявили равноосные зерна размером  $\sim 10$  мкм (рис. 1 а). Также была обнаружена и очень низкая устойчивость границ зерен в поверхностных слоях титана, что проявилось в заметной экструзии зерен (рис. 1 б), возможно связанную с насыщением границ зерен водородом, находящимся в воздухе. Из литературы известно о низкой энергии дефекта упаковки, полиморфизме титана и высокой активности титана к водороду [2].

При дальнейшей деформации эффект экструзии зерен увеличивается. Обычно так происходит при повышенных температурах нагружения. На поздних стадиях усталостной деформации развитие деформации в объемах зерен затушевывает эту картину.

На начальной стадии знакопеременного изгиба титана развивается пластическая деформация в объемах зерен: линии скольжения и двойники деформации. Скольжение (рис. 1в) большею частью одиночное, реже - две системы ( $\alpha$ -титан имеет всего две плоскости преимущественного скольжения). Однако чаще деформации титана в данных условиях развивается двойникованием ( $\alpha$ -титан имеет пять плоскостей двойникования) (рис. 1г).

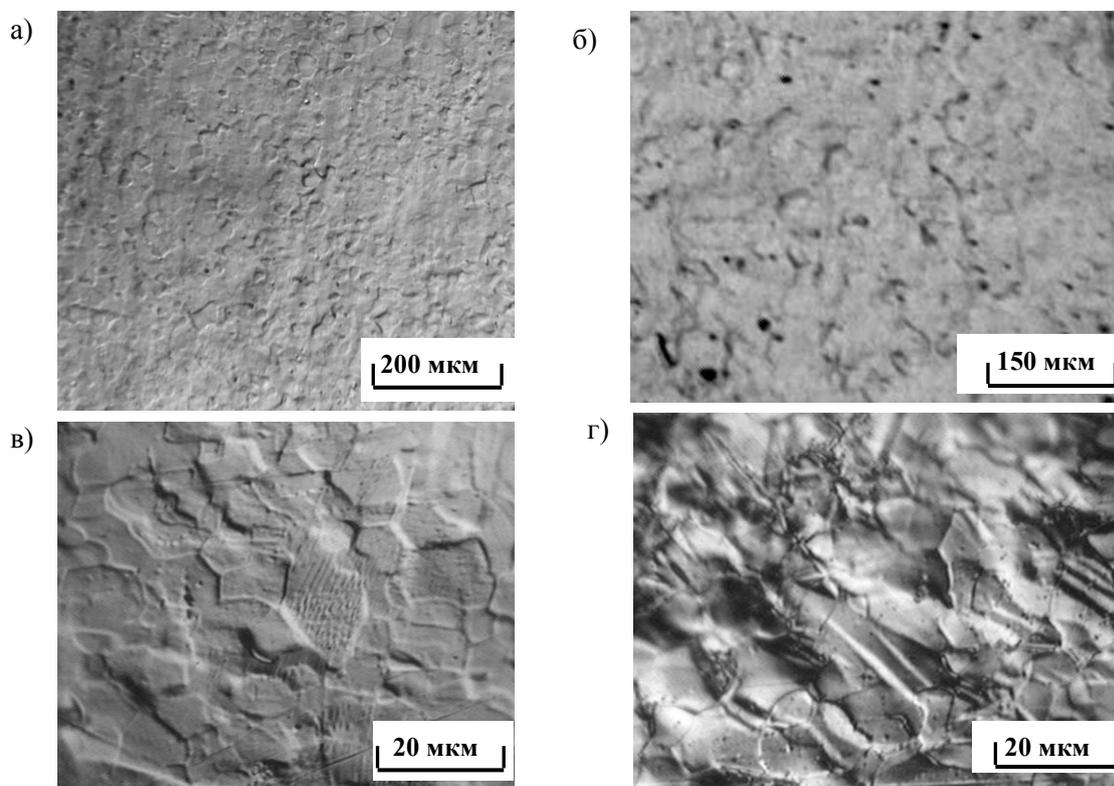


Рисунок 1 - Технический титан: а) после электрополировки; б)  $N=5,6 \times 10^5$  ц.; в)  $N=8,7 \times 10^5$  ц., DIC; г)  $N=10,2 \times 10^5$  ц., DIC

Другим проявлением специфики поверхностной структуры титана является образование в поверхностном слое титана сильно выраженного многоуровневого гофра (рис. 2). Причина гофрирования поверхностного слоя заключается в том, что ослабленный по сравнению с объемом поверхностный слой испытывает пластическую деформацию в то время, когда объем материала нагружен упруго. Сопряжение этих двух систем и неодинаковость их деформации приводят к формированию скла-

док избыточного пластически деформирующегося поверхностного слоя [3, 4]. Гофр состоит из нескольких уровней – его крупные складки образуются в свою очередь из более мелких складочек. Так как при деформации невозможно выдавить с поверхности большие объемы материала, то гофрирование поверхности происходит мелкими ламелями. Средняя шероховатость технического титана 0,070 мкм после  $14,5 \cdot 10^6$  циклов.

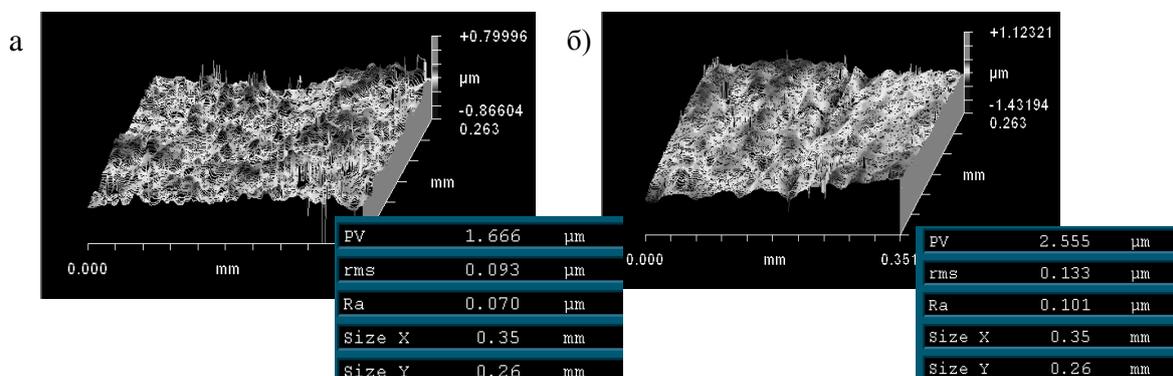


Рисунок 2 - Профилометрическая картина усталости технического титана: а)  $N=1,1 \times 10^7$  ц.; б)  $N=2,0 \times 10^7$  ц.

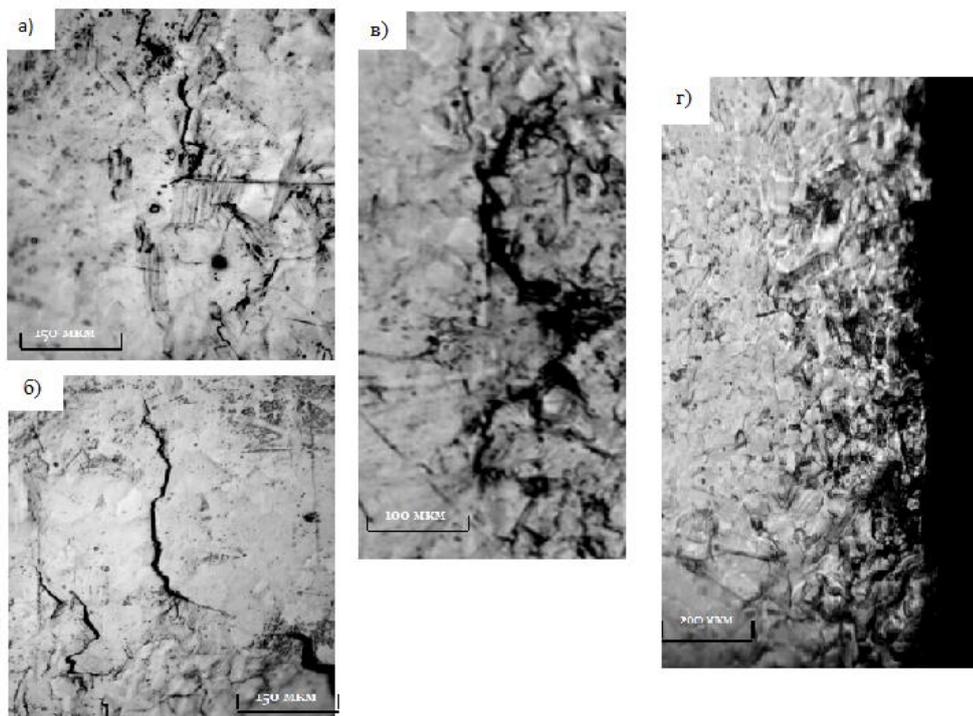


Рисунок 3 - Технический титан: а-в)  $N=2,2 \times 10^7$  ц., г)  $N=2,8 \times 10^7$  ц.

Усталостные трещины в титане, имеют ярко выраженный зигзагообразный характер (рис. 3 а-в). Сильно выраженная пластическая деформация развивалась только в очень узкой (2-4 мм) поперечной полосе образца в зоне максимального изгиба (рис. 3г), где и развивалась магистральная трещина. Но даже после разрушения вблизи места разрушения остается много слабдеформированных или вовсе недеформированных зерен.

Образцы до разрушения простояли в среднем  $2,8 \times 10^7$  ц. Средняя шероховатость разрушенного образца 0,15 мкм (возросла в 2 раза).

Нанотвердость измеряли на наноинденторе - делали по несколько дорожек для разной степени деформации, строили графики. Все графики идентичны, один из них приведен на рис. 4. Нанотвердость (нанотвердость исходного недеформированного титана -  $1580 \text{ Н/мм}^2$ ) возрастает от  $1656 \text{ Н/мм}^2$  при  $N=8,7 \times 10^5$  ц. до  $1950 \text{ Н/мм}^2$  при разрушении за счет поверхностного упрочнения.

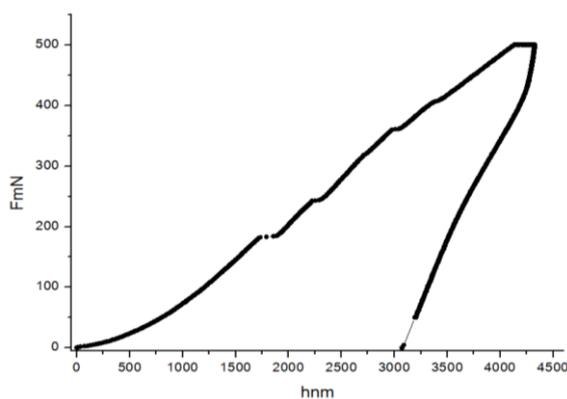


Рисунок 4 - Нанотвердость технического титана VT1 -0

### Выводы

1. Вся пластическая деформация при усталости реализуется в поверхностном слое.
2. Деформационные следы усталости в титане представлены линиями скольжения, двойниками, экструзией-интрузией зерен, формированием многоуровневого гофра.
3. Нанотвердость поверхностного слоя и модуль Юнга плавно повышаются и достигают максимального значения в зоне разрушения.

### Список литературы

1. Панин В.Е. Физические основы механики среды со структурой // Изв. вузов. Физика. – 1992. – Т.35, №4. С. 5-18.
2. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханов А.А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 544с.
3. Елсукова Т. Ф., Панин В. Е., Панин А. В., Кузина О. Ю. Мезоскопическая субструктура и свойства поликристаллов при циклическом нагружении // Деформация и разрушение материалов. – 2006. - №4. – С. 12-18.
4. Ваулина О. Ю., Сергеева Е. А. Влияние состояния поверхностного слоя на механизмы циклической деформации и усталостного разрушения поликристаллов титана // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 7/2. - С. 195-199.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХКОМПАНЕНТНОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЧНОСТНОЙ КЕРАМИКИ

*Н.В. КАШИРИНА, А.О. ХАСАНОВ*

Томский политехнический университет

E-mail: [nvk2@tpu.ru](mailto:nvk2@tpu.ru)

### **Введение**

Применение керамических материалов в целом ряде областей современной технике ограничено достигнутым уровнем их физико-химических свойств. На этом пути привлекательно использование нанопорошков [1].

Существует обратная зависимость прочности материалов от размера зерна. Поэтому наночастицы в порошковой металлургии широко используются для получения конструкционных материалов с высокодисперсной микроструктурой и с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами [2]. Образование и рост трещин критического размера в материалах с мелкозернистой структурой тормозится из-за малого размера структурных фрагментов и наличия большого числа границ [3]. Однако, получение высокодисперсного материала непосредственно из порошков наночастиц требует больших денежных затрат на создание необходимого количества нанопорошка и создание новых технологических приемов работы с материалом, так как поведение наночастиц под воздействием внешних параметров в корне отличается от поведения объемных материалов [2]. Поэтому традиционным считается использование нанопорошков в качестве добавок к промышленным порошковым смесям [4–6]. Основная особенность наномодифицирования заключается в том, что полученная дисперсность шихты имеет широкий диапазон распределения частиц, различие в размерах может составлять примерно три порядка, а идентичность химических составов материалов матрицы и добавки нанопорошка исключает после спекания возможный эффект взаимного влияния, наблюдающийся в материалах различного фазового состава [7].

Для прогнозирования физико-механических свойств конструкционного материала количественная модель микроструктуры полуфабриката имеет важное значение. Она позволяет установить соотношение между пористостью и координационным числом упаковки. Реальная микроструктура полуфабриката, полученного насыпкой и прессованием, имеет зернистое строение. Структуру материалов зернистого строения принято моделировать укладкой шаров [8, 9].

Целью работы является определение оптимального состава, с использованием моделирования, трёхкомпонентной смеси порошков карбида бора различной дисперсности для дальнейшего получения упрочненной керамики.

### **Техника и методика экспериментов**

Упаковываемая частица движется в свободном падении в поле силы тяжести вдоль оси аппликата, т.е. координаты ( $X_0$ ,  $Y_0$ ) остаются постоянными до соприкосновения с другими частицами упаковки или со стенками бункера. Как только частица наталкивается на обозначенные препятствия, происходит неупругое соударение, и сфера движется по поверхности уже упакованных сфер в направлении минимума потенциальной энергии до следующего препятствия. Оптимальное положение «новой» сферы достигается при выполнении условия пересечения трех поверхностей (три сферы, две сферы и плоскость, и т.п.) или на поверхности, перпендикулярной

направлению свободного падения частиц, например, на основании бункера (рис. 1) [10].

Для моделирования исходными порошками являлись порошки карбида бора различной дисперсности – М-63 и М-5-П (полученные в соответствии ГОСТ 3647-80) и нанопорошок (НП) (PlasmaChem, Германия) с заявленным размером частиц 30-40 нм. В табл. 1 представлены параметры, необходимые для проведения моделирования.

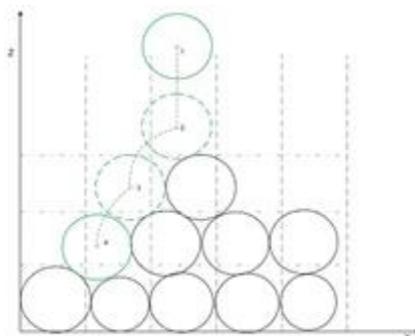


Рисунок 1 - Иллюстрация поиска оптимального положения «новой» частицы в процессе упаковки (проекция на плоскость ZX)

Таблица 1 - Исходные данные моделирования

Порошок	Средний радиус частицы, мкм	СКО, мкм
М-63	28,25	6,7
М-5-П	2	0,65
НП	0,024	0,0003

В качестве модели, в результате которой получается наиболее плотная упаковка частиц была выбрана упаковка, образуемая заполнением порового пространства между крупными частицами более мелкими. Такая упаковка была получена для двух комбинаций: М-63 и М-5-П, М-5-П и НП. На рис. 2 представлены изображения полученных упаковок, выполненных для комбинации М-63 и М-5-П. В табл. 2 представлены данные, полученные в результате моделирования упаковки. Массовое отношение компонентов при таких количественных пропорциях составляет 1:1 или 50%:50%.

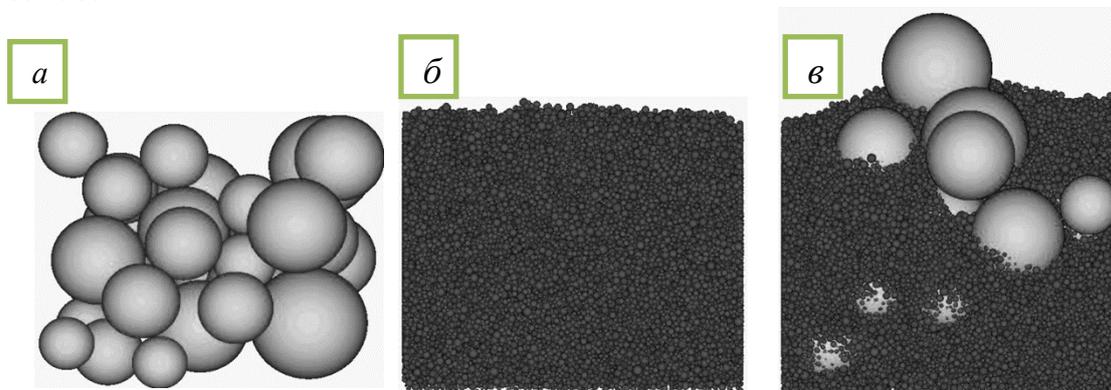


Рисунок 2 - Упаковка шаров, а – М63 (30 шт.); б – М5 (84544 шт.); в – смесь М63 и М5 в том же количестве

Из рис. 2. видно, что при таком соотношении частиц разных фракций происходит полная засыпка крупных частиц мелкими, при этом высота самой упаковки не изменяется. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что использование добавок порошка меньшей размерности снижает пористость смешанной упаковки до пористости упаковки мелких частиц. При этом среднее значение координационного числа увеличивается.

Таблица 2 - Данные, полученные при моделировании плотной упаковки

Название	Количество частиц	Плотность упаковки, %	Координационное число
М-63	30	33,3	3,5
М-5-П	84544	51,3	5,65
М-63+М-5-П	30	52,1	6,27
	84544		

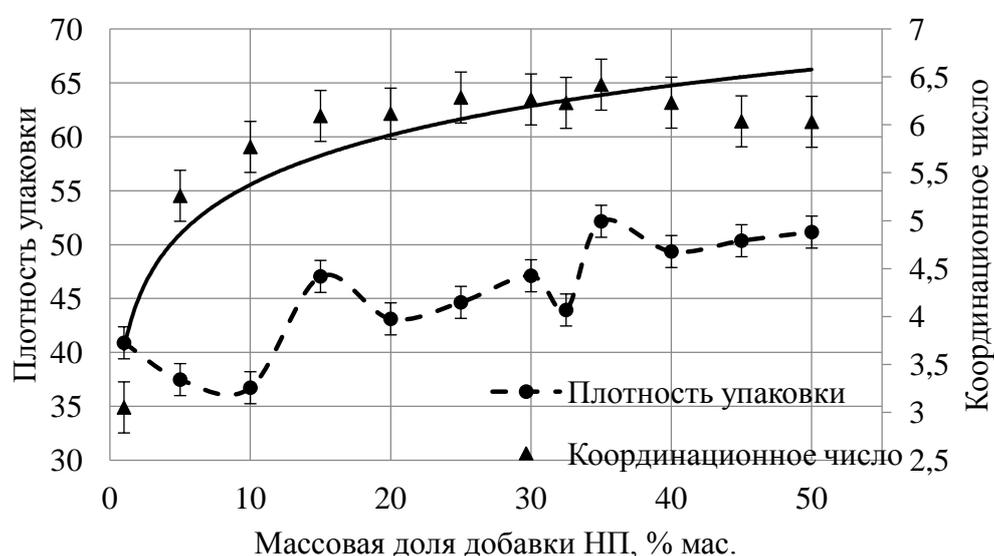


Рисунок 3 - Зависимость плотности упаковки и координационного числа от массовой доли добавки НП.

Из рис. 3 видно, что при добавках НП до 50 масс.% максимальная плотность упаковки достигнута при 35 масс.%, так же при этой добавке наблюдается полное заполнение пустот нанопорошком (рис. 4).

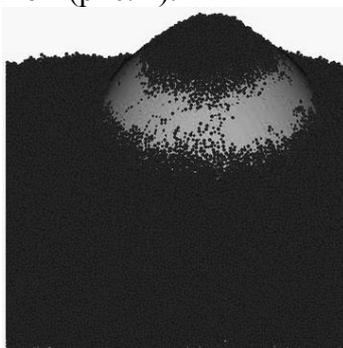


Рисунок 4 - Изображение упаковки, содержащей 35 масс.% добавки НП к М-5-П.

Проведя расчеты, при соотношении 50%:50% для М-63 и М-5-П и 65%:35% для М-5-П и НП получается упаковка из трех компонентов при 39%:39%:22% для М-63:М-5-П:НП соответственно. При полученном соотношении компонентов, в дальнейшем, при спекании возможно получение наиболее плотной керамики.

#### **Заключение**

В результате работы было получено оптимальное соотношение для трехкомпонентной смеси порошков карбида бора марок М-63, М-5-П и НП, которое составило 39%:39%:22%.

#### **Список литературы**

1. Лякишев Н.П., Калинин Б.А., Солонин М.И. // Бюллетень Межрегионального общества металлургов. – 2000. – №1. – С. 22–47
2. Хвостанцев Л.Г., Боровский Г.В., Бражкин В.В., Лайцан Л.А., Боровский В.Г.. Эффективное введение наночастиц карбида вольфрама в твердый сплав // Российские нанотехнологии – Т.8. - №9-10. – С.79-81
3. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О. и др. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // Известия Томского политехнического университета. – 2012 – Т.320- №2 – С.58-62
4. Блинков И.В., Аникин В.Н. Использование нанопорошков карбида бора для изготовления высокопрочной керамики // Сборник тезисов докладов участников Второго Международного форума по нанотехнологиям.– 2009. – С. 351 – 352
5. Саенко Л.В., Омаров Г.Ж., Хасанов А.О.. Влияние ультрадисперсной добавки порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной SPS-методом // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды IX международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2012. – С.197-199
6. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О. и др. Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т.55. – №5/2. – с. 270-275
7. Власов А.В., Мухаметдинов И.Р. и др. Упрочнение корундовой керамики добавками нанопорошков. // Новые огнеупоры. – 2010. - №4. – с.89-91
8. Кадушников Р.М., Бекетов А.Р. Геометрическое моделирование структуры полидисперсных материалов// Порошковая металлургия. -1989. - №10. - с.24-32
9. Conway J.H., Sloane N.J. Sphere Packings, Lattices and Groups. Springer-Verlag, New York, 1993. - p. 370
10. Моделирование микроструктуры с помощью плотной упаковки сфер [Электронный ресурс]: методический материал. – Электрон. – Режим доступа: [http://siams.com/ia\\_nano.htm](http://siams.com/ia_nano.htm)

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И ДИСЛОКАЦИОННУЮ СТРУКТУРУ ЦИНКА

Н. Е. АРТЕМОВА<sup>1</sup>, О. С. СТАСКЕВИЧ<sup>1</sup>, Д. В. ОРЛОВА<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

[neartemova@mail.ru](mailto:neartemova@mail.ru)

### Введение

В настоящее время установлено, что внешние энергетические воздействия на твердые тела способны изменять прочностные и пластические характеристики. Поскольку механические свойства материалов чувствительны к состоянию тонких приповерхностных слоев, можно ожидать, что изменение плотности поверхностной энергии, вызванное электрическим потенциалом, может существенно сказаться на такой характеристике металла, как его микротвердость. Такой эффект (изменение прочности при заряджении поверхностей металла) авторы [1-3] связывают с образованием двойного электрического слоя, которое изменяет удельную поверхностную энергию. С другой стороны, приложенные внешние электромагнитные поля должны оказывать влияние на дефекты структуры. Таким образом, целью данной работы является исследование изменений микротвердости и плотности дислокаций на плоскости базиса (0001) монокристаллического цинка при воздействии слабого электрического потенциала.

### Материал и методика проведения эксперимента

В качестве материала для исследования был выбран монокристаллический цинк чистотой 99,9 %. Измерения проводились общепринятым методом на микротвердомере типа AFFRI DM-8 с нагрузкой на индентор  $P = 0,1$  Н. Индентированию подвергалась базисная плоскость (0001), полученная при расколе монокристалла цинка в жидком азоте. Последующая обработка поверхности образцов не требовалась. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $20 \times 5 \times 5$  мм.

Для подачи электрического потенциала образцы цинка подключали к одному из полюсов регулируемого стабилизированного источника напряжения Б5-43А. Второй полюс источника заземлялся (рис. 1).

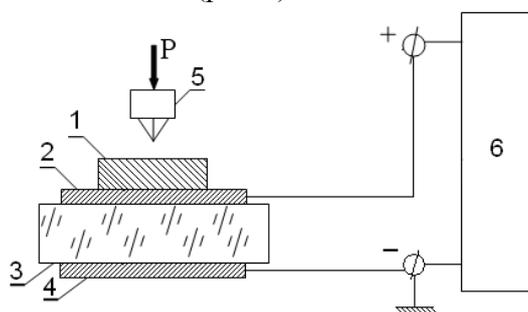


Рисунок 1 - Схема подачи потенциала на поверхность образца

1 – образец; 2,4 – медные обкладки; 3 – изолирующий слой; 5 – индентор;  
6 – источник постоянного напряжения

Для создания электрического контакта образец приклеивался проводящим клеем «Контактол» к медной подложке, которая в свою очередь была соединена с

источником медным экранированным проводом. Во время измерений микротвердости образец изолировался от микротвердомера и Земли. Емкость образующего конденсатора «Земля – образец» составляла ~ 50пФ.

В настоящей работе измерения микротвердости производились при значениях потенциала в интервале от 0 до 0,1 В с шагом 0,01 В. Ранее было установлено, что равновесное значение микротвердости при заданном значении потенциала устанавливается не мгновенно, а с запаздыванием до 10...20 минут [3]. Поэтому отсчеты микротвердости начинали через 30 минут после подключения образца к источнику.

В приборе ПМТ-3 используется четырехгранная алмазная пирамидка Виккерса с углом при вершине  $136^\circ$ , поэтому микротвердость рассчитывалась по формуле [4]:

$$H_\mu = \frac{P}{F} = \frac{1,854 \cdot 10^6 \cdot P}{d^2} \text{ МПа,}$$

где  $F$  – площадь боковой поверхности отпечатка,  $d$  – длина диагонали отпечатка в  $\mu\text{m}$ ,  $P$  – нагрузка на индентор в  $N$ . Точность измерения окулярным микро-метром на приборе ПМТ-3  $\pm 0.5$  деления шкалы или  $0.15 \mu\text{m}$ . Значения микротвердости для каждой величины приложенного потенциала определялось путем усреднения по 30 уколам, как это рекомендовано ГОСТ 9450-71.

### Результаты испытаний

На рис.2. показана зависимость микротвердости плоскости (0001) цинка от величины приложенного потенциала. Видно, что она уменьшается с ростом потенциала. При этом быстрое снижение происходит в интервале  $0 \dots 0.05$  В, а затем выходит на насыщение. Снижение микротвердости в интервале значений  $0 \dots 0,1$  В составило 8 % от исходного.

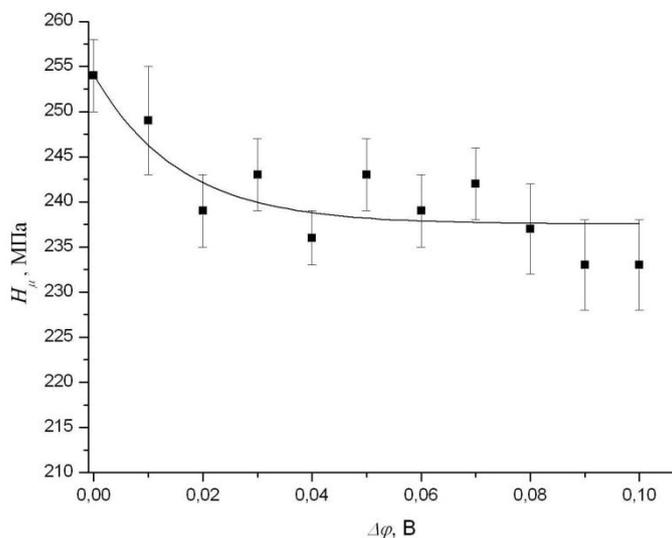


Рисунок 2 - Зависимость микротвердости плоскости (0001) цинка от потенциала на поверхности

Как отмечалось выше, авторы цитированных работ [1-3] предполагали, что электрическое воздействие на механические свойства металлов обусловлено изменением плотности поверхностной энергии за счет образования двойного электрического слоя на их поверхности. При изменении плотности поверхностной энергии

меняются условия зарождения и движения элементарных носителей пластической деформации. В цинке такими носителями являются дислокации, которые хорошо выявляются методом избирательного травления [5,6]. В работе определялась плотность дислокаций на свежем сколе грани (0001) монокристалла цинка без подключения потенциала и при потенциале 0,02 В (рис.3). Скалярная плотность дислокаций считалась методом делительных сеток [7], и составила  $P \approx 6 \text{ мм}^{-2}$  до подключения потенциала. Повторное травление образца после приложения потенциала показало увеличение плотности дислокаций на три порядка  $P \approx 79 \times 10^3 \text{ мм}^{-2}$ .

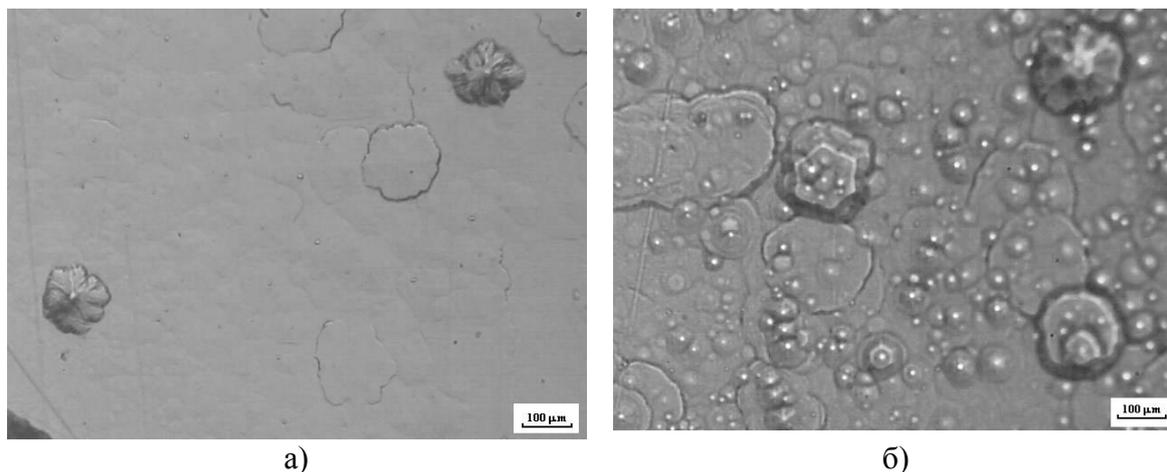


Рисунок 3 - изображения микроструктуры плоскости (0001) монокристалла цинка: а) без приложения потенциала; б) с подключением электрического потенциала

#### **Заключение**

Результаты выполненных исследований показывают, что электрический потенциал  $\sim 0,02 \text{ В}$ , подаваемый плоскость (0001) монокристалла цинка понижает её микротвердость на 8 % и увеличивает плотность дислокаций на три порядка. Таким образом, слабые электрические воздействия действительно влияют на дислокационную подсистему монокристалла цинка и значительно изменяют его микротвердость.

#### **Список литературы**

1. Венстрем Е. К., Ребиндер П. А. Электрокапиллярный эффект облегчения деформаций растяжения металлов // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 26, № 12. – С. 1847-1852.
2. Коновалов С.В., Данилов В.И., Зуев Л.Б., Филиппев Р.А., Громов В.Е. О влиянии электрического потенциала на скорость ползучести алюминия // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – № 8. – С. 1389-1391.
3. Зуев Л. Б., Данилов В.И., Филиппев Р.А., Котова Н.В. О вариациях механических характеристик металлов при действии электрического потенциала // Металлы. – 2010. – № 4. – С. 39-45.
4. Боярская Ю. С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. – Кишинев: Штиинца. – 1972. – 235 с.
5. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. – М.: Металлургия. – 1974. – 528 с.

6. Лаврентьев Ф.Ф., Салита О.П. Изучение подвижности дислокаций в монокристаллах цинка // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 23. С. 548-553.
7. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлография. – 1976. – 271 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛИ 12Х1МФ ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

*В.О. ГОМЕР<sup>1</sup>, И.В. ВЛАСОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

### **Введение**

Модификация поверхности является эффективным способом повышения прочностных характеристик поверхностных слоев металлов, сопротивления усталостному разрушению и увеличения коррозионной стойкости. В то же время, при механическом нагружении различие упругих модулей модифицированного поверхностного слоя и сопряженного с ним материала основы обуславливает возникновение концентраторов напряжений, релаксация которых может протекать путем локализованного развития пластической деформации либо формирования трещин [1].

Метод ионной имплантации уже длительное время широко используется для промышленных приложений и является подробно изученным процессом [2]. В последнее время с использованием вакуумно-дуговых ионных источников реализованы режимы наноструктурирования поверхностного слоя, позволяющие получать слои на поверхности, толщина которых (до нескольких микрон) в несколько раз выше таковой, получаемой при ионной имплантации по традиционно используемым режимам. Такие наноструктурированные поверхностные слои еще являются покрытиями в полном смысле этого слова, но уже не могут называться просто ионно-имплантированным слоем [3].

Подобный подход с использованием пучка ионов циркония был ранее применен для обработки стали 12Х1МФ [4, 5]. Известно, что цирконий, являющийся карбидообразующим элементом, способствует формированию в сталях интерметаллидных соединений с железом. Таким образом, модификация приповерхностного слоя с использованием ионов  $Zr^+$  может сопровождаться возникновением в нем более прочных мелкодисперсных фаз [6].

Поскольку сталь 12Х1МФ является теплостойкой, высокие температуры при данной обработке не оказывали заметного влияния на изменение прочностных свойств. Кроме того, указанный метод модификации сопровождается относительно кратковременным высокотемпературным воздействием, поэтому основной нагрев реализуется в приповерхностных слоях образца. Было выявлено, что модифицированный слой при разрушении образца растрескивается, но при этом имеет меньшую шероховатость, чем образец без обработки. Испытание на статическое и усталостное растяжение показали повышение предела прочности на 15% при растяжении и повышение усталостной долговечности в 2-3 раза.

Таким образом, выявленные в первой части работы результаты и представленные для них объяснения являются недостаточными для понимания многоуровневой природы наблюдаемых явлений. В этой связи дальнейшие исследования были направлены на изучение свойств образцов, после измененной обработки при испытаниях, проводимых на срез.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния наноструктурирования поверхностного слоя стали 12Х1МФ ионами  $Zr^{+}$  на повышение механических свойств.

### Материал и методика исследований

В работе исследовали образцы теплостойкой стали 12Х1МФ, предназначенной для изготовления деталей и изделий энергетического оборудования, эксплуатируемого при высокой температуре (570-585°C) [7]. Из фрагмента трубы вырезали плоские образцы размером 25×10×1 мм. В исходном состоянии сталь 12Х1МФ имеет феррито-перлитную структуру с характерным размером зерна 30÷50 мкм. Для проведения испытаний на срез в качестве концентраторов напряжения в образцах изготавливали надрезы под 45° с двух краев.

Образцы для испытаний были механически отполированы и разделены на 2 группы: а) в состоянии поставки (далее исходном) и б) подвергнутые модификации поверхностного слоя ионным пучком циркония  $Zr^{+}$ . Ионное наноструктурирование поверхностного слоя образцов проводили с помощью сильноточного вакуумно-дугового источника металлических ионов на установке УВН-0,2 «Квант» [3]. Процесс обработки образцов выполняли при достижении вакуума в камере не менее  $7 \cdot 10^{-3}$  Па потоком ионов циркония с энергией -900 В и силой тока 60 А. Длительность обработки составляла 18 минут.

Испытания на срез проводили на электромеханической испытательной машине Instron 5582. Фотосъемка разрушения образцов проводилась с помощью фотоаппарата Canon EOS 550D. Изображения поверхности образцов получали с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 25 CA. Для анализа твердости и изменений внутренних свойств стали после обработки использовали ПМТ-3.

### Результат эксперимента

**Испытания на статическое растяжение.** На рис. 1 приведены диаграммы растяжения стали 12Х1МФ для исходных образцов и образцов после обработки ионами циркония. Видно, что значения удлинения образцов после обработки в процессе растяжения оказались примерно одинаковыми, так же значения предела прочности отличаются незначительно (табл. 1).

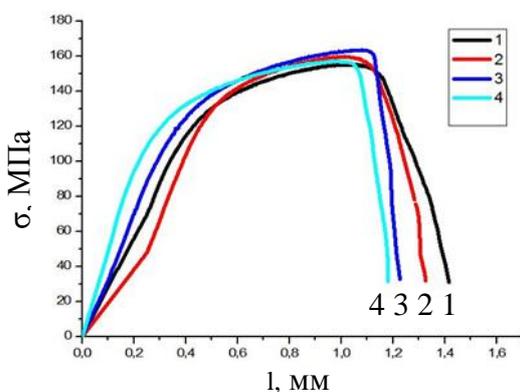


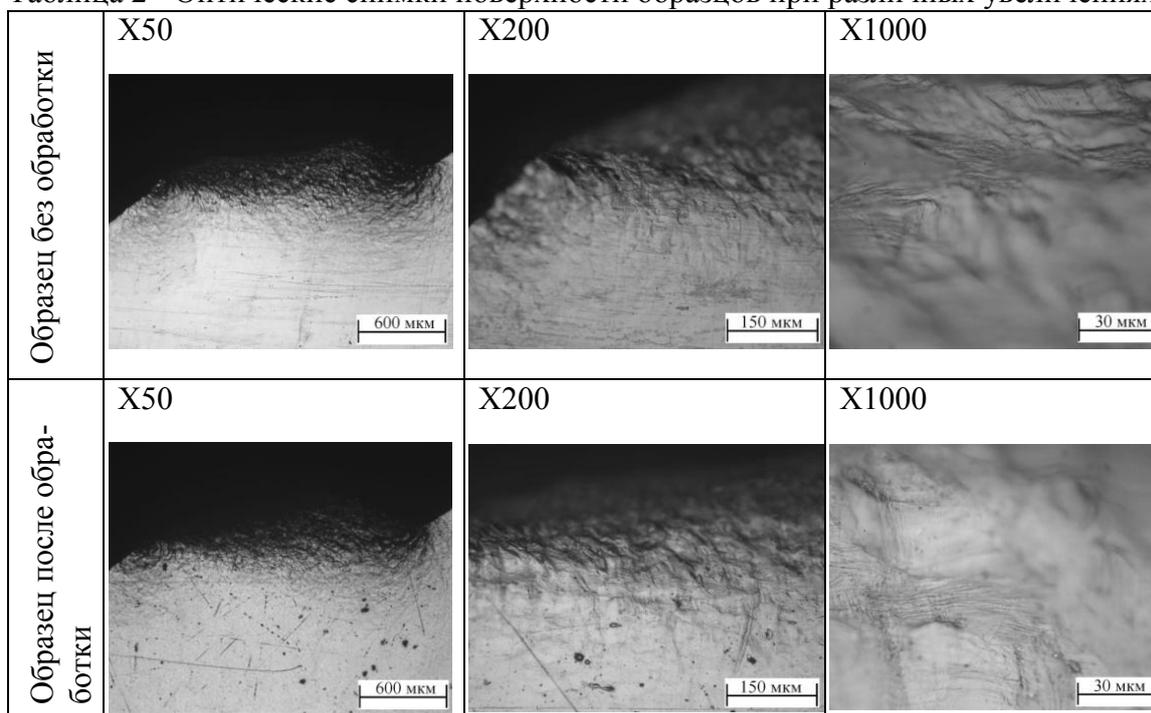
Рисунок 1 – Диаграммы испытания на срез образцов без обработки и после обработки ионами  $Zr^{+}$

Таблица 1 – Значения удлинения и предела прочности для двух видов образцов

Исходный образец	Образец после обработки
$\sigma_B$ , МПа = $157,3 \pm 1,3$ (0,83%)	$\sigma_B$ , МПа = $158,8 \pm 2,4$ (1,49%)
$l$ , мм = $1,31 \pm 0,07$	$l$ , мм = $1,32 \pm 0,12$

**Оптическая микроскопия.** Проведен анализ фотографий поверхности образцов после разрушения в результате испытаний на срез (табл. 2). У образцов после обработки при увеличении  $\times 200$  наблюдается укрупненный рельеф. При детальном рассмотрении (увеличение  $\times 1000$ ) видно, что у образца с наноструктурированным поверхностным слоем заметно мелкое растрескивание с различной ориентацией трещин в модифицированном слое.

Таблица 2 - Оптические снимки поверхности образцов при различных увеличениях



**Микротвердость.** Показано, что микротвердость образцов без обработки составляет  $1,71 \pm 0,006$  ГПа, в то время как после обработки ее значение заметно меняется на различном удалении от поверхности (рис. 2). При измерении микротвердости на плоской поверхности облученного образца (на глубине не более  $40 \mu\text{м}$ ) данное значение составило  $1,19 \pm 0,002$  ГПа. При измерении на боковой грани выявлено небольшое увеличение микротвердости на глубине до  $120 \mu\text{м}$ , что составляет  $1,66 \pm 0,003$  ГПа. В то же время, на глубине около  $200 \mu\text{м}$  микротвердость возрастает до значения  $1,55 \pm 0,001$  ГПа и остается примерно на постоянном уровне, которое близко к значению микротвердости образца в состоянии поставки. Таким образом, у образца после обработки наблюдалось разупрочнение приповерхностного слоя на глубину порядка  $120 \mu\text{м}$ , в то время как на большей глубине данное значение приближается к значению микротвердости исходного образца (табл. 3).

Таблица 3 - Микротвёрдость стали 12Х1МФ

Тип образца	Твёрдость, ГПа	Твердость, %
Исходный образец	1,71±0,006	100
Образец после обработки (поверхность)	1,19±0,002	↓ 30,4
Образец после обработки (40 мкм от края)	1,42±0,006	↓ 16,96
Образец после обработки (120 мкм от края)	1,66±0,003	↓ 2,93
Образец после обработки (200 мкм от края)	1,55±0,001	↓ 9,36

**Вектора смещения.** Анализ картин векторов свидетельствует о том, что в области минимального сечения наблюдаются повороты, это может говорить о том, что в этих местах присутствовали поворотные моменты. Заметных отличий между образцами обоих типов не наблюдается. Из всех образцов анализ проводится по образцам 1 и 7, так как эти образцы не выделяются по графикам растяжения на срез (табл.4).

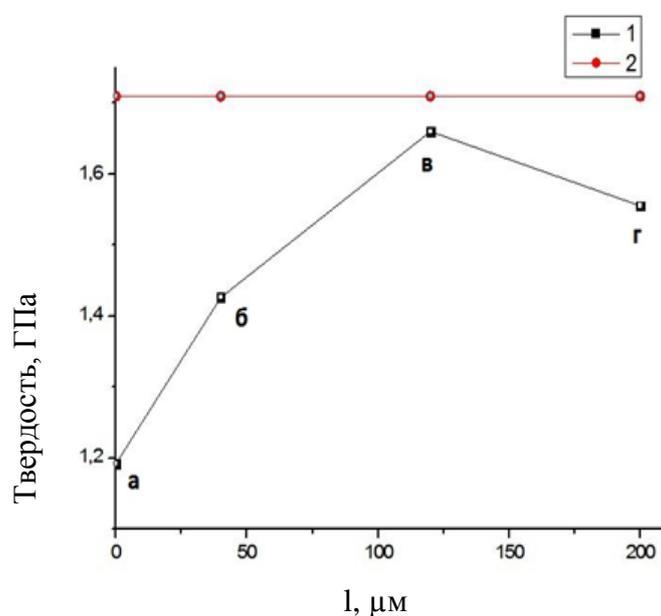
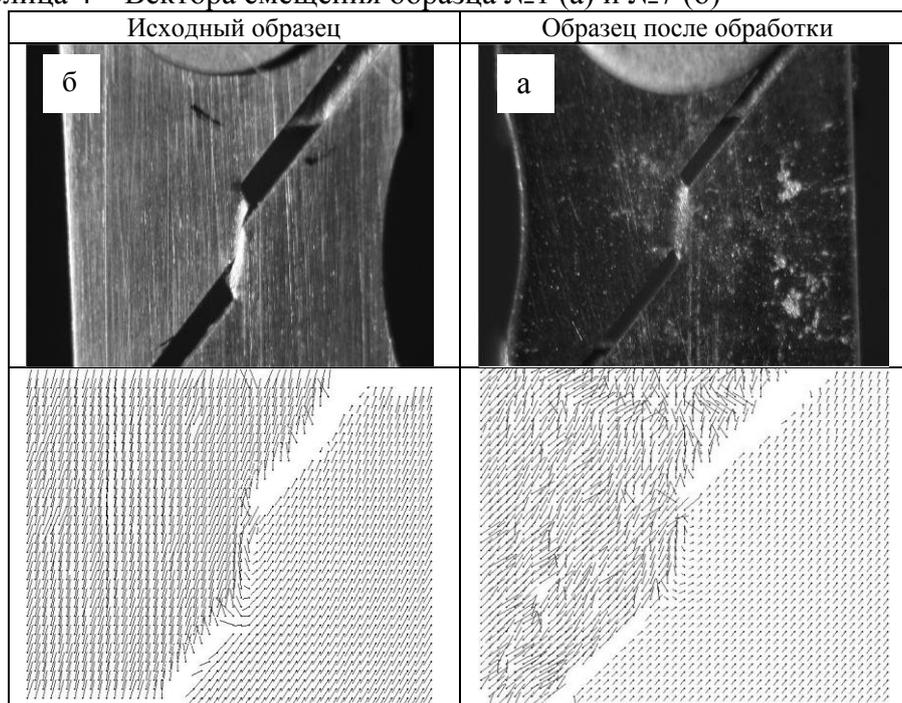


Рисунок 2 - Графическое представление изменения микротвердости стали 12Х1МФ

### Заключение

При данном режиме ионной обработки механические свойства на срез значительно не изменились. Это может быть связано как с недостатком обработки (облучение прошло при меньшем значении силы тока, а следовательно такая обработка могла не привести к изменениям в поверхностном слое и сердцевине), так и с компенсацией потери твердости в поверхностном слое и повышении её в сердцевине, что в итоге привело к тем же механическим свойствам в целом образца после облучения.

Таблица 4 – Вектора смещения образца №1 (а) и №7 (б)



#### Список литературы

1. Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел // Физическая мезомеханика. – 1999. – Т. 2, № 6. – С. 5-23.
2. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.
3. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоёв конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Изд-во Том. Политех. Ун-та, 2008. – 286 с.
4. Панин С.В., Власов И.В., Сергеев В.П. и др. Повышение усталостной долговечности стали 12Х1МФ наноструктурированием поверхности ионным пучком  $Zr^+$ . Часть 1: Структура, свойства и характер разрушения // Физическая мезомеханика. - 2012. – Т. 15. - №6 – с. 93-106.
5. Панин С.В., Юсиф С.К., Сергеев В.П. и др. Множественное растрескивание как способ повышения стойкости к разрушению поверхностно упрочненных материалов // Перспективные материалы. – 2011. – Т. 1. – № 13. – Спец. выпуск. – С. 177-186.
6. Шанявский А.А. Безопасное усталостное разрушение элементов авиаконструкций: синергетика в инженерных приложениях. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003. – 802 с.
7. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. // Под общей ред. Зубченко А.С. Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. М.: Машиностроение, 2003. - 784 с.: илл.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВОВ Д16, АК6 и В95

*О. В. ФЕДОТОВА*

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
Россия, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1

### **Введение**

Ученым хорошо известно, что реальные физико-механические свойства кристаллических материалов сильно отличаются от теоретических, приписываемых металлам с идеальными кристаллами. На практике, в кристалле есть дефекты, то есть отклонения от идеального порядка. Любой кристалл заполнен дефектами различных видов. Дефекты понижают прочность кристалла в сотни и тысячи раз. При приложении внешней нагрузки дефекты, и прежде всего дислокации, начнут двигаться по кристаллу. При росте прикладываемой нагрузки дислокации преумножаются, следовательно, материал должен разупрочняться, но при значительном увеличении плотности дислокаций и определенной их конфигурации кристалл становится прочнее.

Целью работы является выявление закономерностей влияния термомеханической обработки сплавов (ТМО), заключающейся в закалке и последующей деформации на эффект старения, в сравнении с подобной, но бездеформационной обработкой.

### **Методика эксперимента**

В работе исследовали алюминиевые образцы из сплавов Д16, Ак6 и В95, полученные вырезкой из цилиндрических деталей подвергнутых обработке по двум схемам (рис.1).



Рисунок 1 – Схема термомеханической обработки цилиндрических деталей из сплавов Д16, Ак6 и В95

Деформирование проводили между операциями закалкой и старением на гидравлическом прессе Len xlb-150, степень деформации при этом составляла 2 %. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузка на индентор составляла 50 г. РЭМ изображения получали на приборе Philips SEM 515, прибор оснащен микроанализатором EDAX ECON IV. Микроструктуру и фазовый состав образцов исследовали методом электронной микроскопии тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1400.

### **Результаты и их обсуждение**

Дислокации являются особым типом несовершенств в решетке, резко отличным по своей природе от других, в том числе к линейных, несовершенств. Первона-

чально представления о дислокациях были введены в физику твердого тела (Орован, Поляни, Тэйлор, 1934 г.) для того, чтобы объяснить несоответствие между наблюдаемой и теоретической прочностью и описать атомный механизм скольжения при пластической деформации кристаллов. Впоследствии теория дислокаций получила широкое развитие и стала применяться для анализа самых разнообразных явлений в металлах и сплавах.

Давно установлено, что изменение формы кристалла при пластической деформации легко объяснить сдвиговым процессом. По аналогии со сдвигом карт в колоде или монет в стопке, когда направленное смещение каждой карты или монеты по отношению к соседней вызывает изменение формы и размеров всей колоды или стопки, происходит направленное скольжение одних тонких слоев кристалла по отношению к другим. Это скольжение отчетливо проявляется на полированной поверхности кристалла в виде линий сдвига. Сдвиги происходят по определенным кристаллографическим плоскостям, например, преимущественно по плоскостям  $\{111\}$  в кристаллах с гранцентрированной кубической решеткой [2]. В процессе деформирования, наряду с общей деформацией заготовки развивается и дислокационная деформация, наглядно проявляющаяся в виде следов скольжения внутри отдельных зерен и по границам, ПЭМ изображения приведены ниже на рис. 2.

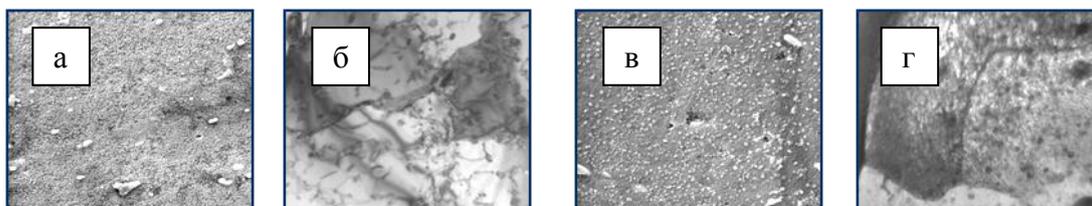


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения структуры сплава Д16: РЭМ изображение поверхности закаленного и состаренного образца (а); микро-структура закаленного и состаренного образца (б, в); РЭМ изображение поверхности закаленного, деформированного и состаренного образца (г)

В результате старения закаленной заготовки из сплава Д16 формируется поликристаллический агрегат с зеренной структурой: наряду с крупными зернами размерами до 20 мкм присутствуют зерна размерами 0,1...3 мкм. Зерна характеризуются неровными округлыми формами (рис. 2, а). В них наблюдается хаотично распределенные дислокационные петли краевых дислокаций и скопления, скалярная плотность дислокаций составляет  $\rho \approx 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Границы зерен характеризуются большей плотностью дислокаций, которая составляет  $\rho \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

В результате старения деформированной после закалки заготовки формируется фрагментированная структура. Состоит она из незначительного количества крупных фрагментов размером до десяти микрометров, расположенных на расстоянии 100 мкм и более друг от друга, а так же средних с преобладанием зерен размером 0,8...2 мкм (рис. 2, а и б). Нужно отметить, что массив зерен среднего размера имеет преимущественно прямоугольные или квадратные очертания (рис. 2, в). Скалярная плотность дислокаций составляет  $\rho \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис. 2, г).

В результате старения закаленной заготовки из сплава АК6 формируется неоднородная структура, на поверхности образца присутствуют почти однородные области, однако менее протяженные, чем в случае закаленного и состаренного об-

разца, и области усеянные зернами размером  $0,1 \dots 1$  мкм. (рис. 3, а). Дислокационная структура имеет вид неразориентированных ячеек; скалярная плотность дислокаций составляет  $\rho \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Старение деформированной после закалки заготовки из сплава АК6 так же приводит к формированию неоднородной структуры, на поверхности образца присутствуют протяженные почти однородные области и области усеянные зернами размером  $0,2 \dots 1$  мкм. (рис. 3, в). В зернах наблюдается дислокационная субструктура в виде хаоса, жгутов, а также ячеисто-сетчатая с беспорядочными объемными сплетениями; скалярная плотность дислокаций составляет  $\rho \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис. 3, г).

РЭМ изображение поверхности закаленного и состаренного образца (рис. 4, а) и закаленного, деформированного и состаренного образца (рис. 4, в) не демонстрируют большого отличия.

В закаленном и состаренном образце присутствуют зерна размерами  $0,5 \dots 3$  мкм. В них наблюдаются структуры типа хаос дислокаций и дислокационные скопления; скалярная плотность дислокаций составляет  $\rho \approx 3,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

В результате старения деформированной после закалки заготовки так же формируется фрагментированная структура с преобладанием зерен размером  $0,8 \dots 5$  мкм. Дислокационная субструктура в виде хаоса, сеток и беспорядочных объемных сплений; скалярная плотность дислокаций составляет  $\rho = 7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис. 4, г).

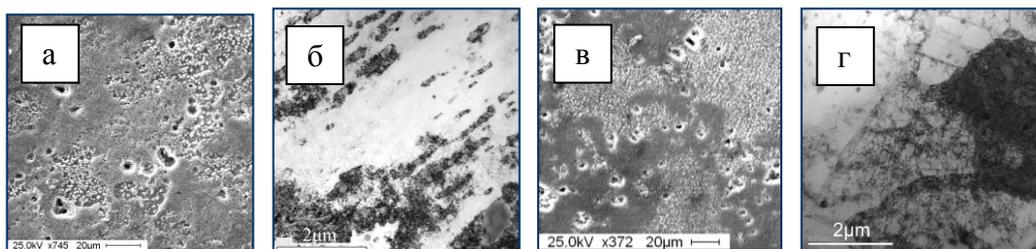


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические изображения структуры сплава АК6:

РЭМ изображение поверхности закаленного и состаренного образца (а); микро-структура закаленного и состаренного образца (б, в); РЭМ изображение поверхности закаленного, деформированного и состаренного образца (г)

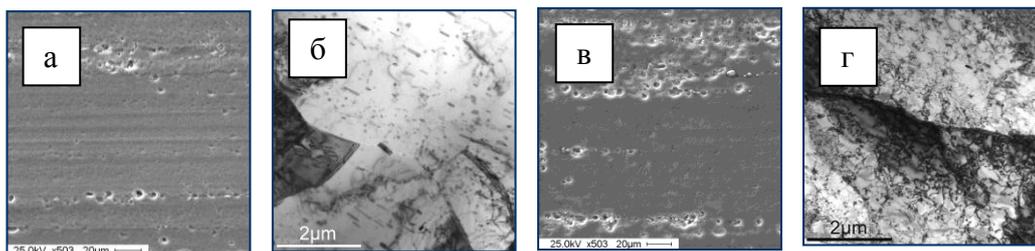


Рисунок 4 – Электронно-микроскопические изображения структуры сплава B95:

РЭМ изображение поверхности закаленного и состаренного образца (а); микро-структура закаленного и состаренного образца (б, в); РЭМ изображение поверхности закаленного, деформированного и состаренного образца (г)

*ДюрOMETрические исследования.* Результаты измерения микротвердости образцов приведены на рис.5. Из графиков видно, что вне зависимости от вида сплава изменение микротвердости имеет одинаковый характер во всех случаях. алюми-

ниевые сплавы представленные в данной работе: Д16, АК6 и В95 показали, что введение в цикл термообработки деформирования перед результирующим старением влечет за собой незначительное снижение показателей микротвердости присутствующих в образцах.

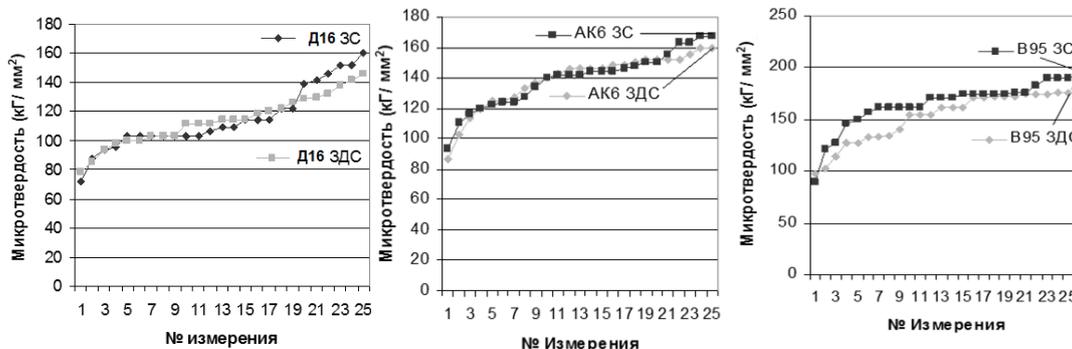


Рисунок 5 – Микротвердость образцов из сплавов: Д16, АК6 и В95. Образцы представлены в двух состояниях: закалка + старение (ЗС) и закалка + деформация + старение (ЗДС)

### Заключение

В результате проведенной работы исследована структура и микротвердость образцов из сплавов: Д16, АК6 и В95. Введение деформации между операциями закалки и старением приводит к увеличению в структуре различного рода дефектов и, прежде всего, дислокаций.

В структуре деформированных образцов наблюдаются дислокационные петли, хаос, сетки, образующиеся из-за высоких значений энергии дефектов упаковки. Значительная часть дислокационных сплетений образует границы субзерен. Линии скольжения дислокаций не пересекают  $\theta$ -фазы, а преимущественно огибают, ввиду их некогерентности с матрицей и прочностью данной фазы. Следовательно, стабильность структуры, вероятно, продиктована и оптимальным сочетанием плотности и конфигурации дислокационной субструктуры, наравне с количеством выделившихся упрочняющих фаз, явившимися результатом введения в систему дополнительной энергии посредством деформирования сжатием перед старением.

### Список литературы

1. Конева Н.А. Классификация, эволюция и самоорганизация дислокационных структур в металлах и сплавах // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. Т 6. С. 97-107.
2. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Metallurgy, 1975. 208 с.
3. Машкарова О.В., Майстров Ю.В., Герасимов С.А., Овечкин Б.Б. Рентгеноструктурные исследования влияния деформации на эффект старения сплавов АК6 и В95 // Известия вузов. Физика - 2013 - Т.56 - №. 12/2. - С. 172-177.

## ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАЗРУШЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ZrO<sub>2</sub>(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)

А.В.СТЕПАНЮК<sup>1</sup>, В.В.ФАДЕЕВ<sup>2</sup>, Е. С.КАЛАТУР<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИ Томский политехнический университет

<sup>2</sup>НИ Томский государственный университет,

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

E-mail: [carity6@gmail.com](mailto:carity6@gmail.com)

Деформационное поведение компактных хрупких материалов, к которым относятся керамические материалы, под действием внешней нагрузки вплоть до разрушения можно охарактеризовать как линейно-упругое. Однако наличие в них пористости приводит, как правило, к изменению характера деформационного поведения. Для таких материалов свойственны нелинейные законы связи между напряжением и деформацией.

Проведенный анализ публикаций, посвященных исследованию особенностей деформационного поведения пористых керамик, показал, что исследования в этой области начаты давно [1-3]. Несмотря на несомненную ценность подобных исследований, вопрос о взаимосвязи между формирующейся в процессе получения пористых керамик структурой, характером пористости и их деформационным поведением остается *актуальным*.

В связи с вышесказанным *цель работы* – изучить влияние пористости на структуру, деформацию и разрушение пористой керамики ZrO<sub>2</sub>(Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

В качестве материалов для исследований использовались образцы пористых керамик, полученные из порошков, синтезированных методами плазмохимии ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ZrO<sub>2</sub>(MgO) и химического осаждения ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Получение образцов керамик заключалось в прессовании порошка и последующем спекании прессовок. Необходимый объем и конфигурация пор обеспечивались варьированием температуры спекания в интервале гомологических температур от 0.56 до 0.63 и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 5 часов.

Исходные порошки ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ZrO<sub>2</sub>(MgO), синтезированные методом плазмохимии, практически не отличались по морфологическому составу. Порошки состояли из пустотелых частиц сферической формы и большого числа агрегатов, не имеющих регулярной формы. Исследования показали, что порошок ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), синтезированный методом химического осаждения, состоял из крупных поликристаллических частиц осколочной формы и более мелких частиц. В распределении частиц по размерам присутствовал один максимум, при этом большее количество частиц имело размер менее 12 мкм, но присутствовали и более крупные частицы, размер которых достигал 80 мкм.

Исследования показали, что структура керамик, полученных из порошков, синтезированных методом плазмохимии, представляла собой ячеистый каркас, сформированный укладкой полых частиц порошка. Ячейки имели форму близкую к сферической. Размер ячеек многократно превышал толщину их стенок, которая представляла собой однослойную укладку зерен ZrO<sub>2</sub>.

Пористость в этих керамиках представлена двумя видами пор, то есть распределение пор по размерам являлось бимодальным. Первый максимум сформирован эквивалентными порами - пустотами, не заполненными частицами порошка в процессе прессования, а второй - крупными ячеистыми пустотами. В случае кера-

мики, полученной из порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , синтезированного методом химического осаждения, структура представляла собой хорошо различимую зеренную структуру. Распределение пор по размерам было унимодальным. Увеличение доли пор в материале привело к увеличению среднего размера эквипотенциальных пор до 2 мкм.

Деформационные диаграммы пористых керамик  $ZrO_2(Me_xO_y)$  начинались с участка нелинейной связи между напряжением и деформацией. Нагружение образцов керамик с бимодальным распределением пор по размерам, в режиме «нагрузка-разгрузка» до величины деформации, соответствующих окончанию нелинейного участка, не выявило остаточной деформации, что является свидетельством нелинейно-упругого поведения пористых керамик с ячеистой структурой.

В случае керамик с унимодальным распределением пор « $\sigma$ - $\epsilon$ » диаграммы также характеризовались наличием нелинейного участка связи между напряжением и деформацией, при этом нагружение в режиме «нагрузка-разгрузка» на данном участке « $\sigma$ - $\epsilon$ » диаграмм выявило наличие остаточной деформации. Данный факт является следствием компактирования и перемещения локальных объемов материала в поровое пространство.

Обнаруженная особенность « $\sigma$ - $\epsilon$ » диаграмм пористых керамик, заключающаяся в наличии участка нелинейной связи между напряжением и деформацией, связана с ячеистой структурой материала. Данное предположение основано на имеющихся в литературе данных о деформационном поведении и механических свойствах материалов, имеющих ячеистую или стержневую структуру, « $\sigma$ - $\epsilon$ » диаграммы которых также начинались с участка нелинейной связи между напряжением и деформацией. Авторы работы [4] рассчитали величину предела прочности и предельной деформации высокопористого ячеистого пенопласта на основе модели пористого материала, как состоящего из хаотически ориентированных ячеек, с целью прогнозирования их механических свойств и деформационного поведения. В каждой ячейке выделялся структурный элемент из шести стержней, составляющих ячейку.

Используя описанный выше подход к определению механических характеристик, в работе были рассчитаны предел прочности при сжатии и предельная деформация пористой керамики с ячеистой структурой. На РЭМ-изображениях поверхностей разрушения керамик выбирались ячеистые элементы близкие к сферической форме. В каждой ячейке выделялся структурный элемент из шести стержней, состоящих из зерен  $ZrO_2$ , рис.1.

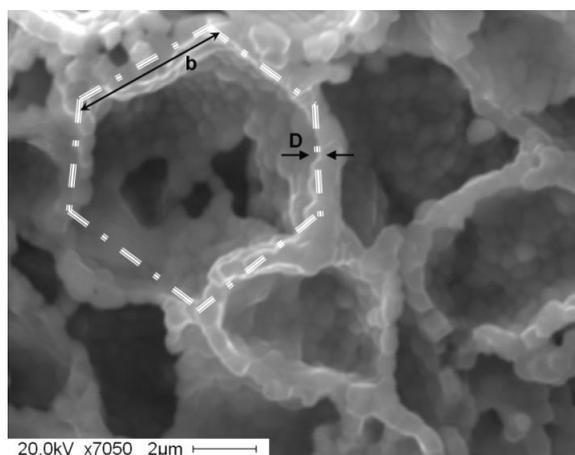


Рисунок 1 - Структура керамики  $ZrO_2(Me_xO_y)$

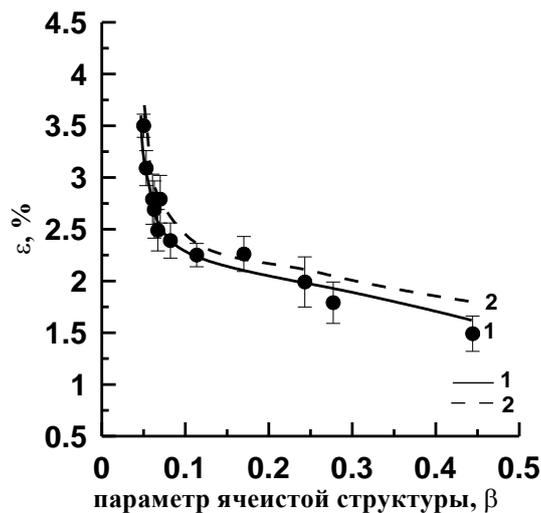


Рисунок 2 - Зависимость относительной деформации от параметра ячеистой структуры керамики  $ZrO_2(Y_2O_3)$ : 1) экспериментальные данные, 2) рассчитанные значения

Количественная оценка изменения величины предела прочности и предельной деформации в зависимости от изменения параметра ячеистой структуры показала довольно близкое соответствие результатов, полученных экспериментальным и расчетным путем, рис.2. Отличие в результатах, вероятно, обусловлено влиянием на экспериментальные данные наличия в керамиках дефектов, таких как поры, микротрещины. В результате проведенных исследований обнаружено подобие в механическом поведении высокопористых ячеистых пенопластов и пористых керамик с ячеистой структурой на основе диоксида циркония, что свидетельствует о том, что наблюдаемая на деформационных диаграммах нелинейная упругость при малых деформациях обусловлена механической неустойчивостью ячеистых элементов, составляющих керамический каркас.

### Выводы

1. Показано, что порошки  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$ , полученные методом плазмохимии, состояли в основном из полых сферических частиц, в порошке  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученном методом химического осаждения, частицы не имели регулярной формы. Порошки  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученные этими методами, значительно отличались средним размером частиц, но имели одинаковый средний размер кристаллитов  $\langle D \rangle = 20$  нм тетрагональной модификации диоксида циркония и не отличались площадью удельной поверхности  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ .

2. Показано, что независимо от морфологического строения частиц порошков  $ZrO_2(Me_xO_y)$  увеличение объема порового пространства сопровождалось увеличением среднего размера пор в полученных из них керамиках.

3. Показано, что структура керамик из порошков  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$ , полученных методом плазмохимии, представляла собой ячеистый каркас с бимодальным распределением пор по размерам, состоящий из крупных ячеистых пустот, сформированных полыми сферическими частицами порошка, и эквипартичных пор. В керамике из порошка, полученного методом химического осаждения, пористость представлена только эквипартичными порами.

4. Установлено, что керамики  $ZrO_2(Me_xO_y)$  при пористости более 30 % с бимодальным распределением пор по размерам при нагружении сжатием проявляют микромеханическую неустойчивость, обусловленную обратимой деформацией ячеистых элементов. Для такой керамики увеличение объема порового пространства сопровождается увеличением деформации в упругой области.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (Соглашение № 14-08-31087\14), Гранта Президента № МК-5681.2014.8.*

#### **Список литературы**

1. Кульков С.Н. Негуковское поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием / С.Н. Кульков, В.И. Масловский, С.П. Буйкова // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып.3. – С. 38-42.
2. Барбашов В.И. Анизотропия механических свойств керамики из диоксида циркония при изгибных испытаниях / В.И. Барбашов, Ю.Б. Ткаченко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 10. – С. 2-5.
3. Гогоци Г.А. Механическое поведение керамики и кристаллов на основе диоксида циркония. Сообщение 1. Испытания при изгибе / Г.А. Гогоци, Д.Ю. Островой // Проблемы прочности. – 1995. – № 7. – С. 41-47.
4. Дементьев А.Г. Влияние ячеистой структуры пены на механические свойства пенопластов / А.Г. Дементьев, О.Г. Тараканов // Механика полимеров. – 1970. – Т.4. – С. 594-602.

### **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*А.С.ОСТРИЖНАЯ<sup>1</sup>, Ю.И. ПОЧИВАЛОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [NasO@mail2000.ru](mailto:NasO@mail2000.ru)

#### **Введение**

В настоящее время сплавы на основе титана применяются в самых различных областях промышленности: в машиностроительной, авиационной и химической промышленности, в приборостроении, радиотехнике и медицине. Титановые сплавы обладают высокой удельной прочностью, жаропрочностью и стойкостью в ряде активных коррозионных сред, особенно в морской воде. Вследствие этих свойств, применение титановых сплавов и замена ими других материалов дает значительную экономию в весе конструкций и увеличивает долговечность деталей при их эксплуатации[1].

Усталостная долговечность узлов деталей различного назначения является определяющим параметром конструкционных материалов. Поэтому ее повышению уделяется большое внимание. Разработано много методов для повышения усталостной долговечности. Наиболее эффективным представляется наноструктурирова-

ние поверхностных слоев методами интенсивных воздействий одним, из которых является обработка пучками высокоэнергетических ионов. В настоящей работе этот метод используется для повышения усталостной долговечности титанового сплава ВТ23.

### Материалы и методы исследования

Настоящее исследование выполнено на титановом сплаве ВТ23. Образцы были вырезаны из листа толщиной 4 мм<sup>2</sup> и прошли термообработку по стандартному режиму (закалка при 1143 К, старение проводилось при 773 К).

Поверхность была отшлифована и полирована механически. Для травления микрошлифа использовалась плавиковая кислота и азотная кислота в соотношении 3:1.

Ионную имплантацию проводили пучком ионов циркония на установке типа “Диана”. Исследование на микротвердость проводили на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой в 10 грамм. Механические испытания выполнены путем растяжения на универсальной испытательной машине “Instron-5582”. Фрактографию разрушенных образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии на РЭМ Tesla BS-300. Металлографические исследования выполнены на оптическом микроскопе “EPIQUANT”, оснащённого цифровой камерой “Motic-2500”.

### Результаты исследования

Металлографические исследования.

Сплав ВТ23 разработан на основе теории комплексного легирования свариваемых титановых сплавов и является ( $\alpha + \beta$ ) - титановым сплавом [2]. Размер формирующихся внутри  $\beta$ -зерна фрагментов структуры  $\alpha$ -фазы зависит от температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения. Чем ниже температура превращения, тем меньшего размера фрагменты внутризёрненной структуры. В сплавах с низкой температурой полиморфного превращения в первичной  $\beta$ -фазе формируется мелкозернистая структура, фрагменты которой препятствуют ветвлению трещины при ее развитии, уменьшаются работа разрушения и характеристики трещиностойкости [3].

После термообработки по стандартному режиму титановый сплав ВТ23 имеет структуру сформированных фрагментов  $\alpha$ -фазы внутри  $\beta$ -зерна. Структура образцов термообработанного сплава представлена на рисунке 1. Как следует из рисунка, для закаленного и состаренного сплава характерна пластинчатая “смешанная” структура, с наличием крупных  $\beta$ -зерен и расположенных внутри них мелких пластин  $\alpha$ -фазы.

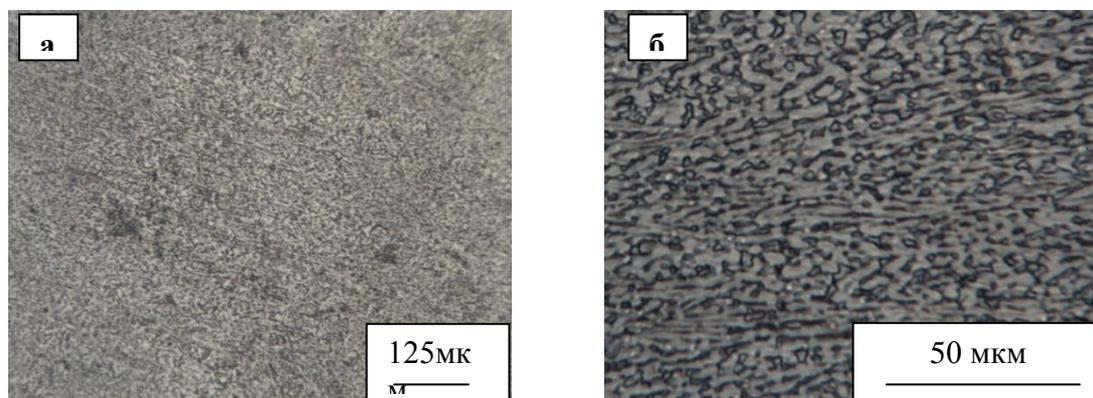


Рисунок 1 - Структуры термообработанного титанового сплава ВТ23. а - х 80; б - х 500

После ионной имплантации ионами циркония (рисунок 2) в поверхностном слое структура резко изменяется. Наблюдается более однородная структура, в которой практически нет пластинчатой структуры, размеры зерен  $\alpha$  и  $\beta$  фазы резко измельчаются.

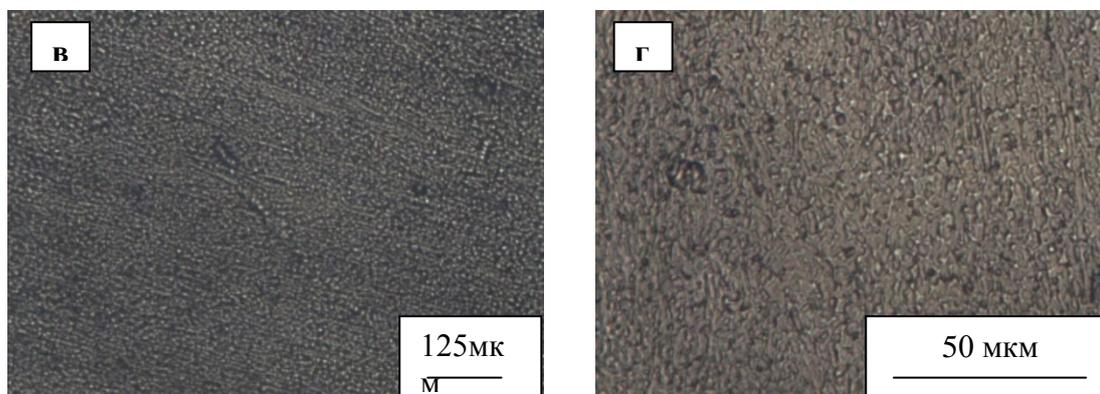


Рисунок 2 - Структуры сплава VT23 ионной имплантации циркония. в х 80; г х 500

В результате измельчения структуры после ионной имплантации ионами циркония возрастает микротвердость в поверхностном слое образца. Если в исходном состоянии микротвердость составляет 1580 МПа и постоянна по всему сечению образца, то после ионной имплантации ионами циркония микротвердость поверхностного слоя (толщиной 0,1-0,4 мкм) возрастает до 2080 МПа, а затем плавно снижается на глубине 2-5 мкм до исходного значения.

Механические свойства термообработанного и имплантированного образца представлены на рисунке 3 и в таблице 1.

Таблица 1- Механические свойства термообработанного и имплантированного образцов титанового сплава VT23

Характеристики сплава	Сплав VT23 (термообработанный по стандартному режиму).	Сплав VT23 после ионной имплантации ионами циркония .
Предел упругости, $\sigma_0$ , МПа	1150	1320
Предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , МПа	1796	1561
Предел прочности, $\sigma_b$ , МПа	1581	1802

Как следует из представленных данных, ионная имплантация атомов циркония приводит к повышению одновременно и прочности и пластичности титанового сплава VT23.

Поэтому можно ожидать повышения усталостных характеристик у образцов после ионной имплантацией ионами циркония по сравнению с термообработанными по стандартному режиму образцов титанового сплава.

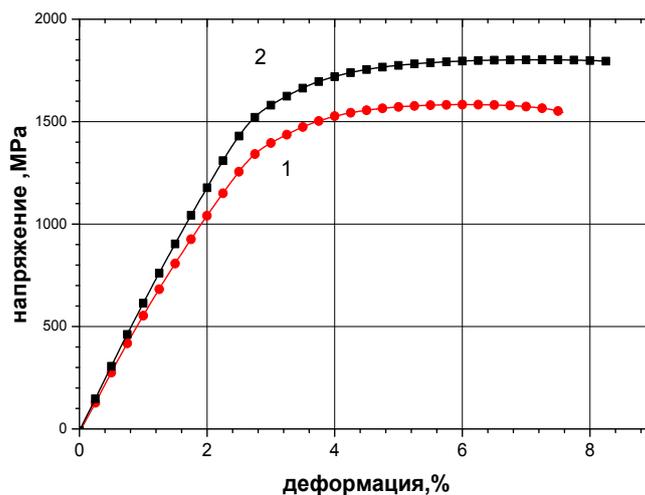


Рисунок 3 - Диаграмма растяжения образцов сплава VT23: 1- закаленного и состаренного образца; 2 - после ионной имплантации ионами циркония

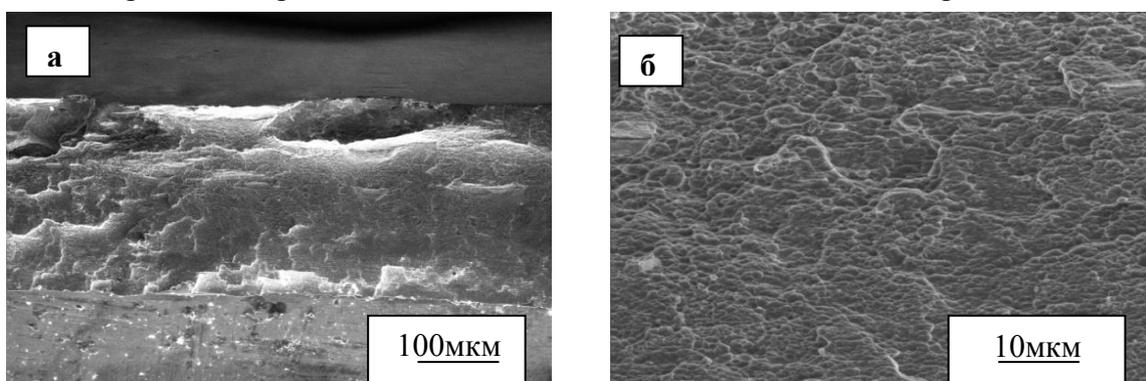


Рисунок 4 - Исследование структуры сечения образца титанового сплава VT23 закаленного и состаренного, после испытания на растяжение с увеличением: а) 200; б) -1000

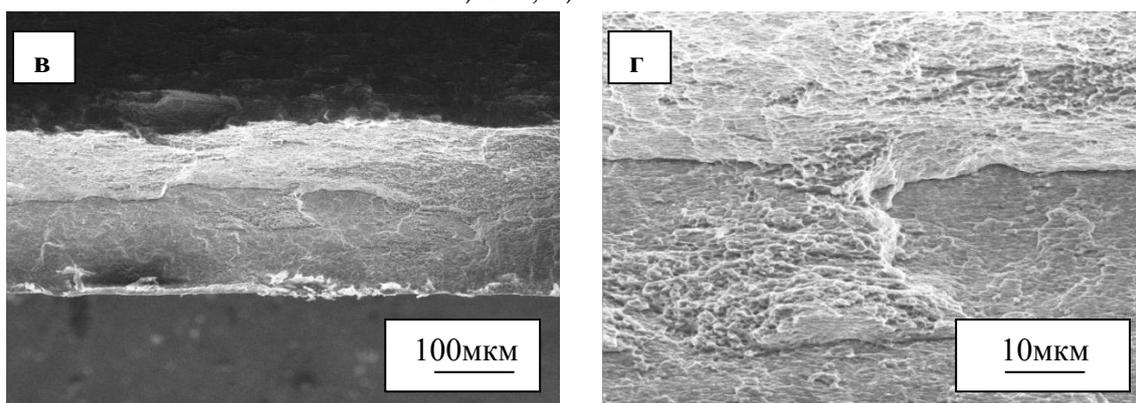


Рисунок 5 - Исследование структуры сечения образца титанового сплава VT23 закаленного, состаренного, с ионной имплантацией ионами циркония после испытания на растяжение с увеличением: в) 200; г) 1000

### **Фрактография**

На рисунках 4 и 5 представлены фотографии поверхности разрушения растянутых образцов сплава ВТ23. Из рисунков видно, что поверхность разрушения термообработанного образца имеет вид ручьистого излома. Наличие ручьистого излома показывает, что разрушение является квазихрупким, доля пластичного (вязкого) излома с характерным видом чашечного излома очень мала.

После ионной имплантации титанового сплава ВТ23 ионами циркония на картинах разрушения наблюдается значительная доля чашечного вида излома, свидетельствующего о смене механизма разрушения - от хрупкого к вязкому. Эти данные о характере излома и изменении его вида хорошо согласуются с данными механических испытаний.

### **Выводы по работе**

Исследована структура и механические свойства титанового сплава ВТ23 в состоянии после стандартной термообработки и ионной имплантации ионами циркония. Показано, что ионная имплантация ионами циркония в поверхностный слой сплава приводит к измельчению зерна в поверхностном слое, увеличению его микротвердости и одновременному повышению прочности и пластичности имплантированного образца сплава ВТ23.

### **Список литературы**

1. Аношкин Н.Ф., А.Ф.Белов. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М., "Металлургия,- 1980.- С.464.
2. Вульф Б.К. Термическая обработка титановых сплавов. М., Metallurgia, 1969г. 372 с.
3. Хорев А.И. Высокопрочный титановый сплав ВТ23 и его применение в перспективных сварных и паяных конструкциях. "Сварочное производство" - 2008. - N 9 (886). - С.3-8.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРУЖЕНИЯ НА ЭФФЕКТЫ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ И ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ КРУЧЕНИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА Ti49.2 Ni50.8(ат.%)**

*П.В.ПОГОРЕЛЕЦ<sup>1</sup>, В.Н.ГРИШКОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

### **Введение**

В последнее время в различных областях медицины и техники широко применяются сплавы на основе никелида титана, обладающие уникальными характеристиками эффектов памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности[1,2]. Способность накапливать и возвращать большие неупругие деформации (до 10%) связана с реализацией термоупругих мартенситных превращений(МП): при предварительном деформировании образцов в области существования мартенситной фазы и последующем нагреве до завершения перехода мартенситной фазы в высокотемпературную фазу В2 реализуется однократный ЭПФ. При изотермическом нагружении образцов вблизи температуры начала МП в свободном (ненагруженном) состоянии сплава

генерация мартенситной фазы происходит под воздействием приложенных напряжений и сопровождается накоплением макроскопической деформации с последующим возвратом этой деформации при снижении уровня приложенных напряжений в процессе разгрузки, что обусловлено обратным переходом мартенситной фазы в исходную фазу, т.е. реализуется эффект сверхэластичности. В зависимости от близости температуры изотермического цикла «нагружение-разгрузка» по отношению к температуре начала МП в мартенситной В19' в ненагруженном состоянии, и величины приложенного внешнего нагружения, часть мартенсита В19' (его еще называют деформационным мартенситом В19') после полной разгрузки образцов может стабилизироваться дефектами кристаллической структуры, а возврат связанной с ним деформации будет реализовываться при последующем нагреве в виде однократного ЭПФ. Величина недовозврата деформации после завершения формовостановления при нагреве разгруженных образцов является чисто пластической остаточной деформацией, накопленной при изотермическом нагружении.

Цель данной работы-исследовать влияние температуры изотермических циклов «нагружение-разгрузки» и максимальной заданной в каждом цикле деформации на проявление обратимой мартенситной деформации при реализации эффектов сверхэластичности памяти формы и величину накапливаемой в процессе изотермического нагружения пластической деформации.

#### **Материалы и методика эксперимента**

Исследования проводили на сплаве  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (ат.%), произведенного ЗАО «Промышленный центр МАТЭКС» из компонентов технической чистоты. Исходное состояние образцов, вырезанных из полуфабрикатов в виде стержней диаметром 30 мм, характеризуется крупнозернистой структурой с размерами зерен от 10 до 50 мкм при их среднем размере  $d_{cp} = 27$  мкм. Температура и последовательности МП определяли по температурным зависимостям электросопротивления в интервалах реализации мартенситных превращений. Исследования неупругих свойств сплава, связанных с МП, и накопления при этом пластической деформации проводили при кручении образцов на установке типа обратного крутильного маятника, снабженного нагревательным блоком. Измеряемые величины накопления деформации при изотермическом нагружении образцов,  $\gamma_{зад}$ , величину возврата деформации при изотермической разгрузке (эффект сверхпластичности,  $\gamma_{св}$ ), величину возврата деформации при последующем нагреве разгруженных образцов( ЭПФ,  $\gamma_{эфф}$ ) и остаточную пластическую деформацию( $\gamma_{гр}$ ) (рисунок 1, а,б).

Величину деформации при кручении рассчитывали следующим образом:

$$\gamma = \arctg\left(\frac{2\varphi}{l}\right), \text{ где } r, l \text{ и } \varphi \text{ радиусы образца, длины рабочей части и угол закручивания, соответственно. Деформацию } \gamma_{зад} \text{ в каждом цикле последовательно увеличивали вплоть до разрушения образцов.}$$

#### **Результаты и обсуждение**

Установлено, что при охлаждении ненагруженных образцов реализуется последовательность МП  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , где B2, R и B19' – исходная высокотемпературная кубическая фаза, ромбоэдрическая R и моноклинная B19' мартенситные фазы, соответственно. При нагреве МП протекают в обратной последовательности. Температура МП  $B2 \leftarrow R$ ,  $T_R=305K$ . Температура начала и завершения МП  $R \rightarrow B19'$ ( $M_n$  и  $M_k$ ) и обратного МП  $B19' \rightarrow R$ ( $A_n$  и  $A_k$ ) равны, соответственно, 268K, 248K, 281K, 292K.

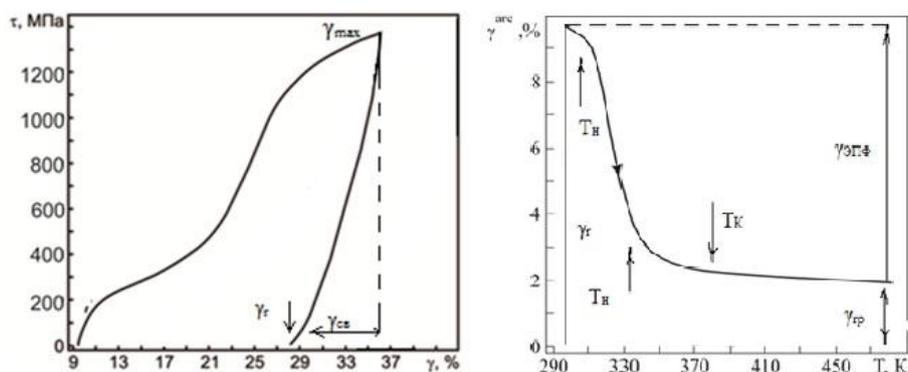


Рисунок 1 – Проявление эффекта сверхэластичности(а) и эффекта памяти формы(б)

Изотермические циклы «нагрузка-разгрузка», « $\tau - \gamma$ », проводили при температурах 285К, 296К, 328К и 346К: вблизи начала Мн, вблизи  $T_r$  и в области существования В2 фазы, соответственно). Зависимости « $\tau - \gamma$ » при этих температурах приведены на рисунке 2. На зависимостях « $\tau - \gamma$ », полученных при 285К и 296К, выявляются четыре стадии: начальная стадия(квазиупругое линейное увеличение деформации с ростом  $\tau$ ) при  $\tau = \tau_m$  (напряжение начала генерации мартенсита В19') переходит в площадку псевдотекучести (стадия 2), на которой возникает основная доля мартенсита В19'.

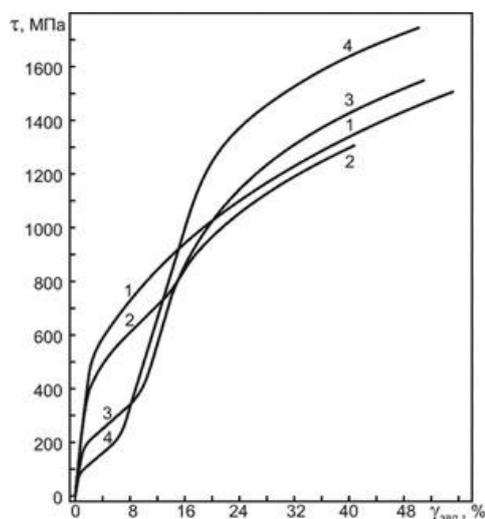


Рисунок 2 - Зависимости «напряжение-деформация» сплава Ti<sub>49.2</sub>Ni<sub>50.8</sub>(ат.%) при: 1 – 346К, 2 – 328К, 3 – 296К, 4 – 285К

Затем следует стадия деформационного упрочнения, переходящая в стадию развития интенсивного пластического течения образцов. Чем выше температура, тем выше  $\tau_m$  и тем менее выражена площадка псевдотекучести. В процессе нагружения при 346К(вдали от  $T_r$  и Мн) развитие пластического течения и генерация мартенсита В19' происходят одновременно, что обуславливает параболический вид зависимости  $\tau - \gamma$ .

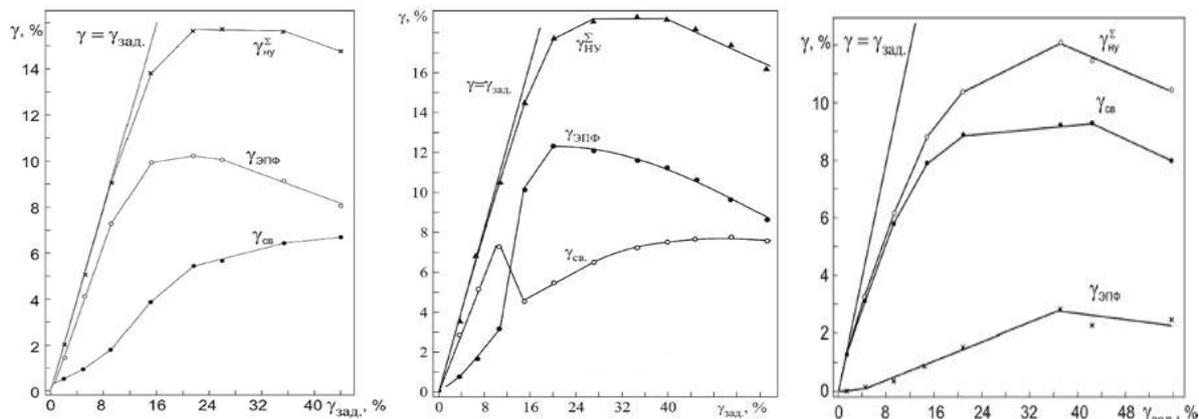


Рисунок 3 – мартенситная неупругая деформация, возвращаемая в режиме проявления эффекта сверхэластичности,  $\gamma_{св}$ , эффекта памяти формы,  $\gamma_{Эпф}$ , и суммарная неупругая деформация  $\gamma_{НУ}^{\Sigma} = \gamma_{св} + \gamma_{Эпф}$ , в зависимости от заданной деформации,  $\gamma_{зад}$ , в промежуточных циклах «нагрузка-разгрузка» при 285К(а), 296К(б) и 346К(в)

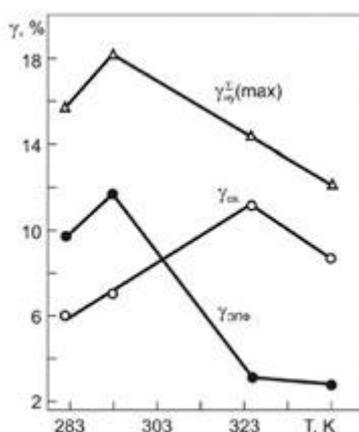


Рисунок 4 – величина максимальной неупругой мартенситной деформации,  $\gamma_{НУ}^{\Sigma}(max) = \gamma_{св} + \gamma_{Эпф}$ , состоящих ее вкладов неупругой деформации, возвращаемой в режиме проявления сверхэластичности,  $\gamma_{св}$ , и в режиме проявления эффекта памяти формы,  $\gamma_{Эпф}$ , в зависимости от температуры изотермического нагружения образцов сплава Ti49.2 Ni50.8(ат.%) с крупнозернистой структурой

Полученные в процессе испытаний при выбранных температурах деформирования зависимости  $\gamma_{св}$ ,  $\gamma_{Эпф}$  и  $\gamma_{НУ}^{\Sigma}$  от величины заданной деформации в промежуточных циклах  $\tau - \gamma$  представлены на рисунке 3. В целом, эти зависимости имеют качественно подобный вид: при увеличении  $\gamma_{зад}$ ,  $\gamma_{НУ}^{\Sigma}$ ,  $\gamma_{св}$  и  $\gamma_{Эпф}$  увеличиваются, достигают максимума, а при больших  $\gamma_{зад}$  наблюдается деградация неупругой мартенситной деформации. Вместе с тем, соотношение мартенситной деформации, возвращаемой в режиме проявления эффекта сверхэластичности,  $\gamma_{св}$ , и ЭПФ,  $\gamma_{Эпф}$  зависит от температуры изотермического нагружения. После нагружения при 285К, наиболее близкой к температуре начала МП  $R \rightarrow B19'$  (268К), во всем интервале заданных деформаций доминирует возврат неупругой деформации в режиме проявления ЭПФ, рисунок 3(а). После нагружения вблизи температуры начала МП  $B2 \rightarrow R$  (при 296К, рисунок 3(б)) в области малых заданных деформаций ( $\gamma_{зад} < 12\%$ )  $\gamma_{св} > \gamma_{Эпф}$ , а затем (при  $\gamma_{зад} > 12\%$ ) доминирует возврат мартенситной деформации в режиме проявления однократного ЭПФ. При увеличении температуры изотермических циклов  $\tau - \gamma$  до 328К и 346К (выше  $M_n$  и  $T_R$ ), рисунок 3(в), мартенсит  $B19'$ , формирующийся при нагружении, нестабилен в отсутствии внешнего напряжения и, в основном, превращается в исходную  $B2$  фазу при разгрузке образцов в режиме проявления эффекта сверхэластичности. Доля мартенсита  $B19'$ , испытывающая МП  $B19' \rightarrow B2$  при нагреве разгруженных образцов мала, и, соответственно, мала  $\gamma_{Эпф}$  рисунок 3(в)

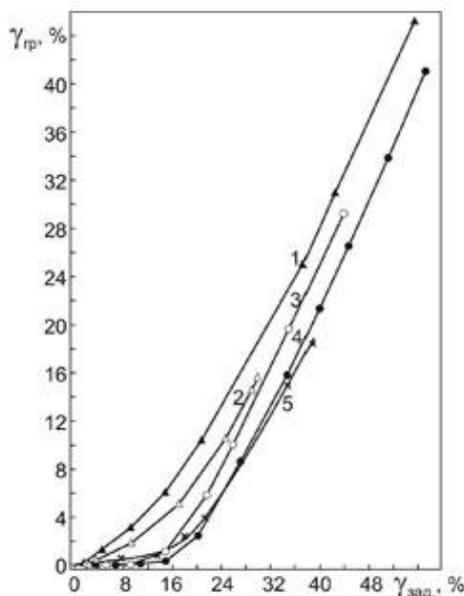


Рисунок 5 - Накопление пластической деформации,  $\gamma_{гр}$ , в зависимости от величины заданной деформации,  $\gamma_{зад}$ , в промежуточных изотермических циклах «нагрузка-разгрузка» при: 1-346К; 2-328К; 3-285К; 4 и 5–296К; 1-4 сплав Ti49.2 Ni50.8(ат.%), 5-сплав Ti49.5 Ni50.5(ат.%), образцы с крупнозернистой структурой

Максимальная обратимая мартенситная деформация  $\gamma_{HV}^{\Sigma(max)}$  и составляющие ее вклады  $\gamma_{св}$  и  $\gamma_{ЭПФ}$  в зависимости от температуры нагружения образцов приведены на рисунке 4. Из рисунка 4 следует, что  $\gamma_{HV}^{\Sigma(max)}$  после нагружения вблизи 296К достигает 18,2% и уменьшается как после нагружения вблизи МП, так и после нагружения вдали от температуры МП (при 328К и 346К). В составе  $\gamma_{HV}^{\Sigma(max)}$  при  $T \leq 296К$  преобладает возврат неупругой деформации в режиме проявления ЭПФ, а при  $T > 296К$  - в режиме проявления сверхэластичности. Подобное изменение  $\gamma_{HV}^{\Sigma(max)}$ ,  $\gamma_{св}$  и  $\gamma_{ЭПФ}$  коррелирует с зависимостями накопления пластической деформации,  $\gamma_{гр}$ , в процессах нагружения при этих температурах, приведенных на рисунке 5. Из рисунка 5 следует, что минимальный темп накопления  $\gamma_{гр}$  при увеличении  $\gamma_{зад}$  наблюдается при 296К и величина накопления  $\gamma_{гр}$  растет как при уменьшении температуры нагружения, так и при ее увеличении. При этом развитие пластической деформации в мартенсите В19' при температурах 285К и 296К приводит к снижению подвижности границ мартенситных доменов, обуславливает стабилизацию мартенсита В19' после разгрузки образцов и, соответственно, способствует возврату деформации только при дополнительном нагреве в режиме проявления ЭПФ. При нагружении вдали от температур МП (в В2 фазе при 328К и 346К) одновременно в разных объемах образца реализуются МП в фазу В19' и накопление пластической деформации. При этом часть объема образцов не испытывает МП (наиболее пластически деформированные микрообъемы), что приводит в целом к понижению  $\gamma_{HV}^{\Sigma(max)}$ . Микрообъемы с более низким уровнем напряжений испытывают МП в мартенсит В19', но этот мартенсит нестабилен при снятии внешней нагрузки, что обуславливает доминирование возврата неупругой деформации в режиме проявления сверхэластичности в данном случае.

### **Заключение**

Показано, что максимальная величина суммарной неупругой деформации,  $\gamma_{HY}^{\Sigma}(\max)$ , в крупнозернистом сплаве Ti49.2 Ni50.8(ат.%), равна 18,2%, достигается при кручении образцов вблизи температуры начала МП B2→R,  $T_R$ , а при приближении температуры нагружения к температуре начала МП R→B19', Mn, либо после нагружения при температурах выше Mn и  $T_R$   $\gamma_{HY}^{\Sigma}(\max)$  уменьшается. Обнаружена корреляция темпа накопления пластической деформации при увеличении  $\gamma_{зад}$  в процессах нагружения при этих температурах как с уменьшением  $\gamma_{HY}^{\Sigma}(\max)$ , так и с изменением соотношения возврата неупругой деформации в режимах проявления эффекта сверхэластичности и ЭПФ.

### **Список литературы**

1. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург. 2000. -149 с.
2. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении.-М: Машиностроение. 1981. -81 с.



## **Секция 2**

### **Поверхностное упрочнение и защитные покрытия**



## ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

*М.Е. ГРАЧЕВА, О.В. КРЫСИНА, Ю.Ф. ИВАНОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: [L-7755me@mail.ru](mailto:L-7755me@mail.ru)

### **Введение**

Одним из способов повышения служебных характеристик деталей машин и механизмов является поверхностное легирование, при котором специальные свойства поверхности достигаются сплошным или локальным формированием на ней сравнительно тонких легированных слоев, свойства которых соответствуют эксплуатационным требованиям [1-6]. Использование в качестве инструмента концентрированные потоки энергии (мощные ионные и электронные пучки, потоки плазмы, лучи лазера и т.д.) позволяет формировать в поверхностных слоях металлов и сплавов неравновесные структурно-фазовые состояния, содержащие наноструктурную составляющую [7, 8]. В результате в поверхностном слое формируется многоуровневая структура, содержащая элементы нано-, мезо- и макроструктуры, обладающее повышенной способностью к релаксации упругих напряжений при высоких физических и прочностных свойствах.

Цель настоящей работы – анализ структуры и свойств поверхностного слоя технически чистого алюминия, подвергнутого электронно-ионно-плазменной обработке.

### **Материал и методика исследования**

В качестве подложки использовали технически чистый алюминий марки А7 (0,16 Fe, 0,15 Si, 0,04 Zn, 0,01 Cu, 0,01 Ti, остальное Al, вес. %). На поверхность подложки наносили вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием пленку титана толщиной 0,5 мкм. Для нанесения покрытия использовали ионно-плазменную установку «ТРИО», оснащенную двумя модернизированными электродуговыми испарителями ДИ-100 с усиленным охлаждением испаряемого катода и оригинальным плазменным источником на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым катодом «ПИНК» (установка института сильноточной электроники СО РАН). Процесс напыления включал в себя очистку, активацию, травление рабочих поверхностей подложек в плазме дугового разряда низкого давления и собственно синтез вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом покрытий титана. В качестве материала испаряемых катодов использовали технически чистый титан ВТ1-0.

Формирование поверхностных сплавов осуществляли, облучая систему пленка/подложка высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» (институт сильноточной электроники СО РАН). Электронно-пучковая установка «СОЛО» оснащена электронным источником, формирующим электронный пучок диаметром до 5 см с энергией электронов до 25 кэВ, регулируемой длительностью импульсов (20-200) мкс, частотой следования импульсов до  $10\text{ с}^{-1}$  и плотностью энергии до  $100\text{ Дж/см}^2$ , позволяющим использовать его для импульсной термической обработки поверхности металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов и покрытий.

Исследования фазового состава модифицированной поверхности проводили методами рентгеноструктурного анализа (поверхность облучения, дифрактометр XRD 6000). Структуру поверхности облучения анализировали методами оптической (микровизор металлографический  $\mu$  Vizo-MET-221) и сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM-515 «Philips»). Элементный состав поверхностного слоя материала определяли методами микрорентгеноспектрального анализа, используя микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips». Механические свойства поверхностного сплава анализировали, используя прибор ПМТ-3 (определяли микротвердость по Виккерсу при нагрузках на индентер 50, 100, 200 и 500 мН) и NanoTest 600 (нанотвердость при нагрузках на индентер 10 и 50 мН). Исследования коэффициента трения и скорости износа поверхностного слоя проводили в геометрии диск-штифт с помощью трибометра (CSEM, Швейцария) при комнатных температуре и влажности. В качестве контр-тела использовали шарик из сплава ВК8 диаметром 3 мм, диаметр трека составлял (4 – 6) мм, скорость вращения – 2,5 см/с, нагрузка – (1 – 5) Н, дистанция до остановки – (50 – 100) м, количество оборотов – (3000 – 8000). Объем износа поверхностного слоя определяли после проведения профилометрии образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра MicroMeasure 3D Station (Stil, Франция). Скорость износа рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{2 * \pi * R * A}{F * L}, \text{ [мм}^3\text{/Н}\cdot\text{м]},$$

где R – радиус трека [мм], A – площадь поперечного сечения канавки износа [мм<sup>2</sup>], F – величина приложенной нагрузки [Н], L – пройденная шариком дистанция [м].

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование структуры системы пленка (титан) / подложка (алюминий) осуществляли методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. В результате выполненных исследований было установлено, что облучение системы пленка/подложка высокоинтенсивным импульсным электронным пучком приводит к фрагментации покрытия сеткой микротрещин (рис. 1, а). Размеры фрагментов изменяются в пределах от 40 мкм до 150 мкм. Фрагменты разделены протяженными прослойками (рис. 1, б), поперечные размеры которых изменяются в пределах от 5 мкм до 20 мкм. В стыках фрагментов прослойки приобретают глобулярную форму, либо форму растянутого тройного узла.

Методы сканирующей электронной микроскопии позволяют осуществить микрорентгеноспектральный анализ элементного состава различных областей поверхностного слоя. Выполненные таким образом исследования показали, что объем фрагментов имеет следующий элементный состав (вес. %):  $\approx 45\%$  Al,  $\approx 54\%$  Ti,  $\approx 1\%$  Fe. Принимая во внимание тот факт, что рентгеновские спектры формируются в слое толщиной (3...4) мкм, следует считать, что объем фрагментов представлен пленкой титана, расположенной на алюминиевой подложке. Анализ прослоек, расположенных вдоль границ фрагментов, выявил следующий элементный состав (вес. %):  $\approx 96\%$  Al,  $\approx 3\%$  Ti,  $\approx 1\%$  Fe. Следовательно, прослойки, расположенные вдоль границ фрагментов, сформированы сплавом на основе алюминия. Таким образом, в результате облучения системы покрытие (титан)/ подложка (алюминий) наблюдается фрагментация покрытия сеткой микротрещин и заполнение микротрещин расплавленным алюминием, т.е. имеет место вплавление тугоплавкого покрытия (титан) в легкоплавкую подложку (алюминий).

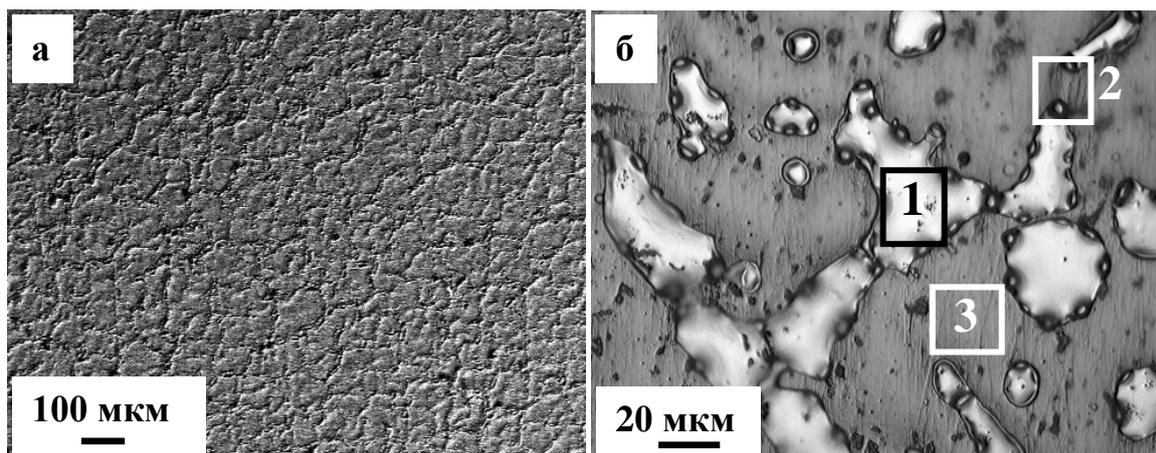


Рисунок 1 - Структура поверхности системы пленка (титан) / подложка (алюминий), облученной высокоинтенсивным электронным пучком; а – изображение получено методами сканирующей электронной микроскопии; б – методами оптической микроскопии

Исследование фазового состава системы пленка/подложка, облученной электронным пучком, осуществляли методами рентгеноструктурного анализа в геометрии Брегга-Брентано. В результате выполненных исследований выявлено наличие в поверхностном слое (слое толщиной  $\sim 5$  мкм) следующих фаз: твердые растворы на основе алюминия и титана, а также алюминид титана состава  $Al_3Ti$ , объемная доля которого  $\approx 3$  %.

Анализ твердости поверхностного слоя, выполненный при минимальной нагрузке на индентор (10 мН, прибора NanoTest 600), позволил оценить твердость покрытия титана, облученного высокоинтенсивным электронным пучком, которая составила 10,4 ГПа. Увеличение нагрузки на индентор до 50 мН выявило снижение твердости до 0,7 ГПа, что свидетельствует о влиянии подложки на твердость покрытия.

Наноиндентирование позволило оценить величину модуля Юнга (модуль нормальной упругости,  $E$ ) покрытия титана, облученного высокоинтенсивным электронным пучком. Установлено, что при нагрузке на индентор 10 мН  $E = 135$  ГПа. Известно, что модуль Юнга титана при комнатной температуре зависит от ориентировки кристаллитов и содержания примесей и изменяется в широких пределах [9]. В направлении оси  $c$  модуль Юнга  $E = 146$  ГПа, в перпендикулярном направлении — 106 ГПа; для нетекстурованного титана модуль Юнга  $E \approx 112$  ГПа. Сопоставляя полученные нами результаты с литературными данными, можно предположить, что импульсная электронно-пучковая обработка пленки титана приводит к формированию в ней явно выраженной текстуры.

Используя микротвердомер ПМТ-3, выполнили выборочный анализ твердости системы пленка/подложка, обработанной электронным пучком. Определяли микротвердость (нагрузка на индентор 100 мН) областей, указанных на рис. 1, б). Установлено, что твердость областей 1 (областей, расположенных в стыках фрагментов) 785 МПа; областей 2 (прослойки, расположенные по границам фрагментов) – 600 МПа; областей 3 (объемы фрагментов) – 380 МПа. Микротвердость технически чистого алюминия А7, определенная нами, 280 МПа; микротвердость системы пленка (титан)/подложка (алюминий) – 300 МПа.

Выполнены исследования износостойкости и коэффициента трения системы пленка/подложка до и после электронно-пучкового воздействия. Установлено, что облучение системы пленка (титан)/ подложка (алюминий) высокоинтенсивным электронным пучком сопровождается увеличением износостойкости по сравнению с исходным алюминием в  $\sim 7,5$  раз; коэффициент трения при этом не изменяется.

#### **Заключение**

Выполнены исследования структуры, элементного и фазового состава, твердости, износостойкости и коэффициента трения системы покрытие/подложка до и после электронно-пучкового воздействия. Установлено, что облучение системы покрытие (титан) / подложка (алюминий) высокоинтенсивным импульсным электронным пучком ( $15 \text{ Дж/см}^2$ , 50 мкс, 3 имп., 0,3 Гц) приводит к впавлению покрытия (титан) в подложку, многократному увеличению твердости поверхностного слоя (превышение твердость исходного алюминия А7 в  $\sim 40$  раз реализуется на поверхности облучения) и износостойкости (превышение износостойкости над исходным алюминием в  $\sim 7,5$  раз).

#### **Список литературы**

1. Прохоров А.М. Физические принципы обработки материалов импульсной лазерной плазмой // Научные основы прогрессивной технологии. М.: Машиностроение, 1982. – С. 164-211.
2. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. Лазерная обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1975. – 370 с.
3. Шипко А.А., Поболь И.Л., Урбан И.Г. Упрочнение сталей и сплавов с использованием электронно-лучевого нагрева. – Минск: «Навука і тэхніка», 1995. – 280 с.
4. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
5. Андрияхин В.М., Фишкис М.М. Лазеры и перспективы их применения в автомобилестроении. – М.: НИИ Автопром., 1980. – 40 с.
6. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин и др. М.: Круглый стол, 2001. – 528 с.
7. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”. - P.205-240. Ed. by Y. Pauleau: Elsevier. – 2006. – 763 p.
8. Ласковнев А.П., Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, Н.Н. Коваль, В.В. Углов, Н.Н. Черенда, Н.В. Бибик, В.М. Асташинский. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. – Минск: РУП "Издательский дом "Беларуская навука"", 2013. – 287 с.
9. Калачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 1999. – 416 с.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5 ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

*А.Е. МЕЛЬКОВ, Ю.А. ДЕНИСОВА, Ю.Ф. ИВАНОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: melkov\_alexey@mail.ru

### **Введение**

Внедрение автоматизированных систем обработки материалов предъявляет к режущему инструменту весьма высокие требования, что стимулирует развитие новых методов модификации его структуры и свойств. В последние десятилетия бурное развитие получили методы обработки материала, основанные на использовании концентрированных потоков энергии (мощные ионные и электронные пучки, потоки плазмы, лучи лазера и т.д.) [1, 2]. К примеру, в работах [3, 4] показано, что облучение режущего инструмента (сверл) из стали Р6М5 низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком микросекундной (2,5 мкс) длительности воздействия при определенных режимах обработки позволяет повысить его износостойкость в  $\approx 1,7$  раза по сравнению с необлученными сверлами и в  $\approx 1,3$  раза по сравнению со сверлами с покрытием из TiN. Подобные результаты были получены и в работе [5] на инструментальной стали 9Х, обработанной лучами лазера. В качестве физических факторов повышения износостойкости в работах [3, 4] были указаны следующие: 1 - закрепление исходных карбидных частиц  $M_6C$  в матрице приповерхностного слоя вследствие образования переходной области на границе карбид / матрица; 2 - образование дисперсных частиц карбида  $M_3C$  (дисперсионное упрочнение); 3 - высокое содержание  $\gamma$ -фазы в поверхностном слое; 4 - формирование остаточных сжимающих напряжений в модифицированном слое. Вывод о положительном влиянии третьего фактора следует из результатов работы [5], в которой показано, что закалочная структура с повышенным содержанием  $\gamma$ -фазы, сформированная в результате лазерной поверхностной закалки из расплава, обладает высокими прочностными характеристиками. Это связано с превращением метастабильного остаточного аустенита в мартенсит в процессе рабочего нагружения. При этом максимальное увеличение сопротивления изнашиванию и контактной усталости достигается при содержании  $\gamma$ -фазы (50-60) %.

Цель настоящей работы – анализ структуры и свойств поверхностного слоя быстрорежущей стали, подвергнутой обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия.

### **Материал и методика исследования**

В качестве материала исследования использовали быстрорежущую сталь марки Р6М5 (С-(0,82-0,9); Si-до 0,5; Mn-до 0,5; Ni-до 0,4; S-до 0,025; P-до 0,03; Cr-(3,8-4,4); Mo-(4,8-5,3); W-(5,5-6,5); V-(1,7-2,1); Со-до 0,5, остальное Fe, вес. %), термическая обработка которой соответствовала состоянию поставки (закалка 1230 °С, масло; отпуск 3-х кратный при 550 °С, 1 ч) [6]. Образцы имели форму цилиндра толщиной 5 мм и диаметром 15 мм. Модификацию поверхности образцов стали осуществляли высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия на установке «СОЛО» (Институт сильноточной электроники СО РАН [7]) при следующих параметрах пучка электронов: (8, 10, 12, 15, 20) Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 3 имп, 0,3 с<sup>-1</sup>. Исследования фазового состава модифициро-

ванной поверхности осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000). Структуру поверхности облучения анализировали методами оптической (микровизор металлографический  $\mu$  Vizo-MET-221), сканирующей (прибор SEM-515 «Philips») и просвечивающей дифракционной (прибор М-125) электронной микроскопии. Механические свойства стали анализировали, определяя микротвердость по Виккерсу (прибор ПМТ-3, нагрузки на индентер 50, 100, 200 и 500 мН)

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследования структуры, выполненные методами металлографии, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии показали, что в состоянии поставки сталь Р6М5 является многофазным поликристаллическим агрегатом, средний размер зерен которого 14,3 мкм. Основной фазой исследуемой стали является твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа, имеющий структуру отпущенного мартенсита (рис. 1, а). Второй по занимаемому объему фазой является карбид состава  $M_6C$ , размеры частиц которого изменяются в диапазоне от 0,2 мкм до 8 мкм, средний размер 0,91 мкм; объемная доля  $\approx 21\%$  (рис. 1 а, б). В незначительном количестве ( $\approx 1\%$ ) выявлены карбиды типа  $V_8C_7$  и  $V_4C_3$ . Частицы карбида ванадия имеют округлую форму и средние размеры 9 нм (если расположены на дислокациях), или форму тонких прослоек и средние размеры 10 нм x 24 нм – если расположены вдоль границ кристаллов мартенсита.

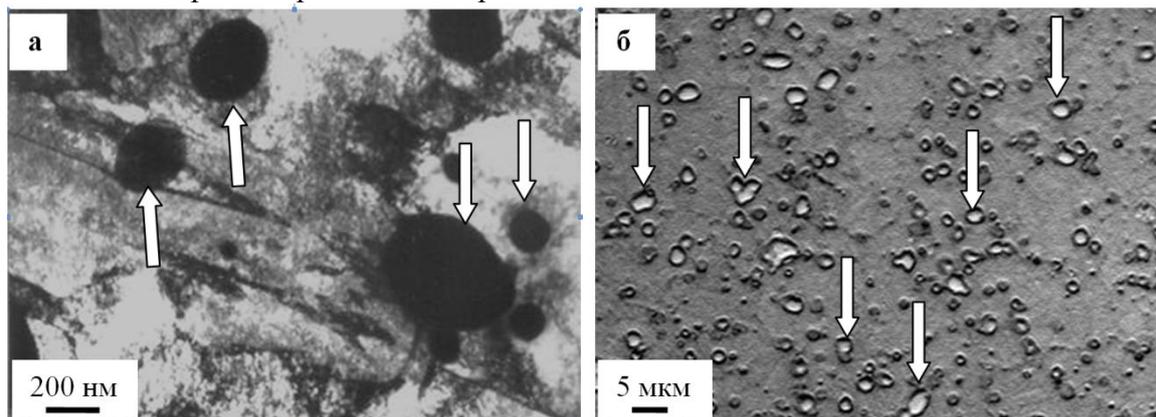


Рисунок 1 - Структура стали Р6М5 перед облучением электронным пучком; а – просвечивающая электронная микроскопия; б – металлография. Стрелками указаны частицы карбидной фазы типа  $M_6C$

Модификацию структуры и фазового состава поверхностного слоя стали осуществляли, облучая образцы высокоинтенсивным электронным пучком. Следуя результатам работ [3-5] предполагалось, что высокоскоростная термическая обработка стали электронным пучком приведет к формированию в поверхностном слое субмикро- и нанокристаллической многофазной закалочной структуры с высоким содержанием остаточного аустенита.

Облучение стали Р6М5 электронным пучком с плотностью энергии  $E_s = 8 \text{ Дж/см}^2$  приводит к появлению микротрещин, расположенных преимущественно вдоль границы раздела карбид/матрица, реже, в объеме наиболее крупных (3 – 8 мкм) частиц карбидной фазы (рис. 2, а). Обработка стали в режимах начального плавления поверхностного слоя ( $10...12 \text{ Дж/см}^2$ ) сопровождается частичным рас-

творением карбидной фазы. Практически полное растворения частиц карбидной фазы наблюдается при облучении стали в режиме интенсивного плавления ( $15 \text{ Дж/см}^2$ ). Одновременно с этим на поверхности облучения формируется большое количество микрократеров (рис. 2, б). С увеличением плотности энергии пучка электронов количество микротрещин снижается, что обусловлено, очевидно, растворением карбидов, снижением термических напряжений вследствие повышения фоновой температуры и уменьшением скорости охлаждения поверхностного слоя стали. Судя по микрорельефу поверхности обработки, в результате высокоскоростного охлаждения в приповерхностном слое стали формируется мартенситная структура (рис. 2, в).

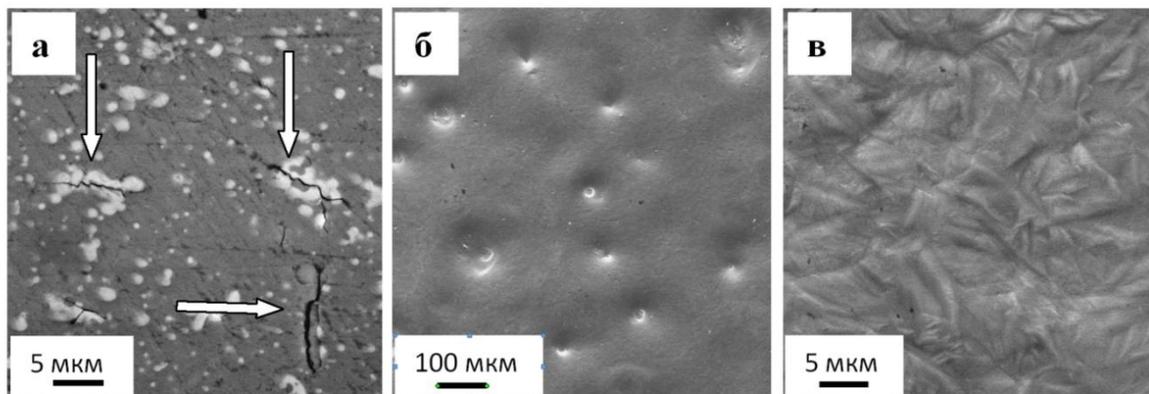


Рисунок 2 - Структура поверхности образцов из стали Р6М5 после обработки электронным пучком с плотностью энергии  $E_s = 8 \text{ Дж/см}^2$  (а);  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  (б, в)

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что обработка стали без оплавления поверхности ( $E_s = 8 \text{ Дж/см}^2$ ) сопровождается протеканием процессов отпуска исходной структуры (рис. 3, а). Одновременно с изменением структуры мартенсита, электронно-пучковая обработка без оплавления поверхности сопровождается  $\alpha \Rightarrow \gamma$  превращением ( $V(\gamma\text{-Fe}) \approx 15\%$ ). Образующийся аустенит располагается островками и тонкими прослойками в стыках и вдоль границ пакетов и кристаллов мартенсита. Электронно-пучковая обработка при  $E_s = 10\text{--}12 \text{ Дж/см}^2$  сопровождается, как отмечалось выше, плавлением поверхностного слоя. Высокоскоростная закалка приводит к формированию закалочной структуры, содержащей кристаллы мартенсита и области остаточного аустенита ( $V(\gamma\text{-Fe}) \approx 23\%$ ) (рис. 3, б). Отличительной особенностью формирующегося мартенсита являются малые размеры пакетов (сотни нанометров) и кристаллов мартенсита (поперечные размеры кристаллов изменяются в пределах  $50\text{--}80 \text{ нм}$ ). При обработке стали электронным пучком с плотностью энергии  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  наблюдается плавление поверхностного слоя и полное растворение расположенных в нем частиц карбидной фазы. Высокоскоростное охлаждение стали приводит к формированию в поверхностном слое многофазной структуры ячеистой кристаллизации размерами ( $100\text{--}200 \text{ нм}$ ) (рис. 3, в). Ячейки сформированы  $\alpha$ -фазой или  $\gamma$ -фазой на основе железа ( $V(\gamma\text{-Fe}) \approx 71\%$ ). По границам ячеек располагаются выделения карбидной фазы состава  $M_6C$  и  $MC$  (значком «М» обозначены элементы W, Mo или V).

Осуществлен анализ и выявлено снижение микротвердости поверхностного слоя стали, обработанной электронным пучком: с увеличением плотности энергии пучка электронов от  $8 \text{ Дж/см}^2$  до  $12 \text{ Дж/см}^2$  микротвердость стали снижается в  $\sim 1,6$

раза. При большей плотности энергии пучка электронов микротвердость поверхностного слоя стали увеличивается.

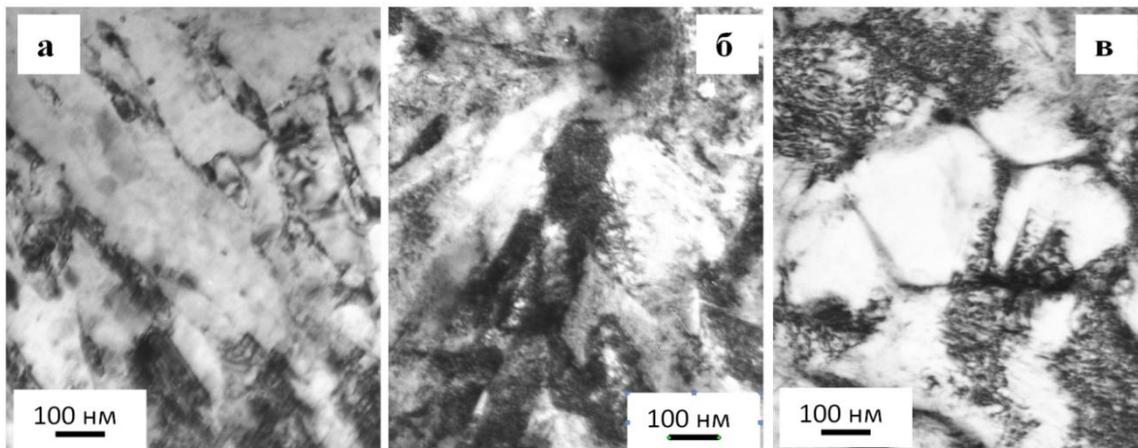


Рисунок 3 - Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя стали Р6М5, облученной электронным пучком при плотности энергии 8 Дж/см<sup>2</sup> (а); 12 Дж/см<sup>2</sup> (б); 15 Дж/см<sup>2</sup> (в)

### Заключение

Выполнены исследования и установлено, что облучение стали высокоинтенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления сопровождается формированием многофазной наноразмерной закалочной структуры. Выявлено существенное увеличение объемной доли остаточного аустенита, что является основной причиной снижения микротвердости поверхностного слоя облученной стали.

### Список литературы

1. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
2. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин и др. М.: Круглый стол, 2001. – 528 с.
3. Guenzel R., Matz W., Ivanov Yu.F., Rotshtein V.P. Pulsed electron-beam treatment of high-speed steel cutting tools: structure-phase transformation and wear resistance // 1 International Congress on Radiation physics, high current electronics and modification of materials. – Tomsk, Russia, 24-29 sept. 2000. - V.3.- P.303-307.
4. Ivanov Yu., Matz W., Rotshtein V., Gunzel R., Shevchenko N. Pulsed electron-beams melting of high-speed steel: structural phase transformations and wear resistance // Surface and Coatings Technology. – 2002.- №150.- P.188-198.
5. Вязьмина Т.М., Крапошин В.С., Полухин В.П., Веремеевич А.Н. Механические свойства стали 9Х после лазерной закалки по различным режимам // Поверхность. – 1990. - №5. – С. 141-146.
6. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин, и др. Под общ. ред. В. Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

7. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. - 2008. - №5. - С. 60-70.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

*И.В. ПУХОВА<sup>1</sup>, ГАЛЬЧЕНКО Н.К.<sup>2</sup>, КОЛЕСНИКОВА К.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

e-mail: [ivpuhova@mail.ru](mailto:ivpuhova@mail.ru)

В последнее время в сфере электронно-лучевых технологий появились новые перспективные направления, которые до сих пор относились к разделу научной фантастики, например такие как: многолучевая технология – разделение одного луча на десятки, липкие металлы – выращивание микроигл на поверхности детали, 3D технология – выращивание трехмерной модели детали сложной формы из порошка [1].

При определенных технологических приемах электронный луч может обеспечить почти неограниченное разнообразие режимов воздействия электронного пучка на поверхность обрабатываемой детали, таких как сварка, термообработка, зондирование и модифицирование поверхности, например, нанесение простейшего рисунка. Однако, реализовать эти преимущества электронного луча в полной мере можно только посредством электронной автоматизации. С развитием систем автоматизированного управления область применения электронного луча значительно расширилась, но на физическом уровне технология достижения необходимого результата гораздо усложнилась. Так, например, оперируя изменением трех - четырех параметров электронного луча, мы можем добиться как сваривания деталей, так и выращивания на их поверхностях трехмерного изображения заданной формы [2].

**Исследование влияния топографии поверхностных слоев металлических материалов на их прочностные характеристики**

Для испытания образцов со структурированными поверхностями готовилось четыре варианта модифицирования:

- 1 – образцы с поперечным односторонним структурированием поверхности;
- 2 - образцы с поперечным двусторонним структурированием поверхности;
- 3 - образцы с продольным односторонним структурированием поверхности;
- 4 - образцы с продольным двусторонним структурированием поверхности;

В качестве испытуемых материалов для исследования механических свойств были изготовлены опытные образцы с периодическими структурами из алюминиевых сплавов (АМцМ; АМг-2М), нержавеющей стали Х18Н10Т, титана марки ВТ0. Для каждого сплава готовилось пять серий образцов, схемы поверхностной модификации представлены на рис. 1.

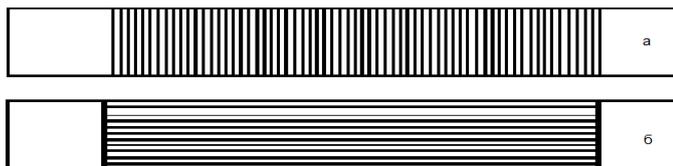


Рисунок 1 – Схемы с поперечным (а) и продольным (б) структурированием поверхности

Структурирование поверхности образцов заключалось в формировании импульсным электронным пучком ( $d_{\text{пучка}}=0,5\div 0,7\text{мм}$ ) периодических структур в виде линий, расположенных на поверхности образцов, предназначенных для механических испытаний, расположенных на равном расстоянии друг от друга (0,5 мм). Глубина структурирования составила  $0,1\div 0,2\text{мм}$ .

Механические свойства сплавов в исходном состоянии и после текстурирования поверхности образцов импульсной электронно-лучевой обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические свойства сплавов в исходном состоянии и после текстурирования поверхности образцов импульсной электронно-лучевой обработки

Исследуемые материалы	Состояние образца, вид обработки	Предел прочности, $R_m$ , МПа	Удлинение, $A$ , %
АМцМ	Исходное состояние	112,7	18,90
	Перпенд. оси раст. (с одной стороны)	110,0	14,6
	С двух сторон	111,5	12,3
	Вдоль оси раст. (с одной стороны)	108,2	14,05
	С двух сторон	111,7	12,5
АМг-2М	Исходное состояние	181,8	15,35
	Перпенд. оси раст. (с одной стороны)	190,7	15,1
	С двух сторон	190,4	19,5
	Вдоль оси раст. (с одной стороны)	186,1	16,6
	С двух сторон	189,7	18,25
ВТ0	Исходное состояние	719,7	17,6
	Перпенд. оси раст. (с одной стороны)	646,5	14,33
	С двух сторон	644,7,	16,18
	Вдоль оси раст. (с одной стороны)	705,3	16,13
	С двух сторон	734,8	13,15
X18H10T	Исходное состояние	799,3	75,7
	Перпенд. оси раст. (с одной стороны)	810,4	78,78
	С двух сторон	811,4	78,6
	Вдоль оси раст. (с одной стороны)	809,8	75,7
	С двух сторон	831,7	76,4

Таким образом, из данной таблицы можно сделать следующие выводы:

1. Поверхностная модификация алюминиевого сплава АМцМ не привела к улучшению его механических свойств, а снизила показатели прочности и удлинения;
2. Для алюминиевого сплава АМг-2М оптимальным режимом поверхностной модификации, показавшим наибольшее увеличение механических свойств, стало поперечное двустороннее структурирование поверхности;
3. На титановый сплав ВТ0 модификация не оказала положительного влияния, т.к. свойства несколько снизились;
4. Продольная двусторонняя модификация поверхности нержавеющей стали Х18Н10Т помогла значительно повысить предел прочности.

**Исследование адгезионной прочности опытных образцов с газотермическими покрытиями, нанесенными на металлические подложки с игольчатой структурой, сформированной посредством комплексной электронно-лучевой модификации**

В работе проводились сравнительные исследования влияния различных видов предобработки поверхности подложек, включая применение метода импульсной электронно-лучевой модификации, на адгезионную прочность и открытую пористость газотермических покрытий.

Для испытания готовилось четыре варианта образцов:

- 1-образцы с покрытиями без промежуточного подслоя;
- 2-образцы с покрытиями, напыленными на промежуточный подслоя из  $Ni_3Al$ ;
- 3- образцы с покрытиями, напыленными на подложки с игольчатой поверхностью (без подслоя);
- 4- образцы с напыленными покрытиями на подложки с игольчатой поверхностью с промежуточным подслоем из  $Ni_3Al$ .

Для текстурирования поверхностей были изготовлены пластины из стали Х18Н10Т размером 25x7мм, предназначенные для последующего нанесения газотермических покрытий из никельхромового сплава ПГСР-4. Режим сканирования металлических подложек электронным пучком был выбран таким, чтобы на их поверхности была сформирована периодическая структура в виде игл. Текстурирование проводилось в вакуумной камере электронно-лучевой установки. Расстояние между выступами ~ 5 мм, высота выступов ~ 5 мм. После напыления покрытия из текстурированных заготовок методом электроискровой резки вырезались «пятаки» для испытания на адгезионную прочность по ГОСТ 10587-84.

Полученные структуры исследовались методами оптической и электронной микроскопии. Испытания образцов на адгезионную прочность проводили двумя методами: методом отрыва штифта (ГОСТ 10587-84), где адгезионная прочность рассчитывается по формуле:  $\sigma = F/S$  ( $\sigma$ -прочность сцепления, МПа; F- разрывное усилие, Н (кгс/см<sup>2</sup>); S- площадь поперечного сечения образцов, (см<sup>2</sup>) и методом царапания алмазным наконечником на приборе Micro Scratch Tester на границе раздела подложки с покрытием при изменяющейся во времени нагрузке от 0 до 7 Н (длина трека - 4 мм). В процессе эксперимента прибор записывал глубину проникновения, характеризующую данное покрытие. Измерение плотности проводили гидростатическим методом по ГОСТ 18898-73.

Изучение характера разрушения газотермических покрытий при испытании прочности сцепления с основой, проведенные с помощью растровой электронной

микроскопии, показывают, что на поверхности стального штифта после отрыва остается сплошной слой покрытия, напыленного на шлифованную поверхность стальных подложек, включая наличие на подложке промежуточного слоя из  $Ni_3Al$  (рис. 2 а, б). Таким образом, слабым звеном при отрыве этих покрытий оказывается их когезионная и адгезионная прочность. Судя по характеру разрушения, дальнейшее улучшение свойств напыленных покрытий достигается изменением топографии поверхности металлической подложки с созданием на ней периодической (игольчатой) структуры методом импульсной электронно-лучевой модификации. При этом наблюдается как повышение адгезионной, так и когезионной прочности за счет улучшения свариваемости между собой частиц напыляемого порошка (рис. 2 в, г).

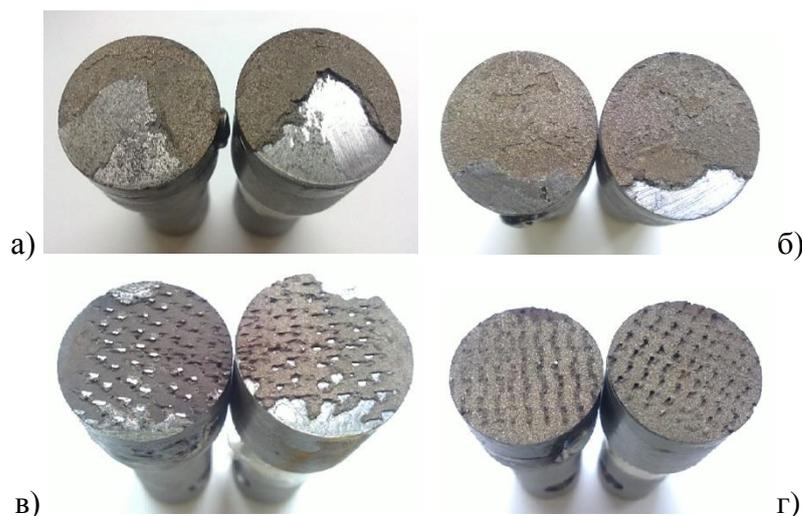


Рисунок 2 – Участки поверхности покрытий после испытания на адгезионную прочность в зависимости от предобработки поверхности подложек: а) шлифованная поверхность подложки; б) напыление на промежуточный подслоем из  $Ni_3Al$ ; в) игольчатая поверхность подложки; г) напыление на игольчатую поверхность подложки с промежуточным подслоем из  $Ni_3Al$

В таблице 2 представлены сравнительные результаты исследования прочности сцепления и открытой пористости покрытий из никельхромового сплава ПГСР-4, нанесенных на подложки из стали X18H10T. Наблюдается корреляция между постепенным возрастанием прочности сцепления покрытия с подложкой и ростом плотности покрытия. Отрыв от подложек смешанный по характеру. Анализ экспериментальных данных показал, что возникающая при напылении на игольчатую поверхность развитая зона химического контакта никельхромового покрытия обеспечивает максимальные значения адгезионной и когезионной прочности (рис. 2 в, г).

Упорядоченный игольчатый рельеф существенно улучшает адгезионные свойства поверхности при нанесении покрытий, что доказывают фотографии микроструктур (рис. 3). Напыленное покрытие, как бы образует соединение по типу разделки «в замок».

Таблица 2 – Влияние предподготовки поверхности подложек из нержавеющей стали X18H10T под напыление покрытий на адгезионную прочность и открытую пористость

Метод обработки поверхности образца перед напылением	Материал подложки X18H10T	Прочность сцепления покрытия, $\sigma_{пр}$ , [МПа]	Плотность покрытий, $\gamma$ , [гр/см <sup>3</sup> ]
Шлифование	Покрытие без подслоя	3,7	7,61
	Покрытие с подслоем из Ni <sub>3</sub> Al;	5,2	7,78
Игольчатая структура	Покрытие без подслоя	10,4	8,32
	Покрытие с подслоем из Ni <sub>3</sub> Al;	14,1	9,14



Рисунок 3 – Микроструктура напыленного покрытия на подготовленную поверхность с помощью электронно-лучевой 3D – модификации

### Заключение

В результате проделанной работы получены опытные образцы материалов и сплавов с новыми специальными свойствами.

Также на данном этапе получены следующие результаты:

1. Упорядоченный рельеф, сформированный на поверхности материалов, существенно влияет на прочностные характеристики.
2. После использования комплексной технологии, предусматривающей перед нанесением покрытий предварительное формирование методом импульсной электронно-лучевой модификации упорядоченного игольчатого рельефа на поверхности подложек, удастся существенно повысить плотность и адгезионную прочность газотермических покрытий.

### Список литературы

1. Обработка элементов силовых передач электронным лучом с малой деформацией и эффектом нескольких процессов.// Матиас Валь, Технология и оборудование электронно-лучевой сварки – 2011, материалы второй Санкт-Петербургской международной конференции: СПб, с.15-26.
2. Электронно-лучевое технологическое оборудование на основе источников электронов с плазменным эмиттером./ С.И. Белюк, Н.К. Гальченко, К.А. Колесникова, А.Г. Рау, С.Ю. Раскошный. Технологии и оборудование электронно-лучевой сварки-2011. Материалы второй Санкт-Петербургской международной научно-технической конференции,- Санкт-Петербург. ООО «Агенство «Вит-Принт», 2011, с. 203-212.

## УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT6 В ПЛАЗМЕ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

*К.Н.РАМАЗАНОВ, И.С.РАМАЗАНОВ, В.В.ЗОЛОТОВ*

Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа

E-mail: [ramazanov.igor.stepanovich@gmail.com](mailto:ramazanov.igor.stepanovich@gmail.com)

### **Введение**

Широкое применение титановых сплавов в авиационной и космической технике связано с их универсальным комплексом физико-механических свойств. Наиболее важными из них являются жаропрочность, немагнитность, высокая удельная прочность и высокая коррозионная стойкость во многих средах [1].

Однако наряду с положительными свойствами имеют место свойства, которые ограничивают применения титановых сплавов в качестве конструкционного материала это низкая твердость поверхности и низкая износостойкость. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методов поверхностного упрочнения, позволяющих эффективно повышать твердость и трибологические свойства поверхности [1,2].

В настоящее время эффективным способом модификации поверхности титановых сплавов является химико-термическая обработка (ХТО), а именно ионное азотирование с использованием разрядов в газе, что позволяет наряду с большой скоростью насыщения сплавов атомами азота получать целенаправленно контролируемую структуру поверхностного слоя при более низкой температуре насыщения и сохранении механических свойств материала с учетом конкретных условий эксплуатации изделий [2,3].

В работах [3,4] для интенсификации процесса ионного азотирования применяют эффект полого катода (ЭПК), использование которого позволяет увеличить скорость насыщения и проводить локальную обработку.

Целью работы является исследование влияния ЭПК на, структуру, фазовый состав и микротвердость поверхностного слоя титанового сплава VT6.

### **Методика проведения исследования**

Эксперименты проводили на модернизированной установке ЭЛУ-5 (рис. 1). Образцы были изготовлены из титанового сплава VT6 в отожженном состоянии (ГОСТ 22178-76), в качестве рабочего газа использовалась смесь аргона и азота (Ar-85% и N-15%).

Электронно-лучевая установка (ЭЛУ-5) была переоборудована в установку для проведения процессов азотирования в тлеющем разряде, с применением (ЭПК).

Замеры микротвердости поверхности обрабатываемых образцов осуществлялись на микротвердомере Buehler Omnimet Micromet – 5101 по 10 замеров в каждой области при нагрузке 0,2Н.

Исследование микроструктуры упрочненного слоя проводились с помощью оптического микроскопа Olympus GX-51.

Определение фазового состава исследуемой поверхности осуществлялось при помощи дифрактометра общего назначения ДРОН-4-07 с фокусировкой гониометра по Бреггу-Брентано, с использованием неподвижной рентгеновской трубкой с медным анодом (Cu-K $\alpha$  излучения).

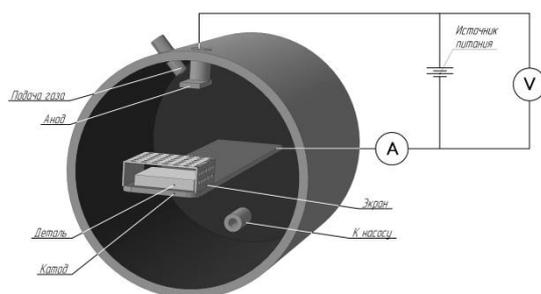


Рисунок 1 - Устройство для реализации способа азотирования в тлеющем разряде с эффектом полого катода

### Результаты исследования

Результаты измерения микротвердости поверхности исследуемых образцов показали, что после азотирования в тлеющем разряде с ЭПК микротвердость на поверхности увеличилась в 4 раза (14800 МПа), а без ЭПК в 2,6 раза (9430 МПа) по сравнению с исходным значением (3570 МПа) (табл.1).

Таблица 1 – Микротвердость с поверхности азотированных образцов

Способ азотирования	Исходная микротвердость $H_{V20}$ МПа	После азотирования $H_{V20}$ МПа	Время насыщения $\tau$ , ч	Режимы ионного азотирования			
				$P$ , Па	$T$ , °C	$I$ , А	$U$ , В
С ЭПК	3570	14800	4	90	750	1,5	600
Без ЭПК		9430		300		3	

Повышение микротвердости обусловлено образованием нитридов титана на поверхности образцов. При этом установлено, что микротвердость образца после азотирования в условиях проявления ЭПК по сравнению с азотированием без ЭПК в 1,6 раза выше, что связано с понижением давления до 90 Па и увеличением концентрации ионов азота в катодной полости под действием осциллирующих электронов [4].

Результаты измерения микротвердости по глубине азотированного слоя представлены на рис.2.

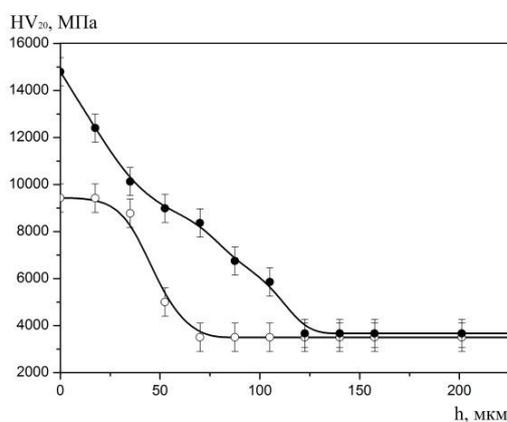


Рисунок 2 - Изменение микротвердости по глубине азотированного слоя: ● – с проявлением ЭПК, ○ – без ЭПК

По графику видно, что, ионное азотирование с проявлением ЭПК имеет преимущество перед традиционным ионным азотированием в толщине получаемого слоя. Наблюдается увеличение толщины упрочненного слоя с  $\sim 20$  мкм до  $\sim 125$  мкм, примерно в 6 раз.

На рис.3. показаны микроструктуры образцов, подвергнутых азотированию в тлеющем разряде различными способами.

На поверхности образцов после азотирования, как в условиях проявления ЭПК, так и без ЭПК, образуется плотный, хорошо сцепленный с матрицей нитридный слой, который придает азотируемому материалу золотистый цвет.

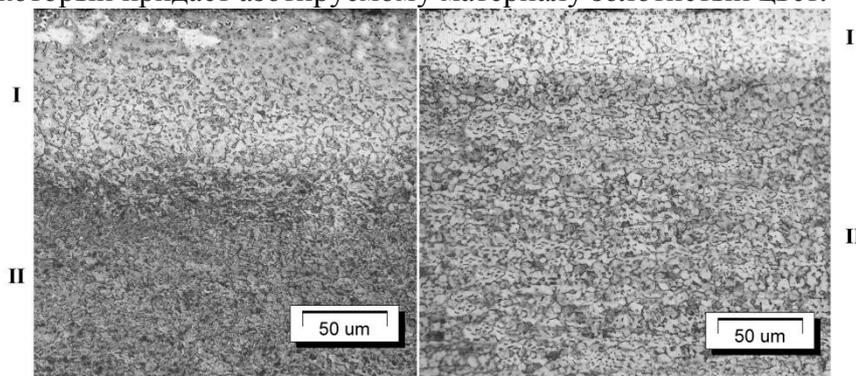


Рисунок 3 - Микроструктура титанового сплава ВТ6 после азотирования: а) с ЭПК; б) без ЭПК; I- азотированный слой, II- основа

Анализ структуры образцов из титанового сплава ВТ6 после азотирования (рис.3.) показал формирование нитридного слоя и диффузионной зоны [2]. После азотирования различными способами, отсутствует крупнозернистая структура, и переход от слоя к слою плавный (рис.3.), что является одним из основных требований к азотированному слою [4].

На рис. 4,5 приведены дифрактограммы образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии и после азотирования в тлеющем разряде с проявлением ЭПК.

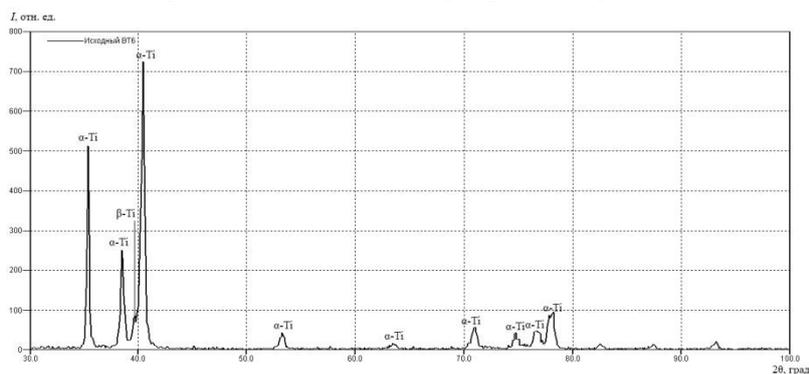


Рисунок 4 - Дифрактограмма сплава ВТ6 в исходном состоянии

Анализ дифрактограммы образца из сплава ВТ6 в исходном состоянии показал, что присутствуют интерференционные пики  $\alpha$ -Ti и рефлексы средней интенсивности  $\beta$ -фазы, на угле  $2\theta=39,6^\circ$ . При этом  $\alpha$ -Ti имеет ГПУ-решетку с параметрами  $a=0,29$  нм,  $c=0,467$  нм,  $\beta$ -Ti – ОЦК-решетку с параметрами  $a=0,325$  нм.

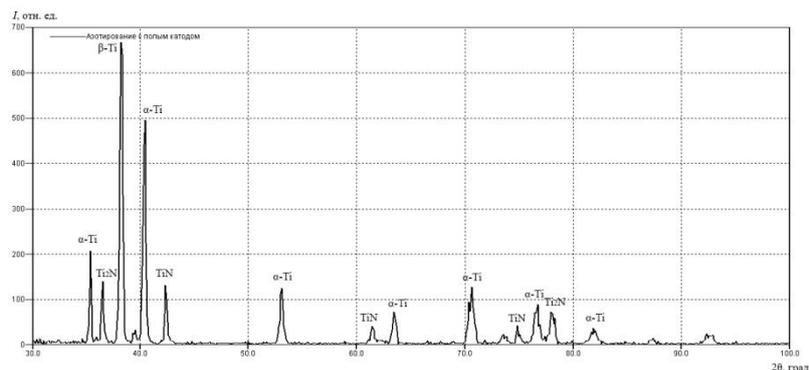


Рисунок 5 - Дифрактограмма сплава ВТ6 после азотирования в плазме тлеющего разряда с ЭПК

Анализ дифрактограммы образца из сплава ВТ6 после азотирования в тлеющем разряде с ЭПК (рис. 5) показал, что по сравнению с исходным состоянием, произошло увеличение количества нитридов титана ( $TiN$ ,  $Ti_2N$ ), что связано с интенсификацией химических реакций и диффузионных процессов, вследствие многократного увеличения концентрации ионов азота в зоне обработки [3,4].

Азотирование с проявлением ЭПК, является эффективным способом структурно-фазового модифицирования титанового сплава ВТ6, повышения микротвердости и трибологических характеристик.

#### Выводы

- Установлено, что, микротвердость образцов из исследуемого сплава после азотирования в тлеющем разряде с проявлением ЭПК увеличилась 4,1 раза, а без ЭПК в 2,6 раза.
- Ионного азотирование с проявлением ЭПК имеет преимущество перед традиционным ионным азотированием в толщине получаемого слоя примерно в 6 раз.
- Анализ микроструктуры показал, отсутствие крупнозернистой структуры, что положительно сказывается на твердости сплава. Установлено, что в условиях проявления ЭПК образуется развитая диффузионная зона.
- Анализ дифрактограмм образцов после азотирования в условиях проявления ЭПК показал, что обработка приводит к образованию на поверхности нитридов титана ( $TiN$ ,  $Ti_2N$ ) различного стехиометрического состава.
- Из анализа полученных данных следует, что азотирование с проявлением ЭПК, является эффективным способом структурно-фазового модифицирования титанового сплава ВТ6, повышения микротвердости и как следствие приводит к улучшению трибологических характеристик.

#### Список литературы

1. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в машиностроении. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977-247с.
2. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд-во МВТУ им Баумана, 1999. 400 с.
3. Будилов, В.В., Агзамов Р.Д., Рамазанов К.Н. Технология ионного азотирования в тлеющем разряде с полым катодом // МиТОМ. №7. С. 25 – 29.

4. Будилов В.В., Рамазанов К.Н. Технология ионного азотирования деталей ГТД в тлеющем разряде с полым катодом// Уфа: УГАТУ, 2008, Вестник УГАТУ Т.10, №1 (26). С. 82–86

## МНОГОТОЧЕЧНАЯ ИМПУЛЬСНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОБРАБОТКА

*Н.В. ТАТАРКИНА<sup>1</sup>, А.И. ЗИГАНШИН<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: Nata\_T09@mail.ru

В работе приведены результаты исследования структурообразования покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна после многоточечной импульсной электронно-лучевой обработки и старения. Структура модифицированных зон характеризуется наличием значительного содержания аустенитной матрицы и эвтектических колоний в виде мелких изолированных включений округлой формы. После старения в диапазоне температур 900-1100°C в структуре модифицированных зон наблюдается значительное количество выделившихся из матрицы мелкодисперсных карбидов Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

В настоящее время существенно возросла доля конструкций, сооружений и оборудования в целом ряде отраслей промышленности, работающих в условиях высоких контактных нагрузок, одновременно сопровождающихся абразивным и ударно-абразивным износом. Следовательно, широко распространена проблема выхода из строя деталей различных машин и механизмов.

В сложившихся условиях первоочередной задачей является повышение экономически целесообразной долговечности и надежности рабочих органов машин, технологического оборудования и инструмента, которые непосредственно связаны с повышением износостойкости [1].

Одним из перспективных способов получения материалов с высокой степенью структурной однородности и дисперсностью упрочняющих фаз в ограниченных объемах может стать комплексная электронно-лучевая технология, включающая вакуумную электронно-лучевую наплавку и многоточечную импульсную электронно-лучевую обработку [2] с последующей термической обработкой (искусственным старением).

### Материалы и методы эксперимента

Покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна с расчетным химическим составом 2.5С, 17Сг, 5V, 1Si, 1Ni, 1Mn, Fe<sub>ост.</sub>(% мас.) были нанесены методом электронно-лучевой наплавки (ЭЛН) в вакууме на подложки из малоуглеродистой стали размером 350×35×5. Толщина наплавленных покрытий составила 3 мм. После шлифовки (до 2 мм) поверхность покрытий была локально обработана с определенной периодичностью (рис.1) импульсным, сфокусированным в точку (Ø1 мм) электронным лучом. После такой обработки по всей площади поверхности покрытия сформировались модифицированные зоны с дискретным точечным распределением в квадратной упаковке. Диаметр каждой зоны составил около 1000 мкм с глубиной в

покрытие 600 мкм. Каждая модифицированная зона образована в результате одного импульса электронного пучка с длительностью 15 миллисекунд и плотностью мощности 56 кВт/см<sup>2</sup>. Термическую обработку образцов «старением» проводили в вакуумной печи при температурах 900 - 1100°C с выдержкой 30 минут. Рентгенофазовый анализ модифицированных зон проводили с использованием рентгеновского дифрактометра [Shimadzu XRD 6000](#). Микрорентгеноспектральный анализ выполняли на приборе Leo Evo 50. Твердость модифицированных зон измеряли с помощью измерительного комплекса Nanotest.

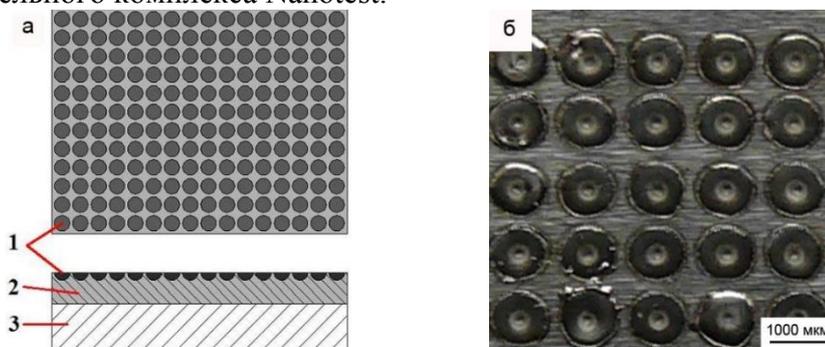


Рисунок 1 - Схематический рисунок (а) и фрагмент поверхности покрытия с модифицированными зонами, полученными многоточечной импульсной электронно-лучевой обработкой (б): 1 – модифицированная зона; 2 – наплавленное покрытие; 3 – стальная подложка

### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1б представлена микрофотография поверхности покрытия из хромованадиевого чугуна после импульсной обработки с образовавшимися модифицированными зонами. Между модифицированными зонами на границах раздела остались прослойки покрытия, не подвергавшиеся воздействию импульсного электронного луча и необходимые для релаксации напряжений.

Результаты металлографических исследований показали изменения микроструктур, произошедшие в покрытии после импульсной электронно-лучевой обработки (рис.2). В отличие от исходного состояния (после наплавки) (рис.2а), структура модифицированных зон характеризуется высокой степенью однородности благодаря равномерному распределению мелких включений округлой формы (рис.2б), которые при большем увеличении представляют собой веерообразные эвтектические колонии (рис.3а).

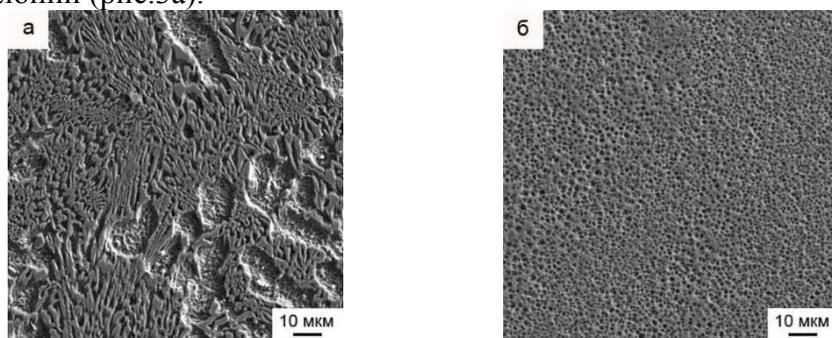


Рисунок 2 - Микроструктура исходного покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна (а) и зоны, модифицированной импульсной электронно-лучевой обработкой (б)

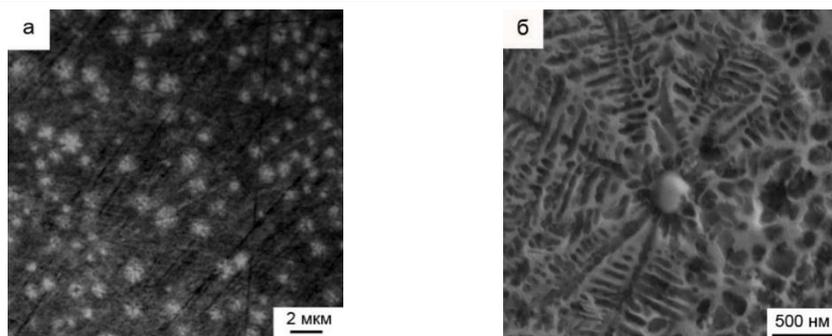


Рисунок 3 - Микроструктура модифицированной зоны (а) и карбид ванадия – ведущая фаза эвтектических колоний (б)

При наплавке на подложку скорость кристаллизации покрытия увеличивается за счет ее большего объема. В результате чего, в структуре покрытий наряду с карбидами  $M_7C_3$  (28% об.),  $V_2C$  (5%) обнаруживается карбид VC (12%), а матрица состоит из аустенита (25%) и мартенсита (30%) (рис.4а). Известно, что карбиды ванадия первыми образуются из расплава и в дальнейшем могут служить центрами образования карбидов  $M_7C_3$  [3].

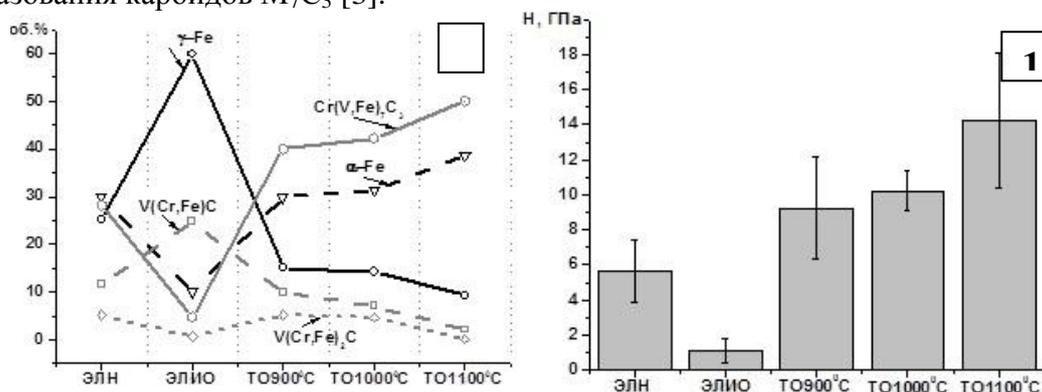


Рисунок 4 - Объемная доля структурных составляющих покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна (а) и твердость (б) в зависимости от вида обработки: ЭЛН – после электронно-лучевой наплавки; ЭЛИО – после электронно-лучевой импульсной обработки; ТО – термическая обработка после ЭЛИО в диапазоне температур 900 - 1100°С

После импульсной обработки материал модифицированных зон уже состоит из преимущественно аустенита (60 об.%) и карбида ванадия VC (25%), являющегося ведущей фазой в эвтектических колониях (рис.3б). В модифицированных зонах отмечено снижение общего содержания объемной доли карбидов с 45 до 30 об.% (рис.4а) за счет их частичного растворения в аустените. Соответственно, увеличивается и доля пересыщенного аустенита: с 25 до 60 об.%. Согласно данным МРСА, матрица модифицированной зоны, в среднем, содержит 17.68Cr, 3.64V, 0.56Si, 0.62Mn, 1.47Ni, 76.03Fe (% мас.), а матрица исходного покрытия – 11.12Cr, 1.47V, 0.66Si, 0.65Mn, 1.7Ni, 84.39Fe (% мас.). Таким образом, показано, что концентрация хрома и ванадия в аустенитной матрице повысилась в 1.6 и 2.5 раза, соответственно, по сравнению с матрицей исходного покрытия. Отсюда следует, что импульсная обработка приводит к формированию модифицированных зон с сильнонеравновесным структурно-фазовым состоянием. В результате, фиксируется матрица, состоящая из

значительного количества пересыщенного метастабильного аустенита, что обуславливает пониженную твердость модифицированной зоны (1.2 ГПа) по сравнению с покрытием исходного состояния (5.7 ГПа) (рис.4б).

С целью выделения вторичных карбидов из пересыщенной аустенитной матрицы модифицированных зон было проведено старение образцов в диапазоне температур 900-1100°C. Экспериментально установлено, что при старении во всем исследуемом интервале температур происходит значительное увеличение объемной доли карбидов и мартенсита (рис.4а). Так, после старения с 1100°C общее содержание карбидов увеличилось с 30% до 52% об., мартенсита - с 10% до 39% об., а содержание аустенита снизилось с 60% до 9% об., по сравнению с материалом после импульсной обработки. Исследования показали, что в процессе старения из пересыщенного аустенита происходит значительное выделение мелкодисперсных карбидов  $Cr_7C_3$ , а аустенит при этом претерпевает  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение с образованием мартенсита. Структура при этом характеризуется наличием значительного количества вторичных мелкодисперсных (1-2 мкм) карбидов и высокой однородностью их распределения в объеме модифицированных зон (рис.5). Установлено, что увеличение доли карбидов  $Cr_7C_3$  и мартенсита, а также снижение доли остаточного аустенита сопровождается повышением твердости (рис.4б). Так, максимальная твердость 14 ГПа соответствует модифицированным зонам с самым высоким содержанием карбидов и мартенсита (старение 1100°C). Снижение доли карбидов ванадия после старения, вероятно, связано с тем, что они стали центрами зарождения вторичных карбидов  $Cr_7C_3$ , формирующихся на их поверхности.

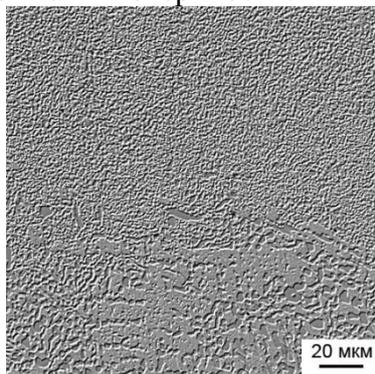


Рисунок 5 - Микроструктура модифицированной зоны (верхняя часть) на границе раздела с покрытием после старения при  $T=1100^\circ C$  (РЭМ)

#### Выводы

1. Многоточечная импульсная электронно-лучевая обработка поверхности покрытия из хромованадиевого чугуна приводит к формированию модифицированных зон, состоящих, преимущественно, из пересыщенного метастабильного аустенита и мелких изолированных эвтектических колоний округлой формы, веерообразно расходящихся из центров колоний с ведущей фазой VC.

2. Термическая обработка (старение) в диапазоне температур 900-1100°C с выдержкой 30 минут приводит к интенсивному выделению из пересыщенного аустенита мелкодисперсных вторичных карбидов  $Cr_7C_3$ , равномерно распределенных в объеме модифицированных зон, аустенитно-мартенситному превращению в матрице, значительному повышению твердости зон и абразивной износостойкости покрытий в целом.

3. Использование комплексной технологии, состоящей из электронно-лучевой наплавки, импульсной электронно-лучевой и термической обработки, позволяет конструировать износостойкие покрытия с заданной геометрией и периодичностью распределения модифицированных зон на их поверхности, определяющих свойства покрытий.

#### **Список литературы**

1. Гнюсов С.Ф., Дураков В.Г. Электронный луч в формировании неравновесных структур: монография / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 115 с.
2. Дампилон Б.В., Дураков В.Г., Зиганшин А.И. Патент РФ. RU 2494154 С1 «Способ обработки изделий из высокоуглеродистых легированных сплавов». Опубликовано: 27.09.2013 Бюл. № 27.
3. Сильман Г.И. Белые легированные чугуны с композиционной структурой // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. - №7. – С. 94-100.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ**

*Е.В. СТЕПАНОВА*

Научный Исследовательский Томский государственный университет  
[201088step@gmail.com](mailto:201088step@gmail.com)

Тела, при входе с гиперзвуковыми скоростями в плотные слои атмосферы обладают большим запасом кинетической энергии, которая в последующем преобразуется в тепловую [1]. Основная проблема безопасного движения аппаратов заключается в необходимости рассеяния такой энергии с тем, чтобы аппаратом поглощалась ее минимальная часть. Особенно интенсивно подвергается тепловым нагрузкам головная часть аппарата. Поэтому возникает необходимость создания специальной тепловой защиты элементов конструкций, подвергающихся интенсивному тепловому воздействию [2].

Наиболее перспективными, по сравнению с другими видами тепловой защиты в настоящее время считаются системы с разрушающимися теплозащитными покрытиями, которые уменьшают аэродинамический тепловой поток, благодаря разрушению поверхностного слоя материала и поступлению газообразных продуктов в пограничный слой. Особенно широкое применение получили композиционные материалы.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования взаимодействия высокотемпературного газового потока с защитными покрытиями изготовленных из композиционных материалов.

Эксперименты проводились на экспериментальной установке, которая является частью испытательного комплекса (рис.1) [3].

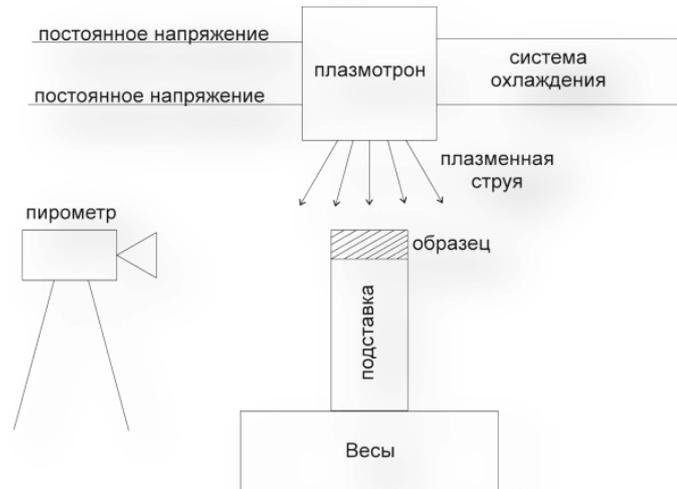


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки

Моделирование высокотемпературного газового потока осуществлялось струей плазмы с температурой порядка 5000К со скоростью истечения до 60 м/с. Струя формировалась с помощью пирометра АК ИП-9311. С его дисплея запись результатов проводилась на фотографирующее устройство с последующей компьютерной обработкой. Кроме того проводилось непрерывное взвешивание образцов с помощью электронных весов.

Испытывались два типа теплозащитных материалов углепластик и стеклопластик. Образцы имели форму цилиндра высотой  $h = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , диаметром  $d = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Начальная масса цилиндрических образцов соответственно составила  $m_0^1 \cong 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  и  $m_0^2 \cong 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ . Шероховатость поверхности  $R_z$  имела значения  $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}; 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}; 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ .

Далее представлен график изменения температуры от времени (рис.2) для образцов без шероховатости, а так же график убыли массы

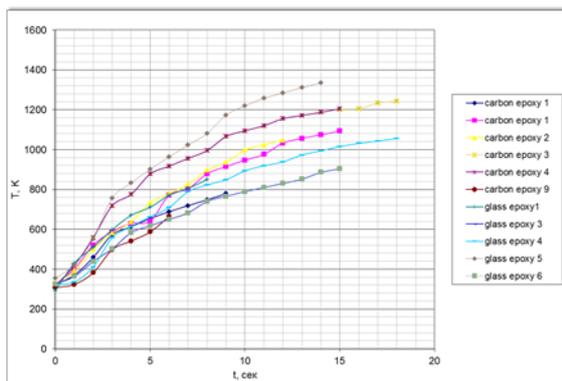


Рисунок 2 - Термограммы изменения температуры поверхности от времени для материалов типа «стеклопластик и углепластик»

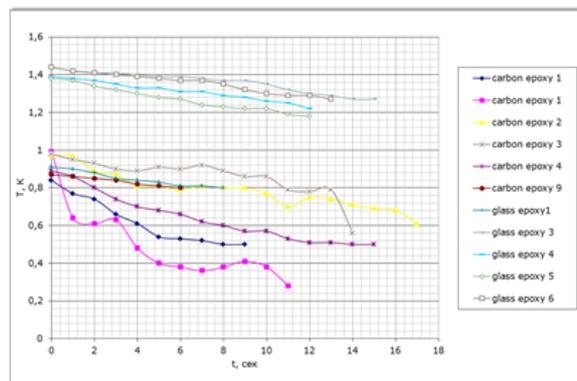


Рисунок 3 - Графики изменения массы от времени для материалов типа «стеклопластик и углепластик»

Таблица 1 - Анализ экспериментов

	t, сек	Унос массы	T <sub>ср</sub> , К	Комментарий
Carbon Epoxy	< 6	8 %	789	Разрушений нет
	6-9		952,14	Материал сохраняет форму, но при этом наполнитель выгорает
	>9		1243	Расслоение и полное разрушение материала
Glass Epoxy	<12	12%	970,925	Наполнитель выгорает, форма сохраняется
	>12		1056	Материал оплавляется, но при этом сохраняется каркас

В таблице 1 представлен анализ графиков на рисунках 2 и 3. Исходя из этого можно сделать вывод о перспективности дальнейшего исследования материала типа стеклопластик.

Для повышения эффективности тепловой защиты при использовании таких материалов, поверхность контакта композиционного теплозащитного материала с высокотемпературным набегающим газовым потоком, выполняют шероховатой [4]. Это приводит к увеличению площади поверхности контакта, соответственно повышается выход летучих газообразных продуктов разложения компонентов материала.

Наиболее термонапряженную часть летательного аппарата, в основном его головную часть 1 (рис.1), покрывают слоем композиционного теплозащитного материала.

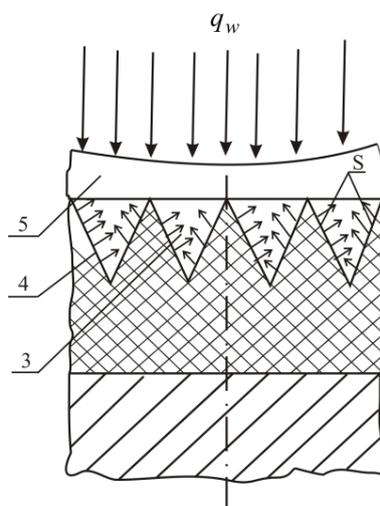


Рисунок 4 - Фрагмент головной части летательного аппарата

Внешнюю поверхность 3, контактирующую с высокотемпературным газовым потоком  $q_w$ , выполняют шероховатой. За счет нее увеличивается поверхность контакта S (рис.4). Наличие шероховатости приводит к тому, что выходящие в полость 3 газообразные продукты (отмечены стрелками на рис.4), взаимодействия между собой перемешиваются. При этом осредняется вязкость смеси газообразных компонентов, ее температура и плотность. Постоянное поступление в полость образующихся газообразных компонентов приводит к росту давления в ней, так как набе-

гающий газовый поток препятствует оттоку у этих компонентов в окружающую среду. При достижении давления в полости  $P_{кр} > P_w$  газы начинают истекать на внешнюю часть поверхности контакта, оттесняя набегающий газовый поток. Образуется устойчивый пограничный слой, толщина которого зависит от скорости набегающего газового потока, т.е. от скорости спуска летательного аппарата. За счет повышения устойчивости пограничного слоя тепловое воздействие на конструкцию снижается.

Эксперименты проводились на испытательном комплексе [3]. Результаты экспериментов приведены на рис. 5 и рис. 6 в виде зависимостей температуры поверхности контакта при взаимодействии со струей плазмы от времени.

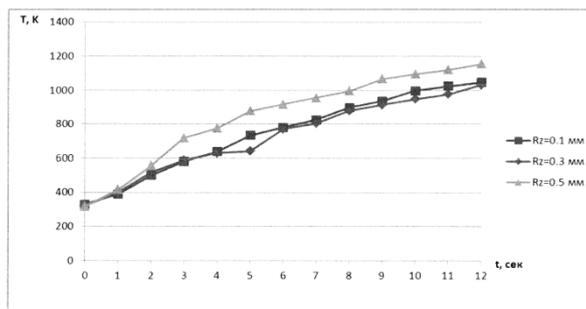


Рисунок 2 - Термограммы изменения температуры поверхности от времени для материала типа углепластик

Изменение температуры для теплозащитного материала типа «углепластик» при разной шероховатости поверхности иллюстрирует график на рис. 2. Хорошо видно, что наличие шероховатости снижает температуру поверхности нагрева. Наибольшее снижение отмечается при  $R_z = 1 \cdot 10^{-4}$  м. Увеличение же  $R_z$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  м приводит к повышению температуры поверхности. Это связано с разрушением поверхности контакта за счет нарушения прочностных характеристик самого материала. Действие аэродинамических сил способствует скалыванию частиц непрореагировавшего материала с последующим их уносом в потоке плазмы. Соответственно, эффективность теплозащиты снижается.

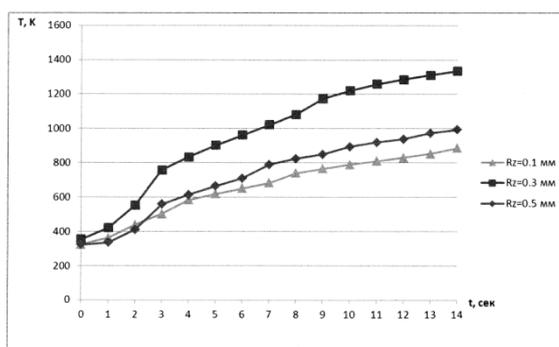


Рисунок 3 - Термограммы изменения температуры поверхности от времени для материала типа стеклопластик

Рисунок 3 иллюстрирует изменение температуры поверхности ТЗМ типа «стеклопластик». Следует отметить, что и для этого материала наличие шероховатости понижает температуру поверхности контакта.

Полученные результаты могут быть использованы для создания современных способов и устройств тепловой защиты элементов конструкций летательных аппаратов.

#### **Список литературы**

1. А.М. Гришин, А.Н. Голованов, В.И. Зинченко, К.Н. Ефимов, А.С. Якимов, Математическое и физическое моделирование тепловой защиты – Томск, Изд-во Томского ун-та, 2011г, 352 с.
2. Пат. 2481239 Российская Федерация, МПК В64С, В64G, F42В. Способ тепловой защиты головной части летательного аппарата [Текст]/Голованов А.Н.(RU), Зима В.П.(RU), Степанова Е.В.(RU), заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Томский государственный университет (ТГУ) (RU), - №2012102950; заявл. 27.01.2012; опубл. 10.05.2013, бюл. №13. – 7 с.: ил. 3.
3. Пат. 104713 Российская Федерация, МПК G01М. Испытательный комплекс для изучения теплообмена между поверхностью и высокотемпературным газовым потоком [Текст]/Голованов А.Н.(RU), Зима В.П.(RU), Рулёва Е.В.(RU), заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Томский государственный университет (ТГУ) (RU), - №2010150047/28; заявл. 06.12.2010; опубл. 20.05.2011, бюл. №14. – 6 с.: ил. 9.

### **ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НАПЛАВКОЙ КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА С ПОСЛЕДУЮЩИМ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ НАПЛАВОЧНОГО СЛОЯ**

*М.А.БАЛУШКИНА*

Томский политехнический университет

E-mail: [baly-5228@yandex.ru](mailto:baly-5228@yandex.ru)

#### **Введение**

Абразивный износ поверхностей деталей многих машин и механизмов при эксплуатации существенно снижает срок их службы. Для восстановления и упрочнения деталей широко применяется метод электродуговой наплавки [1-3]. С этой же целью может быть использован метод электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов, разработанный ИЯФ СО РАН совместно с ИФПМ СО РАН [4-8], который характеризуется высоким качеством получаемых покрытий и простотой введения легирующих элементов. В практике электродуговой наплавки высокая твердость и удовлетворительная стойкость против абразивного износа с умеренными ударами или без них достигается при наплавке карбидом вольфрама [2, 3]. Для улучшения структуры и свойств наплавленных вольфрамом покрытий используют введение дополнительных легирующих элементов [2]. Так, в состав наплавочных смесей, проволоки и других наплавочных материалов вводят никель, кобальт, небольшие добавки соединений тугоплавких металлов и др. Влияние дополнительного легирования наплавленных вольфрамом покрытий на структуру и свойства слоев при электронно-лучевой вневакуумной наплавке практически не изучено, и требуется постановка специального систематического исследования в этом направлении. В работе для повышения износостойкости покрытий, наплавленных карбидом

вольфрама, в наплавочные смеси вводили никель для аустенизации структуры и карбид титана в качестве модификатора для формирования однородной дисперсной структуры.

### Материалы и методы исследования

Первоначально на низкоуглеродистую сталь наплавляли порошок карбида вольфрама WC. Слой порошка толщиной в 1 мм наносили на поверхность образца перед обработкой. Энергия электронов  $U$  составляла 1,4 МэВ, ток пучка  $I$  менялся в пределах 27 – 51 мА, скорость обработки  $V$  принимала значения 2,5; 1,6; 1,0 м/с. Во второй серии опытов при той же энергии электронов для наплавки использовали смесь порошков WC+Ni+TiC при их относительном содержании 6:3:1. Ток пучка  $I$  равнялся 40 мА, а скорость обработки  $V$  – 2,0; 1,8; 1,65; 1,55; 1,45; см/с. Для защиты от влияния окружающей среды в наплавочные смеси в обоих случаях вводили флюс  $MgF_2$ . Для увеличения площади наплавляемой поверхности пучок сканировался с шириной магнитной развертки  $l=5$  см. В процессе облучения расплавленный поверхностный слой усваивал порошки легирующих компонентов, которые полностью растворялись в расплаве и при затвердевании кристаллизовались в виде новых соединений. Структуру покрытий исследовали на металлографическом микроскопе “Neophot” на полированных шлифах, протравленных раствором кислот: 20 мл  $HNO_3$  и 100 мл  $HCl$ . Для проведения структурных исследований при наплавке смесью WC+Ni+TiC поперечные шлифы наплавленных слоев травили 4%-ным раствором  $HNO_3$ . Фазовый состав покрытий определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре ДРОН-2М. Измеряли распределение микротвердости на приборе ПМТ-3 и находили ее среднее значение в покрытии  $H_{\mu}^{cp}$ . Проводили испытания на абразивную износостойкость по ГОСТ 23.208-79.

### Результаты эксперимента

После наплавки карбида вольфрама на поверхности образцов стали Ст3 образуются слои толщиной 1,5 - 3,0 мм. Распределение микротвердости в поперечных срезах носит характер локальных колебаний, что связано с гетерофазностью образующейся структуры (рисунок 1).

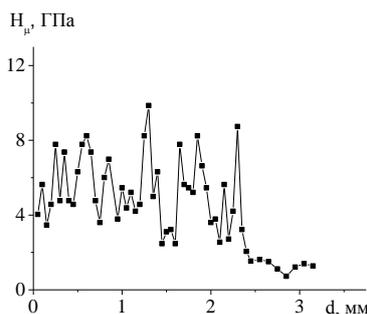


Рисунок 1 - Влияние плотности энергии излучения на распределение микротвердости в наплавленном слое  $E=6,42$  кДж/см<sup>2</sup>

По данным рентгеноструктурного фазового анализа в структуре покрытий присутствует  $\alpha$  - железо (мартенсит), незначительное количество  $\gamma$  - железа, соединение  $Fe_3W_3C$ , некоторое количество карбидов WC,  $W_2C$ ,  $W_{23}C_6$ . Средние значения микротвердости  $H_{\mu}^{cp}$  в наплавленных слоях, определенные из 120 - 150 измерений,

приведены на рисунке 2 (кривая 1), а значения коэффициентов износостойкости  $K_i$ , определенные из 10 - 15 измерений при проведении испытаний на абразивный износ, изображены на рисунке 3 (кривая 1) в зависимости от удельной поверхностной энергии излучения  $E$ . Следует отметить, что в данном разделе работы плотность энергии излучения мы обозначили буквой  $E$ , в отличие от других разделов работы, где она обозначена буквой  $W$ . Это сделано для того, чтобы не путать энергию  $W$  с химическим элементом  $W$  - вольфрамом.

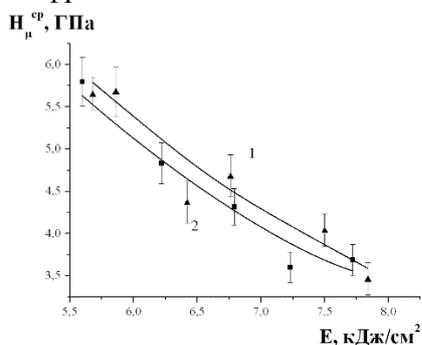


Рисунок 2 - Зависимость твердости от плотности энергии излучения: 1 - наплавка WC; 2 - наплавка смесью WC+TiC+Ni

Из рисунка 2 видно, что с ростом плотности энергии излучения средние значения микротвердости в слое уменьшаются.

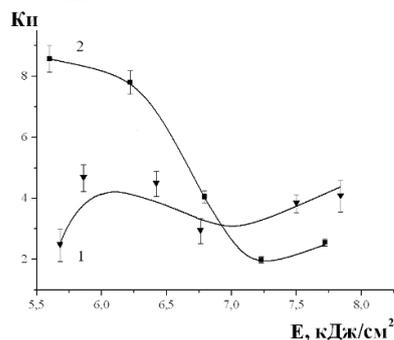


Рисунок 3 - Зависимость износостойкости от плотности энергии излучения: 1 - наплавка WC; 2 - наплавка смесью WC+TiC+Ni

Падение твердости по Виккерсу при увеличении  $E$  связано с изменением одновременно двух параметров - средней концентрации легирующих элементов в покрытии и скорости охлаждения расплавленного металла. С ростом  $E$  переплавляется все более глубокий слой, что приводит к уменьшению в нем содержания  $W$  и  $C$  и сдвигу влево на диаграмме состояний «железо – углерод». Одновременно уменьшается скорость охлаждения расплава  $\omega$  (по формуле 1 [2]) и происходит переход от менее равновесной структуры к более равновесной.

$$\omega = \frac{2\pi\lambda(T - T_0)}{E}, \quad (1)$$

где  $T$  - температура в зоне действия источника,  $T_0$  - начальная температура подложки,  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности.

При этом в слое наплавки образуется целый спектр структур. При малых значениях  $E$  структура слоя доэвтектическая, закаленная на мартенсит (рисунок 4, а). С увеличением  $E$  мартенситная структура сменяется сначала мартенситно - бейнитной (рисунок 4, б), а затем ферритно - мартенситной (рисунок 4, в).

Структура слоя определяет и его износостойкость. Появление твердых, но хрупких мартенситной и бейнитной составляющих в структуре обуславливает низкие значения износостойкости (рисунок 3, кривая 1). Известно [5], что при абразивном изнашивании твердые частицы абразива действуют на металл как множество режущих инструментов. Хрупкие структуры мартенсита и бейнита прорезаются абразивными частицами. Возникают микротрещины, что является началом разрушения. Кроме того, в хрупких мартенситной и бейнитной матрицах создаются благоприятные условия для выкрашивания карбидов.

Выделение мягкой ферритной фазы в основе слоя обеспечивает снижение как твердости, так и износостойкости (рисунок 2, 3, кривые 1). Феррит самая мягкая фаза в стали, которая хуже других сопротивляется разрушению (срезанию) частицами абразива и в силу своей низкой прочности плохо удерживает карбидные частицы, от наличия которых в значительной степени зависит износостойкость.

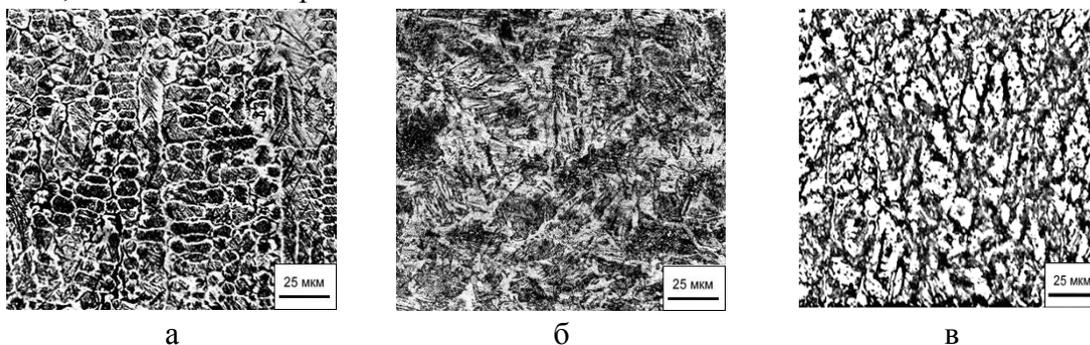


Рисунок 4 - Структура слоя, наплавленного карбидом вольфрама, при  $E=5,68$  кДж/см<sup>2</sup> (а);  $E=6,42$  кДж/см<sup>2</sup> (б);  $E=7,84$  кДж/см<sup>2</sup> (в)

#### Наплавка модифицированной смесью

Во второй серии опытов при той же энергии электронов для наплавки использовали смесь порошков WC+Ni+TiC при их относительном содержании 6:3:1. Ток пучка  $I$  равнялся 40 мА, а скорость обработки  $V$  - 2,0; 1,8; 1,65; 1,55; 1,45; см/с. Для проведения структурных исследований при наплавке смесью WC+Ni+TiC поперечные шлифы наплавленных слоев травили 4%-ным раствором HNO<sub>3</sub>.

Распределение микротвердости в наплавленных слоях при введении в наплавочную смесь никеля и карбида титана в качестве модификатора приведено на рисунке 5. При такой же толщине наплавленного слоя, как и в предыдущем случае (1,5 - 3мм), средняя микротвердость покрытий несколько уменьшается (рисунок 2, кривая 2). Значения микротвердости уменьшаются и с увеличением плотности энергии излучения  $E$ . Износостойкость же, наоборот, существенно возрастает в интервале энергий (5,6 - 6,8 кДж/см<sup>2</sup>) (рисунок 3, кривая 2).

При  $E = 5,6 - 6,8$  кДж/см<sup>2</sup> фиксируется значительное количество  $\gamma$  - железа, небольшое количество  $\alpha$  - железа, карбид вольфрама Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C и карбид титана TiC. Причем, интенсивность линий  $\alpha$  - железа намного превышает интенсивность линий  $\gamma$  - железа, что свидетельствует о образовании аустенитно-мартенситной структуры с большой объемной долей аустенитной фазы и малой объемной долей мартенситной

фазы. Соединения никеля, как химически малоактивного элемента, не выявляются. Очевидно, весь никель находится в твердом растворе.

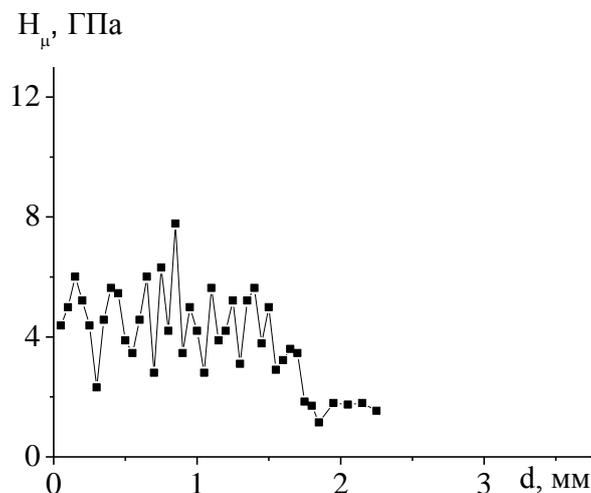


Рисунок 5 - Распределение микротвердости в наплавленном слое при  $E=6,42 \text{ кДж/см}^2$

С увеличением плотности энергии  $E$  интенсивность линий  $\gamma$  - железа и карбидов вольфрама и титана на рентгенограммах уменьшается, а интенсивность линий  $\alpha$  - железа (мартенсита) увеличивается. Это свидетельствует об уменьшении объемной доли аустенитной фазы. Наблюдаемое явление связано с увеличением толщины наплавленного слоя и с уменьшением в нем средней концентрации легирующих элементов, в том числе, и никеля, который стабилизирует аустенит. Соответственно, твердость, и износостойкость уменьшаются (рисунок 2, 3, кривые 2).

Важной особенностью сформированных покрытий является то, что в них происходит сильное измельчение структуры. На микрофотографиях наплавленных слоев наблюдается существенное уменьшение размера зерна (рисунок 6). Это связано с тем, что при введении в наплавочную смесь в качестве модификатора карбида титана в расплавленном слое выделяется множество новых центров кристаллизации в виде дисперсных частиц  $\text{TiC}$  подобно тому, как это происходит при литье стали, куда эти частицы добавляются специально. Высокодисперсные частицы  $\text{TiC}$ , обладающие высокой температурой плавления ( $3180^\circ\text{C}$ ), первыми выпадают из расплава и не только служат множественными центрами кристаллизации, но и препятствуют росту аустенитного зерна, что способствует формированию ультрадисперсной структуры (рисунок 6, а, б). Кроме того, высокие скорости охлаждения при закалке в области существования твердой фазы способствуют образованию ультрадисперсного пакетного мартенсита.

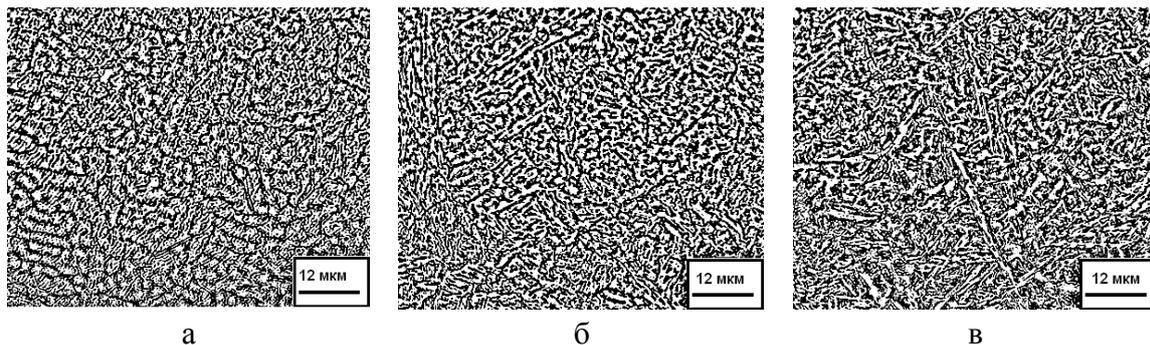


Рисунок 6 - Структура слоя, наплавленного смесью WC+TiC+Ni при  $E=5,68 \text{ кДж/см}^2$  (а); б -  $E=6,42 \text{ кДж/см}^2$  (б); в -  $E=7,84 \text{ кДж/см}^2$  (в)

Структура слоя, наплавленного смесью карбида вольфрама с карбидом титана и никелем, дает все же меньшие значения твердости, чем структура слоя, наплавленного одним карбидом вольфрама (рисунок 2). Зато износостойкость в интервале значений  $E = 5,6 - 6,8 \text{ кДж/см}^2$  и глубине слоя, не превышающей 2,5 мм, существенно возрастает (рисунок 3, кривая 2). Это происходит за счет избавления от хрупких мартенситной и бейнитной фаз, формирования гораздо более дисперсной и однородной структуры, упрочненной карбидами, и, главное, аустенизации наплавленного слоя.

При значениях плотности энергии излучения  $E$  выше  $6,8 \text{ кДж/см}^2$  дисперсность структуры как зеренной, так и мартенситной, уменьшается (рисунок 9, в). Согласно данным рентгеноструктурного фазового анализа в слое сохраняется аустенитно-мартенситная структура. При этом интенсивность линий  $\alpha$  – железа возрастает по сравнению с интенсивностью линий  $\gamma$  - железа, что свидетельствует об уменьшении объемной доли аустенита. Интенсивность линий карбидов вольфрама и титана на рентгенограммах заметно уменьшается.

Наблюдаемые структурно-фазовые превращения связаны с увеличением толщины наплавленного слоя и с уменьшением в нем средней концентрации легирующих элементов. Так, снижение объемной доли аустенита связано с уменьшением содержания никеля в слое. Увеличение размеров аустенитно-мартенситных зерен обусловлено уменьшением количества выделений карбидной фазы TiC. Увеличение размеров пакетов мартенсита вызвано снижением скорости охлаждения в твердом состоянии. Все это приводит к падению износостойкости (рисунок 3, кривая 2).

### Заключение

1. Электронно-лучевой вневакуумной наплавкой карбида вольфрама на низкоуглеродистую сталь получены слои толщиной 1,5 - 3 мм, обладающие повышенной твердостью, но низкой износостойкостью, что связано с образованием в их основе хрупких мартенситной и мартенситно-бейнитной структур при плотности энергии излучения  $< 7 \text{ кДж/см}^2$  и мартенситно-ферритной структуры, содержащей хрупкую мартенситную и легко изнашиваемую ферритную фазу, при  $E > 7 \text{ кДж/см}^2$ .

2. Введение в наплавочную смесь никеля и карбида титана при глубине наплавленного слоя, не превышающей 2,5 мм ( $E < 7 \text{ кДж/см}^2$ ), приводит к существенному приросту износостойкости при незначительном изменении твердости. Наблюдаемый эффект связан со способностью никеля стабилизировать износостойкую фазу - аустенит и с образованием множества дисперсных выделений TiC, приводящих к формированию мелкозернистой однородной структуры.

### Список литературы

1. Фролов В.В. Теория сварочных процессов. – М.: Высшая школа, 1988. – 559 с.
2. Лившиц А.С., Гринберг Н.А., Куркумелли Э.Г. Основы легирования наплавленного металла. – М.: Машиностроение, 1969. – 188 с.
3. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. – М.: Машиностроение, 1985. – 240с.
4. Скринский А.Н., Мизин В.Г., Фоминский Л.П. и др. Высокопроизводительная наплавка и оплавление порошковых покрытий пучком релятивистских электронов // ДАН СССР. – 1985. – Т. 283. – № 4. – С. 865–869.
5. Полетика И.М., Борисов М.Д., Краев Г.В., Вайсман А.Ф., Голковский М.Г. Особенности формирования структуры и свойств поверхностного слоя стали при облучении пучком релятивистских электронов // МиТОМ. – 1997. – № 4. – С. 13–16.
6. Полетика И.М., Голковский М.Г., Борисов М.Д., Салимов Р.А., Перовская М.В. Формирование упрочняющих покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 5. – С. 29–41.
7. Полетика И.М., Голковский М.Г., Крылова Т.А., Перовская М.В. Структура и свойства хромсодержащих покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере // МиТОМ. – 2009. – № 3. – С. 15–22.
8. Полетика И.М., Крылова Т.А., Макаров С.А. Использование электронно-лучевой обработки для создания упрочняющих покрытий // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 2. – С. 94–98.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ МОСVD-ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА

*Р.Р.ХАЙРУЛЛИН<sup>1</sup>, С.И.ДОРОВСКИХ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

### Введение

Пленки кобальта являются перспективным магнитомягким материалом и вызывают большой интерес у исследователей в связи с возможностью создания на их основе высокочувствительных магнитных датчиков. [1].

Среди множества существующих методов получения металлических пленок особое место занимает метод химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). Данный метод обладает рядом преимуществ, так как позволяет получать пленки высокой чистоты, с высокой однородностью толщины и состава, с высокими скоростями осаждения, эффективно управлять толщиной и морфологией поверхности пленок и изменять их в широком интервале, а также наносить пленки на изделия сложной формы [2].

Свойства пленок, получаемых методом МОСVD, существенно зависят от параметров осаждения, причем характер данной зависимости определяется как материалом пленок, так и типом прекурсора [3]. В настоящее время изучено влияние ус-

ловий МOCVD-осаждения на свойства пленок Co, полученных из прекурсоров на основе соединений кобальта с углеродом. Однако отсутствуют аналогичные исследования для пленок Co, полученных из диимината кобальта  $Co(N'acN'ac)$ . Данный прекурсор является перспективным, так как дииминаты металлов обладают рядом преимуществ: отсутствием кислорода, высокими летучестью, стабильностью, чистотой разложения и практическим выходом [4].

Таким образом, для получения пленок Co методом МOCVD из  $Co(N'acN'ac)_2$  с заданными эксплуатационными свойствами необходимо выявить зависимость их структуры, фазового и химического состава от условий осаждения. В данной работе представлены результаты влияния температуры подложки и температуры испарителя на структурные параметры (размер областей когерентного рассеяния, величину микронапряжений), фазовый и элементный состав, морфологию поверхности тонких пленок Co, полученных методом МOCVD. Кроме того, установлена взаимосвязь между элементным составом и магнитными характеристиками пленок Co.

### Материалы и методика эксперимента

Тонкие пленки Co наносили методом МOCVD на подложки Si (100). Прекурсором являлся дииминат кобальта  $Co(N'acN'ac)_2$ . Длительность осаждения всех исследованных образцов составляла 2-4 часа, в качестве газа-носителя использовали Ar (скорость подачи 1л/ч), а в качестве газа-реагента -  $H_2$  (скорость подачи 4 л/ч), давление в камере осаждения составляло 1 атмосферу. Были исследованы 3 партии образцов. В первой партии была зафиксирована температура испарителя, равная  $T_{исп} = 120^\circ C$ , при этом температура подложки варьировалась в пределах  $T_{подл} = 310 \div 420^\circ C$ . Во второй партии температура испарителя была увеличена до  $130^\circ C$ , а температура подложки изменялась от  $300$  до  $340^\circ C$ . В третьей партии температура подложки была постоянной ( $330^\circ C$ ), а температура испарителя варьировалась в интервале от  $120$  до  $155^\circ C$ .

Структурные исследования проводили на дифрактометре DRON-SEIFERT-RM4 (Cu,  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ). Химический состав металлических пленок определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфологию поверхности металлических пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL-JSM 6700 F. Магнитные характеристики пленок измеряли с помощью вибромагнитометра VM-23K в направлении оси легкого намагничивания.

### Результаты исследований

Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцы пленок Co, осажденные при температуре испарителя  $T_{исп} = 120^\circ C$  и при различных температурах подложки, характеризуются лишь одним дифракционным пиком, расположенным между углом  $2\theta = 44,2 - 44,7^\circ$  (рисунок 1, а). Данный дифракционный пик включает в себя отражение от  $\beta$ -Co (111), имеющего ГЦК – решётку, на угле  $2\theta = 44,3^\circ$ , а также отражение от  $\alpha$ -Co (002), характеризующегося ГПУ-решёткой, на угле  $2\theta = 44,6^\circ$ . При этом интенсивность дифракционного пика характеризуется экстремальной зависимостью от температуры подложки с максимальной высотой пика при  $T_{подл} = 350^\circ C$ .

Повышение температуры испарителя до  $T_{исп} = 130^\circ C$  приводит к некоторым изменениям кристаллической текстуры пленок Co (рисунок 1, б). Появляются дополнительные отражения, интенсивность которых также определяется температурой подложки [4].

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения в исследованных пленках Co представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что с ростом температуры подложки размер ОКР пленок Co сначала остается постоянным в пределах погрешности измерений, а затем начинает снижаться. Однако с повышением температуры испарителя диапазон температур, при которых размер ОКР постоянен, уменьшается. Кроме того, зависимость размера ОКР от температуры испарителя носит экстремальный характер.

Микронапряжения в пленках Co, осажденных при  $T_{исп} = 120^{\circ}C$ , снижаются с ростом температуры подложки, в то время как в пленках, полученных при  $T_{исп} = 130^{\circ}C$ , они остаются постоянными в пределах погрешности измерений (таблица 1). Стоит отметить, что увеличение температуры испарителя от 120 до  $130^{\circ}C$  приводит к трехкратному уменьшению микронапряжений, однако при дальнейшем росте температуры до  $155^{\circ}C$  величина микронапряжений снижается незначительно.

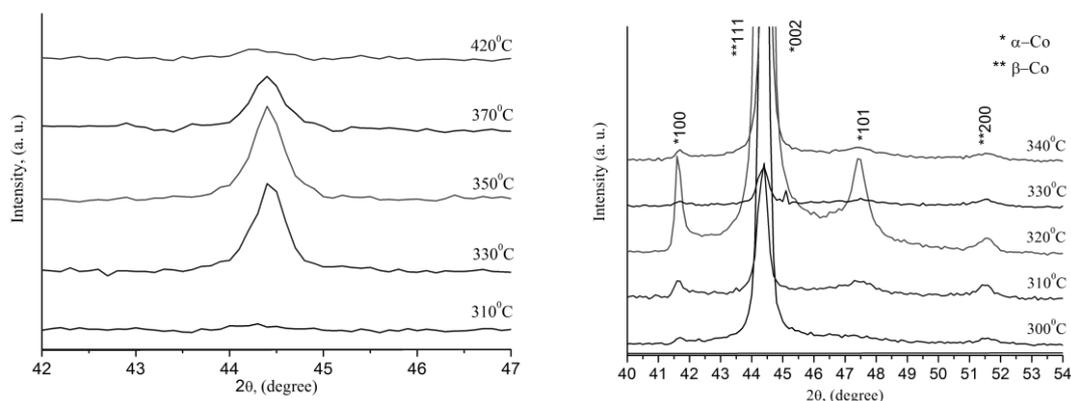


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов пленок Co, осажденных при различных температурах подложки и при  $T_{исп} = 120$  (а) и  $130^{\circ}C$  (б)

Таблица 1 – Элементный состав, размер ОКР и микронапряжения  $\sigma$  пленок Co, полученных при различных температурах испарителя  $T_{исп}$  и подложки  $T_{подл}$

$T_{исп}$ , $^{\circ}C$	$T_{подл}$ , $^{\circ}C$	Элементный состав	ОКР, нм	$\sigma$ , ГПа
Первая партия				
120	310	Co 91.4%, C 8.3 %, O 0.3%	17	1,7
120	330	Co 89.9%, C 9.5%, O 0.6%	15	1,4
120	350	Co 84.1%, C 11.6%, O 4.3%	19	1,2
120	370	Co 80.0%, C 18.9%, O 1.1%	13	1,4
120	420	Co 44.2%, C 55.7%, O 0.1%	11	0,8
Вторая партия				
130	300	Co 84.8%, C 14.2%, O 0.1%, N 0.9	35	0,4
130	310	Co 86.5%, C 12. 6%, O 0.2%, N 0.7	26	0,5
130	320	Co 92.3%,C 7. 2%, O 0.5%	33	0,2
130	330	Co 93.5%, C 6.0%, O 0.5%	26	0,4
130	340	Co 90.9%, C 8.8%, O 0.3%	20	0,3

Третья партия				
120	330	Со 89.9%, С 9.5%, О 0.6%	15	1,4
130	330	Со 93.5%, С 6.0%, О 0.5%	26	0,4
135	330	Со 92.8%, С 6.4%, О 0.8%	39	0,3
140	330	Со 95.1%, С 4.6%, О 0.3%	16	0,4
145	330	Со 94.3%, С 4.8%, О 0.9%	20	0,2
150	330	Со 92.3%, С 7.0%, О 0.7%	16	0,3
155	330	Со 90.9%, С 8.3%, О 0.8%	16	0,1

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено влияние условий осаждения на химический состав исследуемых пленок. Наиболее наглядно данное влияние прослеживается при температуре испарителя 120 °С, когда с ростом температуры подложки содержание кобальта уменьшается в два раза (таблица 1). У пленок, нанесенных при более высоких температурах испарителя, степень влияния условий осаждения на химический состав снижается.

Согласно исследованиям с помощью РЭМ выявлено влияние температуры подложки на морфологию поверхности пленок Со (рисунок 2).

Пленки Со, полученные при  $T_{\text{исп}} = 120^{\circ}\text{C}$  и  $T_{\text{подл}} = 310 - 350^{\circ}\text{C}$ , характеризуются мелкозернистым рельефом (рисунок 2, а, б). Однако с повышением температуры подложки до  $T_{\text{подл}} = 370 - 420^{\circ}\text{C}$  пленки Со приобретают ячеистую структуру (рисунок 2, в, г).

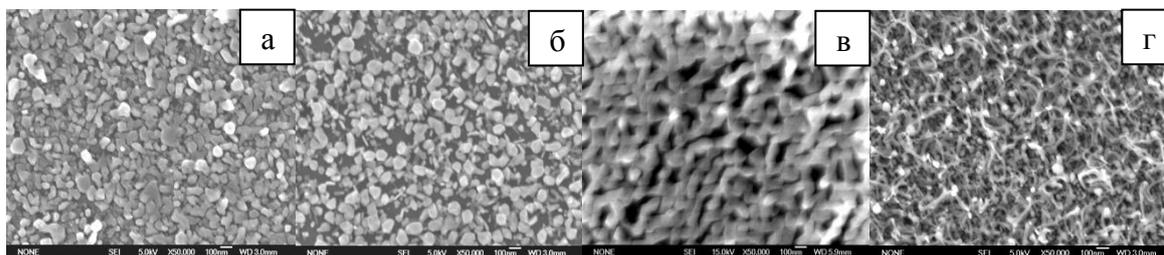


Рисунок 2 – РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок Со, полученных при температуре испарителя  $T_{\text{исп}} = 120^{\circ}\text{C}$  и температуре подложки  $T_{\text{подл}} = 310$  (а), 350 (б), 370 (в) и 420°С (г)

Сравнение петель гистерезиса пленок Со, нанесенных при различных температурах подложки, показывает, что пленки, полученные при  $T_{\text{подл}} = 330^{\circ}\text{C}$ , характеризуются более высокими значениями остаточной намагниченности и намагниченности насыщения по сравнению с пленками, нанесенными при 300 °С (рисунок 3). Последнее связано с увеличением содержания кобальта в пленках, нанесенных при более высоких температурах подложки (таблица 1).

### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение температуры подложки в процессе МOCVD-осаждения пленок Со приводит к снижению содержания кобальта, уменьшению размеров областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений, а также способствует исчезновению зеренной структуры. С ростом температуры испарителя снижается степень влияния температуры подложки на структурные параметры пленок Со. Значения ос-

таточной намагниченности и намагниченности насыщения возрастают с увеличением содержания кобальта.

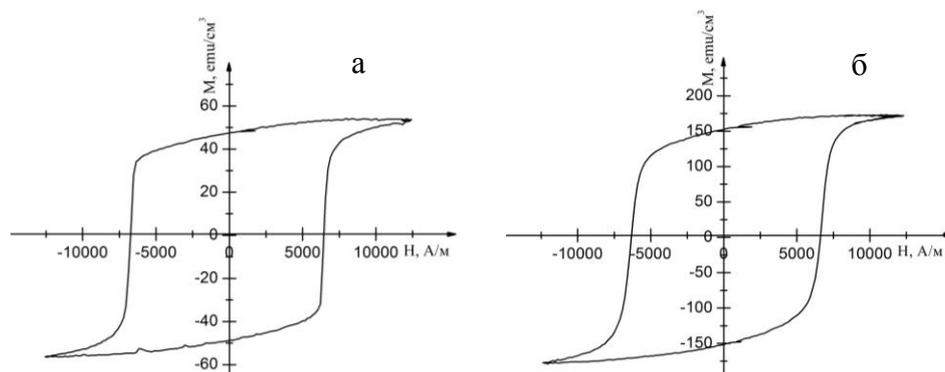


Рисунок 3 – Петли гистерезиса пленок Co, нанесенных при температуре испарителя  $T_{\text{исп}} = 130^\circ\text{C}$  и температурах подложки  $T_{\text{подл}} = 300$  (а) и  $330^\circ\text{C}$  (б)

### Список литературы

1. Хайруллин Р. Р. Микроструктура и свойства пленок Co, формируемых методом химического осаждения / С. И. Доровских // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, 27-29 марта 2013. – С. 303-308.
2. Chioncel M.F, Nagaraja H. S. Domain structures of MOCVD cobalt thin films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2007. - № 313. – P. 135–141.
3. Сыркин В. Г. CVD-метод: химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. – 496 с.
4. Хайруллин Р. Р. Закономерности структурообразования пленок Co, полученных методом CVD из диимината кобальта, в зависимости от температурных условий осаждения / С. И. Доровских // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Современное состояние и проблемы естественных наук». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – С. 48-51.

## ВНЕВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА СМЕСИ ПОРОШКОВ ТИТАНА С КАРБИДОМ БОРА НА ЗАГОТОВКИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT1-0

*О.Г. ЛЕНИВЦЕВА, Л.В. ЧУЧКОВА, В.В. САМОЙЛЕНКО, И.А. ПОЛЯКОВ*

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: lenivtseva\_olga@mail.ru

Титановые сплавы обладают высокой удельной прочностью и отличной коррозионной стойкостью. Они широко используются в авиастроении, медицине, химической и ядерной промышленности. Низкая износостойкость титановых сплавов

и высокий коэффициент трения существенно ограничивают возможности их применения в качестве материала деталей узлов трения.

Анализ научной литературы в области поверхностного упрочнения свидетельствует о том, что улучшение триботехнических свойств достигается наплавкой высокопрочных покрытий с использованием лазерного и электронного луча [1-4]. При этом научные работы по поверхностному упрочнению технически чистого титана VT1-0 частицами карбида и бориды титана с использованием данной технологии не выполнялись.

В данной работе представлены исследования поверхностных слоев титана, полученных электронно-лучевой наплавкой порошка карбида бора. Обработка проводилась на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [5, 6].

Для наплавки использовалась порошковая смесь, предварительно нанесенная на поверхность заготовки из титанового сплава VT1-0, состоящая из порошка титана (40 вес. %), карбида бора  $B_4C$  (20 вес. %) и флюсов  $CaF_2$  (30 вес. %) и  $LiF$  (10 вес. %). Флюс способствовал однородному плавлению материалов и защищал их от негативного воздействия атмосферных газов в процессе обработки.

Обработка проводилась по следующим режимам: энергия пучка электронов составляла 1,4 МэВ, скорость перемещения образцов – 10 мм/с, расстояние от выпускного отверстия до обрабатываемой заготовки – 90 мм, частота сканирования 50 Гц, ток пучка составлял 22 мА, 23 мА и 24 мА для образцов 1ТВ, 2ТВ, 3ТВ соответственно. Для получения поверхностно упрочненного слоя по всей ширине заготовки использовалась электромагнитная развертка с амплитудой сканирования 25 мм.

В структуре исследуемых образцов выявлено наличие трех характерных зон: наплавленный слой, зона термического влияния и исходная структура титана VT1-0. Металлографический анализ показал, что толщина наплавленного слоя увеличивается при повышении тока пучка и составляет 3, 3,2 и 3,4 мм для образцов 1ТВ, 2ТВ, 3ТВ соответственно. В нижней части наплавленного слоя зафиксированы трещины, проходящие по границам частиц бориды титана. Формирующиеся трещины, вероятно, связаны с неоптимальными режимами наплавки и могут быть устранены при более тщательном выборе параметров процесса. В поверхностно легированном слое образца 3ТВ вблизи зоны термического влияния выявлены конгломераты нерастворившихся частиц карбида бора.

Методами рентгенофазового анализа зафиксировано, что наплавленный слой состоит из карбида титана,  $\alpha'$ -титана и монобориды титана. Наличие трех разных фаз подтверждается так же методами оптической и электронной микроскопии (рис. 1).

Микроструктура наплавленного слоя состоит из кристаллов гексагональной формы (бориды титана TiB), выделившихся в процессе первичной кристаллизации из пересыщенного бором и углеродом раствора и частиц карбида титана, как в виде дендритов, так и отдельных частиц округлой морфологии, расположенных в закаленной титановой матрице (рис. 1).

Определение твердости фаз покрытия осуществляли методом Виккерса. Исследования показали, что среднее значение микротвердости наплавленного слоя составило 5,5 ГПа, что в 3 раза выше твердости основного металла. При этом титановая матрица имеет среднюю твердость 4,5 ГПа, карбиды титана – 7,5 ГПа. Средняя твердость кристаллов бориды титана достигает 32 ГПа.

Учитывая отмеченное, можно сделать вывод о том, что использование технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка карбида бора на титановую матрицу позволяет получить покрытия, состоящие из достаточно мягкой титановой матрицы с твердыми частицами борида титана. Такая структура покрытия благоприятна с точки зрения повышения износостойкости материалов.

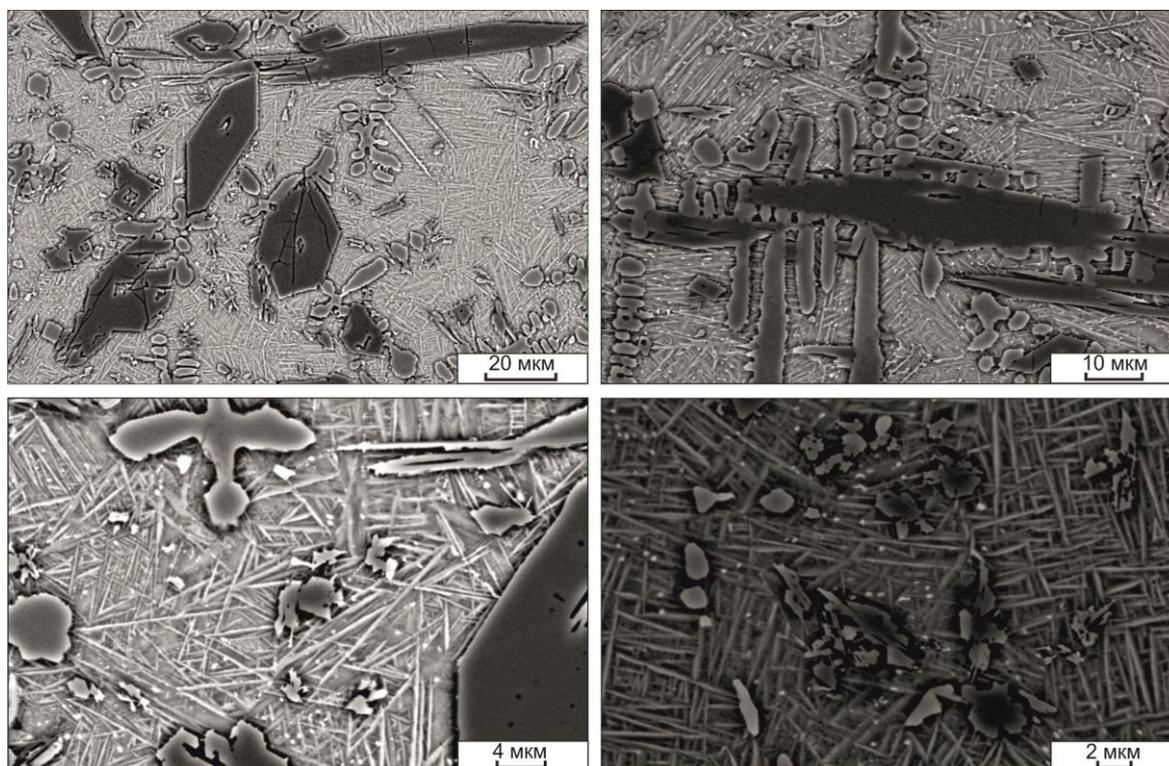


Рисунок 1 - Структура наплавленного слоя

#### Список литературы

1. Hamed M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment // *Optics and Lasers in Engineering*. 2011. Vol. 49. Iss. 4. P. 557–563.
2. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders/ K. Zhang, J. Zou, J. Li, Z. Yu, H. Wang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol. 20. Iss.11. P. 2192-2197.
3. Savalani M.M., Ng C.C., Li Q.H., Man H.C. In situ formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. Iss. 7. P. 3173–3177.
4. Surface hardening of steels with carbon by non-vacuum electron-beam processing / I. Bataev, M. Golkovskii, A. Bataev, A. Losinskaya, R. Dostovalov, A. Popelyukh, E. Drobyaz // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – 242. – P. 164–169.
5. Oh J.Ch., Lee S., Golkovski M.G. Improvement of the hardness and wear resistance of (TiC,TiN)/Ti-6Al-4V surface-alloyed materials fabricated by high-energy electron-beam irradiation // *Metallurgical & Materials Transactions: A*. 2001. Vol. 32. Iss.. P. 2995–3005.
6. Salimov R.A., Cherepkov V.G., Golubenko J.I., Krainov G.S., Korabelnikov B.M., Kuznetsov S.A., Kuksanov N.K., Malinin A.B., Nemytov P.I., Petrov S.E.,

Prudnikov V.V., Fadeev S.N., Veis M.E. D.C. high power electron accelerators of ELV-series: status, development, applications // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – Vol. 57. – Iss. 3–6. – P. 661-665.

## ЛОКАЛЬНОЕ ИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ С ЭФФЕКТОМ ПОЛОГО КАТОДА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 38ХМЮА

*К.Н. РАМАЗАНОВ, Р.К. ВАФИН, Ю.Г. ХУСАИНОВ, И.В. ЗОЛОТОВ*

Уфимский государственный авиационный технический университет

E-mail: [uldash990@mail.ru](mailto:uldash990@mail.ru), [vafinrk@mail.ru](mailto:vafinrk@mail.ru)

### Введение

Известно [1, 2], что подавляющая часть разрушений деталей машин начинается с поверхности и в поверхностных слоях материала. Одним из эффективных технологических методов поверхностного упрочнения, повышающих сопротивление изнашиванию широкой номенклатуры деталей машин, является азотирование. Следует отметить, что большинство упрочняемых деталей машиностроения работают в условиях локального износа, к примеру, контактная поверхность зубьев шестерен и зубчатых колес, места установки подшипников на валах и др. В таких случаях нет необходимости в упрочнении всей поверхности детали, а достаточно подвергнуть обработке рабочие участки. Поэтому одним из приоритетных направлений в современном машиностроении является разработка эффективных методов локального азотирования.

В данной работе предлагается способ локального ионного азотирования, сущность которого заключается в использовании ЭПК на участках интенсивного изнашивания поверхности обрабатываемой детали.

### Методика проведения исследований

Исследования проводились на модернизированной установке ЭЛУ-5 с нагревом обрабатываемого материала энергией плазмы тлеющего разряда. Для обеспечения локальной интенсификации процесса часть образца располагалась под технологическим экраном-сеткой для создания ЭПК (рис. 1).

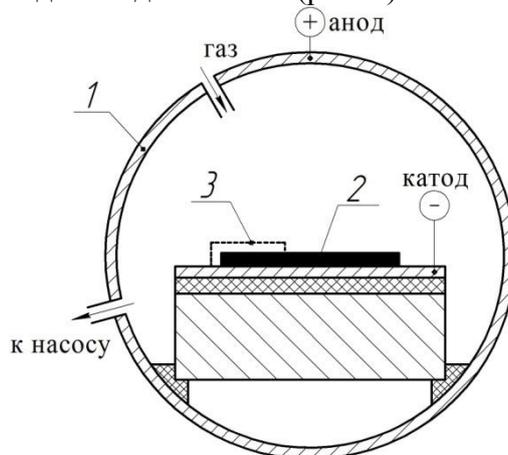


Рисунок 1 - схема проведения эксперимента:  
1 – вакуумная камера, 2 – образец, 3 – экран для создания ЭПК

Предварительная ионная очистка производилась в течение 15 мин при давлении  $P=10$  Па в среде аргона, температура поверхности не превышала  $T=250^{\circ}\text{C}$ . Процесс диффузионного насыщения проходил в смеси азота, аргона и ацетилена ( $N_2$  70%,  $Ar$  25%,  $C_2H_2$  5%) при  $P=60$  Па. Максимальная температура поверхности образцов при ионном азотировании не превышала  $550^{\circ}\text{C}$ .

#### Результаты исследований и их обсуждение

Локальному ионному азотированию подвергались образцы из конструкционной стали перлитного класса 38ХМЮА. Данная сталь применяется для изготовления высоконагруженных зубчатых колес, шестерней, валов и других деталей машиностроения. На рис. 2 изображена исходная микроструктура стали 38ХМЮА после закалки с  $940^{\circ}\text{C}$  и высокого отпуска при  $600^{\circ}\text{C}$ .

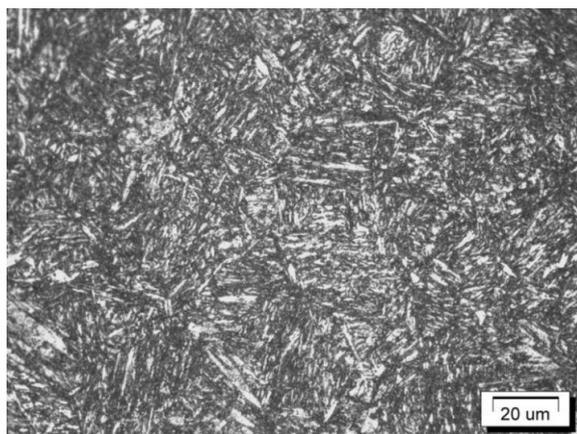


Рисунок 2 – Исходная микроструктура стали 38ХМЮА после закалки с  $940^{\circ}\text{C}$  и высокого отпуска при  $600^{\circ}\text{C}$

В результате «улучшения» в структуре стали 38ХМЮА наблюдается троостит отпуска в виде темной игольчатой структуры на фоне светлых полей мартенсита.

На рис. 3 показаны структуры стали 38ХМЮА, подвергнутых ионному азотированию и локальному ионному азотированию в тлеющем разряде с ЭПК.

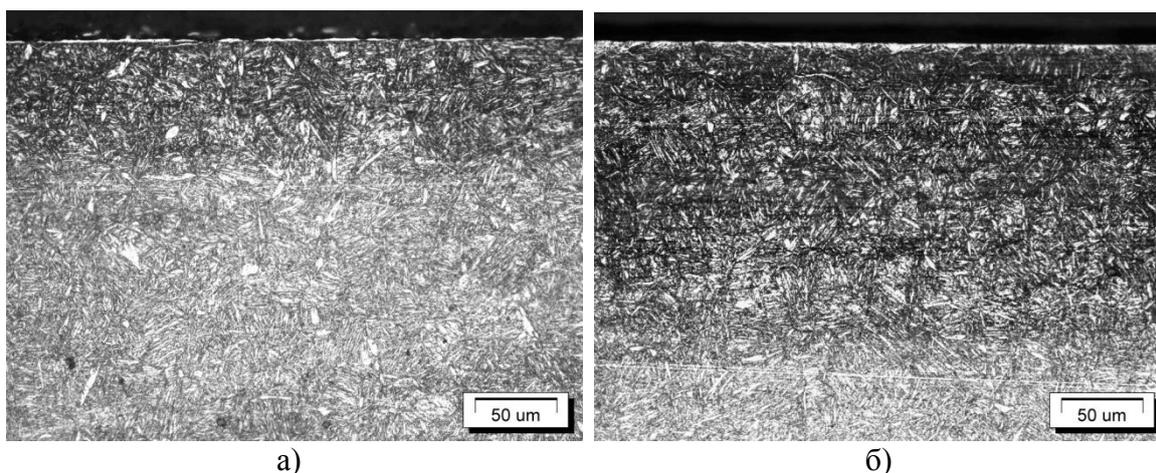


Рисунок 3 – Микроструктура стали 38ХМЮА после ионного азотирования (а) при  $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $t=8$  часа,  $P=250$  Па,  $U=500\text{В}$  и после локального ионного азотирования с ЭПК (б) при  $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $t=8$  часа,  $P=60$  Па,  $U=500\text{В}$

Анализ структур показывает, что при температуре ниже эвтектоидной на поверхности диффузионного слоя предположительно образуется  $\varepsilon$ -фаза, которая при охлаждении претерпевает распад с выделением легированной  $\gamma'$ -фазы  $(Fe,M)_4N$ . Непосредственно к слою сплошных нитридов, выявляемых под микроскопом в виде белого нетравящегося слоя, прилегает область, в которой рентгеновский анализ фиксирует трехфазное состояние  $\varepsilon + \gamma' + \alpha$ . Одновременное присутствие  $\varepsilon$ - и  $\alpha$ -фаз объясняется продвижением  $\varepsilon$ -фазы по границам зерен (рис. 3, б) [3].

Микротвердость образцов из конструкционной стали 38ХМЮА, подвергнутых обработке, измеряли методом восстановленного отпечатка. Значение поверхностной микротвердости стали 38ХМЮА до азотирования составило  $370 \pm 20$  HV<sub>100</sub>, после ионного азотирования -  $987 \pm 20$  HV<sub>100</sub>, а после локального ионного азотирования с ЭПК -  $978 \pm 20$  HV<sub>100</sub>.

На рис. 4 показаны распределения микротвердости по глубине диффузионного слоя после ионного и локального ионного азотирования с ЭПК.

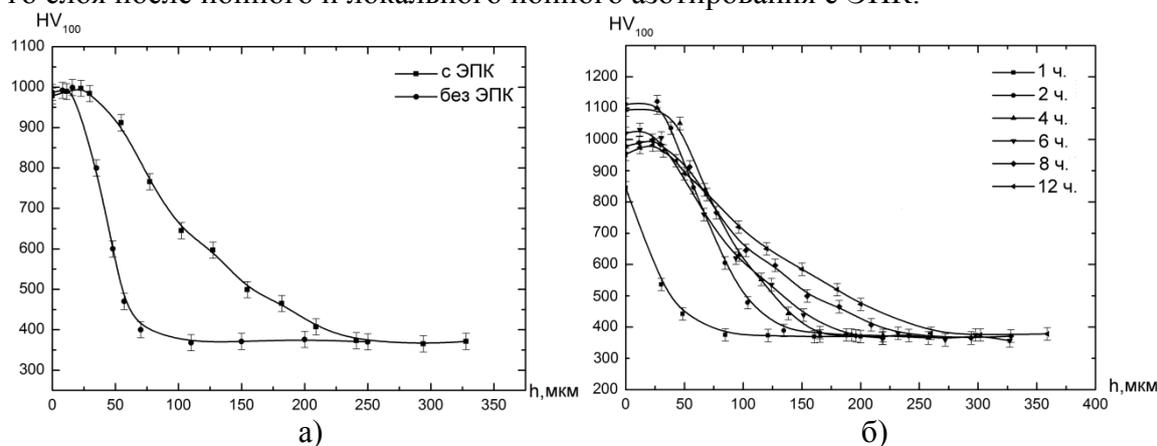


Рисунок 4 – Распределение микротвердости по глубине диффузионного слоя: а – ионное и локальное ионное азотирование с ЭПК при  $T=550^\circ\text{C}$ ,  $t=8$  часа; б – локальное ионное азотирование с ЭПК при различных значениях времени ( $T=550^\circ\text{C}$ ,  $P=60$  Па,  $U=500$ В)

Анализ кривых микротвердости (рис. 4, а) показывает, что локальное ионное азотирование с ЭПК способствует увеличению толщины диффузионного слоя до 3-х раз по сравнению с ионным азотированием без ЭПК при температуре  $T=550^\circ\text{C}$  и длительности 8 ч. При локальном ионном азотировании максимальная микротвердость наблюдается на расстоянии от поверхности  $\sim 40$  мкм и составляет  $997$  HV<sub>100</sub>. Это объясняется значительным увеличением физического уширения  $\beta$  и уменьшением интенсивности  $I$  интерференционных линий  $\alpha$ -фазы [4].

Анализ результатов измерения микротвердости по глубине диффузионного слоя (рис. 4, б) показывает, что продолжительность локального ионного азотирования с ЭПК существенно влияет на микротвердость поверхности. Это обусловлено коагуляцией нитридных и карбидных частиц, и разупрочнением самого материала. С увеличением времени азотирования с ЭПК распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя становится более плавным, без резких переходов к сердцевине. Падение величины микротвердости материала связано с уменьшением концентрации растворенного азота в  $\alpha$ -фазе.

Для определения кинетики роста упрочненной зоны при локальном ионном азотировании с ЭПК было исследовано влияние продолжительности обработки на толщину диффузионной зоны (рис. 5).

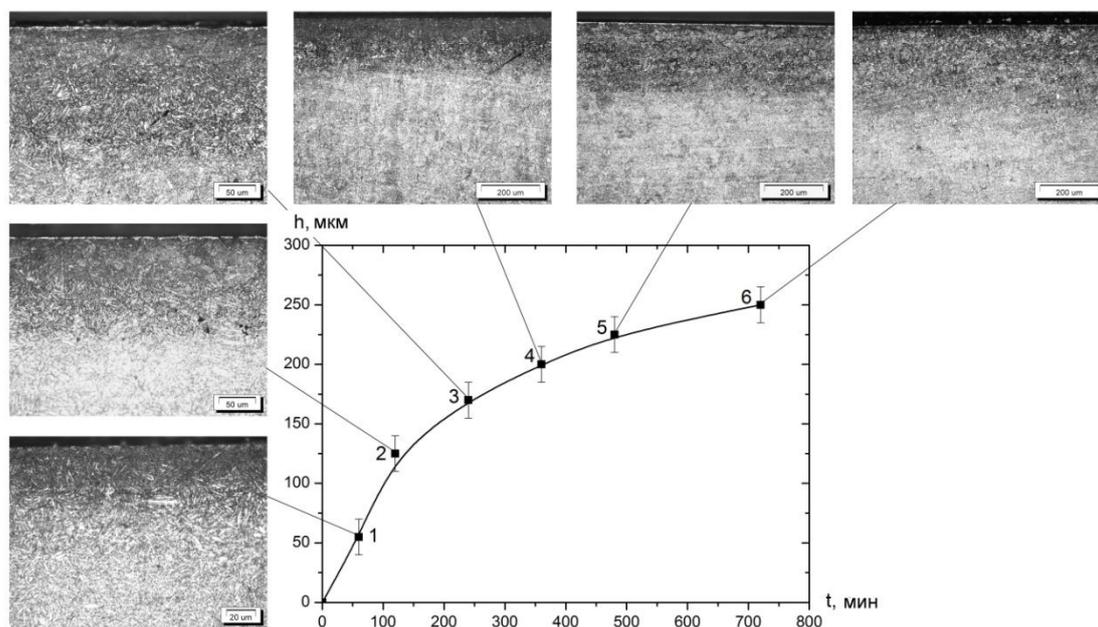


Рисунок 5 – Кинетика роста упрочненной зоны при локальном ионном азотировании с ЭПК ( $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $P=60$  Па,  $U=500\text{В}$ )

Результаты исследования показали, что процесс диффузионного насыщения при локальном ионном азотировании, как и любой диффузионный процесс, подчиняется обратному параболическому закону. Из рисунка видно, что процесс локального ионного азотирования целесообразно при выдержках до 8 ч.

Таким образом, предложен эффективный способ локального ионного азотирования с использованием ЭПК, который позволяет проводить структурно-фазовую модификацию стали 38ХМЮА, применяемой для изготовления деталей машиностроения, работающих в условиях локального износа.

#### Список литературы

1. Зинченко В.М. Инженерия поверхности зубчатых колес методами химико-термической обработки. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 303 с.
2. Козловский И.С. Химико-термическая обработка шестерен. М.: Машиностроение, 1970. 232 с.
2. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.
3. Герасимов С. А., Куксенова Л. И., Лаптева В. Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. 518 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИОННОПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ

*О.Ю. ВАУЛИНА, Д.А. ТОГИНА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: volgay@tpu.ru

### **Введение**

Развитие машиностроения определяет возможность получения в большом количестве конструкционных материалов с разными свойствами [1]. Создание инструментальных материалов, которые обладают повышенной износостойкостью и высокой прочностью - является актуальной задачей.

Традиционно повышают свойства инструмента путем легирования. Но из-за большого дефицита и дороговизны легирующих элементов становится важной задачей найти иные пути повышения свойств. Один из таких методов нанесение различных покрытий.

Ионно-плазменные покрытия на поверхности позволяют расширить технологические возможности режущего инструмента и повысить его механические свойства и снизить экономические затраты. Износостойкие покрытия стали неотъемлемой частью современных инструментальных материалов, и большинство современных пластин снабжены тем или иным покрытием [1, 2].

Цель работы – изучение влияния ионноплазменных покрытий на свойства инструментальной стали.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве материала исследования была взята нержавеющая хромистая сталь марки 65X13, которая широко используется как для различных деталей машин и механизмов, работающих в агрессивных средах и на износ, так и для различных видов режущего инструмента.

Благодаря высокому содержанию нитридообразующего элемента хрома, сталь при азотировании достаточно сильно упрочняется. Поэтому наряду со сталью были взяты ионноплазменные покрытия на эту сталь N, TiN, ZrN, (Ti,Al)N, Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN) (4 слоя) и TiN+ZrN (8слоев).

Структурные исследования выполняли на металлографическом лабораторном микроскопе ЛабоМет–И и Axiovert – 25CA, снабженного устройством DIC. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Нанотвердость была измерена на наноинденторе MTS G200. Испытания на износ проводили на стандартной лабораторной установке.

### **Результаты исследования**

Сначала исследовали исходную сталь 65X13. Структура равноосный зернистый перлит. Средняя микротвердость составляла 220 Н/мм<sup>2</sup>.

Микротвердость измеряли на торцевой поверхности образцов, затем строили кривые зависимости микротвердости по толщине образца (рис. 1).

На всех графиках видно, что твердость покрытий выше, чем твердость сердцевины. Но твердость сердцевины напыленных покрытий несколько ниже, чем микротвердость измеренная на исходной стали за счет отпуска.

Твердость покрытий была измерена на наноинденторе MTS G200 (рис. 2).

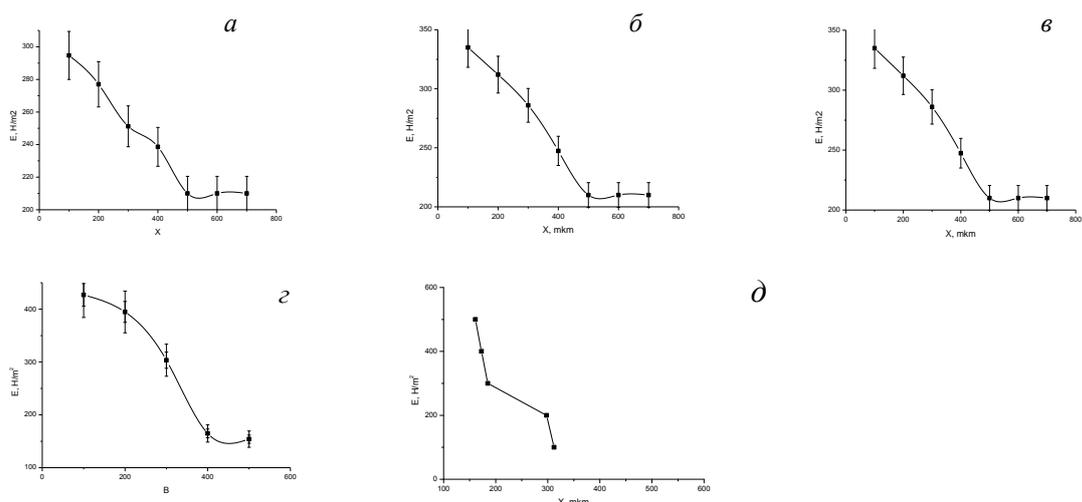


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости по толщине образцов с покрытиями: а) ZrN, б) N, в) (Al, Ti)N, г) TiN+ZrN (8слоев), д) Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN) 4 слоя

Полученные результаты представлены на рис.2. Было сделано по несколько уколов на каждом покрытии, для каждого укола построен график зависимости нанотвердости от силы проникновения индентора.

Также была посчитана средняя нанотвердость для каждого покрытия и модуль Юнга. По этим результатам можно сказать, что наибольшей нанотвердостью обладает покрытие TiN+ZrN (8слоев), самой маленькой после исходной стали – азотированный слой.

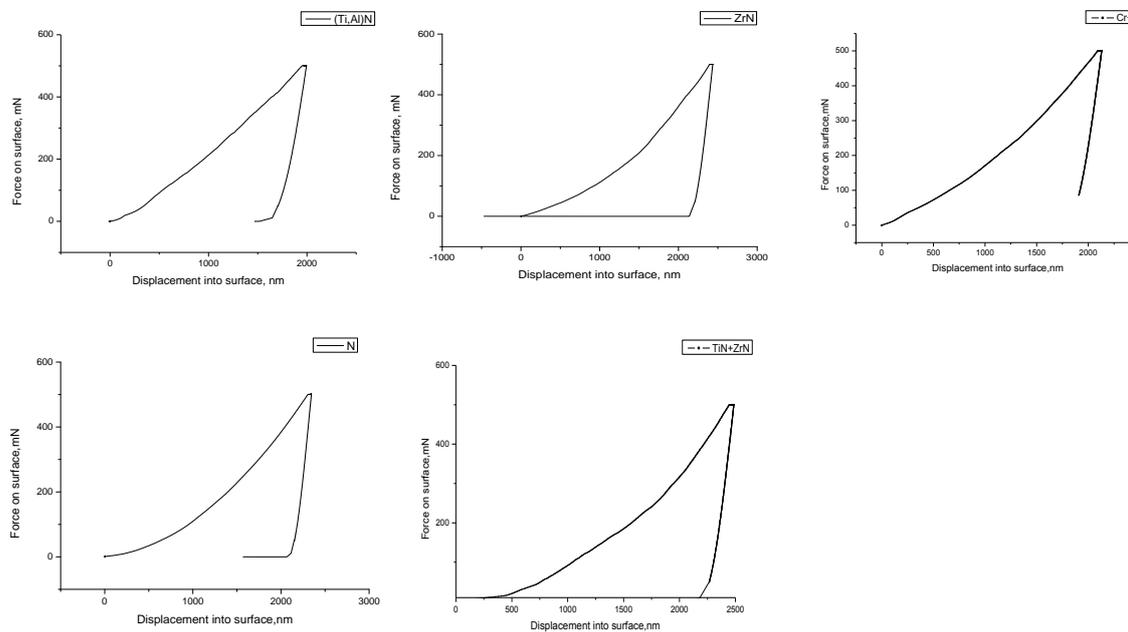


Рисунок 2 – Зависимость нанотвердости от силы проникновения индентора в образец: а) (Ti,Al)N, б) ZrN, в) Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN) 4 слоя, г) N, д) TiN+ZrN (8слоев)

Износостойкость материала в работе определяли на абразивное изнашивание при трении о нежестко закреплённые абразивные частицы. Провели испытания на

износ и исходной стали, и всех покрытий Дорожки износа демонстрируют схожий характер исходной стали, N-покрытие и ZrN-покрытие и TiN+ZrN, и отличаются от дорожек износа (Ti, Al)N-покрытия. Отличие (Ti, Al)N-покрытия от всех остальных образцов можно объяснить наличием в нем пластичной составляющей (Al).

Полученные результаты износа представлены в виде гистограмм на рис. 3 и в табл. 1. Видно, что самые хорошие результаты на износ показало сложное покрытие (Ti, Al)N. Лучшие результаты показало многослойное покрытие TiN+ZrN.

Таблица 1 - Сводные данные, полученные в результате исследований ( $E_{cp}$  – модуль Юнга;  $H_{cp}$  – средняя нанотвердость;  $K_{и}$  – относительный износ;  $h_i$  – относительное изменение массы в результате коррозии через  $\Delta t_i=60\text{мин}$ )

Материал	$E_{cp}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$H_{cp}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$K_{и}$	$h_i$
65X13	232024	4066	1.1	0,33
N	232111	4352	1.3	2,92
ZrN	233927	4361	1.9	0,36
(Ti,Al)N	235723	5833	2.9	0,87
Cr <sub>2</sub> +(CrN+ZrN) 4 слоя	231982	5087	2,0	0,05
TiN+ZrN (8слоев)	235983	5935	4,2	0,03

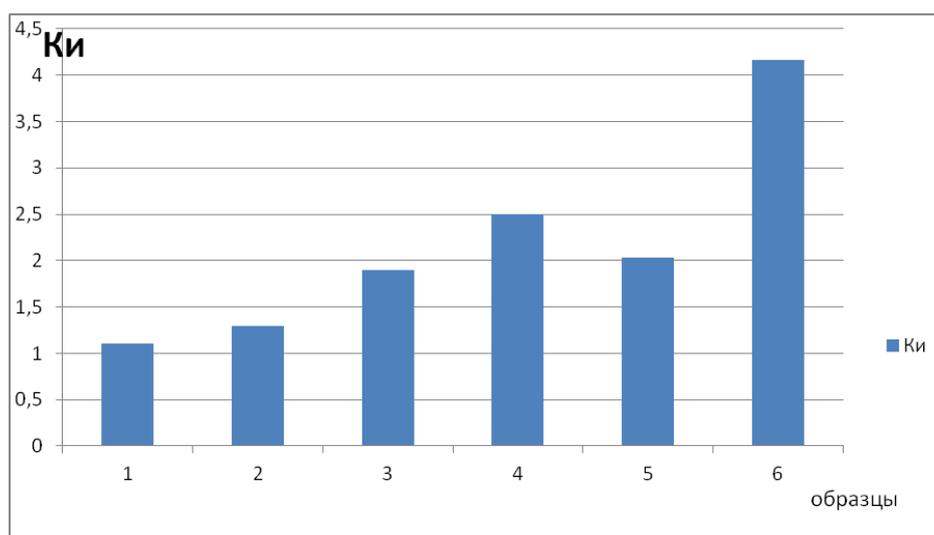


Рисунок 3 - Зависимость коэффициента износостойкости  $K_{и}$  от исследуемых образцов: 1 - 65X13, 2 - азотированный, 3 - покрытие ZrN, 4 - покрытие (Ti,Al)N, 5 – покрытие Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN) 4 слоя, 6 – покрытие TiN+ZrN (8слоев)

Коррозионные испытания проводили в лабораторных условиях в 10%-растворе азотной кислоты в воде. Азотная кислота является агрессивной средой для большинства металлов. Схема испытания может быть различной. В нашем случае использовалось окувание и выдержка в атмосфере.

Лучший результат показало многослойное покрытие TiN+ZrN (8 слоев), которое за общее время коррозионного испытания практически не потеряло массу.

Следующий результат – это нержавеющая сталь 65X13. Эта сталь известна своей высокой способностью сопротивляться воздействию различных коррозионных сред, в том числе и воздействию азотной кислоты. Образцы с покрытием ZrN по таблице тоже, казалось бы, показали неплохие результаты, но само покрытие исчезло уже через 20 минут, остальное время работала уже сталь.

#### **Заключение**

Машиностроение ищет все новые пути повышения прочности, а, следовательно, увеличения срока службы деталей, инструмента. Легирование постепенно отходит на второй план в связи с дефицитом ряда легирующих элементов и вследствие этого важной задачей становится поиск научно-обоснованных режимов дополнительной обработки инструмента.

В работе исследовались покрытия N, ZrN, (Ti, Al)N и многослойные - TiN+ZrN(8 слоев), Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN) 4 слоя нанесенных на пластинки стали 65X13 ионно-плазменным методом.

По полученным данным видна хорошая корреляция результатов по твердости и износостойкости – самые твердые покрытия показали и наилучшую износостойкость. Из исследованных образцов по всем критериям лучшие результаты показало сложное покрытие TiN+ZrN(8 слоев). Но и другие покрытия показали результаты выше исходной стали.

#### **Список литературы**

1. Третьяков И.П., Верещака А.С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
2. Чихранов А.В., Табаков В.П. Определение механических характеристик износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана // Изв. Самарского НЦ Российской академии наук, т. 12, №4, 2010 с.292-297
3. Рязанцев С.С., Тилье К.Л., Хинич И.И. Влияние структуры напыляемых слоев TiN и AlN на свойства нанокompозитного TiAlN покрытия // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. - 2000. - №15. - С. 64 – 68.
4. Смирнов М.Ю., Табако В.П., Циркин А.В. Тонкопленочные многослойные покрытия побеждают трещины // РФФИ - Фундаментальные исследования инженерных наук. - 2007, 8 с.
5. Васильев В.Ю., Пустов Ю.А. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов-Учебное пособие - Москва: МИСиС, 2005.- 130 с.

### **ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛА С ПОРИСТЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ**

*А.В. ЗИНОВЬЕВ, Р.Р. БАЛОХОНОВ*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: zav@ispms.tsc.ru

Настоящая работа посвящена численному моделированию деформации и разрушения материала с пористым керамическим покрытием на основе полисилазана с целью прогнозирования поведения таких покрытий под нагрузкой, а также

улучшения их свойств. Для реализации цели разработана методика генерации начальной конечно-разностной (КР) сетки. Структура композита соответствует экспериментально наблюдаемой (рис. 1) и задается в расчетах явно.

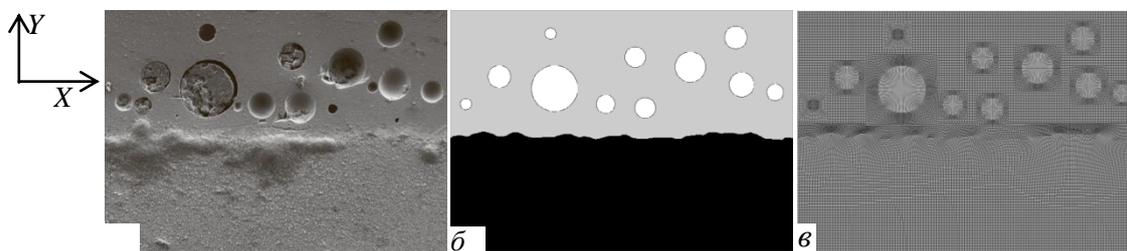


Рисунок 1 - РЭМ снимок материала с пористым керамическим покрытием на основе полисилазана [1] (а), модельная структура композита (б), и его двумерная КР сетка (в)

Рассматривается задача об одноосном растяжении композиции «стальная подложка – пористое керамическое покрытие на основе полисилазана». На рис. 1а продемонстрировано экспериментальное РЭМ изображение композиционного материала [1], на рис. 1б – модельная структура, а на рис. 1в – КР расчетная сетка. Деформация мезообъема материала с пористым покрытием моделируется в постановке плоской деформации. Решается общая система уравнений в декартовой системе координат для баротропной среды без учета массовых сил, включающая законы сохранения массы, количества движения, соотношения для скоростей деформации и определяющие уравнения, характеризующие среду. Используются модели упруго-пластического поведения стальной подложки и хрупкого разрушения керамического покрытия. Краевая динамическая задача решается численно методом конечных разностей. Подробная постановка задачи приведена в [2].

Первый этап работы связан с построением двумерных регулярных криволинейных сеток для материала с пористым покрытием и криволинейной границей раздела «покрытие – подложка». Разработаны две методики генерации КР сетки для области с единичной порой, а так же подход к генерации КР сетки для сложной композиции, содержащей поры, включения и криволинейную границу раздела «покрытие – подложка». Для отдельных элементов методики использовался алгоритм, предложенный в [3]. Сравнение моделей на прямолинейной и криволинейной КР сетках, а также проверка сеточной сходимости решения задачи проведены в [4]. Выбор методики генерации сетки для единичной поры, как части композиции, происходит в зависимости от количества ячеек, приходящихся на пору. Т.о. была получена КР сетка (рис. 1в).

С помощью построенной модели была проведена серия КР расчетов одноосного растяжения и сжатия модельного образца. Рассмотрены НДС композиции и характер ее разрушения. Рис. 2 демонстрирует макроскопические кривые «напряжение-деформация», полученные в результате расчетов растяжения и сжатия рассматриваемого мезообъема.

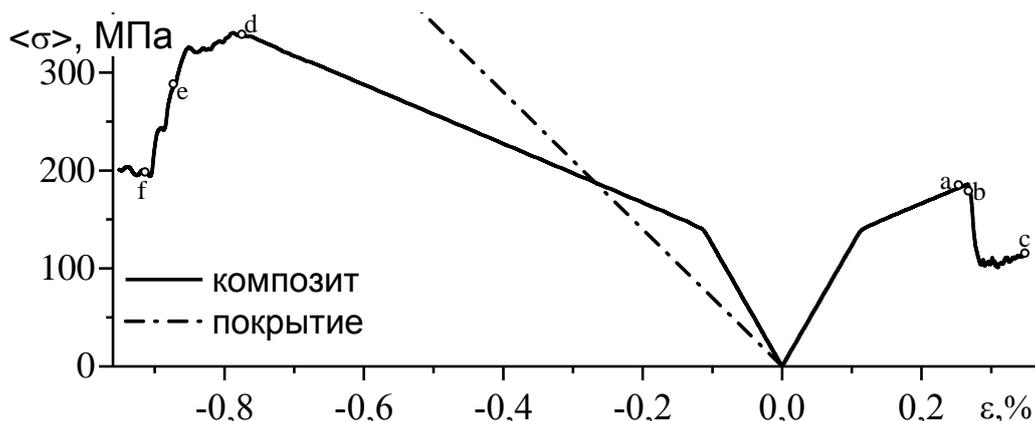


Рисунок 2 - Кривые течения исследуемого образца при растяжении и сжатии

На полученных кривых можно выделить три стадии (рис. 2):

1. упругая деформация подложки и покрытия;
2. пластическое течение в подложке, упругая деформация покрытия;
3. пластическое течение в подложке, растрескивание покрытия.

На упругой стадии деформации более высокое среднее эквивалентное напряжение наблюдается в подложке, как при сжатии, так и при растяжении. Это связано с более низкими упругими модулями покрытия. Напряжения концентрируются на границах раздела «покрытие – подложка» и «пора – покрытие». При обоих видах нагрузки в таких местах возникают области растяжения и сжатия (рис. 3). В расчетах, проведенных для сжатия элементарного объема покрытия с единичной порой [5], области растяжения были расположены симметрично относительно прямой, проходящей через центр поры и перпендикулярной оси сжатия. Для рассматриваемой композиции благодаря взаимному влиянию пор и границы раздела «подложка – покрытие» направление осей симметрии для каждой из пор различны и не совпадают с направлением оси  $Y$  (Рис.3). Как при сжатии, так и при растяжении пластическое течение начинается при деформации 0.112 %. При наступлении пластического течения характер НДС сохраняется: более высокое среднее эквивалентное напряжение наблюдается в подложке.

Интересно сравнить расчетную кривую нагружения рассматриваемого композита с аналитической кривой нагружения материала покрытия (рис. 3). До определенного момента ( $\varepsilon = -0.268$  %) кривая нагружения композита идет выше по сравнению с кривой нагружения материала покрытия. После этого характер НДС меняется, и более высокие средние эквивалентные напряжения наблюдаются в покрытии (рис. 4 d).

В обоих случаях на границе «пора – покрытие» возникают концентраторы напряжения двух типов: растягивающие и сжимающие (рис. 4). Трещины зарождаются в локальных областях материала, находящихся под действием растягивающих нагрузок, как в случае растяжения, так и в случае сжатия. Данные области располагаются в различных местах при внешнем растяжении и сжатии. Поэтому общий характер разрушения при прочих равных условиях существенно связан с видом внешней нагрузки.

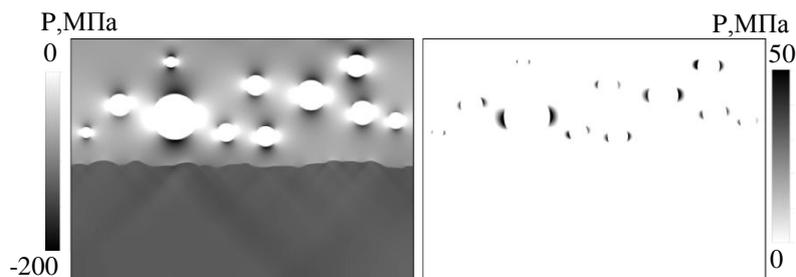


Рисунок 3 - Распределение давлений при растяжении исследуемой модели. При сжатии наблюдается идентичное распределение давлений с обратным знаком

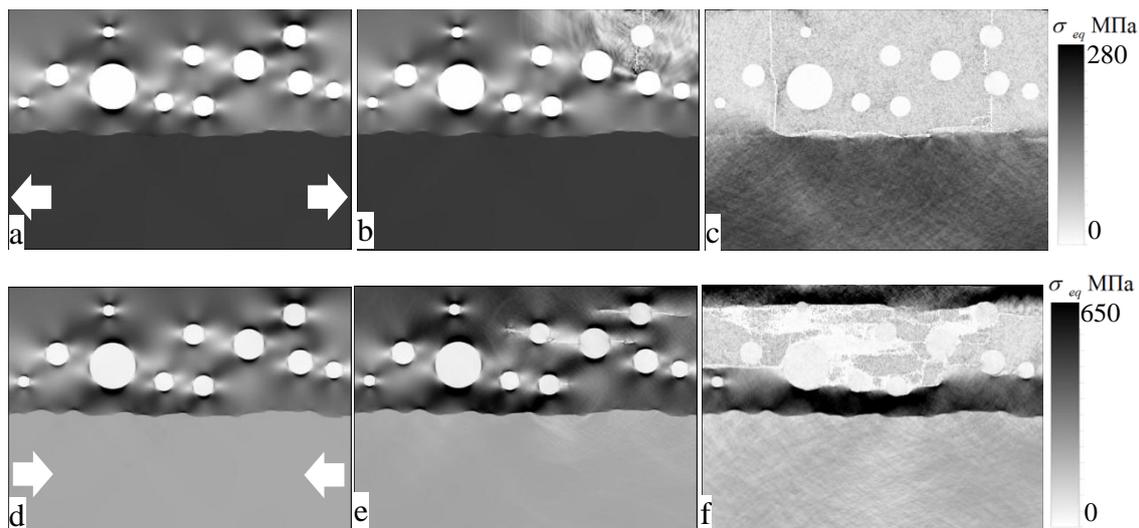


Рисунок 4 - Поля эквивалентных напряжений для различных моментов растяжения (*a, b, c*) и сжатия (*d, e, f*) композиции (см. рис. 2)

В случае растяжения трещины распространяются перпендикулярно оси приложения нагрузки (рис. 4), а в случае сжатия – параллельно (рис. 4). Из-за сложного НДС могут наблюдаться интересные эффекты – при растяжении трещина обогнула две поры и вышла на поверхность (рис. 4 *c*). При растяжении наблюдается откалывание кусков покрытия вплоть до подложки (рис. 4 *c*), что приводит к потере функциональных и защитных свойств покрытия. При сжатии поры препятствуют возникновению магистральной трещины: трещины распространяются от поры до поры и останавливаются (рис. 4 *e*). Покрытие отслаивается постепенно, а вблизи подложки остается тонкий слой покрытия, в котором практически отсутствуют поры (рис. 4 *f*). Разрушение такого характера приводит к сохранению части функциональных и защитных свойств покрытия.

При сжатии образец начинает разрушаться при существенно большем значении деформации ( $\varepsilon = -0.679\%$  при сжатии,  $\varepsilon = 0.267\%$  при растяжении), что качественно согласуется с экспериментом. Связано это с тем, что локальные области растяжения и сжатия располагаются при внешнем растяжении в различных местах (рис. 3). Для описания разрушения в работе используется критерий максимальной интенсивности касательных напряжений с учетом зарождения трещин в областях объемного растяжения. Интенсивность напряжений в той области, где возникают концентрации растягивающих напряжений при внешнем сжатии, меньше, чем ин-

тенсивность напряжений в локальных областях концентрации растягивающих напряжений при внешнем растяжении при одинаковой деформации.

Концентрация растягивающих и сжимающих напряжений в различных областях композиции вызвана сложным НДС, возникающим из-за неоднородной внутренней структуры материала. В однородном материале отлична от нуля будет только одна компонента тензора напряжений – действующая вдоль направления нагрузки. Ранее [2] было показано, что наличие структурной неоднородности обуславливает возникновение ненулевых компонент тензора напряжений  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{12}$ , характеризующих напряженное состояние в направлении, нормальном к направлению нагружения, и сдвиг локальных областей, соответственно. В направлении, нормальном к направлению приложения нагрузки, наблюдаются как области растяжения, так и области сжатия.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что объяснять более высокую прочность неоднородного материала при внешнем сжатии, чем при растяжении, основываясь лишь на значительной разнице в критических значениях интенсивности напряжений, не следует. Действительно, на первый взгляд разрушение локальных областей сжатия должно происходить при более высоком среднем уровне напряжений, поскольку  $C_{com} \gg C_{ten}$ . Но в действительности, результаты расчетов для исследуемой композиции показали, что значение  $C_{com}$  никогда не достигается ни в одной локальной области.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-01-00436-а).*

#### **Список литературы**

1. Schütz A., Günthner M., Motz G., Greißl O., Glatzel U. A characterization of novel precursor-derived ceramic coatings with glass filler particles on steel substrates // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 319-327.
2. Balokhonov R.R., Romanova V.A. The effect of the irregular interface geometry in deformation and fracture of a steel substrate–boride coating composite. *International Journal of Plasticity*, 25 11 (2009) 2225-2248.
3. Игнатъев А.А. Построение регулярных сеток с помощью механической аналогии // *Математическое моделирование*. – 2000. – Т. 12. - № 2. – С. 101-105.
4. Зиновьев А.В., Балохонов Р.Р. Численное моделирование деформации образцов с использованием криволинейных регулярных сеток. *Материалы Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы»*. – Томск, Россия, 9-13 сентября 2013 г. – С. 443-446.
5. Зиновьев А.В., Балохонов Р.Р. Изучение деформации и разрушения материала с пористым покрытием методами численного моделирования // *Труды V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2013*. – Москва, Россия, 26-29 ноября 2013. – С. 833-835.

## ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОЧАСТИЦ ПРИ УДАРЕ О ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

*Ю.А.УЛЫБИНА, Б.С.ЗЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### **Введение**

С помощью современной технологии нанесения газотермических покрытий можно получать материалы с уникальными свойствами, которые необходимы для развития новой техники.

Свойства покрытия в общем случае, как и любого материала, определяются химическим составом и структурой. Если химический состав (материал порошков, физические, теплофизические свойства порошков) можно регулировать подбором соответствующих напыляемых порошков, то структура покрытий зависит от особенностей условий формирования покрытия из отдельных частиц (размера частиц, толщины покрытия, высоты закрепившейся частицы, степени их деформации) или от параметров процесса напыления, таких как конструкция распылителя (плазмотрона, газовой горелки и т.д.); род и расход газов; потребляемая мощность; физико-химические свойства; грануляция напыляемого материала и скорость его подачи; расстояние от распылителя до подложки; способ подготовки поверхности изделия; температурный режим в процессе формирования покрытия.

### **Особенности процесса формирования газотермических покрытий**

Газотермические покрытия формируются при ударе, деформации и затвердевании дисперсных нагретых частиц с подложкой или с предыдущими остывшими частицами. [1]

Из пространственно-временной картины развития термических и динамических условий удара, деформирования и затвердевания частиц на подложке следует, что каждая частица деформируется и охлаждается на поверхности индивидуально, и взаимное термическое влияние в пятне напыления незначительно. Независимость поведения частиц при напылении позволяет провести анализ условий формирования покрытия.

При напылении расплавленные частицы ударяются о более холодную поверхность с последующим растеканием, одновременным деформированием и затвердеванием [2]. В начальный момент удара сферическая частица, сплющиваясь под действием сил инерции, растекается по поверхности от места первичного контакта. Вместе с круговым поверхностным растеканием происходит теплоотдача от материала частицы в направлении, перпендикулярном поверхности основы, и в этом же направлении распространяется фронт затвердевания.

Оба этих процесса протекают в течение времени, необходимого для перемещения верхней точки  $C_1$  расплавленной частицы, через положение  $C_2$  к конечному положению  $C_3$  на поверхности затвердевшей частицы (рис. 1). Соответственно этому крайняя точка частицы  $C_1'$  перемещается по поверхности в положение  $C_2'$  и  $C_3'$ , формируя круговой край затвердевшей частицы.

Затвердевшая частица при напылении под прямым углом на плоскую поверхность, из исходной сферической формы диаметром  $d$  приобретает форму диска (сплэта) диаметром  $D$  и толщиной  $h \approx (0,05...0,1)d$ . В действительности форма час-

тиц становится более сложной, т.к. они попадают в покрытие под различными углами, на шероховатую поверхность.

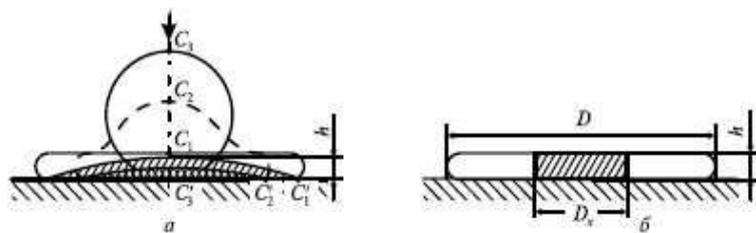


Рисунок 1 – Схема деформирования и одновременного затвердевания (заштрихована твердая фаза) расплавленной частицы при ударе о твердую поверхность (а) и конечная форма закристаллизовавшейся частицы (б) на поверхности

Одним из важнейших условий формирования структуры покрытия является характер деформация частицы при ударе о подложку. Формула для расчета степени деформации частицы при ударе о подложку [3]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{h}{d}, \quad (1)$$

где  $h$  – высота закрепившейся частицы;  $d$  - её исходный диаметр.

#### Материалы и методика

В данной работе первым шагом исследования особенностей деформации микрочастиц было выявление закономерностей изменения степени деформации от различных условий напыления (диаметр  $d$  и скорость  $V$  отдельно взятой напыляемой частицы).

При реализации численного моделирования процесса напыления в качестве исследуемых материалов использовались: Fe (для материала подложки), Al (в качестве напыляемого материала).

Для выполнения расчетов в рамках данной модели необходимо знать теплофизические свойства материалов (таблица 1).

Таблица 1 - Таблица теплофизических свойств материалов

Материал	$T_{пл}, K$	$\rho, кг/м^3$	$C, Дж/кг \times K$	$\lambda, Вт/м \times K$
Fe	1539	7870	447	80
Al	933	2550	1256	217

С помощью КП «CRISTALL», схема которой представлена на рисунке 2, можно проводить численное моделирование взаимодействия частицы с подложкой.

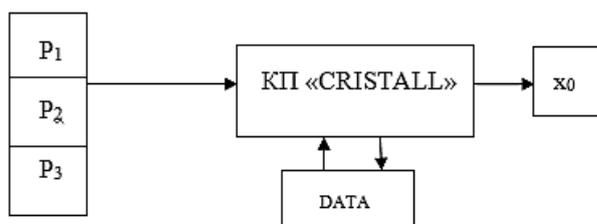


Рисунок 2 – Схема КП «CRISTALL»

В качестве входных параметров используются: температура плавления исследуемых материалов, размер, скорость напыляемой частицы, температура материала основы, а в выходных параметрах: толщина жидкой частицы, после столкновения с подложкой перед началом кристаллизации ( $x_0$ ). Получаемые результаты расчетов выводятся на экран в виде численных значений.

В таблице 2 представлены некоторые из результатов расчета степени деформации ( $\varepsilon$ ), которую можно определить, используя формулу (1), если принять высоту  $h$ , как толщину жидкой частицы ( $x_0$ ):

$$\varepsilon = 1 - \frac{x_0}{d},$$

Таблица 2 – Расчетные данные степени деформации при различных условиях напыления

$\varepsilon(d)$	V = 400 м/с										
$d, \text{м} \cdot 10^{-6}$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1	
$x_0, \text{м} \cdot 10^{-8}$	0,009	1,75	2,49	3,17	3,81	4,41	4,97	5,51	6,02	8,6	
$\varepsilon$	0,07	0,12	0,17	0,2	0,24	0,26	0,29	0,31	0,33	0,3	
$\varepsilon(d)$	V = 400 м/с										
$d, \text{м} \cdot 10^{-6}$	5		10		20		30		40		50
$x_0, \text{м} \cdot 10^{-6}$	0,72		1,04		1,50		1,80		2,14		2,41
$\varepsilon$	0,9		0,90		0,9		0,9		0,95		0,9
$\varepsilon(V)$											
D, м	$d_1=20 \cdot 10^{-6}$										
V, м/с	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200		
$x_0, \text{мкм}$	1,5	1,35	1,15	1,07	1,01	0,96	0,92	0,88	0,81		
$\varepsilon$	0,925	0,93	0,942	0,946	0,95	0,952	0,954	0,956	0,960		
$\varepsilon(V)$											
D, м	$d_1=0,05 \cdot 10^{-6}$										
V, м/с	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200		
$x_0, \text{м} \cdot 10^{-8}$	3,81	3,64	3,50	3,37	3,26	3,16	3,07	2,99	2,91		
$\varepsilon$	0,24	0,27	0,30	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,42		

На рисунке 3 приведена зависимость степени деформации от условия формирования отдельной частицы, построенная по данным таблицы 2.

Изменяя диаметр порошка (от 0,01 до 50 мкм) при постоянной скорости напыления (400 м/с) после проведения численного моделирования можно проследить, как меняется степень деформации частицы.

Видно, что с увеличением размера частицы увеличивается степень ее деформации, причем в пределах диаметра от 0,1-5 мкм степень деформации резко возрастает, а в диапазоне от 5 до 50 мкм изменяется медленнее.

На рисунке 4 представлена зависимость степени деформации от скорости напыляемой частицы. Из графика а) видна разница поведения степени деформации частиц диаметра 20 мкм и частиц размером 0.05 мкм. В первом случае можно выделить две области: 1 – область резкого возрастания деформации, 2 – область постепенного увеличения деформации. Для частиц диаметром менее 1 мкм, как это видно на графике б), таких областей выявить нельзя.

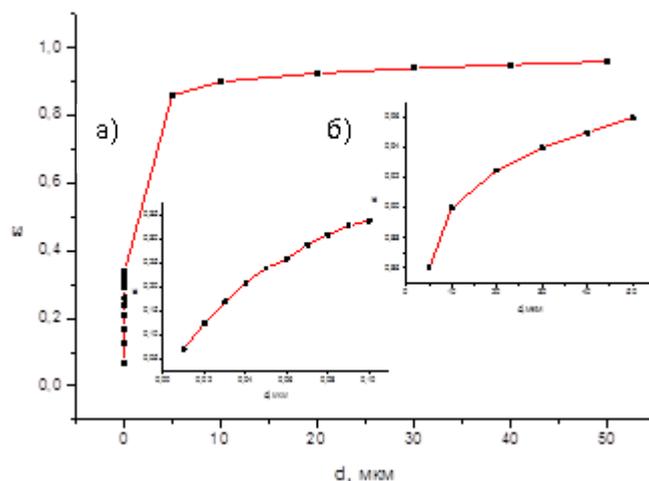


Рисунок 3 – Зависимость степени деформации от диаметра частицы при скорости напыления  $V = 400$  м/с. а) увеличенный масштаб для мелких частиц  
б) для крупных части

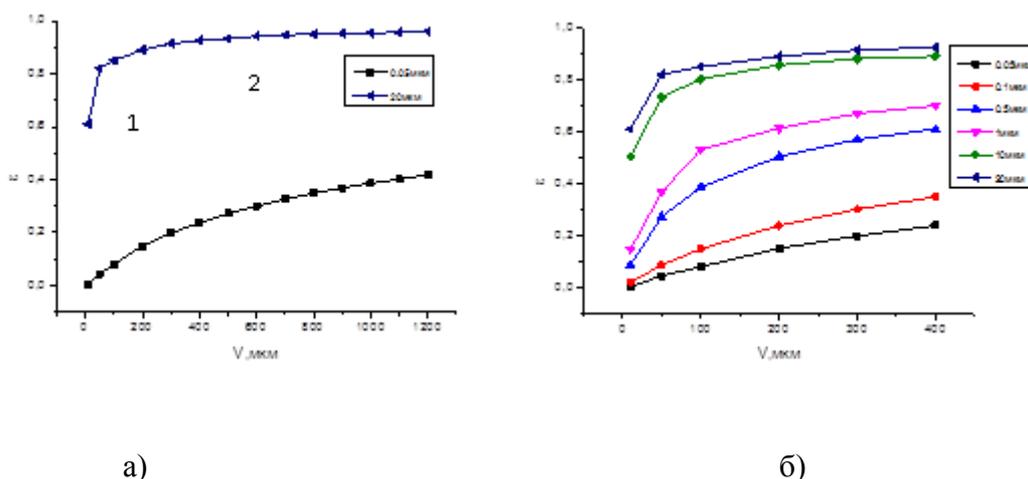


Рисунок 4 - Зависимость степени деформации от скорости и размеров частиц. а) скорость напыляемых частиц от 10 до 1200 м/с; б) скорость частиц 10-400 м/с с набором определенных размеров порошка

### Заключение

В ходе выполнения работы были исследованы особенности деформации микрочастиц алюминия при заданных условиях ее формирования при ударе о твердую поверхность. Показана закономерность зависимости степени деформации от размера и скорости напыляемой частицы. Установлена граница размера частицы (1-5 мкм), при которой изменяется характер рассматриваемых закономерностей.

### Список литературы

1. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление.// Пер. с яп. Х12 Попова В. Н.; Под ред. Степина В. С., Шестеркина Н. Г.- Москва: Машиностроение, 1985.- с.142-145.
2. Кулик А., Борисов А. Газотермическое напыление композиционных порошков. 1985. – 199 с.

3. Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Плохов А.В. Научные основы технологии ГТН и свойства напылённых материалов, 2006. – 280с.

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ АТОМОВ ПОДЛОЖКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

*Б.С. ЗЕНИН, Ю.А. ХРАПКОВСКАЯ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [ylia-kallipso@mail.ru](mailto:ylia-kallipso@mail.ru)

Технология газотермического нанесения покрытий имеет широкие возможности как в области сочетания материалов покрытия и подложки, так и по размерам и форме защищаемых объектов. Одним из определяющих параметров ГТН покрытия любого назначения является адгезия. Величина адгезии определяется целым рядом условий, среди которых теплофизические условия играют ведущую роль. Например, они определяют интенсивность образования адгезионной связи на границе подложка – напыленная частица. Таким образом, можно считать, что образование прочной связи частицы с подложкой происходит в результате термически активируемого процесса химического взаимодействия материалов частицы и основы в контакте [1,2]. Однако, такой процесс самопроизвольно не происходит, а для своего осуществления требует подведения к контакту взаимодействующих фаз определенной энергии, а именно энергии активации [3].

Рассмотрим задачу взаимодействия напыляемой частицы с подложкой. Анализируя тепловые условия взаимодействия в системе частица-подложка, рассмотрим количество энергии, передаваемое отдельному атому на поверхности подложки, то есть проведем расчет энергии активации отдельного атома подложки.

Будем учитывать, что нагревается слой подложки толщиной  $\Delta h$  (глубина слоя). Зная  $W$ , которую поглощает поверхностный слой  $\Delta h$ , можно рассчитать энергию, которая приходится на 1 атом, то есть энергию активации атомов в поверхностном слое подложки.

$$\varepsilon = \frac{W}{N}, \quad (1)$$

где  $W$  – количество энергии, передаваемое в подложку,  $N$  – общее число атомов в слое  $\Delta h$ , находящемся в контакте со сплетом.

Пренебрегая ввиду чрезвычайно короткого времени взаимодействия потерями на излучение будем рассматривать, что количество энергии подводимое к подложке, включает в себя тепло, выделяемое при кристаллизации  $Q_L$ , и при охлаждении напыленной частицы  $Q_T$ :

$$W = Q_T + Q_L, \quad (2)$$

В свою очередь тепло, выделяемое при охлаждении частицы, представим в виде:

$$Q_T = C \cdot m \cdot \Delta T = C \cdot m \cdot (T_2 - T_1), \quad (3)$$

где  $C$  – удельная теплоемкость материала частицы,  $T_2$  – начальная температура, которую мы принимаем равной температуре плавления  $T_n$ ,  $T_1$  – усредненная конечная температура в момент времени  $t$  полной кристаллизации.

$$T_1 = \frac{T_n - T_k}{2},$$

где  $T_k$  – температура в контакте

Тогда формулу (3) запишем в виде:

$$Q_T = C \cdot \rho \cdot 4/3 \pi \cdot (D_{ч}/2)^3 \cdot (T_n - \frac{T_n - T_k}{2}) \quad (4)$$

Теплоту кристаллизации представим в виде:

$$Q_L = L \cdot m \quad (5)$$

где  $L$  - скрытая теплота кристаллизации,  $m$  – масса частицы.

Учитывая, что частица имеет сферическую форму формулу (5) представим в виде:

$$Q_L = L \cdot \rho \cdot 4/3 \pi \cdot (D_{ч}/2)^3 \quad (6)$$

Объединяя из (4) и (6) формулу (2) запишем в виде:

$$W = \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{D_{ч}}{2}\right)^3 \cdot \rho + L \cdot C \cdot \left(T_n - \frac{T_n - T_k}{2}\right) \quad (7)$$

Будем считать, что в кристаллической решетке, параметр которой равен  $a$ , на каждый атом в одинарном слое приходится площадь равная  $s = a^2$ .

Рассмотрим одинарный слой кристаллической решетки.

Число одинарных плоскостей в нагретом слое.

$$n = \frac{\Delta h}{a}, \quad (8)$$

где  $\Delta h$  - толщина нагретого слоя

Тогда общее число атомов в нагретом слое:

$$N = N_0 \cdot n = \frac{s}{a^2} \cdot \frac{\Delta h}{a} = \frac{s \cdot \Delta h}{a^3} \quad (9)$$

Учитывая, что толщина нагретого слоя подложки отличается от  $T_k$  не более, чем на  $\Delta T$ , тогда:

$$T_c = T_k - \Delta T, \quad (10)$$

где  $T_c$  – минимальная температура нагретого слоя на глубине  $\Delta h$ , которая задается произвольно,  $T_k$  – температура в контакте,  $\Delta T$  – интервал температур, который определит толщину нагретого слоя  $\Delta h$  при этом средняя  $T_{cp} = (T_k + T_c)/2$ .

Исходя из выражений (7) и (9), учитывая (2),(4),(6), а также (8) и (10) запишем выражение (1) для энергии активации отдельного атома в подложке (энергия, получаемая отдельным атомом) в конечном виде:

$$\varepsilon = \frac{W}{N} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{D_{ч}}{2}\right)^3 \cdot \rho\right) + L \cdot C \cdot \left(T_n - \frac{T_n - T_k}{2}\right)}{\frac{2 \pi \left(\frac{D_{ч}}{2}\right)^2 \cdot \Delta h}{a^3}}$$

С помощью данной формулы были проведены расчеты энергии активации атомов подложки.

В качестве модельных материалов для подложки – железо, для напыляемой частицы - никель и вольфрам. Теплофизические характеристики материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Теплофизические характеристики материалов

	$T_n$ , К	$\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>	$C$ , Дж/кг·К	$L$ , Дж/кг·10 <sup>3</sup>
Fe	1810	7870	432,9	276
W	3693	19300	269	185
Ni	1728	8900	364	305
Al	933,52	2702	903,7	393

Расчет проводили для следующих условий: диаметр частицы  $d = 0,1 \cdot 10^{-3}$  м, скорость  $v = 100$  м/с, температура подложки  $T_1 = 300$  К, температура частицы  $T_2 =$

$T_{п}$ . Температуру в контакте  $T_{к}$ , степень охлаждения частицы  $\Delta T = (T_{п} - \frac{T_{п} - T_{к}}{2})$  и высоту сплета  $\Delta h$  для заданных условий определяли с помощью компьютерной программы CRISTAL [ 4 ]. Численное значение  $T_{к}, T_{с}, T_{ср}$  определяются по графику зависимости температуры в системе частица-подложка от глубины слоя подложки.

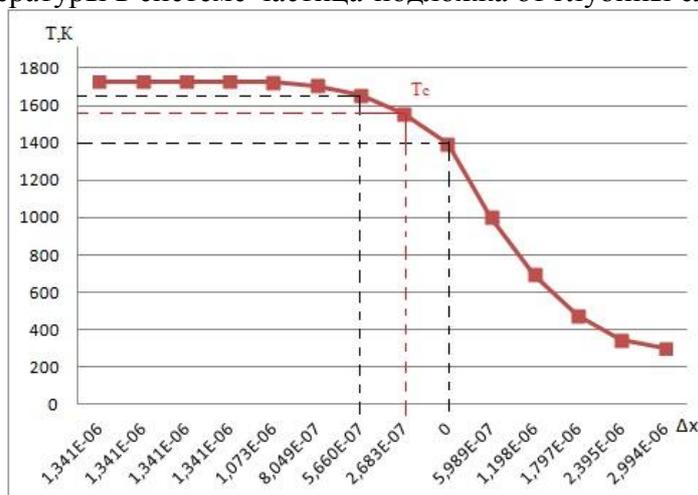


Рисунок 1 - График зависимости температуры в системе частица-подложка от глубины слоя

График представлен для случая напыления частиц Ni на подложку Fe. Данный график строится на основании расчетов полученных с помощью компьютерной программы CRISTALL.

Результаты расчета энергии активации атомов подложки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты расчетов

	$Q_L$ , Дж	$Q_T$ , Дж	$W_0$ , Дж	$N_0$ , Дж	$\epsilon_{ат}$ , Дж	$\epsilon_{ат}$ , ЭВ
W	1,87E-06	8,82E-06	1,07E-05	2,07E+12	5,16E-18	3,22
Ni	1,285E-06	3,148E-06	4,433E-06	1,79E+12	2,48E-18	1,55
Al	5,5E-07	1,12E-06	1,68E-06	1,19E+13	1,41E-19	0,882

**Выводы:** Полученные результаты показывают, что при напылении частиц W активация атомов в подложке оказывается в два раза выше, чем при напылении Ni и гораздо выше, чем при напылении Al. Такая разница может быть связана с более высокой температурой напыляемых частиц вольфрама. При этом можно ожидать, что адгезия в первом случае будет выше, чем во втором и третьем случаях, такие результаты согласуются с данными работы [5].

### Список литературы

1. Борисов Ю.С., Борисова А.Л. Плазменные порошковые покрытия. – К.: Техника, 1986. – 204 с.
2. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напыления. Теория, технология и оборудование. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, - 1992. - 432 с.
3. Солоненко О.П., Алхимов А.П, Марусин В.В. и др. Высокоэнергетические процессы обработки материалов – Новосибирск: Наука, - 2000. – 425с.

4. Зенин Б.С., Митюшова Ю.А. Сравнительный анализ адгезионных и когезионных связей газотермических покрытий. Труды XI Всероссийской школы-семинара с международным участием. Томск. НИ ТПУ. 2011. С. 137-142.
5. Хасуй А., Моригаки О. Наплавка и напыление/Пер. с яп. В.Н. Попова; Под. Ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240с.

## MECHANICAL CHARACTERISTICS OF RF-MAGNETRON CALCIUM PHOSPHATE COATINGS ON BIOINERT ALLOYS

*A.SAINOVA<sup>1,2</sup>, K.KULYASHOVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS  
634021, Tomsk, 2/4 pr. Akademicheskii

<sup>2</sup>National Research Tomsk State University,  
634050, Tomsk, 36 Lenin Prospect

E-mail: kseniya@ispms.tsc.ru; [aizhan\\_sainova@mail.ru](mailto:aizhan_sainova@mail.ru); тел. (382-2) 286-887

### Introduction

Nowadays, different metallic materials are used in medical practice for producing implants. Stainless steel (12Cr18Ni10Ti), titanium and titanium alloys (Ti-6Al-4V and Ti-2Al-5Mo-5V, etc.) are the most widespread materials among them [1, 2]. Zirconium alloyed with niobium is also used in biomedicine. Its high mechanical properties are conditioned by solid solution hardening [3]. In addition, titanium-niobium alloys which have low value of Young's modulus find a medical application [4]. Zirconium (1 or 2,5 mass. % Nb) and titanium-niobium alloys have such properties as biocompatibility, low thermal conduction, high fatigue strength and fatigue life, which are necessary for successful use as a substrate of implant.

It is also necessary to create an intermediate layer between metal and bone for increasing biocompatibility. The layer should have similar structure, physical and mechanical properties with natural bone. So, calciumphosphate coating (CaP) is sputtered on implants surface for this effect [5]. The most suitable calciumphosphate material for producing these coatings is hydroxyapatite –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Hydroxyapatite is basic component of mineral constituent of bone. It has low solubility and consequently biodegradability, which causes gradual degradation of the implant after insertion in living organism [6]. Deposition of thin dielectric coatings on implant surfaces is a difficult task. In this case, RF-magnetron sputtering method has several advantages such as possibility to create thin coatings with controlled composition and high mechanical characteristics.

Thereby, main aim of the present scientific work is to research mechanical characteristics of RF-magnetron CaP coatings on different metal alloys – Ti, Zr-Nb and Ti-Nb.

### Materials and research methods

Titanium BT 1-0, zirconium alloy E 110 (1 mass % Nb) and Ti-Nb alloy ( $\approx 40$  mass % Nb) samples with sizes of  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  were chosen in the current work as researched materials. Before sputtering of CaP coatings samples were mechanically polished on abrasive paper with different granularity: from coarse-grained (120) to small-grained (600, 1200, 2000). Ultrasonic cleaning of polished samples had been executed in distilled water.

Deposition of CaP coatings was performed on RF-magnetron equipment «Yahont-2M» with source frequency of 13.56 MHz. The following parameters were used during the sputtering process: working gas – argon, pressure of working gas – 1 Pa, sputtering time – 3 hours, RF-power – 200 W.

Roughness of metal samples before and after the deposition of CaP coatings was measured on «Profilometer 296» according to  $R_a$ . The following settings of the device were chosen: run – 3 mm, cutoff – 0.25, limit of roughness parameter effective range – 0.1  $\mu\text{m}$ .

Estimation of adhesive strength of CaP coatings were performed on titanium BT 1-0 with CaP coating. Scratch-test method was used for estimation of adhesive strength of CaP coating to titanium substrate and resistance to scratching on measuring equipment CSM Macro Scratch Tester Revetest. To define a dependence of adhesion force between the coating and substrate, three load modes were used: 0.3-10 N, 0.3-20 N, 0.3-30 N.

Microhardness of the researched samples was measured on PMT-3M equipment by Vickers method (diamond tetrahedral pyramid with vertex angle of  $136^\circ$ ) with different values of load on indenter: 0.2; 0.4; 0.5, 0.7; 1; 1.2; 1.5 and 2 N. Critical indentation depths  $h_k$  for each metal alloy were defined from obtained microhardness curves. Microhardness of CaP coating separately was also estimated on the base of estimations of integral microhardness of metal substrates with CaP coatings.

### Results and discussions

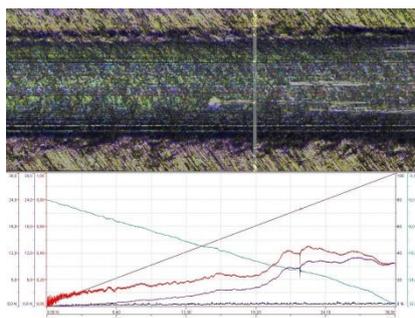
Measurement of roughness parameter  $R_a$  results for Ti, Zr-Nb and Ti-Nb substrates without coating and with CaP coating are presented in table 1.

Table 1 - Roughness of sample surfaces before and after deposition of CaP coatings according to  $\langle R_a \rangle$ ,  $\mu\text{m}$

	Ti	Zr-Nb	Ti-Nb
Without coating	$0.22 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.03$	$0.34 \pm 0.01$
With CaP coating	$0.08 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.02$	$0.08 \pm 0.01$

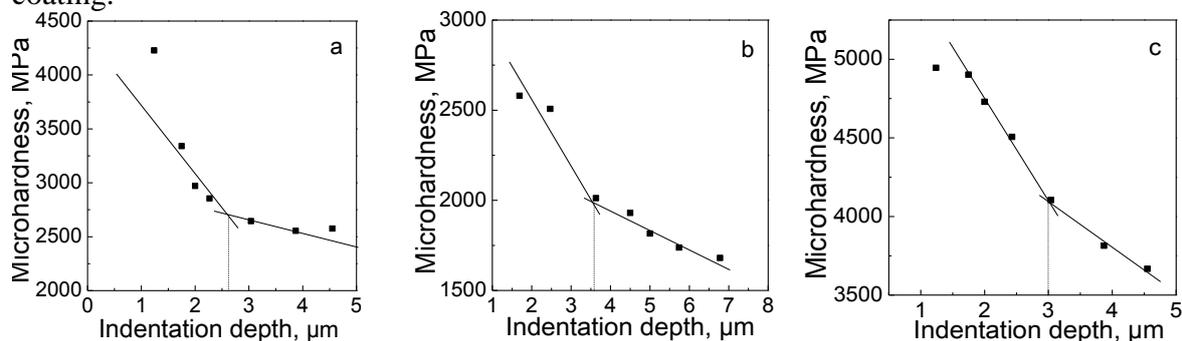
It was found, that roughness values decreases after deposition of CaP coatings. It means, that sputtered CaP coating smooth metal surface out.

According to results of measurement of CaP coatings adhesion strength was defined that at load modes of 0.3-10 N and 0.3-20 N CaP coating does not delaminate from the substrate. But the CaP coating delaminates in mode of 0.3 – 30 N when the load on the indenter reaches 18.2 N (pic. 1). At this moment a value of acoustic emission reaches 15% and a coefficient of friction reaches 0.23. In the range of loads between 20 N and 23 N values of the coefficient of friction and acoustic emission sharply increases to 0.43 and 34% respectively. Further increase of the load on the indenter brings to visible delamination of calciumphosphate coating from the titanium substrate. With a finite load on the indenter of 30 N the value of the coefficient of friction reaches 0.32 and the value of acoustic emission reaches 32%.



Picture 1 - Scratch on Ca P coating obtained at load of 0.3 - 30 N

Curve of microhardness from indentation depths (pic.2) was plotted after measurements of microhardness of Ti, Zr-Nb и Ti-Nb samples without coating and with CaP coating.



Picture 2 - Dependencies of microhardness from indentation depths for Ti (a), Zr-Nb (b) and Ti-Nb (c)

It is possible to notice that appreciable decrease of microhardness value takes place at load between 0.2 and 0.7 N. Further increase of the load on the indenter brings to slower decrease of microhardness.

Critical indentation depths  $h_k$  was defined experimentally for each material:  $h_k = 2.98; 3.63$  and  $3.00 \mu\text{m}$  for Ti, Zr-Nb and Ti-Nb, respectively.

$$H_f = H_s + \frac{h^* (H_k - H_s)}{C * t}, \quad (1)$$

where  $H_f$  – coating microhardness,

$H_s$  – substrate microhardness,

$H_k$  – microhardness of the substrate with coating [7].

Contribution of CaP coating microhardness to integral microhardness of composite material «bioinert alloy – CaP coating» was estimated according to formula (1). Results are presented in table 2.

Table 2 - Estimation of microhardness of metal samples

	$H_f$ , MPa	$H_s$ , MPa	$H_k$ , MPa
Titanium (Ti)	2900	1780	3200
Zirconium-Niobium (Zr-Nb)	2400	2200	2450
Titanium-Niobium alloy (Ti-Nb)	4440	3860	4730

According to results of measurements and computations was found that the values of microhardness of the samples with CaP coatings are higher than values of the samples without coatings. Contribution of microhardness of substrate and CaP coating in composite material «bioinert alloy – CaP coating» separately was also estimated and has following values: 2900, 2400, 4440 MPa for Ti, Zr-Nb and Ti-Nb. Microhardness values  $H_k$  have the highest value among the others and confirm the fact that mechanical properties of composite material can be higher than properties of each component of this composite material.

### Conclusion

It was defined that the roughness of Ti, Zr-Nb and Ti-Nb samples decreases after deposition of CaP coatings. CaP coating obtained by RF-magnetron sputtering method has high adhesion strength. Delamination of the coating from substrate occurs at load on indenter of 18.2 N and force of friction of 4.2 N. Critical indentation depths were experimentally defined for composite materials «bioinert alloy (Ti, Zr-Nb and Ti-Nb)– CaP coating in the range of loads 0.2 – 2 N. It was found that the increase of microhardness of metal substrate brings to the increase of microhardness of CaP coating (2900, 2400, 4440 MPa for Ti, Zr and Ti-Nb respectively)

### Literature

1. Valiyev R.Z., Alexandrov I.V. Volumeric nanostructured metallic materials: production, structure and properties. – М.: «Академкнига». – 2007. – 398 p.
2. Sharkeev Y. P., Polenichkin V. K. Prospects of application of ultra-fine-grained titanium in dentistry: scientific publication// Perspective materials. — 2009. — special edition. (7) . — P. 372-377.
3. Dobromyslov A.V., Taluts N.I. Structure of zirconium and its alloys. - Yekaterinburg: UB RAS, 1997. -228 p.
4. Sun J., Yao Q., Xing H., Guo W. Elastic properties of  $\beta$ ,  $\alpha$  and  $\omega$  metastable phases in Ti–Nb alloy from first-principles// Journal of physics: condensed matter. - №19. – 2007.
5. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Pichugin V.F. at al. RF-magnetron calciumphosphate coatings on medical implant materials// Proceedings of Tomsk Technical. - 2009. - Т.315. - №2. - P. 138-141.
6. Burney F., Muster D.// Aspects of Reconstructive Biomaterials// MRS Bulletin. - № 25. – 2000.
7. Manika I.P., Maniks Y.E., Muktepavel F.O. Definition of thin films and coatings microhardness. Intitute of Physics of Latvian SSR Science Academy. – Salaspil 1990.

## ВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ХРОМОВАНАДИЕВОГО ЧГУНА

*ЗИГАНШИН А.И.<sup>1,2</sup>, ДАМПИЛОН Б.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

В работе приведены результаты исследований химического состава, структуры и абразивной износостойкости покрытий из эвтектического хромованадиевого

чугуна после электронно-лучевой наплавки и последующего старения. Полученное покрытие состоит из эвтектических комплексных карбидов  $M_7C_3$ ,  $V_2C$  и метастабильной аустенитной матрицы. Последующее старение покрытий приводит к интенсивному выделению вторичных дисперсных комплексных карбидов  $M_7C_3$  и  $M_2C$  из метастабильной аустенитной матрицы. Матрица при этом претерпевает практически полное аустенитно-мартенситное превращение (90%). В результате старения повышается твердость покрытий и в два раза увеличивается абразивная износостойкость.

**Введение.** Упрочнение рабочей поверхности различных тяжело нагруженных деталей машин и механизмов путем нанесения износостойких покрытий и модифицирования их поверхности высококонцентрированными потоками энергий является перспективным направлением в инженерии поверхности. Ресурс работы тяжело нагруженных деталей в основном определяется износостойкостью и твердостью их рабочей поверхности. Поэтому использование дорогостоящих конструкционных материалов для изготовления всего объема деталей нецелесообразно. Экономически себя оправдывают детали со специальными покрытиями и модифицированными поверхностными слоями.

Наиболее прогрессивной технологией нанесения износостойких покрытий на сегодняшний день является электронно-лучевая наплавка (ЭЛН) в вакууме [1]. ЭЛН-технология позволяет формировать на поверхности деталей покрытия толщиной 1...3 мм. Формирование покрытий происходит через расплав, что обеспечивает надежное их сцепление с материалом упрочняемой детали.

Одним из перспективных наплавочных материалов для упрочнения рабочих деталей и инструмента, работающих в условиях абразивного износа, может быть белый эвтектический хромованадиевый чугун, который является естественным композиционным материалом, в структуре которого сочетаются относительно пластичная основа и твердый, прочный и пространственно разветвленный каркас эвтектических комплексных карбидов. Зачастую лишь белые износостойкие чугуны в состоянии обеспечить надежную эксплуатацию самой разнообразной техники, работающей в жестких условиях интенсивного абразивного износа.

Особенностями используемого в работе метода электронно-лучевой наплавки являются значительный перегрев ванны расплава в зоне действия электронного луча, способствующий повышению однородности расплава и высокая скорость охлаждения в результате интенсивного теплоотвода в объем упрочняемой детали, приводящая к образованию неравновесного структурно неустойчивого состояния матрицы при использовании высокоуглеродистых наплавочных материалов [2]. Следует ожидать, что при электронно-лучевой наплавке реализуется весьма благоприятное состояние для дальнейшей термообработки покрытий из хромованадиевого чугуна. С её помощью можно управлять как структурой матрицы в результате  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, так и карбидной подсистемой за счет выделения вторичных мелкодисперсных карбидов из пересыщенной матрицы.

Целью настоящей работы является исследование структуры и абразивной износостойкости покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна после электронно-лучевой наплавки и последующего старения.

**Материалы, оборудование и методики эксперимента.** Покрытие толщиной 2 мм были получены методом электронно-лучевой наплавки в вакууме на образцах основного металла (подложки) изготовленных из малоуглеродистой стали размером  $250 \times 25 \times 5$ . В качестве наплавочного материала была использована механическая

смесь, состоящая из промышленных порошков хромистого чугуна марки ПГС27, ванадия ВЭЛ2 и железа ПЖВ с расчетом получения покрытия из хромованадиевого чугуна эвтектического состава (см. таблицу 1). Расчет состава выполнен на основании диаграммы состояния многокомпонентных систем на основе железа [3] и данных работы [4].

Таблица 1 - Химический состав наплавочного материала

Содержание, % мас.							
C	Cr	V	Si	Ni	Mn	W	Fe
2.5	17	5	1	1.1	0.72	0.2	Основа

Старение образцов с покрытиями проводили в вакуумной печи при температуре 1100°C с выдержкой 1 час и охлаждением в вакуумной печи.

Структурно-фазовое состояние покрытий определяли с использованием микрорентгеноспектрального анализа на приборе Leo Evo 50 и рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3. Химический анализ проводили на оптико-эмиссионном спектрометре РМИ-MASTER Sort. Микротвердость ( $H_{0,981}$ ) покрытий определяли на приборе ПМТ-3. Испытания покрытий на стойкость к абразивному изнашиванию проводили согласно ГОСТ 23.208-79 «Метод испытания материалов на износостойкость при трении о нежесткозакрепленные абразивные частицы» (кварцевый песок). В качестве эталона использовали образцы, изготовленные из стали 45 в отожженном состоянии.

**Результаты и обсуждение.** Проведенный химический анализ показал, что состав наплавочных покрытий из эвтектического хромованадиевого чугуна практически соответствует расчетному (см. таблицы 1 и 2). Повышение концентрации одних элементов в покрытии, вероятно, произошло за счет уменьшения других элементов, активно испаряющихся в вакууме (Mn и Fe) и частичного обезуглероживания.

Таблица 2 - Химический состав покрытия из эвтектического хромованадиевого чугуна

Содержание, % мас.						
Cr	V	Si	Ni	Mn	W	Fe
19	5.15	0.7	1.22	0.43	0.22	Основа

Микроструктурные исследования с использованием данных рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, показали, что карбидная подсистема исследуемых покрытий представлена эвтектическими комплексными карбидами  $(Cr,Fe,V)_7C_3$  и высокодисперсными карбидами ванадия  $V_2C$ , а матрица покрытий имеет полностью аустенитную структуру. Однако, в зависимости от условий кристаллизации покрытия, толщины и температуры подложки возможно образование и аустенитно-мартенситной структуры матрицы. Микроструктура покрытий характеризуется наличием пространственно разветвленного каркаса эвтектических карбидов  $M_7C_3$ . В исследуемом покрытии сформировалась тройная эвтектика  $A+M_2C+M_7C_3$ . В фазовом составе эвтектики преобладающей карбидной фазой является карбид  $M_7C_3$ . Тройная эвтектика зарождается на карбидах  $M_2C$  и растет путем обволакивания их карбидом  $M_7C_3$  [5]. Ванадий находится в покрытиях, как в составе карбидов, так и в составе матрицы. Содержание ванадия и хрома в матрице в среднем составляет ~1 и 12% масс соответственно. Доля ванадия в карбидах изме-

няется от 8 до 9% масс. Содержание хрома в карбидах – 41...45% масс. и оно примерно соответствует суммарному содержанию элементов ванадия и железа в карбидах.

Процесс нанесения покрытий методом электронно-лучевой наплавки характеризуется малым временем существования ванны расплава (1-2 секунды) и высокой скоростью охлаждения зоны формирования покрытий (зависит от объема упрочняемого изделия). Эти факторы приводят к образованию структурно неустойчивого состояния матрицы покрытий при использовании высокоуглеродистых наплавочных материалов. В связи с этим была проведена последующая термическая обработка (искусственное старение) образцов с покрытиями. Анализ металлографических исследований покрытий после старения показал наличие значительного количества мелкодисперсных вторичных карбидов, выделившихся из пересыщенной аустенитной матрицы в пространстве между эвтектическими карбидами (рис. 1).

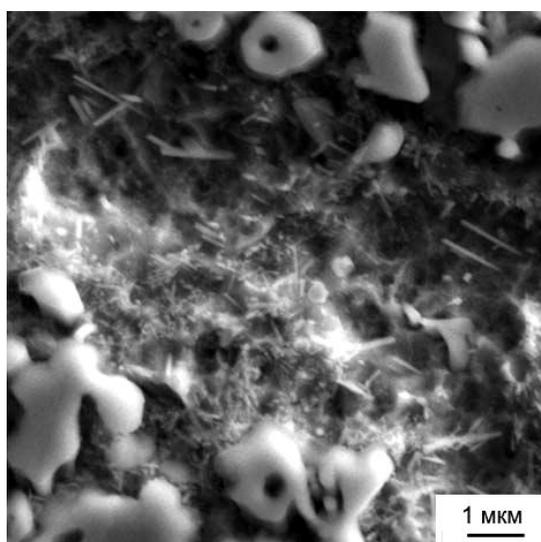


Рисунок 1 - Микроструктура покрытия после старения в пространстве между эвтектическими карбидами

Согласно данным рентгеноструктурного анализа вторичные карбиды представлены соединением  $M_7C_3$ , а основной объем матрицы представлен мартенситом (90%) и остаточным аустенитом (10%). Выявленные в наплавленных покрытиях рентгеноструктурным анализом карбиды ванадия  $V_2C$ , образовавшиеся при кристаллизации расплава, не идентифицируются в покрытиях после высокотемпературного отжига. Это обстоятельство видимо, обусловлено тем, что карбиды ванадия стали центрами образования вторичных карбидов  $M_7C_3$ . Однако, результаты исследования с помощью электронной микроскопии показали наряду с основными вторичными комплексными карбидами  $M_7C_3$ , наличие незначительного количества комплексных карбидов ванадия в структуре покрытий (рис.2.).

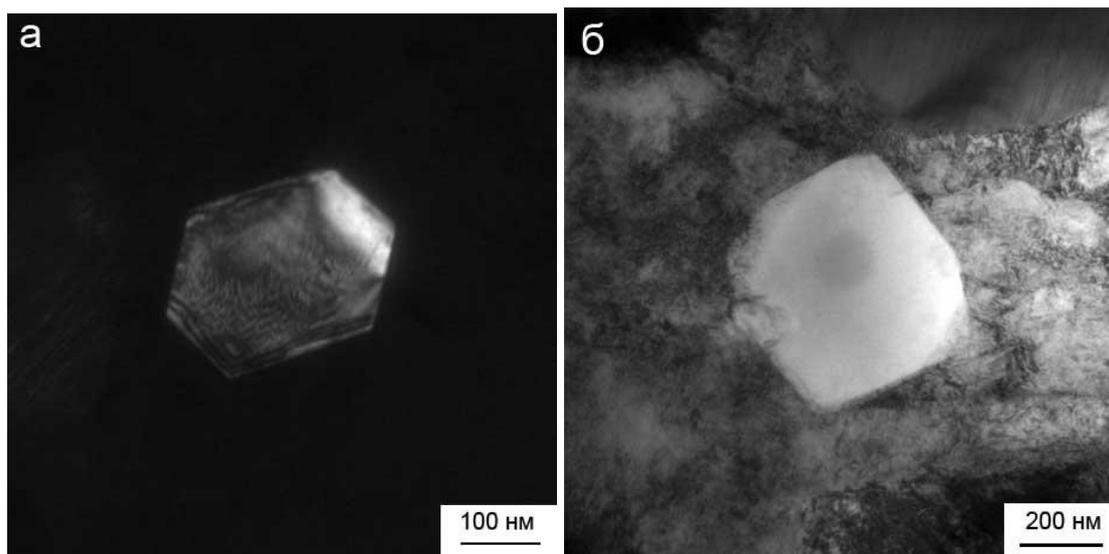


Рисунок 2 - Вторичные комплексные карбиды: а –  $M_7C_3$ ; б –  $M_2C$

Проведенные испытания покрытий на абразивную износостойкость показали, что в результате проведенного старения коэффициент относительной абразивной износостойкости ( $K_{и}$ ) увеличился с 10 до 22 единиц, а твердость с 53 до 57 HRC по сравнению с только наплавленными образцами. Повышение твердости и износостойкости покрытий вызвано как дисперсионным твердением, так и  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращением. Дисперсные выделения вторичного карбида обуславливают формирование однородной композиционной структуры, равномерное распределение напряжений в материале и, следовательно, повышение его прочностных характеристик. Мелкодисперсные карбиды в состоянии перераспределять напряжения, возникающие при воздействии абразивных частиц, передавая часть нагрузки в окружающую матрицу, тем самым повышая абразивную износостойкость покрытий.

#### Литература

1. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г. и др. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий // Сварочное производство. – 2000. - №2. – С.34-38.
2. Гнюсов С.Ф., Дураков В.Г. Электронный луч в формировании неравновесных структур: монография / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 115 с.
3. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справ. Изд. М: «Металлургия» - 1986. С.440.
4. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. - М: «Металлургия» - 1983. С.110.
5. Сильман Г.И. Белые легированные чугуны с композиционной структурой // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. - №7. – С. 94-100.

## ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ПЯТНЕ НАПЫЛЕНИЯ

О.В.САБАНЦЕВА, Б.С.ЗЕНИН

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### Введение

В процессе формирования газотермического покрытия важная роль принадлежит тепловым условиям. Эти условия определяют структуру материала покрытия, структурное состояние поверхностного слоя подложки и процессы, которые имеют место на границе раздела «покрытие – подложка» и которые определяют величину адгезии.

Изучив литературные данные можно увидеть, что большинство исследователей рассматривают процесс формирования газотермических покрытий с позиций взаимодействия на уровне частица – подложка, в том числе и кинетику образования адгезионных связей, где важную роль играют параметры термического цикла.

В данной работе с помощью компьютерных программ CRISTALL и TEMPOINT были исследованы теплофизические условия формирования покрытия в разных точках пятна напыления при ГТН для различных систем покрытие-подложка.

### 1. Формирование газотермических покрытий

#### 1.1. Тепловые условия в пятне напыления

Особенность нагрева частиц в пятне напыления определяется характером высокотемпературной газовой струи.

На рисунке 1 показана схема распределения тепла по пятну напыления [4].

Из рисунка 1 видно, что температура плазменной струи в центре пятна и на периферии существенно отличаются по величине.

Аналогичная картина имеет место и для распределения скоростей плазменной струи, и как следствие и для температуры и скорости частиц по пятну напыления.

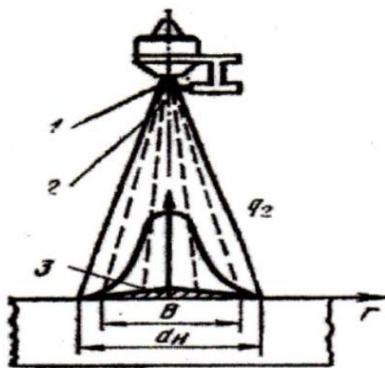


Рисунок 1 - Схема распределения удельного теплового потока  $q_2$  по пятну нагрева диаметром  $d_n$ . 1-плазменная струя; 2-поток частиц распыленного материала; 3- покрытие

### 1.2 Радиальное распределение скорости в пятне напыления

В работе Хасуи А.[5] приводится распределение скорости в пятне напыления для частиц различного диаметра (рис.2). Характер кривых показывает, что радиальное распределение скорости можно описывать законом нормального распределения Гаусса [1].

$$v(r) = v_{ц} \cdot e^{-k_v r^2}, \quad (1)$$

где  $v(r)$  – скорость частиц в произвольной точке на расстоянии  $r$  от оси струи,  $v_{ц}$  – скорость частиц на оси струи,  $k_v$  – коэффициент сосредоточенности,  $r$  – радиальное расстояние рассматриваемой точки от оси струи.

Для частиц с  $d=100\text{мкм}$  по данному рисунку можно определить коэффициент сосредоточенности  $k_v$ , который равен  $0,34\text{ см}^{-2}$ . С учетом коэффициента сосредоточенности, был построен график радиального распределения скорости в пятне напыления (рис.3) при скорости частиц на оси  $V_{ц}=100\text{м/с}$ .

### 1.3 Радиальное распределение скорости в пятне напыления

Принимая, что нагрев частиц определяется температурой плазменной струи, можно считать, что и радиальное распределение температуры частиц так же описывается нормальным законом распределения.

По данным [1] был определен коэффициент сосредоточенности для распределения температур частиц в пятне напыления  $k_v = 0.98\text{ см}^{-2}$  и построен график радиального распределения температуры частиц в пятне напыления (рис.4) для случая, когда температура частицы в центре пятна напыления  $1000\text{ К}$ ,  $V_{ц}=100\text{ м/с}$ ,  $d_{ц}=100\text{мкм}$ , с использованием распределения Гаусса (1).

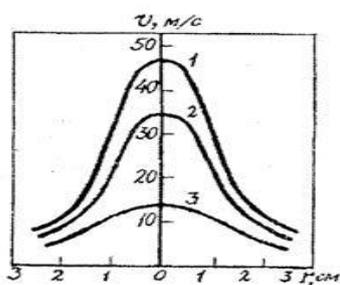


Рисунок 2 - Влияние диаметра частиц на распределение их скорости в пятне напыления радиусом  $r$ : 1- $d=100\text{мкм}$ , 2- $d=200\text{ мкм}$ , 3- $d=300\text{ мкм}$

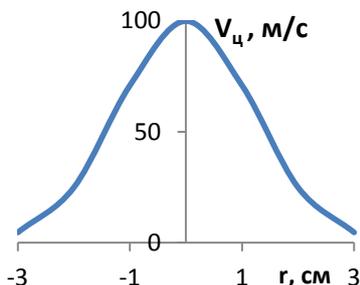


Рисунок 3 - Радиальное распределение скорости частиц в пятне напыления при  $V_{ц}=100\text{м/с}$

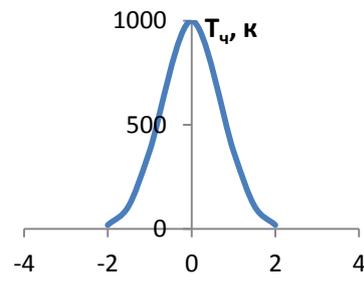


Рисунок 4 - Радиальное распределение температуры частиц в пятне напыления при  $T_{ц}=1000\text{К}$

## 2. Материалы и методики исследования

### 2.1 Материалы для исследования

В данной работе в качестве модельных материалов были выбраны:

- Основа – железо, напыляемый материал – вольфрам.
- Основа – железо, напыляемый материал – никель.
- Основа – железо, напыляемый материал – алюминий

Теплофизические свойства материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Теплофизические свойства модельных материалов

Материал	$T_{пл}, K$	$\rho_0, кг/м^3$	$C, Дж/кг \cdot K$	$\lambda, Вт/м \cdot K$	$L, 10^3 Дж/кг$	$a, 10^{-6} м^2/с$
Fe(подложка а)	1810	7870	432,9	34	276	6,9
W(частица)	3693	17500	270	99	191	208
Ni (частица)	1728	8900	364	72	305	15
Al(частица)	933,52	2702	903,7	196,46	393	80,4

## 2.2 Расчет энергии активации поверхностного слоя подложки в разных точках пятна напыления при взаимодействии частица-подложка

При напылении расплавленные частицы ударяются о холодную поверхность с последующим растеканием, одновременным деформированием и затвердеванием. В момент удара сферическая частица, сплющиваясь под действием сил инерции, растекается по поверхности от места первичного контакта. Вместе с растеканием происходит теплоотдача от материала частицы в направлении, перпендикулярном поверхности основы, что приводит к энергетической активации поверхностного слоя подложки.

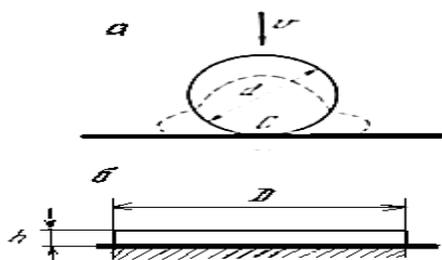


Рисунок 5 - Схема образования сплэта: а - начальное и б - конечное состояние частицы, заштрихованная часть – нагретый слой подложки

С помощью КП CRISTALL рассчитали время кристаллизации частицы ( $t_0$ ) и толщину ( $h$ ) частицы после соударения с подложкой в каждой выбранной точке пятна напыления с учетом радиального распределения скорости в пятне напыления. Радиальное распределение скорости определяется с помощью закона Гаусса по формуле (1).

Диаметр ( $D_s$ ) сплэта рассчитывали по формуле:

$$D_s = 2 \sqrt{\frac{V}{\pi h}}, \quad (2)$$

где  $V = \frac{3}{4} \pi d_c^3$ ,  $h$  – толщина сплэта,  $V$  – объем частицы,  $d_c$  – диаметр частицы

Энергию активации поверхностного слоя подложки рассчитывали по формуле:

Затвердевшая частица при напылении под прямым углом на плоскую поверхность, из исходной сферической формы диаметром  $d$  приобретает форму диска (сплэта) диаметром  $D$  и толщиной  $h$ . В действительности форма частиц становится более сложной, т.к. они попадают в покрытие под различными углами, на шероховатую поверхность.

Рассмотрим процесс деформации частицы на границе частица-подложка на разных расстояниях от центра пятна напыления, принимая во внимание допущение, что все деформированные частицы имеют форму диска с диаметром  $D$  и толщиной  $h$  (рис.5).

$$E = \frac{Q}{S}, \quad (3)$$

где  $S = \pi\left(\frac{D_s}{2}\right)^2$ ,  $Q = mc(T_1 - T_2)$ ,  $m = \rho V$ ,  $E$  - энергия активации,  $S$  - площадь контакта частица-подложка,  $D_s$  - диаметр сплэта.  $Q$  - тепловая энергия, выделяемая при взаимодействии частицы с подложкой, величина которой определяется начальной температурой частицы,  $m$  - масса частицы,  $\rho$  - плотность,  $c$  - теплоемкость,  $V$  - объем частицы (3),  $T_1$  - температура плавления,  $T_2$  - температура в контакте.

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Расчеты проводились при расстоянии от центра пятна напыления  $r = 0; 0,5; 1; 1,5$  см, температура подложки  $T_0=300\text{K}$ , диаметр частиц  $d_q=100$  мкм,  $Q = 7,22 \cdot 10^{-4}$  Дж, температура частицы принималась равной температуре плавления  $T_q=T_{пл}$ .

Таблица 2 – Характеристики параметров сплэта на границе частица-подложка системы Ni-Fe в различных точках пятна напыления

r, см	0	0,5	1	1,5
V, м/с	100	84	71	60
h, $10^{-6}$ м	3,28	3,57	3,88	4,22
$t_0, 10^{-7}$ с	2,55	3,02	3,57	4,21
$D_s, 10^{-4}$ м	2,25	2,16	2,07	1,99
E, $10^4$ Дж	1,82	1,97	2,145	2,32

По данным, представленным в таблице 2, построим графики, отражающие зависимость различных характеристик деформированной частицы на границе частица-подложка по мере удаления от центра пятна напыления при различных скоростях.

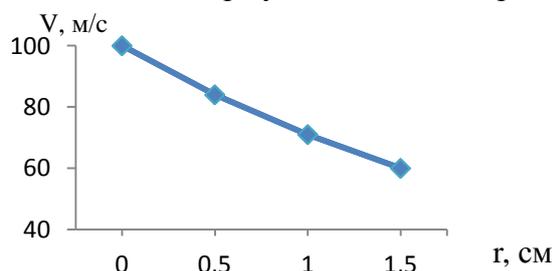


Рисунок 6 – Изменение скорости частицы в разных точках пятна напыления

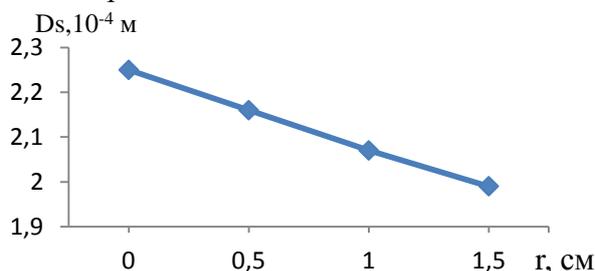


Рисунок 8 – Изменение диаметра сплэта в разных точках пятна напыления

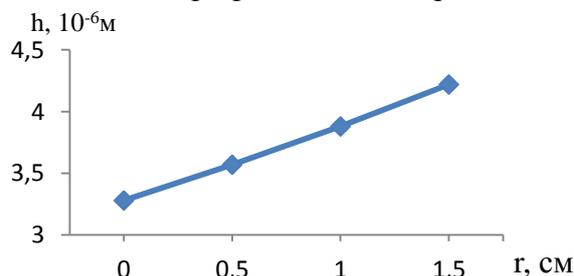


Рисунок 7- Изменение толщины сплэта в разных точках пятна напыления

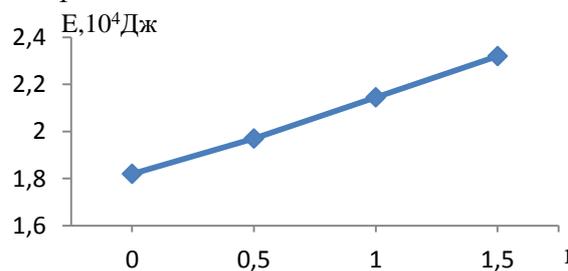


Рисунок 9 – Изменение энергии активации в разных точках пятна напыления

### 2.3 Расчет относительной адгезии

Расчеты параметров термического цикла (температура в контакте  $T_k$  и время активированного состояния поверхности подложки  $t_0$ ) проводились с помощью компьютерной программы TEMPOINT для следующих условий: температура под-

ложки  $T_0=300\text{K}$ , диаметр частиц  $d_q=100$  мкм. Радиальное распределение скорости и температуры частицы рассчитано с помощью нормального распределения Гаусса. Для расчета выбраны точки на различном расстоянии от центра пятна напыления  $r=0, 0.5, 1, 1.5$ .

Относительную адгезию рассчитывали по формуле, приведенной Кудиновым[3]:

$$\omega = 1 - \exp\left[-\frac{\nu \cdot t_0}{K}\right], \quad (4)$$

где  $K = \exp\left(\frac{-E_{акт}}{k \cdot T_k}\right)$ ,  $\nu = \ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ ,  $E_{акт}$  – энергия активации подложки,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_k$  – температура контакта,  $\nu$  – частота собственных колебаний,  $t_0$  – время активированного состояния поверхности подложки,  $\omega$  – относительная адгезия

В расчетах были использованы следующие значения: энергию активации атомов железа примем  $E_{акт} = 2,17\text{эВ} = 3.48 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $x = 0.99$ , при  $T \geq 2000\text{K}$ ,  $x=0.90$  при  $T < 2000\text{K}$

На основании данных, полученных с помощью КП TEMPOINT, была рассчитана величина относительной адгезии для систем модельных материалов. Результаты расчетов приведены в таблице 3.

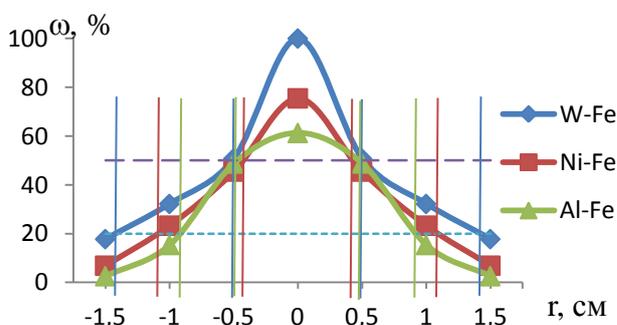


Рисунок 10 - Изменение величины относительной адгезии по мере удаления от центра пятна напыления

Проведя анализ изменения величины относительной адгезии по мере удаления от центра пятна напыления можно условно выделить несколько зон: зону с хорошей адгезией, где  $\omega \geq 50\%$ ; зону со средней адгезией, где  $50\% > \omega \geq 20\%$ ; с плохой адгезией, где  $\omega < 20\%$ .

В таблице 4 представлены размеры рассматриваемых зон для исследуемых систем.

Можно построить схемы адгезионных зон для W-Fe, Ni-Fe и Al-Fe.

Таблица 3 – Относительная адгезия в разных точках пятна напыления

Система	Параметры систем				
	r, см	0	0,5	1	1,5
W-Fe	$T_k, \text{K}$	3030	1974	1279	818
	$t_0, 10^{-6}\text{c}$	2,28	1,97	1,56	1,09
	$\omega, \%$	100	50,8	32,2	17,8
	r, см	0,	0,5	1	1,5
Ni-Fe	$T_k, \text{K}$	1459	973	607	395
	$t_0, 10^{-6}\text{c}$	2,55	1,63	0,81	0,27
	$\omega, \%$	75,5	45,5	23,3	6,9
	r, см	0	0,5	1	1,5
Al-Fe	$T_k, \text{K}$	891	563	349	305
	$t_0, 10^{-6}\text{c}$	0,73	0,38	0,09	0,023
	$\omega, \%$	61,3	48,8	15,4	2,6
	r, см	0	0,5	1	1,5

Таблица 4 – Радиусы адгезионных зон в пятне напыления (r, см)

Система	Зона 1 (с хорошей адгезией), $\omega \geq 50\%$ ;	Зона 2 (со средней адгезией), $50\% > \omega \geq 20\%$	Зона 3 (с плохой адгезией), $\omega < 20\%$ .
W-Fe	0-0.5	0.5-1.4	1.4-1.5
Ni-Fe	0-0.4	0.4-1.1	1.1-1.5
Al-Fe	0-0.5	0.5-0.9	0.9-1.5

### Заключение

Анализ литературы показал, что особенности условий формирования газотермических покрытий в пятне напыления связаны с радиальным распределением скорости и температуры частиц в пятне напыления, которое можно описать с помощью закона нормального распределения Гаусса.

В работе был проведен расчет условий формирования покрытия в пятне напыления для систем W-Fe, Ni-Fe и Al-Fe. Расчет проводился с учетом распределения температуры и скорости частиц при их столкновении с подложкой в пятне напыления.

Проведен расчет величины относительной адгезии в различных точках пятна напыления, на основании которого можно сделать вывод, что величина относительной адгезии  $\omega$  уменьшается по мере удаления от центра пятна напыления. Проведя анализ изменения величины относительной адгезии по мере удаления от центра пятна напыления можно условно выделить несколько зон: зону с хорошей адгезией, где  $\omega \geq 50\%$ ; зону со средней адгезией, где  $50\% > \omega \geq 20\%$ ; с плохой адгезией, где  $\omega < 20\%$ . Сравнительный анализ показывает, что центральные зоны, обеспечивающие высокий уровень адгезии имеют практически одинаковый размер, особенно для W-Fe и Al-Fe. Поскольку температуры плавления данных материалов различны, высокую величину адгезии в центре пятна напыления можно объяснить влиянием на величину относительной адгезии другого параметра термического цикла - времени активации. Наибольшую зону 2 (зону с хорошей адгезией) имеет W, это свидетельствует о большой величине зоны подогрева подложки. Al и Ni имеют менее интенсивный подогрев подложки, и, следовательно, не такую большую адгезионную зону 2. Зона прогрева подложки у W наибольшая, т.к. W имеет наибольшую температуру падающих частиц, чем Al и Ni.

### Список литературы

1. Иванов Е.М. Инженерный расчёт теплофизических условий формирования плазменных покрытий. - Саратов: СГУ, 1983. – 430 с.
2. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. – 429 с.
3. Кудинов В.В., Пузанов А.А., Замбрицкий А.П. Оптика плазменных покрытий 1981. - 188 с.
4. Кудинов В. В. Плазменные покрытия.- М.: наука, -1977.-184с.
5. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление./ Пер. с яп. В.Н.Попова под ред. В.С.Степина, Н.Г.Шестеркина. - М.: Машиностроение, 1985. – 306 с.



## **Секция 3**

# **Перспективные материалы и технологии в машиностроении**



## **АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В УСТРОЙСТВАХ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ ТИПА «ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК»**

*Л.В. РЕДЕЛЬ, С.Л. ГАФНЕР*

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

e-mail: sgafner@khsu.ru

Возникновение многих нанотехнологий явилось естественным ответом на достаточно ограниченную возможность решения некоторых сложных технических проблем методами и подходами, типичными для микроэлектроники. Поэтому нет ничего удивительного в том, что почти все полученные в нанофизике результаты тестируются на предмет перспективности их использования в компьютерной технике, средствах связи и других электронных устройствах различного уровня. Одной из таких типичных проблем является проблема развития технических характеристик запоминающих устройств. С позиции эволюции систем хранения информации, наибольший интерес представляют магнитные, оптические и структурно-фазовые характеристики сред, используемых при записи. Мы остановимся только на одном из этих способов, а именно методике записи информации с применением систем изменяющих фазовое состояние носителя.

Наиболее удобный для этого фазовый переход представляет собой переход из кристаллического состояния в аморфное. Принцип записи состоит в том, что некий носитель находится в кристаллическом состоянии, при записи информации лазерный луч кратковременным импульсом нагревает небольшой участок носителя до температуры выше его температуры плавления. После прекращения действия лазера температура разогретого участка с типичным сейчас размером около 100 нм начинает резко падать со скоростью отвода тепла более  $10^9$  К/с. При такой сверхвысокой скорости охлаждения участок кристаллизуется в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими свойствами. Таким способом происходит запись одного бита информации. Для стирания этого бита необходимо вновь расплавить данный участок носителя до более низкой температуры рекристаллизации и дождаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую.

В настоящее время для этих целей используется тройной сплав GeSbTe для которого все основные процессы записи или уничтожения информации составляют порядка 10 нс., при достигаемой плотности записи  $\approx 100$  МБ/см<sup>2</sup>. Дальнейшая эволюция данной методики создания энергонезависимых массивов информации требует иных технических решений, в частности, уменьшения области предназначенной для хранения одного бита до нескольких нанометров и сокращения времени доступа. Однако для этого необходимо детальное исследование процессов, происходящих при записи информации в таком малом объеме и временном интервале. На основе всего вышесказанного, основной целью представляемой работы было подробное изучение возможности использования кластеров меди в качестве единичных битов информации в устройствах долговременной памяти, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя.

Внутреннее строение кластеров играет решающую роль в понимании технологии создания новейших источников информации с изменением фазового состояния носителя, однако определение кластерной структуры экспериментальными ме-

тодами связано со значительными трудностями [1]. Из-за практически полного отсутствия достоверных экспериментальных данных по определению структуры единичных металлических кластеров малого размера (единицы нанометров) многие исследователи обращаются к методам компьютерной имитации [2]. Исходя из этого, нами было проведено компьютерное моделирование процессов структурообразования кластеров меди при условии сверхбыстрой закалки с целью определения имеющихся базисных закономерностей и анализа возникающих различий.

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany и основанная на методе молекулярной динамики. Для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [3] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно.

Потенциалы [3] очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в поликристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. Однако, несмотря на то, что потенциалы [3] достаточно часто используются и при имитации нанокластеров различных металлов, применимость их в этом случае все же не является бесспорной. Поэтому первоначально был произведён анализ способности потенциалов [3] качественно и количественно описывать единичные наночастицы. В целом на основе сравнения наших данных с данными других авторов можно сделать вывод, что потенциалы Клери и Розато [3] достаточно удовлетворительно описывают поведение металлических ГЦК кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования ряда термодинамических величин, таких как температуры плавления и кристаллизации, ширина области гистерезиса, его сходимости в области малых кластеров, энергии связи, теплоёмкости и т.д., с использованием других коллективных потенциалов не превысила 5%. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [4] с шагом по времени  $h = 2$  фс. Процесс структурирования малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался по линии постоянной энергии  $E$  (микроканонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [5], что позволяет имитировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

С целью изучения влияния кинетических факторов на формирование структуры кластеров меди проводилось моделирование процесса плавления наночастиц различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. На первом этапе для полного разрушения дальнего порядка кластеры были плавно нагреты до температур порядка 1500 К, что существенно превышало их температуры плавления. На втором этапе имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния металлических кластеров к комнатной температуре с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения. Моделируемая скорость охлаждения соответствовала или несколько превышала ту скорость отвода тепловой энергии, что технически уже существует сейчас в устройствах памяти с изменением фазового состояния носителя.

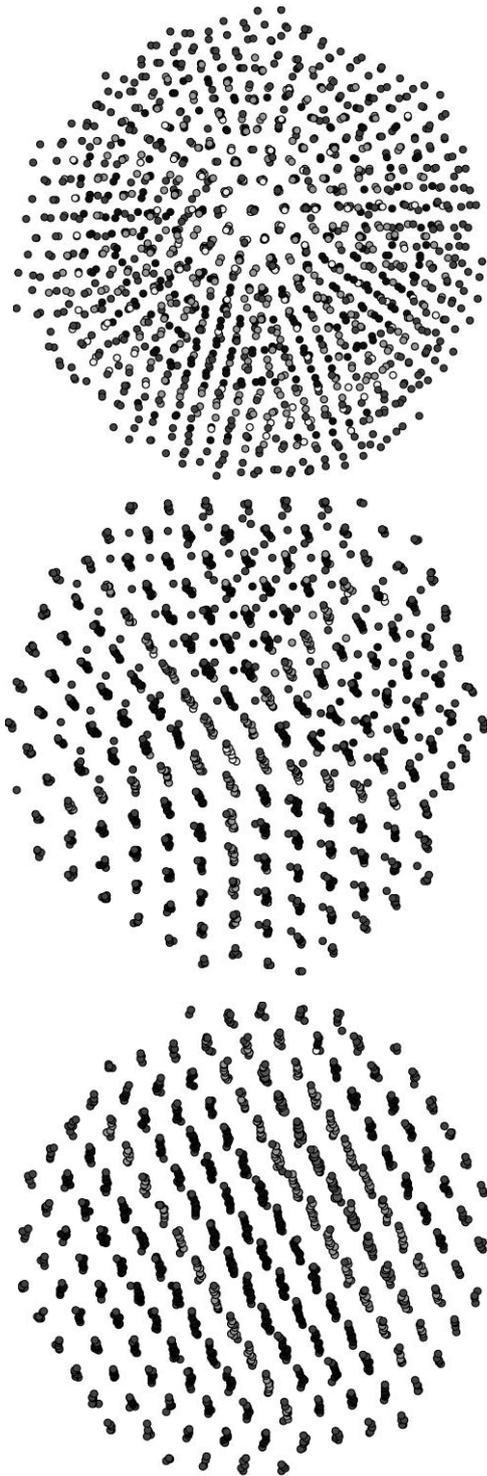


Рисунок 1 - Возможные конфигурации нанокластеров меди ( $D = 3,26$  нм), полученные при охлаждении из расплава до комнатной температуры: верхняя - икосаэдрическая; средняя - декаэдрическая; нижняя - ГЦК.

Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных кристаллических структурных модификаций (рис. 1). Главным итогом моделирования оказалось то, что при нагреве нанокластеров различного диаметра ( $D = 1,6 - 3,6$  нм) выше температуры плавления с последующим постепенным их охлаждением, процесс формирования структуры очень сильно зависел от скорости отвода тепла, а именно процент появления икосаэдрической фазы увеличивался довольно равномерно с увеличением скорости охлаждения. Из полученных данных видно, что при времени охлаждения  $t = 0,2$  нс. в 5-10% проведенных экспериментов формировалась ГЦК структура или смесь из ГЦК и ГПУ структур и в 60-70% икосаэдрическая фаза. При увеличении времени охлаждения до  $t = 2,0$  нс. процент появления ГЦК модификации повышался до 30-40%, а вероятность встретить кластер с икосаэдрической структурой снижалась в два раза, до 30%. Вероятность встретить кластер с Dh симметрией при любой скорости охлаждения укладывалась в диапазон 20-30%.

Полученная тенденция нарушалась только для кластеров с диаметром более 3,5 нм. Кластеры такого размера, при большой скорости кристаллизации ( $t = 0,2$  нс) не успевают сформировать правильную структуру, из-за чего основной структурой становится аморфная. Так при  $D = 3,7$  нм в условиях такого плавного охлаждения аморфная структура наблюдалась в 60%, а икосаэдрическая – только в 20%, при полном отсутствии ГЦК (ГПУ) структуры. Однако уже при времени протекания процесса  $t = 0,5$  нс. аморфная фаза появлялась только в 30% опытов. При времени процесса охлаждения  $t = 2,0$  нс. аморфная структура уже не реализовывалась.

Анализ результатов компьютерных экспериментов, показывает, что при медленном протекании процесса кристаллизации формируются плотноупакованные структуры, в случае быстрого охлаждения формируется преимущественно икосаэдрическая фаза. При большой скорости охлаждения преобладающей структурой кластеров меди с диаметром боль-

шим 3,5 – 3,7 нм будет аморфная.

Полученные нами результаты находятся в согласии с работой [6], в которой также был использован многочастичный потенциал Клери и Розато для исследования образца содержащего 500 атомов меди, распределенных в кубической ячейке с использованием периодических граничных условий. На основе данных [6] можно сделать аналогичный нашему вывод о том, что при малой скорости охлаждения преимущественно формируется ГЦК фаза, а при быстрой кристаллизации наблюдался значительный рост икосаэдрической структурной модификации. Также с ростом скорости охлаждения в моделируемом образце заметен значительный процент аморфных и дефектных структур. По отношению к ГПУ составляющей оказалось невозможным однозначно определить влияние темпов охлаждения на ее развитие. Кроме этого, в [6] было отмечено, что ГЦК и ГПУ структуры часто наблюдаются вместе, формируя некую общую структуру.

Проведенные в последнее время МД моделирования нанокластеров ГЦК металлов указывают на то, что до размера порядка 1000 атомов преобладающей структурой должна быть икосаэдрическая. Однако, как показано в результате наших исследований, представленный в данной работе, ситуация оказывается не столь однозначной. При формировании реальной кластерной структуры меди необходимо учитывать и термодинамические аспекты построения кластера, и кинетику процесса. Кроме этого существенное влияние оказывает размер синтезированных частиц.

Таким образом, в представленной работе методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи были изучены процессы образования внутреннего строения в нанокластерах меди при условии сверхбыстрой закалки, типичной для запоминающих устройств с изменением фазового состояния носителя информации. Для анализа подобных процессов были использованы безструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц, которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре. Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров, так же как и скорости, с которой происходил отвод тепла.

Результаты компьютерного эксперимента показали, что при протекании процесса кристаллизации в течение нескольких наносекунд для малых кластеров ( $D < 3,0$  нм) формируются плотноупакованные ГЦК (ГПУ) структуры, в случае быстрого охлаждения преимущественно образуется икосаэдрическая фаза. Отметим, что такие кластеры в подавляющем большинстве случаев имели достаточно совершенную форму. При увеличении на порядок скорости охлаждения преобладающей структурой кластеров меди с диаметром большим 3,5 – 3,7 нм, будет аморфная. Все эти особенности необходимо учитывать при вероятном использовании малых нанокластеров Си в устройствах с изменением фазового состояния носителя. Технически наиболее удобным для этого фазовым переходом является переход из кристаллического состояния в аморфное, но возможно также применение переходов типа ГЦК-икосаэдр, что является наиболее оправданным при размерах однобитного металлического домена до 3 нм. При размере частиц более 3,5 нм для записи информации может быть применен структурный переход «порядок-беспорядок».

*Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 13-02-98006-р\_сибирь\_a.*

#### **Список литературы**

1. Cleveland Ch.L., Landman U., Schaaff Th.G., Shafigullin M.N., Stephens P.W., and Whetten R.L. // Phys. Rev. Lett. 1997. V.79. P.1873.
2. Frenkel A.I., Nemzer S., Pister I., Soussan L., Harris T., Sun Y. and Rafailovich M.H. // J.Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 184701.
3. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev.B 1993. V.48. P.22.
4. Tao Pang An introduction to computational physics. Cambridge: University Press, 2006. 385 p.
5. Andersen H.C. // J. Phys. Chem. 1980. V.72. P.2384.
6. Liu C.S., Xia J., Zhu Z.G., and Sun D.Y. // J. Chem. Phys. 2001. V.114. P.7506.

### **АНАЛИЗ ТЕПЛОЁМКСТИ НАНОКОМПАКТИРОВАННЫХ AL, AU**

*Ж.В. ГОЛОВЕНЬКО, Ю.Я. ГАФНЕР*

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

e-mail: ggv@khsu.ru

В настоящее время основной технологический прорыв в создании новейших конструкционных и функциональных материалов связывают, прежде всего, с использованием компактных наноматериалов. Именно возможности практического применения компактированных нанокристаллических металлов обусловили интенсивное исследование их механических, тепловых, электрических, магнитных и других свойств. Для теоретического осмысления экспериментальных данных, полученных на компактных наноматериалах, необходимо, прежде всего, разделить влияние поверхности и эффектов, связанных с малым объёмом составляющих наноматериал частиц. Данная задача очень далека от своего решения, так как изучение компактированных наноматериалов все еще находится на первичной стадии накопления результатов [1].

Теплоёмкость относится к тем основным теплофизическим свойствам наноматериалов, которые в обязательном порядке необходимо учитывать при их применении. Вместе с тем, с поведением теплоёмкости наночастиц связана важная нерешенная проблема по оценке её абсолютной величины. Так, проведенные измерения теплоёмкости наночастиц свинца диаметром до 6 нм и наночастиц индия показали, что их теплоёмкость примерно на 25-75% больше теплоёмкости объёмных металлов [2, 3]. В работе [4] было отмечено двукратное увеличение теплоёмкости наночастиц Pd ( $D = 3,0$  нм) по сравнению с массивным палладием. Еще более значительный рост теплоёмкости был зафиксирован в работе [5] для наночастиц золота ( $D = 4, 6, 18$  нм) и серебра ( $D = 10$  нм) который составил от 3 до 10 раз. На наш взгляд такое громадное превышение кластерной теплоемкости над теплоемкостью объёмных образцов, зафиксированное в данной экспериментальной работе, в действительности все же не может иметь место, особенно при таких больших размерах наночастиц.

Отметим в этой связи то, что подавляющее большинство экспериментов по определению величины теплоёмкости все же было проведено не с использованием отдельных свободных кластеров, а с применением компактированного наноматериала, подготовленного по какой либо из имеющихся сейчас технологий. Повидимому, именно из-за различного способа подготовки образцов и наличия особенностей их строения проведенные эксперименты дают самые разнообразные значения теплоёмкости. Практически все полученные данные показывают превышение теплоёмкости компактированного наноматериала по отношению к соответствующим объёмным образцам, но сама величина оценки различается в несколько раз.

Таким образом, в экспериментальных данных по исследованию теплоёмкости металлических наноматериалов имеются явные расхождения. Поэтому с целью восполнения имеющегося пробела нами было предпринято компьютерное моделирование методом молекулярной динамики теплоемкости нанокластеров некоторых ГЦК металлов. Вопрос, на который мы хотим ответить в представляемой работе, заключается в оценке значения теплоемкости единичных свободных металлических нанокластеров в области температур, при которых будет в действительности происходить эксплуатация наноустройств нового поколения.

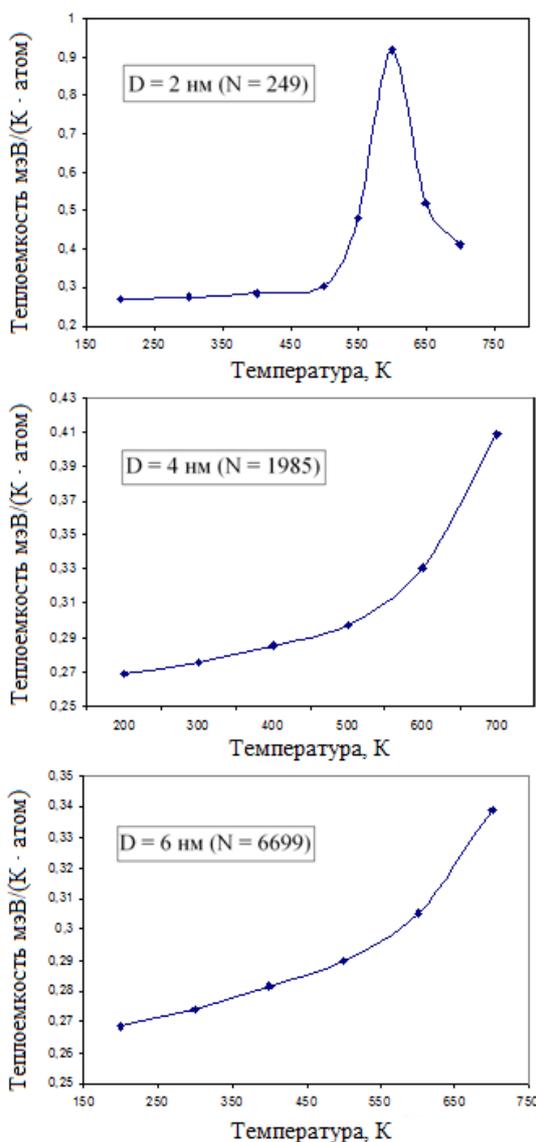


Рисунок 1 - Графики зависимости теплоёмкости от температуры для кластеров золота различного диаметра

полнения имеющегося пробела нами было предпринято компьютерное моделирование методом молекулярной динамики теплоемкости нанокластеров некоторых ГЦК металлов. Вопрос, на который мы хотим ответить в представляемой работе, заключается в оценке значения теплоемкости единичных свободных металлических нанокластеров в области температур, при которых будет в действительности происходить эксплуатация наноустройств нового поколения.

Результаты проводимого имитирования термических свойств наночастиц прежде всего определяются используемым потенциалом межатомного взаимодействия. После анализа различных видов представлений потенциальной энергии для вычисления сил, действующих между атомами, нами был выбран модифицированный потенциал сильной связи TB-SMA [6] с радиусом обрезания до пятой координационной сферы.

Известно, что одним из отличительных свойств кластера по сравнению с объёмным веществом является поведение теплоёмкости, а именно, зависимость теплоёмкости от температуры и размера кластера. В связи с этим были проведены подробные исследования кластеров золота и алюминия. Целью первой серии опытов являлось изучение температурной зависимости теплоёмкости кластеров золота с диаметром от 2 до 6 нм. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 1. Видно, что с ростом

температуры теплоёмкость плавно повышается для кластеров Au диаметром 4 нм и 6 нм. Для кластера с  $D = 2$  нм на графике теплоёмкости имеется максимум, отражающий плавление кластера в данной области температур (точно температура плавления не определялась). Для кластеров с  $D = 4$  нм и  $D = 6$  нм подобный максимум не наблюдался, так как расчет проводился в области температур, меньших температуры плавления ( $T_m > 800$  К).

Далее изучалась зависимость удельной теплоёмкости кластера Au при комнатной температуре от размера. С увеличением диаметра кластера теплоёмкость на атом уменьшается, плавно приближаясь к теплоёмкости твердого тела. При этом её значение остается выше, чем для объемного образца. Различие составило при  $D = 2$  нм около 5%, а при  $D = 5$  нм около 4%. То есть в случае единичных наночастиц золота зафиксированное нами при компьютерном моделировании превышение теплоёмкости составило всего несколько процентов, но никак не сотни процентов, как было найдено в работе [5].

В качестве дальнейшей проверки нашего предположения о том, что теплоёмкость отдельных кластеров не может существенно превышать теплоёмкость объемного материала, исследуем температурную зависимость нанокластеров алюминия. К сожалению, в нашем распоряжении не оказалось экспериментальных данных по оценке теплоёмкости ни свободных кластеров алюминия, ни алюминия в нанокон-

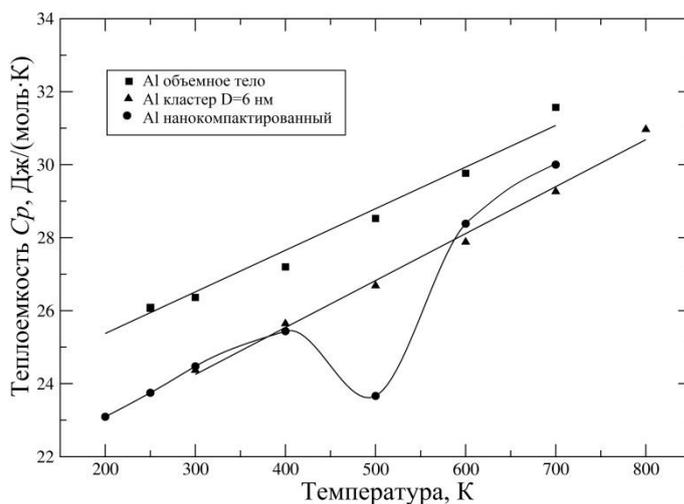


Рисунок 2 - Графики зависимости теплоёмкости от температуры для кластеров алюминия диаметром 6 нм.

для модели наноконкомпактированного алюминия со средним размером зерна также 6 нм. Хорошо известно, что плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков, составляет от 70-80% до 95-97% от теоретической плотности. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит две компоненты различающихся по структуре, это кристаллические нанозёрна и межкуристаллические границы, составляющие по ширине от 0,4 до 1,0 нм [1].

Поэтому мы попытались самостоятельно определить теплоёмкость Al в этих двух состояниях. В качестве типичного примера приведем данные для кластеров Al диаметром 6 нм (рис.2). И здесь теплоёмкость единичных наночастиц больше теплоёмкости объемной фазы, но при  $T = 200$  К превышение составляет не более 12% (рассчитывалось на основе аппроксимации экспериментальных данных [7]), а с ростом температуры оно сокращается до 9% при  $T = 700$  К.

Перейдем теперь к анализу результатов, полученных

Для того, что бы попробовать воспроизвести эффект меньшей плотности компактированного образца далее была изучена теплоёмкость нанокластера алюминия содержащего на 20% менее атомов, чем в первом опыте, при том же размере наночастицы. Т.е. примерно каждый пятый атом алюминия был случайным образом заменён вакансией, и полученная система была прогрета в температурном интервале 150-700 К. Однако нам не удалось адекватно оценить влияние меньшей плотности образца при расчете его теплоёмкости. Причиной также явилась массовая диффузия



Рисунок 3 - Слева - кластер алюминия с первоначально пониженной плотностью диаметром 6 нм при  $T = 150$  К, справа – при  $T = 500$  К

атомов Al с целью придания кластеру энергетически более выгодной структуры. Такая перестройка внутреннего расположения атомов наблюдалась даже при  $T = 150$  К, а пик её пришелся на 500 К (рис. 3). В результате превышение теплоёмкости моделируемого образца над теплоёмкостью макроскопического алюминия практически не наблюдалось.

Попробуем определить причину полученного результата. Несомненно, вакансионные дефекты в нанокластерах являются термодинамически неустойчивыми и при нагреве начинают активно перемещаться к поверхности. Такая вакансионная миграция требует значительных энергетических затрат, что и сказывается на значении теплоёмкости. С другой стороны уменьшенная плотность образца существенно облегчает перестройку внутренней структуры частиц в направлении уменьшения их энергии, что, в некоторых случаях, может привести даже к формированию структуры с пентагональной симметрией, не наблюдаемой в макроскопических телах. Эти процессы также являются энергетически высокзатратными и также могут оказывать значительное влияние на величину теплоёмкости.

Таким образом, большая разница в теплоёмкости по сравнению с поликристаллическим состоянием наблюдается только для образцов, полученных компактированием нанопорошков. Можно полагать, что основная часть избыточной теплоёмкости компактированных наноматериалов обусловлена большой площадью границ раздела, структурными искажениями и различного рода примесями и некото-

рыми другими причинами, но никак не повышенной теплоёмкостью отдельных металлических наночастиц.

Отметим, что экспериментальное изучение нанокластеров наталкивается на определенные трудности, связанные в первую очередь с малым размером частиц. Поэтому одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. В соответствии с результатами представленной работы можно сделать вывод о том, что теплоёмкость наноразмерных объектов действительно должна превышать теплоёмкость соответствующей объёмной фазы, но не в несколько раз, как было найдено при некоторых реальных экспериментах. Причиной этого расхождения может быть либо разупорядоченное состояние экспериментально полученного наноматериала, либо значительное содержание различного рода примесей, в частности, водорода.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-02-98006-р\_сибирь\_a).*

#### **Список литературы**

1. И.В. Суздалев, Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, КомКнига, Москва (2006), 592 с.
2. V. Novotny, P.P.M. Meincke, J.H.P. Watson, Phys. Rev. Lett. 28. №14, 901 (1972)
3. V. Novotny, P.P.M. Meincke, Phys. Rev. B. 8. №9, 4186 (1973)
4. G.H. Comsa, D. Heitkamp, H.S. Rade, Solid State Commun. 24, 547 (1977)
5. G. Goll, H. Lohneyen, Nanostruct. Matter. 6, 559 (1995)
6. F. Cleri and V. Rosato, J. Phys. Rev. B. 48, 22 (1993).
7. З. Низомов, Б. Гулов, И.Н. Ганиев, Р.Х. Саидов, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов, Доклады академии наук республики Таджикистан. Т. 54. №1, 53(2011)

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ СВИНЦА**

*И.С. ЗАМУЛИН, В.С. БАЙДЫШЕВ*

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

e-mail: zamulin\_ivan@mail.ru

Исследование свойств металлических частиц с характерными нанометровыми размерами актуально как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, что обусловлено широкими перспективами их практического применения в качестве современных материалов. Среди используемых сейчас или в ближайшем будущем наночастиц следует особо выделить малые частицы, представляющие собой нанобъекты с различными типами пространственных структур. Знание деталей формирования кластерной структуры является определяющим для практического применения нанокластеров при создании материалов, так как различная кластерная структура приводит к наличию различных физико-химических свойств.

Теоретически наночастицы могут иметь структуру, запрещаемую законами классической кристаллографической теории такую как икосаэдр (ih) и декаэдр (dh) [1]. Наночастицы некоторых химических элементов, имеющих в объёмном состоянии ГЦК (fcc) строение, часто наблюдаются и экспериментально со структурой

имеющий подобную 5-ти частичную симметрию (ряд металлов и инертные газы). Однако после достижения определенного критического размера у таких кластеров происходит переход к стандартному ГЦК строению. Кроме этого как экспериментально, так и методами компьютерного моделирования было обнаружено, что кроме такого классического перехода  $ih \rightarrow fcc$  под действием размерного эффекта, в малых кластерах возможны и обратные переходы  $fcc \rightarrow ih$  происходящее под действием уже температурного фактора. Данные результаты, несомненно, доказывают наличие некоего энергетического барьера между структурными состояниями кластера зависящего от размера частицы.

При исследовании задачи нахождения наиболее устойчивых атомных конфигураций, прежде всего, возникает вопрос о стабильности структуры кластеров различного размера. Некоторые указания на наличие выделенных стабильных структур можно получить из наблюдений экспериментальных спектров атомных кластеров, которые показывают при определенных значениях размера кластера  $N$  особенно четко выделенную интенсивность. Подобное поведение доказывает, что некоторые размеры кластера являются предпочтительными и эти величины получили названия “магических” чисел [2, 3].

В работах [4-6] было показано, что структура кластеров определяется тенденцией к достижению плотнейшей упаковки атомов. При этом для ГЦК кластеров выделенным является размер  $N = 19, 79, 135, 201, 675, \dots$ , а для кластеров икосаэдрического типа  $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, \dots$ . Результаты [4-6] были получены для систем, в которых взаимодействие между атомами имело центральный парный характер. В реальных металлах непарные вклады в энергию взаимодействия играют существенную роль, в результате чего последовательность магических чисел в них может несколько отличаться от предсказанной.

Поэтому основной целью представляемой работы была попытка ответа на вопрос о размерных границах устойчивости той или иной кристаллографической модификации в нанокластерах свинца, а также определение роли геометрических “магических” чисел при возможных структурных переходах.

В качестве имитационного метода был выбран метод классической молекулярной динамики (МД), хотя в большинстве аналогичных моделирований для подобных задач применялся метод *ab-initio*. Однако при таком подходе основное внимание исследователей было сосредоточено на определении структуры только в области очень низких температур, близких к 0 К и ее зависимостью от размера кластера. На наш взгляд, данный подход все же не может являться совсем справедливым, так как нанокластеры, используемые в различных областях нанотехнологий, должны эксплуатироваться при значительно более высоких температурах и тепловой фактор может приводить к изменению равновесной структуры. Кроме этого, метод *ab-initio* имеет существенные ограничения и по размеру моделируемых частиц, что и явилось критическим моментом в выборе методики моделирования.

На наш взгляд именно МД метод является наиболее адекватным для определения стабильных в широком интервале температур структур металлических кластеров с интересующим нас диаметром. Но уровень достоверности полученных здесь результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала межатомного взаимодействия. Поэтому после анализа различных видов представления потенциальной энергии имитация процессов нагрева нанокластеров РЬ была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя модифицированных потен-

циалов сильной связи (ТВ-SMA) [7] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере.

В качестве начальных объектов были использованы свободные сферические ГЦК кластеры, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки. Нагрев кластеров проводился в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [8]. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени  $h = 1$  фс.

Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры рассматривался ансамбль кластеров одинакового размера. Начало процесса нагревания сопровождалось релаксацией исходной фазы при начальной температуре, далее нагревание производилось до значений превышающих температуру плавления наночастицы. В ходе нагрева температура ступенчато изменялась с шагом в 10 К, а в области структурных переходов с шагом 4 К и при каждом ее значении кластеры выдерживались порядка 1 нс. Как показано в [9], выбранная скорость изменения температуры позволяет достаточно адекватно реализовать квазиравновесное состояние кластеров размером до  $D = 3,0$  нм.

В начале исследовалась группа кластеров размеры которых равны “магическим” числам икосаэдрической структуры ( $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923$ ). В кластерах  $Pb_{13}$  с числом атомов соответствующим идеальной  $ih$  структуре уже на этапе первичной термической релаксации происходил структурный переход  $fcc \rightarrow ih$ . Этот результат согласуется с работами других авторов, например в [10] в рамках *ab-initio* MD было показано, что в  $Pb_{13}$  структура  $ih$  является энергетически более стабильной, чем  $fcc$  построение атомов на величину  $\Delta E = 2,08$  эВ/кластер. Используемый нами потенциал [7] дает значения разности энергий этих структур для кластеров свинца  $\Delta E = 1,70$  эВ/кластер, то есть наблюдается качественное и даже достаточно хорошее количественное согласие с *ab-initio* расчетами [11, 12].

Таким образом, на основании данных [11, 12] и проведенного нами моделирования можно однозначно заявить о том, что структурный переход  $fcc \rightarrow ih$  в кластерах  $Pb_{13}$  является безбарьерным и поэтому может наблюдаться при любой температуре.

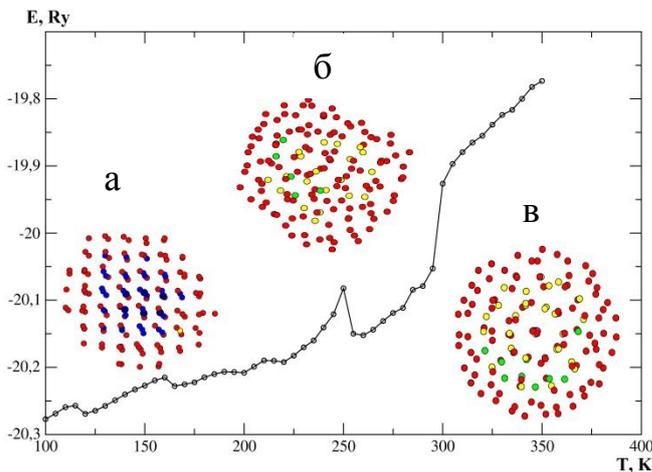


Рисунок 1 - Калориметрическая кривая нагрева кластера свинца  $Pb_{147}$ , а –  $fcc$  структура кластера при  $T = 170$  К, б – аморфная структура кластера при  $T = 250$  К, в –  $ih$  структура кластера при  $T = 254$  К.

Следующим икосаэдрическим кластером с полностью завершённой внешней оболочкой является кластер с числом атомов  $N = 55$ . Расчеты энергий различных структур проведенные в [10] неожиданно показали, что для кластера  $Pb_{55}$   $fcc$  структура является более стабильной, чем  $ih$  структура, но величина энергетического барьера составила всего  $\Delta E = 0,1$  эВ/кластер, что в расчете на атом дает значение барьера значительно меньше величины тепловой энергии при

расчетной температуре. Таким образом, результаты [10] представляются нам достаточно спорными и мы считаем, что при  $N = 55$  в свинце все же могут происходить структурные переходы под действием теплового фактора. Данное предположение подтверждается результатами проведенного нами МД моделирования. Так для кластеров  $Pb_{55}$  наблюдался структурный переход  $fcc \rightarrow ih$  при температуре даже  $T = 10$  К.

В кластерах следующего “магического” размера  $Pb_{147}$  структурный переход происходил только при температуре не ниже  $T = 255$  К, что составляло примерно  $0,8 T_m$  температуры плавления данного размера кластера. Типичная калориметрическая кривая нагрева для кластера  $Pb_{147}$  приведена на рис. 1, из которого хорошо видно, что по мере нагревания в кластере происходит оптимизация структуры, но начальная  $fcc$  фаза сохраняется до температуры 235 К, начиная с которой в температурном интервале 235-250 К кластер перестраивается в  $ih$  структуру, через ряд промежуточных аморфноподобных фаз. Таким образом, для кластера  $Pb_{147}$  переход  $fcc \rightarrow ih$  протекает следующим образом:  $fcc \rightarrow$  аморфная структура  $\rightarrow ih$ .

При увеличении числа атомов барьер, который необходимо преодолеть для перехода от  $fcc$  структуры к  $ih$  растет. Так, например, для свинца он составляет 0,3 эВ/кластер и 1,5 эВ/кластер для  $Pb_{147}$  и  $Pb_{309}$  соответственно [10]. В кластерах свинца следующих магических размеров  $Pb_{309}$ ,  $Pb_{561}$ ,  $Pb_{923}$ , мы не наблюдали превращения  $fcc \rightarrow ih$ , начальная  $fcc$  структура оставалась стабильной до температуры плавления. Очевидно, что температурных флуктуаций при этих размерах уже не хватает для преодоления существующего энергетического барьера.

В случае кластеров с числом атомов близким к кластерам с полностью заполненной внешней оболочкой ситуация оказывалась не столь однозначной. Для кластеров  $Pb_{141}$ , в 40 % случаев переход происходил при  $T = 170$  К, в 60 % при температуре  $T = 270$  К близкой к температуре плавления  $T_m = 290$  К. В кластерах  $Pb_{177}$  наличие  $ih$  структуры отмечалось только в области плавления при  $T = 285$  К (температура плавления  $T_m = 300$  К). Дальнейшее увеличение размера кластера показало, что в свободных нанокластерах свинца с числом атомов больше  $N = 177$ , структурный переход  $fcc \rightarrow ih$  отсутствует, даже вблизи “магических” чисел  $ih$  структуры.

Отдельную группу составляют кластеры, размеры которых равны “магическим” числам  $fcc$  структуры ( $N = 19, 79, 135, 201$ ). Здесь можно отметить практически полное отсутствие структурных переходов типа  $fcc \rightarrow ih$ . Так для кластеров  $Pb_{79}$ ,  $Pb_{201}$  начальная  $fcc$  структура являлась стабильной вплоть до разрушения кластеров в результате плавления. В работе [12] для кластеров  $Al_{19}$  произведенный *ab-initio* расчет структуры показал, что наиболее энергетически выгодной структурой данного кластера является структура двойного икосаэдра (*double icosahedron*), однако, для кластера  $Pb_{19}$  согласно [13] двойной икосаэдр не является энергетически выгодной структурой. Мы наблюдали структурный переход в кластерах  $Pb_{19}$  при температуре  $T = 168$  К и конечная структура также имела более сложное строение, чем двойной икосаэдр.

На основе проведенного компьютерного МД анализа процессов термического воздействия можно утверждать, что в малых кластерах свинца с размером до 200 атомов наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией. С дальнейшим ростом числа атомов ГЦК построение оказывается более стабильным в полном соответствии с законами кристаллографии.

Проведенный в представленной работе анализ с учетом уже выявленных экспериментальных фактов позволяет обобщить сделанные ранее выводы и подробно описать процесс формирования структурных модификаций в малых нанокластерах свинца при тепловом воздействии.

#### Список литературы

1. C. P. Poole, Jr. F. J. Owens, *Introductions to nanotechnology* (by Wiley & Sons: 2003).
2. W. Demtröder, *Molekülphysik. Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden* (München: Oldenbourg:2003)(in German).
3. W. Miehe, O. Kandler, T. Leisner and O. Echt, *J. Chem. Phys.* 91, 5940 (1989).
4. J.M Soler, M.R. Beltran, K. Michaelian, *Phys. Rev B.* 61:5771 (2000).
5. S.C.Hendy, B. D. Hall, *Cond. Mat.* Vol. 11 (2000).
6. B Smirnov M.B. UFN, 163, No 10:29 (1993) (in Russian).
7. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B.* 48:22 (1993).
8. S. Nose *J. Phys. Chem.* 81, 511 (1984).
9. Yu.N. Gornostyrev, I.N. Kar`kin, M. I. Katsnel`son, A.V. Trefilov, *The Physics of Metals and Metallography*, 96, No 2:19 (2003).
10. C. M. Wei, C. Cheng, C.M. Chang, *Phys. Chem. B*, 110:24642 (2006).
11. B. K. Rao, S.N. Khanna, P. Jena, *Phys. Rev. B.* 62, No. 7:4666 (2000).
12. Chang-hong Yao, Bin Song, Pei-lin Cao, *Phys. Rev. B.* 70:195431 (2004).
13. Xiao-Ping Li, Wen-Cai Lu, Qing-Jun Zang, Guang-Ju Chen, C.Z. Wang, K.M. Ho. *J. Phus. Chem. A*, 113:6217 (2009).

### АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РОСТА КЛАСТЕРОВ МЕДИ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

*И.В. ЧЕПКАСОВ, Ю.Я. ГАФНЕР*

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова

E-mail: ilya\_chepkasov@mail.ru

Возросший в последнее время интерес к разработке новых и совершенствованию уже имеющихся методик получения нанодисперсных материалов связан с тем, что именно этот класс технологических веществ находит все более широкое применение в качестве исходного сырья при производстве самых разнообразных керамических и композиционных соединений, сверхпроводников, носителей информации, фильтров, катализаторов и нанoeлектронных устройств [1]. В первую очередь это обусловлено тем, что при переходе от объёмной фазы к состоянию с размером частиц менее 100 нм резко изменяется ряд фундаментальных свойств материала, таких как тепло- и электропроводность, теплоёмкость, химическая активность и многие другие.

Такое изменение физических свойств не могло не заинтересовать прикладную науку. Однако при этом оказалось не решена очень важная проблема получения наночастиц заданного размера, формы (полиэдрической, сферической или цепочечной) и достижения совершенства граничной структуры. С этой точки зрения именно компьютерное моделирование при использовании физически обоснованных потен-

циалов межатомного взаимодействия позволяет на атомном уровне выявить основные закономерности нуклеации, роста нанокластеров, последовательного и бездефектного формирования координационных оболочек.

Исходя из этого, в представляемой работе методом молекулярной динамики (МД) были изучены базовые механизмы, ответственные за формирование нанокластеров при процессах реального синтеза. В качестве имитируемого метода получения сверхмелкодисперсных материалов был выбран метод конденсации из газовой фазы, так как именно он играет важную роль при промышленном производстве различных наноматериалов [2].

Начальной точкой процесса конденсации были конфигурации, содержащие 85000 атомов Cu равномерно распределенных в пространстве объемом  $V = 42600 \text{ нм}^3$  с использованием периодических граничных условий. Скорости атомов выбирались согласно распределению Максвелла-Больцмана при начальной температуре  $T_i = 1000 \text{ К}$ , достаточно характерной для процессов синтеза из газовой среды. Далее система охлаждалась с некоторой фиксированной скоростью до заранее заданной конечной температуры. Конечная температура выбранных частиц соответствовала температуре жидкого азота (77 К) применяемого в реальных экспериментах по аэрозольному синтезу нанокластеров с целью охлаждения высокотемпературной газовой среды. Для описания межчастичного взаимодействия использовался модифицированный потенциал сильной связи (*tight-binding*) [3] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно.

Как известно, свойства наночастиц во многом определяются их структурой, которая, в свою очередь, является результатом процесса роста наночастиц. В зависимости от технических особенностей синтеза, процессы образования частиц могут сильно отличаться друг от друга, что является особенно характерным для производства металлических нанокластеров.

С целью исследования базовых процессов формирования металлических наночастиц сфокусируемся на производстве нанокластеров меди при конденсации из газовой среды. При таком способе синтеза насыщенные пары металла разбавляются атмосферой инертного газа, роль которого сводится, главным образом, к охлаждению паров металла и контролю его температуры. При используемом нами подходе влияние окружающей среды будет очень слабым и заключается только в удалении избыточного тепла из моделируемой области. Компьютерный анализ начнется со стадии поступления перенасыщенного металлического пара в область конденсации.

В зависимости от плотности пара и температуры окружающего пространства возможны различные механизмы роста кластеров. При малой степени перенасыщения в метастабильной газовой фазе образование кластера начинается с гомогенной нуклеации. Под этим термином понимается случайный процесс образования малого кластера критического размера (зародыша). В области перенасыщенного пара возможны колебания плотности в достаточно широких пределах, что и приводит к формированию зародышей.

При поверхностном росте единичные атомы газовой фазы присоединяются к поверхности кластера, вызывая его постепенное увеличение. Также возможны столкновения отдельных кластеров между собой по сценарию агломерации или коалесценции. При агломерации кластеры слипаются друг с другом практически без изменения своей формы. При коалесценции кластеры сплавляются друг с другом и образуют единую частицу с формой отличной от той, что была у первичных класте-

ров до столкновения. В дальнейшем полученные частицы могут изменить свою форму в результате изменения положений отдельных атомов.

Конечная структура частиц зависит от вклада всех этих различных механизмов. Таким образом, представляется очень важным исследование процессов роста кластеров и их вклад в состояние всей системы в целом. Понимание особенностей роста наночастиц может помочь при производстве кластеров с фиксированным заранее размером, формой и структурой и, следовательно, фиксированными физическими и химическими свойствами.

На наш взгляд, основным механизмом, влияющим на образование и рост кластеров из газовой фазы, являются процессы объединения (коагуляции) первичных частиц. Наиболее стабильные структуры получаются, когда первичные частицы сливаются в единый кластер сферической формы. Такое возможно, если в процессе синтеза поверхностная диффузия столкнувшихся частиц приводит к массивному переносу материи, и как следствие, к полному объединению первичных кластеров.

В работе [4] были рассмотрены процессы коагуляции частиц в зависимости от времени (рис. 1). Авторы данной работы считают, что если процессы коалесценции протекают намного быстрее чем время ( $\Delta t_{col}$ ) между дальнейшими столкновениями

первичных кластерных фрагментов, то у частицы есть время для развития своей внешней формы в полноценную компактную (сферическую) (рис. 1 (а)). Наоборот, если процессы коалесценции медленные, то первичные частицы слипаются без объединения. И в конечной частице начальные кластеры остаются опознаваемыми в виде отростков в форме «жемчужины» или некой фракталоподобной структуры. Замедление процессов коалесценции может произойти и в том случае, если к системе из двух столкнувшихся и частично объединенных частиц  $C$ - $c$  присоединится третья  $c'$ , и тогда процесс формирования общего кластера  $c$  и  $C$  заморозится, что в итоге и приведет к формированию двух отростков, как это показано на рис. 1 (б).

Данный эффект объясняется тем, что при диффузии поверхностных атомов при коалесценции, появление еще одного места соединения вызывает перераспределение атомов на поверхности первичной частицы, что и замедляет весь процесс объединения. Еще больший эффект замедления процесса формирования единого кластера наблюдается в том случае, если частица  $c$  сталкивается с системой  $C$ - $c$  вблизи места их объединения, и  $c$  становится прослойкой между  $C$  и  $c'$  (рис. 1(в)). Диффузия поверхностных атомов в местах соединения, на данном рисунке показана стрелочками, а звездочками обозначаются те области, где атомы мигрируют к местам соединения частиц.

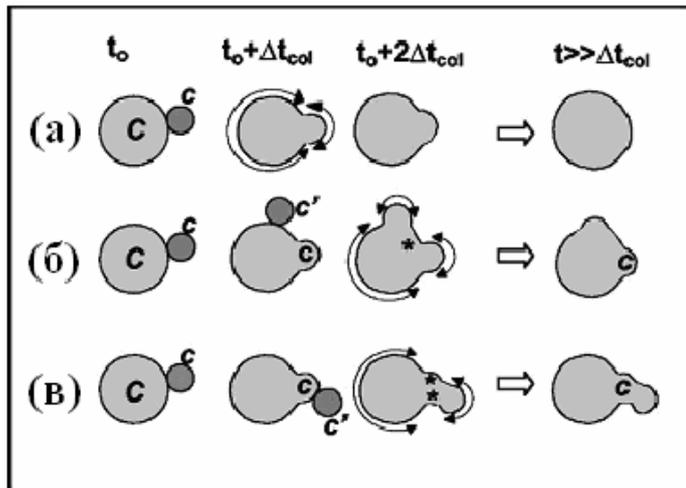


Рисунок 1 - Эволюция формы кластера после столкновения: (а) – с одной частицей, (б) и (в) – с двумя частицами [4]

Подобные механизмы объединения наблюдаются и в проведённом компьютерном моделировании синтеза частиц меди из высокотемпературной газовой фазы. На рис. 2 а) показано образование кластера  $\text{Cu}_{766}$  в процессе столкновения и объединения первичных частиц  $\text{Cu}_{321}$  и  $\text{Cu}_{445}$ . Формирование единой формы в объединенной частице произошло из-за того, что процесс столкновения первичных кластеров  $\text{Cu}_{321}$  и  $\text{Cu}_{445}$  происходил на ранних стадиях конденсации (через примерно 0,2 нс моделирования), когда в системе еще сохранялась довольно высокое значение температуры, что и позволило столкнувшимся частицам полностью изменить свою форму, за счет процессов диффузии атомов.

Так же в моделируемом процессе конденсации атомов меди, наблюдались механизмы роста частиц, показанные на рис. 1 (а) и (б), когда присоединение третьей частицы замораживало процессы объединения первых двух кластеров.

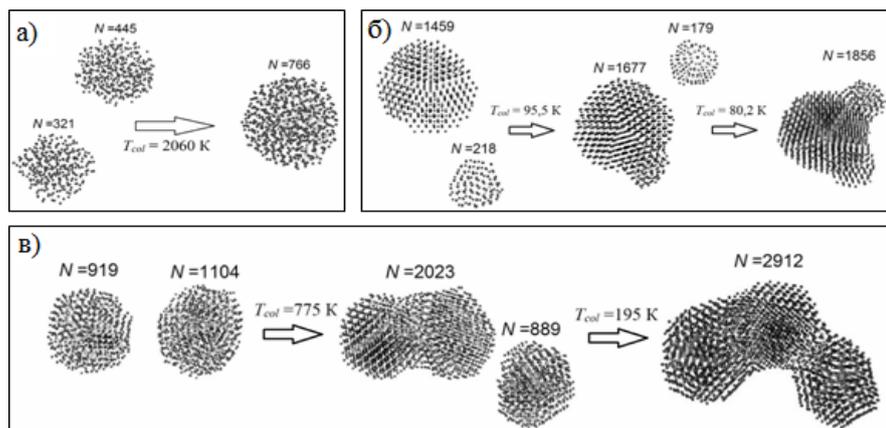


Рисунок 2 - Различные механизмы образования наночастиц меди в процессе конденсации

Подобный механизм наглядно продемонстрирован на рис. 2 б), где формирование частицы  $\text{Cu}_{1856}$  происходит в процессе поэтапного присоединения к довольно большому кластеру  $\text{Cu}_{1459}$  более мелких частиц  $\text{Cu}_{218}$  и  $\text{Cu}_{179}$ . Между этими двумя последовательными столкновениями прошло довольно много времени (а именно 0,7 нс), за которое кластер  $\text{Cu}_{218}$  смог крепко закрепиться за первичной частицей  $\text{Cu}_{1459}$  и изменить свою структуру на более плотноупакованную (из икосаэдрической в ГЦК). При столкновении данных частиц в системе наблюдалась устойчивая низкая температура, близкая к конечной (объединение  $\text{Cu}_{218}$  и  $\text{Cu}_{1459}$  произошло при температуре  $T_{col} = 95,5$  К, а  $\text{Cu}_{179}$  и  $\text{Cu}_{1677}$  при  $T_{col} = 80,2$  К), что не позволило первичным кластерам сформировать конгломерат с единой сферической формой, т.к. атомам не хватало энергии для поверхностной самодиффузии.

Механизм, показанный на рис. 1 (в) является наиболее часто встречающимся вариантом объединения частиц при конденсации из высокотемпературной газовой фазы. И классический пример данного объединения продемонстрирован на рис. 2 в), где формирование конечной частицы  $\text{Cu}_{2912}$  идет за счет поэтапного зацепления первичных кластеров друг за другом, формируя в конечном итоге червеобразную форму конгломерата. Подобные конгломераты могут представлять собой очень длинные цепочечные частицы, сформированные объединением более чем 20 первичных кластеров между собой.

В представленной работе методом молекулярной динамики смоделирован процесс синтеза наночастиц меди из газовой фазы и рассмотрены основные механизмы формирования кластеров на различных этапах моделирования. Было определено, что в зависимости от температуры и размеров объединяющихся первичных

частиц процесс формирования единого нанокластера может проходить по нескольким сценариям. Если столкновения первичных частиц произошло на начальных этапах конденсации при довольно высоком значении температуре в системе, то преобладает вероятность того, что частицы смогут сформировать единый кластер преимущественно сферической формы за счет интенсивных процессов самодиффузии поверхностных атомов в местах столкновения первичных частиц. Если же объединение идет при относительно низких температурах и присоединения частиц к первичному кластеру происходит по цепочечному сценарию, т.е. каждая последующая частица присоединяется к месту сцепления первичных, то в этом случае в процессе агломерации образуются довольно большие кластеры с явно выраженными червеобразными формами.

В зависимости от конкретных областей применения синтезированных частиц либо в электронике, где необходимы частицы небольшого размера со сферической внешней формой, или в каталитических реакциях, где определяющим фактором эффективности является максимальная площадь поверхности можно регулируя температурные параметры системы добиться определенной частоты реализации того или иного сценария формирования нанокристаллических частиц.

*Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 13-02-98000-р\_сибирь\_a.*

#### **Список литературы**

1. Weber A.P., Davoodi P., Seipenbusch M. and Kasper G. Size effects in the catalytic activity of unsupported metallic nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research. 2003. V.5. P. 293.
2. Макаров Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // УФН. 2006. Т. 176. №2. С. 121.
3. Cleri F. and Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. 1993. V. 48. P. 22.
4. Alayan R., Arnaud L., Broyer M., Cottancin E., Lermé J., Vialle J. L. and Pellarin M. Morphology and growth of metal clusters in the gas phase: A transition from spherical to ramified structures // Phys. Rev. 2006. V. 73. P. 125444.

### **ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ**

*И.С. ЗАМУЛИН, С.Л. ГАФНЕР*

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

e-mail: [zamulin\\_ivan@mail.ru](mailto:zamulin_ivan@mail.ru)

Как известно, пентагональная симметрия запрещена законами классической кристаллографии [1,2], но теоретически и экспериментально было доказано, что некоторые металлические наночастицы могут иметь как икосаэдрическую (ih), так и декаэдрическую (dh) структуры, хотя данные химические элементы в объемном состоянии имели ГЦК (fcc) решетку. Эффект присутствия 5-ти частичной симметрии был обнаружен у кластеров до определенного размера, выше которого появление ih или dh строения уже не наблюдалось. Кроме того, при помощи компьютерного мо-

делирования было обнаружено, что помимо  $ih \rightarrow fcc$  перехода под действием размерных эффектов, возможен и обратный  $fcc \rightarrow ih$  переход в связи с температурным воздействием. Эти результаты демонстрируют наличие некоторого энергетического барьера между структурными состояниями кластера, зависящего от размера частицы.

Стабильность той или иной структуры нанокластера и, соответственно, наиболее устойчивые состояния, можно определить при помощи спектроскопических методов. Исследования распределения кластера по размеру характеризуются острыми пиками, демонстрирующие его устойчивость при определенном числе атомов или молекул. Числа, соответствующие пикам в размерном распределении кластеров, называют «магическими» числами. Кластеры, состоящие из магического числа атомов (молекул), очевидно, должны обладать как минимум наибольшей прочностью решетки, то есть «оторвать» атом у них относительно труднее, чем у кластеров, состоящих на один атом меньше или больше. Необходимо отметить, что возможно это связано с тем, что большинству кластеров имеющих «магическое» число атомов присуща полностью заполненная внешняя кристаллическая оболочка. Также в ходе исследований [3,4] было выяснено, что для различных кристаллических структур энергетически предпочтительно свое магическое число. Так, например, для икосаэдра это частицы с числом атомов  $N = 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ , а для ГЦК  $N = 19, 79, 135, 201, 675, \dots$

Таким образом, основной целью данной работы была попытка определения влияния «магических» чисел на возможные структурные переходы  $ih \rightarrow fcc$  и  $fcc \rightarrow ih$  в нанокластерах платины, палладия и родия.

Экспериментальное изучение нанокластеров таких малых размеров ( $D < 2$  нм) вызывает определенные трудности. Поэтому одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. Кроме того, данный подход приобретает особое значение, когда экспериментальные данные остаются неполными или противоречивыми. При проведении компьютерного моделирования нами использовался метод молекулярной динамики (МД) с применением программы MDNTP, которая была разработана Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Данный метод, на наш взгляд, является наиболее адекватным для определения структур и структурных переходов нанокластеров интересующего нас диаметра. В процессе моделирования нагрева наночастиц Pd и Rh применялся хорошо себя зарекомендовавший модифицированный потенциал сильной связи (tight-binding) [5] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере.

При проведении компьютерной имитации в качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры получаемые при вырезании сферы нужного нам диаметра из идеальной ГЦК-решетки. Моделирование процессов плавления и кристаллизации осуществлялось в рамках канонического ансамбля, основанного на взаимодействии с термостатом Нозе [6]. В процессе моделирования температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитываемой на основе скоростного алгоритма Верлета [7] с шагом по времени  $h = 1$  фс.

Процесс нагревания каждого кластера начинался с релаксации исходной фазы при начальной температуре, далее нагревание производилось до значений превышающих температуру плавления наночастицы. В ходе нагрева температура сту-

пенчато изменялась с шагом в 10 К, а в области структурных переходов с шагом 4 К и при каждом ее значении кластеры выдерживались порядка 1 нс. Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры.

Как уже было изложено выше, существуют кластеры, состоящие из числа атомов равных «магическим». В начале были рассмотрены наночастицы, размеры которых равны «магическому» числу икосаэдрической структуры  $N = 13, 55, 147, 309$ . Если брать кластер, число частиц в котором меньше 13-ти, то возможно реализовать только такую упаковку, все атомы которой будут поверхностными. В наночастицах состоящих из 13 и более атомов уже можно образовать плотноупакованную структуру, имеющую два сорта атомов: внутренние и поверхностные. Кластеры  $Pd_{13}$  и  $Rh_{13}$  с числом атомов соответствующим идеальной *ih* решетке еще во время процесса релаксации перешли из идеальной ГЦК структуры в нанокластер с 5-ти частичной симметрией, т.е. произошел структурный переход  $fcc \rightarrow ih$ . В данных кластерах *ih* конфигурация сохранялась при нагревании вплоть до перехода их в аморфное состояние.

Нанокластеры  $Pd_{55}$  и  $Rh_{55}$  в отличие от кластеров с  $N = 13$  во время релаксации

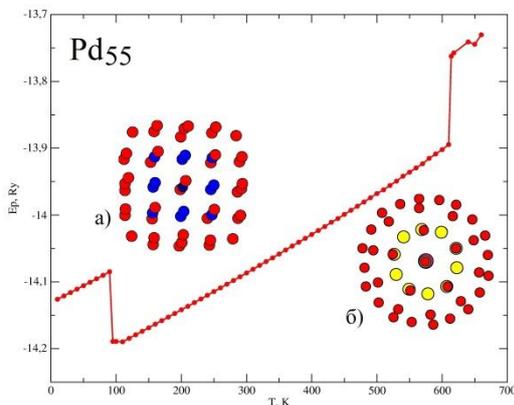


Рисунок 1 - Зависимость потенциальной энергии нанокластера  $Pd_{55}$  от температуры: а) *fcc* структура кластера при  $T = 30$  К, б) *ih* структура кластера при  $T = 100$  К

не сформировали икосаэдрическую структуру, что говорит о наличии здесь ощутимого энергетического барьера. Переход  $fcc \rightarrow ih$  здесь произошел только в процессе термической обработки кластеров и обуславливался резким падением потенциальной энергии. Необходимо отметить, что наиболее низкотемпературный переход ( $T = 30$  К) из ГЦК структуры в икосаэдрическую произошел у  $Rh_{55}$ . Кластер  $Pd_{55}$  перестроился при существенно более высокой температуре  $T = 90$  К и имел идеальную *ih* структуру вплоть до температуры плавления (рис. 1).

Исследуемые кластеры с  $N = 147$  атомов существенно отличаются «поведением» от выше изученных наноструктур. Их главная особенность состояла в том, что

$Pd_{147}$  в процессе термического воздействия имел небольшие флуктуации потенциальной энергии вплоть до перехода в аморфное состояние при температуре 740 К. После этого, продолжая нагрев получившейся структуры, было выяснено, что палладий под воздействием температуры так и остается в расплавленном состоянии. В отличие от рассмотренного  $Pd_{147}$  кластер родия с  $N = 147$  ведет себя иначе (рис 2). В процессе плавного нагрева потенциальная энергия кластера постепенно увеличивается до тех пор, пока температура не становится равной 420 К. Затем энергия начинает флуктуировать без значительных изменений в структуре самого кластера. При температуре  $T = 1080$  К нанокластер переходит в *ih* структуру без ярко выраженного скачка потенциальной энергии, который наблюдался при исследовании других наночастиц. Далее кластер находится в *ih* состоянии вплоть до температуры плавления (1700 К), несмотря на некоторые флуктуации его потенциальной энергии.

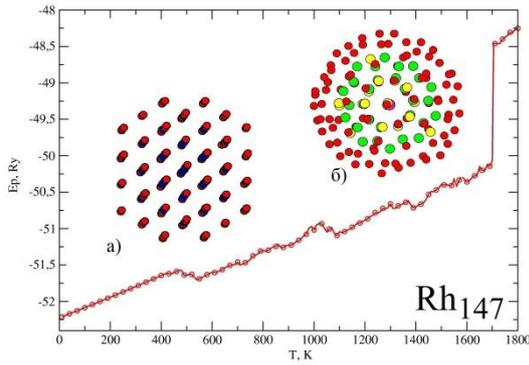


Рисунок 2 - Зависимость потенциальной энергии нанокластера  $Rh_{147}$  от температуры: а) fcc структура кластера при  $T = 10$  К, б) ih структура кластера при  $T = 1080$  К.

«магические» числа для fcc строения – это кластеры с числом атомов  $N = 19, 79, 135, 201$ . Для кластеров палладия данного размера характерно постепенное увеличение потенциальной энергии, небольшие флуктуации и стабильная идеальная ГЦК решетка до тех пор, пока не произойдет переход в аморфное (расплавленное) состояние. Интерес представляют некоторые нанокластеры родия, а именно  $Rh_{19}$  и  $Rh_{135}$ . Родий с  $N = 13$  при нагревании изменяет свою кристаллическую решетку с ГЦК на икосаэдр при температуре порядка 720 К с небольшим падением величины потенциальной энергии. Далее при нагреве до 830 К структура кластера не меняется, но после достижения этой температуры происходит резкое уменьшение  $E_p$  с изменением структуры наночастицы. У данного кластера появляется так называемая структура двойного икосаэдра (double icosahedron). Более подробно об этой структуре, на основе нанокластеров алюминия, можно прочитать в работе [8]. В свою очередь  $Rh_{135}$  фактически ведет себя как кластер с икосаэдрическим «магическим числом». В данной наночастице переход  $fcc \rightarrow ih$  наблюдается при 950 К со значительным изменением потенциальной энергии. В ih состоянии кластер находится до момента, пока под действием термического воздействия полностью не расплавится при  $T = 1600$  К. После разрушения дальнего порядка, перестроек внутри кластера или образования каких бы то ни было кристаллических структур выявлено не было.

Помимо нанокластеров с ih и fcc «магическим» числом, были также рассмотрены кластеры тех же металлов с количеством атомов  $N = 43, 87, 141, 177, 225$  и 321. Если рассматривать кластеры палладия и платины, то они «ведут» себя также как и «магические» ГЦК. У данных кластеров существуют лишь небольшие флуктуации потенциальной энергии без значительных изменений первоначального строения кристаллической решетки. С ростом температуры происходит разрушение ГЦК структуры со скачком потенциальной энергии. Что же касается родия, то у него в случае  $Rh_{43}, Rh_{87}, Rh_{141}$  и  $Rh_{177}$  происходит перестройка первоначальной кубической гранцентрированной решетки в икосаэдр.

В ходе проведения компьютерного моделирования методом молекулярной динамики были исследованы структурные переходы в малых кластерах Pd и Rh. В соответствии с результатами представленной работы можно сделать вывод о том,

Последняя рассмотренная нами группа кластеров палладия и родия, с «магическим» числом, принадлежащим икосаэдрической структуре, состояла из  $N = 309$  атомов. В кластерах этой группы при термическом воздействии, также как и раньше, наблюдались небольшие флуктуации потенциальной энергии, но фазового перехода  $fcc \rightarrow ih$  выявлено не было. Это может быть связано с тем, что с увеличением количества частиц в системе увеличивается и энергетический барьер, который необходимо преодолеть, что бы кластер перешел из ГЦК состояния в икосаэдр.

Как уже говорилось выше, помимо «магических» чисел для ih существует и

«магические» числа для fcc строения – это кластеры с числом атомов  $N = 19, 79, 135, 201$ . Для кластеров палладия данного размера характерно постепенное увеличение потенциальной энергии, небольшие флуктуации и стабильная идеальная ГЦК решетка до тех пор, пока не произойдет переход в аморфное (расплавленное) состояние. Интерес представляют некоторые нанокластеры родия, а именно  $Rh_{19}$  и  $Rh_{135}$ . Родий с  $N = 13$  при нагревании изменяет свою кристаллическую решетку с ГЦК на икосаэдр при температуре порядка 720 К с небольшим падением величины потенциальной энергии. Далее при нагреве до 830 К структура кластера не меняется, но после достижения этой температуры происходит резкое уменьшение  $E_p$  с изменением структуры наночастицы. У данного кластера появляется так называемая структура двойного икосаэдра (double icosahedron). Более подробно об этой структуре, на основе нанокластеров алюминия, можно прочитать в работе [8]. В свою очередь  $Rh_{135}$  фактически ведет себя как кластер с икосаэдрическим «магическим числом». В данной наночастице переход  $fcc \rightarrow ih$  наблюдается при 950 К со значительным изменением потенциальной энергии. В ih состоянии кластер находится до момента, пока под действием термического воздействия полностью не расплавится при  $T = 1600$  К. После разрушения дальнего порядка, перестроек внутри кластера или образования каких бы то ни было кристаллических структур выявлено не было.

Помимо нанокластеров с ih и fcc «магическим» числом, были также рассмотрены кластеры тех же металлов с количеством атомов  $N = 43, 87, 141, 177, 225$  и 321. Если рассматривать кластеры палладия и платины, то они «ведут» себя также как и «магические» ГЦК. У данных кластеров существуют лишь небольшие флуктуации потенциальной энергии без значительных изменений первоначального строения кристаллической решетки. С ростом температуры происходит разрушение ГЦК структуры со скачком потенциальной энергии. Что же касается родия, то у него в случае  $Rh_{43}, Rh_{87}, Rh_{141}$  и  $Rh_{177}$  происходит перестройка первоначальной кубической гранцентрированной решетки в икосаэдр.

В ходе проведения компьютерного моделирования методом молекулярной динамики были исследованы структурные переходы в малых кластерах Pd и Rh. В соответствии с результатами представленной работы можно сделать вывод о том,

что у нанокластеров палладия малого размера преобладает в роли стабильной структуры ГЦК решетка, а у родия – икосаэдрическая.

Было проведено исследование влияния «магических» чисел на изменение структуры кластера в процессе термического воздействия. По отношению к палладию «магические» числа для ГЦК строения полностью справедливы, по крайней мере для кластеров до 2 нм в диаметре. Для этого же металла ии «магические» числа справедливы до 55 атомов в системе. В отношении родия можно сказать, что во всех кластерах этого металла, исследуемых в данной работе вплоть до 1,7 нм в диаметре, происходит изменение кристаллической решетки с ГЦК на икосаэдр. Такое свойство у данного металла может быть связано с тем, что энергетический барьер между исследуемыми структурами у Rh значительно меньше, чем у Pd.

#### **Список литературы**

1. *H. Hofmeister* Forty Years Study of Fivefold Twinned Structures in Small Particles and Thin Films // *Crystal Research and Technology*. – 1998, № 33, P. 3 – 25.
2. *Gryaznov V. G., Heydenreich J., Kaprelov A. M., et al.* Pentagonal Symmetry and Disclinations in Small Particles // *Crystal Research and Technology*. – 1999, №34, P. 1091–1119
3. *Смирнов Б.М.* Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками. // УФН.-1993, Т. 163, №10, С. 29 – 56.
4. *Елецкий А.В.* «Экзотические» объекты атомной физики. // СОЖ. – 1999, №4, С.86 – 96.
5. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // *Phys. Rev. B*. – 1993, № 48, P. 22 – 33.
6. *Nose S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Phys. Chem.* – 1984, № 81, P. 511 – 519.
7. *Pang T.* An introduction to computational physics – Cambridge: University Press, 2006, P. 385.
8. *Chang-hong Yao, Bin Song, Pei-lin Cao.* Structures of Al<sub>19</sub> cluster: A full-potential LMTO molecular-dynamics study. // *Phys. Rev. B*. – 2004, V. 70, № 7, P. 155 – 160.

### **ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЗОЛОТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ**

*А.В. КОМЗОЛАКОВ, Ю.Я. ГАФНЕР*

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова  
e-mail: alekseikomzolakov@mail.ru

#### **Введение**

Развитие науки и техники привело уже в конце прошлого столетия к необходимости использования новых устройств, сравнимых по размерам с атомным масштабом. При этом вскоре стало ясно, что свойства наноматериалов, из которых они строятся, в значительной мере зависят от особенностей составляющих их частиц. В связи с этим были начаты интенсивные работы по исследованию малых частиц (кластеров) размером от десятков атомов до нескольких тысяч. Особо актуальным

считается изучение металлических наночастиц из-за открывающихся для них широких прикладных возможностей в самых разных областях нанотехнологий, начиная от медицины и заканчивая катализом и энергетикой [1, 2].

Многочисленные исследования показали, что уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона способствует проявлению у них совершенно новых свойств (термодинамических, химических, механических, магнитных и так далее) что связано с большим соотношением поверхности наночастиц к объему, а так же с типом кристаллической конфигурации нанокластера [3]. К примеру, температура плавления частиц имеющих наноразмеры, сильно отличается от точки плавления макроскопического образца. Данный размерный эффект имеет не только научный, но и прикладной интерес. Например, в процессах пайки или спекания порошков их частицы нагреваются до начала коалесценции. Если порошки являются высокодисперсными, то требуется более низкая температура пайки или спекания. Кроме того, понижение температуры плавления важно для микро- и наноэлектроники, где используются миниатюрные рабочие элементы. Таким образом, температура плавления определяет область нормального функционирования и стабильности соответствующих элементов [4].

Основной целью представляемой работы являлось изучение влияния легирования золотом на температуру плавления нанокластеров меди. С целью изучения изменения температуры металлических наночастиц, был проведен ряд компьютерных экспериментов.

#### **Компьютерная модель**

Для проведения моделирования методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universitat Duisburg Germany. Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [5] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Данные потенциалы широко применяются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических нанокластеров. При этом имеется положительный опыт использования их даже при анализе очень малых 13-атомных кластеров, к примеру, сплава Ni - Al [6].

Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоемкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало [3]. При проведении компьютерного анализа в качестве начальных объектов были использованы сферические кластеры меди. Процесс моделирования происходил в рамках канонического ансамбля, для которого число частиц  $N$ , объем  $V$  и температура  $T$  остаются постоянными ( $NVT$ -ансамбль), а полный импульс системы  $p$  равен нулю, для чего систему погружают в тепловой резервуар – термостат Нозе [7]. Легирование атомов золота в нанокластеры меди проводилось от 0 до 25% от общего числа атомов кластера, с шагом в 5%.

### Результаты

Были исследованы кластеры с числом атомов 555, 791, 1505, 1865, 2243. Моделируемую атомную систему плавно нагревали от 300 К до 1500 К, ступенчато изменяя температуру в среднем на 50 К. Графики зависимости температуры плавления  $T_m$  нанокластеров сплава меди и золота от концентрации золота  $n$  представлены на рис. 1. Видим, что температура плавления кластеров Cu уменьшается, при увеличении концентрации атомов Au в среднем на 13 К. Также для большей наглядности зависимость температуры плавления нанокластеров медного сплава разного размера от концентрации атомов золота в них, представлена в *Таблице*.

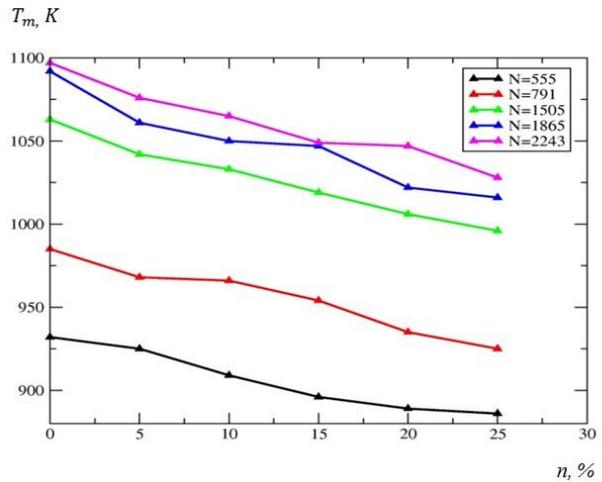


Рисунок 1 - График зависимости температуры плавления  $T_m$  нанокластеров сплава меди и золота разного размера от концентрации золота  $n$

Таблица - Зависимость температуры плавления нанокластеров сплава меди и золота разного размера от концентрации атомов золота

Размер кластера $N$ (в атомах)	Температура плавления меди $T_m, K$	Температура плавления золота $T_m, K$	Концентрация атомов золота $n, \%$	Температура плавления $T_m, K$
555	932	686	5	925
			10	909
			15	896
			20	889
			25	886
791	985	730	5	968
			10	966
			15	954
			20	935
			25	925
1505	1063	790	5	1042
			10	1033
			15	1019
			20	1006
			25	996
1865	1092	810	5	1061
			10	1050
			15	1047
			20	1022
			25	1016
			5	1076

2243	1097	806	10	1065
			15	1049
			20	1047
			25	1028

### Заключение

Таким образом, проведенное МД – исследование показывает, что легирование золота в нанокластеры меди уменьшает температуру плавления  $T_m$ . При увеличении концентрации  $n$  атомов золота от 0 до 25% с шагом в 5%, температура плавления в среднем уменьшается на 13 К примерно по линейной зависимости.

### Список литературы

1. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Мальцев П. П. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год. - М.: Техносфера, 2006. – 152с.
3. Головенько Ж. В., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Роль термических процессов при формировании структуры нанокластеров Au, Ni и Cu // Известие вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. - № 1/2. – С. 178 – 183.
4. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи. // ЖЭТФ. – 2009. - Т. 135. - № 5. – С. 899-916.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // Phys. Rev. A. - 1993. - V. 48. - P. 22-33.
6. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование методом молекулярной динамики теплоёмкости кластеров Ni и Cu: влияние формы и размера. // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – №.3. – С. 488-501.
7. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. // J. Phys. Chem. – 1984. V. 81. – P. – 511-525.

## ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Е.Т. АМИТОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический Университет  
Институт физики высоких технологий

### Введение

Разработка теплопроводящих полимерных материалов (ТПМ), которые находят применение в таких областях, как электротехника, полупроводниковая техника, производство компонентов компьютерной техники и т.д., является одним из перспективных направлений материаловедения. ТПМ с высокой теплопроводностью должны обладать хорошими электроизоляционными свойствами, высокой электропроводностью или сочетать в себе оба эти свойства. Например, электроизоляционные ТПМ применяются в качестве элементов теплопроводящих подложек и печатных плат, находящихся под напряжением, а электропроводящие ТПМ – в качестве

элементов приборов и устройств, подлежащих заземлению в процессе эксплуатации [1-3]. Применение наполнителей в виде различных углеродосодержащих материалов (графит, технический углерод, углеродные нанотрубки) позволяет получить ТПМ с высокой тепло- и электропроводностью [4-7]. Электропроводящие свойства ТПМ зависят не только от типа наполнителя, но и от его концентрации в полимерной матрице.

Целью данной работы являлось изучение основных электрических характеристик ТПМ с различным содержанием наполнителей для оценки возможных областей их применения.

### 1. Методика эксперимента

Образцы были изготовлены из ТПМ на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) LLDPE Hanwha 3305 производства фирмы Hanwha (Корея) и статистического сополимера пропилена с этиленом (ССПП) марки 23015-30В производства ООО «Томскнефтехим». В качестве наполнителя применялся графит марки ГЭ-3. Полимерные композиции изготавливались с помощью лабораторного смесителя фирмы Vrabender. Образцы ТПМ с различным содержанием наполнителя имели форму пластин с размерами 65×85×0,8 мм и изготавливались с помощью способа горячего прессования из расплава. Содержание наполнителей в полимерной матрице  $C$  варьировалось от 5 до 30 об. %.

Измерения действительной составляющей  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости, активной составляющей проводимости на переменном напряжении  $\gamma_a = \epsilon_0 \epsilon' \operatorname{tg} \delta$  (где  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная,  $\epsilon'$  – действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости, и  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь) и фазового угла  $\varphi$  между током и напряжением проводились на переменном напряжении амплитудой 3 В в диапазоне частот от  $10^{-1}$  Гц до 10 кГц с помощью измерительного комплекса Solartron Analytical Instrument [8]. Измерительный и потенциальный электроды имели диаметр 25 и 45 мм соответственно. Для всех образцов производилось от семи до десяти измерений на каждую декаду во всем частотном диапазоне.

### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости активной составляющей проводимости на переменном напряжении  $\gamma_a$  и фазового угла между током и напряжением  $\varphi$  для ТПМ на основе ЛПЭНП, а на рис. 2 – на основе ССПП.

Видно, что при увеличении содержания наполнителя в полимерной матрице от 5 до 30 об. % проводимость композиций в диапазоне частот от 0,1 до  $10^4$  Гц увеличивается на 2÷5 порядков. В частотном диапазоне от 0,1 до  $10^3$  Гц измерение  $\gamma_a$  для ТПМ с содержанием наполнителя  $C \geq 20$  об. % становится невозможным из-за резкого увеличения активной составляющей тока. Это наглядно иллюстрируют рисунки 1б и 2б, на которых приведены частотные зависимости фазового угла  $\varphi$  между током и напряжением.

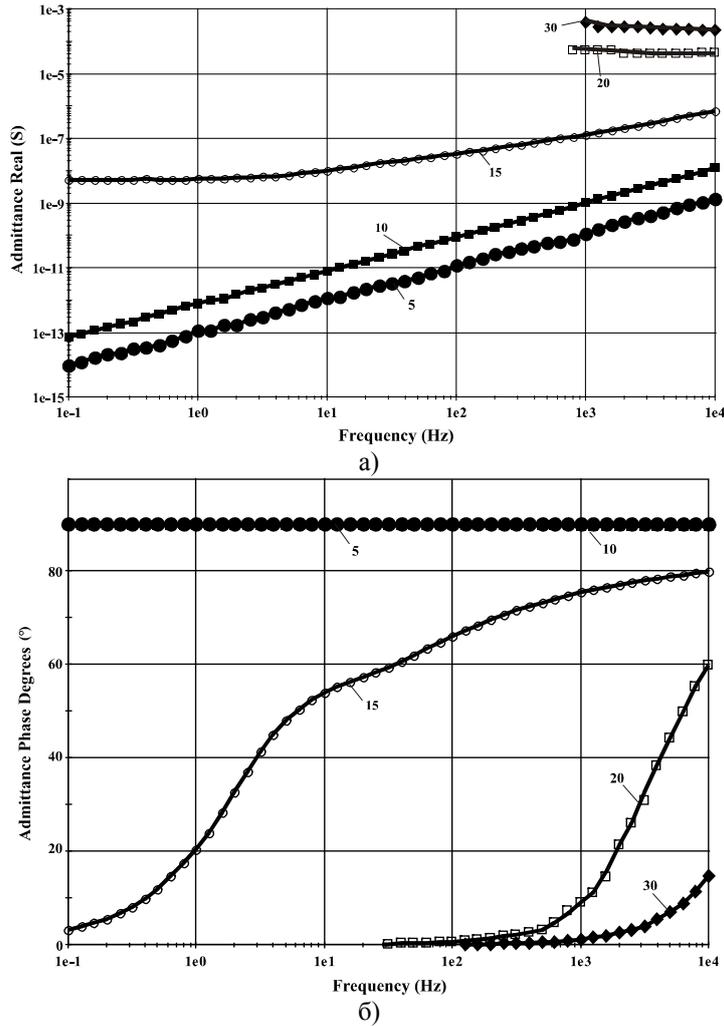


Рисунок 1 - Частотные зависимости  $\gamma_a$  (а) и  $\varphi$  (б) для образцов ТПМ на основе ЛПЭНП (цифры у кривых – содержание графита в об.%)

Для композиций с  $C \leq 10$  об.% угол  $\varphi$  близок к  $90^\circ$  (угол диэлектрических потерь  $\delta = (90 - \varphi) \ll 1^\circ$ ) и практически не зависит от частоты. То есть эти теплопроводящие материалы с коэффициентом теплопроводности  $\lambda = 1,0 \div 1,3$  Вт/(м·К) обладают электрическими свойствами диэлектрических матриц (ЛПЭНП и ССПП). При  $C = 15$  об.% композиция на основе ЛПЭНП является полупроводящим материалом и имеет достаточно высокий коэффициент  $\lambda = 2,25$  Вт/(м·К). В то же время ТПМ на основе ССПП при  $C = 15$  об.% ( $\lambda \approx 1,3$  Вт/(м·К)) становится практически электропроводящим материалом вплоть до  $10^2$  Гц, поскольку  $\varphi \rightarrow 0$ ,  $\delta \rightarrow 90^\circ$ , а совпадение по фазе тока и напряжения является прямым признаком сквозной электропроводности.

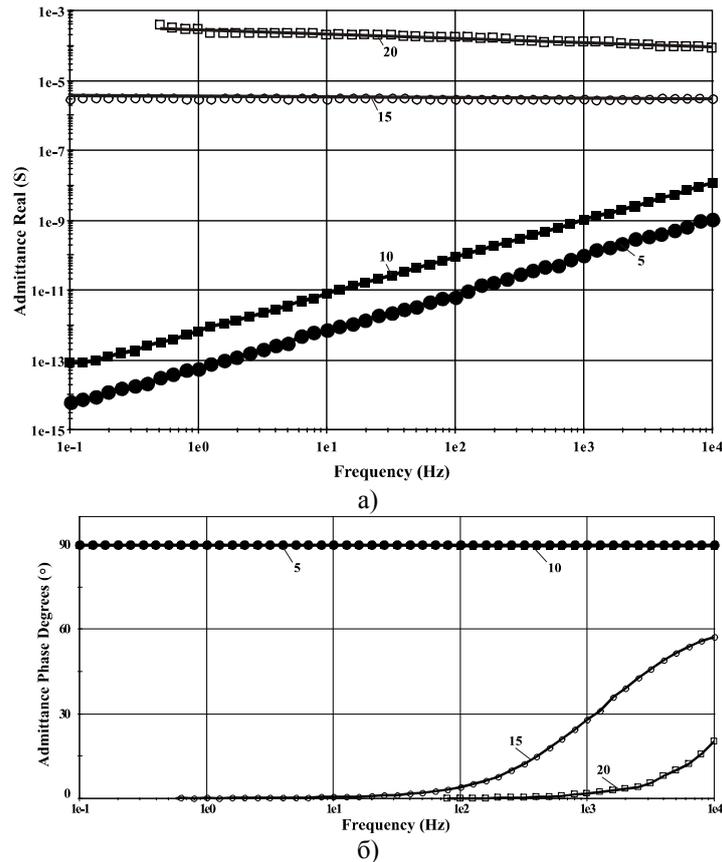


Рисунок 2 - Частотные зависимости  $\gamma_a$  (а) и  $\varphi$  (б) для образцов ТПМ на основе ССПП (цифры у кривых – содержание графита в об.%)

ТПМ на основе ЛПЭНП имеют электропроводящие свойства при  $C \geq 20$  об.%, при этом коэффициент  $\lambda$  резко увеличивается, и при  $C = 30$  об.% он составляет примерно 6,5 Вт/(м·К). То есть при  $C > 20$  об.% ТПМ на основе ЛПЭНП обладают не только хорошими теплопроводящими, но и электропроводящими свойствами практически во всем исследованном диапазоне частот, и могут быть применены для изготовления токо- и теплопроводящих элементов различных электротехнических устройств.

Резкое увеличение электропроводности ТПМ на основе ЛПЭНП и ССПП при содержании наполнителя более 15 об.% обусловлено перколяционным эффектом и формированием цепочек или сеток из частиц наполнителя в полимерной матрице. Электропроводность разработанных композиций может быть существенно повышена за счет увеличения содержания наполнителей в полимерных матрицах.

### Заключение

1. Результаты диэлектрической спектроскопии образцов новых ТПМ на основе ЛПЭНП и ССПП позволяют определить область применения данных материалов с точки зрения величины их электропроводности.

2. Для исследованных ТПМ характерно наличие резкого изменения величины активной составляющей проводимости на переменном напряжении  $\gamma_a$  и фазового угла между током и напряжением  $\varphi$  при пороговом содержании наполнителя в ТПМ около 15 об.%.

3. Теплопроводящие полимерные материалы на основе ЛПЭНП и ССПП при содержании графита более 15 об.% могут быть использованы для изготовления элементов конструкций светодиодных источников света, а также различных электротехнических приборов и устройств в качестве электропроводящих материалов с высокой теплопроводностью.

#### **Список литературы**

1. Коснырев В. Теплопроводные материалы компании Bergquist // Силовая электроника. – 2008. – № 2. – С. 118–122.
2. Коснырев В. Компания Bergquist: Теплопроводные материалы настоящего и будущего // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2005. – № 5. – С. 32–35.
3. Тетерев А. Теплопроводные электроизоляционные материалы и печатные платы на их основе производства компании Bergquist // Компоненты и технологии. – 2001. – № 8. – С. 136–137.
4. Piao M., Kim G., Kennedy G.P., Roth S., and Detlaff-Weglikowska U. Preparation and characterization of expanded graphite polymer composite films for thermoelectric applications // Physica Status Solidi, B – basic Solid State Physics. – 2013. – Vol. 250, No. 12. – P. 2529–2534.
5. Yoo Y., Kim H.U., Jeon B.K., Won J.C., Lee S.-G. Thermal conductive carbon filled polymer composites // Proc. 18<sup>th</sup> Intern. Conf. on Composite Materials. – Korea, August 21-26, 2011. – Paper P3-20.
6. Han J., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 36. – P. 914–944.
7. Лебедев С.М., Лещенко Л.И., Гефле О.С. Эластомерные материалы с нелинейной вольтамперной характеристикой для высоковольтных кабелей // Электричество. – 1994. – № 11. – С. 63–66.
8. Impedance/Gain-Phase Analyzer 1260 and Dielectric Interface 1296, User Guide, 2001.

### **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ В ЧУГУНЕ**

*А.В.АНТОНОВ, Ю.А.ТОЛСТИКОВА, Д.А.ЛУБЯНОЙ, Е.В.САРАХАНОВА, И.Ю. СТЕПАНОВ*

Новокузнецкий институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет», г. Новокузнецк

E-mail dju\_li@mail.ru

В настоящее время на ОАО «ЗСМК» применяются руды разных месторождений. В рудах и концентратах используемых месторождений различно содержание, как базовых элементов, так и примесей, таких как титан и ванадий (см. таблицу 1).

При выплавке чугуна в большегрузных доменных печах окислы титана и ванадия восстанавливаются, ванадий и титан переходит в чугун [1-2].

Содержание в доменном чугуна титана и ванадия в значительной степени зависит от содержания в шихте качканарских окатышей. Полученный в доменных печах природно легированный чугун используется для отливки изложниц. После эксплуатации изложницы разбиваются в копровом цехе и бой изложниц используется в качестве шихты при выплавке термостойкого чугуна в индукционных печах. Титан и ванадий, содержащиеся в бое изложниц, переходят в чугун индукционной плавки.

Требуемый углеродный эквивалент в чугуна ( $C_3-4,2\div 4,5$  процентов) достигался не присадкой ферросилиция, а содержанием углерода, необходимое количество которого было получено использованием в шихте боя изложниц или науглероживанием чугуна коксиком.

Для выявления взаимосвязи между параметрами термовременной обработки (ТВО - перегрев расплава до температуры 1485–1520°C и выдержка в течение 8-10 минут), химическим составом чугуна, структурой и механическими характеристиками отбирались пробы для механических испытаний после различных температур перегрева [3-4].

Термовременная обработка не вызвала увеличения расхода электроэнергии, т.к. затраты энергии на нагрев первой порции чугунного боя впоследствии расходуются на нагрев второй порции чугунного лома, при расплавлении которой термовременная обработка не производится. При сопоставлении поведения углерода при различных температурах жидкого чугуна и его механических свойств обнаруживается повышение прочности при перегреве, вызываемое, прежде всего, увеличением количества связанного углерода и количества перлита в структуре: чем выше содержание перлита, тем выше прочностные свойства чугуна в целом [3-5].

Снижение демпфирующих свойств чугуна при высоких температурах перегрева вызывается появлением в структуре междендритного графита, который образуется при более низких температурах перегрева в чугунах, имеющих в составе повышенное содержание марганца и карбидообразующих элементов, таких как ванадий. Ввиду этого влияние ванадия и марганца необходимо рассматривать совместно, введя понятие марганцевый эквивалент  $M_{э\text{кв}} = Mn + 3V$  [2-5].

В ходе проведения эксперимента было оценено влияние марганцевого эквивалента на микроструктуру чугуна индукционной плавки. Статистическая обработка для чугунов с содержанием кремния 1,8-2,0 процентов позволила выявить зависимость влияния марганцевого эквивалента на количество междендритного графита  $K_{\text{мд}}$ , процентов в структуре чугуна в следующем виде:

$$K_{\text{мд}} = 343,24 M_{\text{э\text{кв}}} = 273,65 \quad R = 0,993$$

Для чугунов с содержанием кремния 0,8-1,1 процентов, характерного для половинчатых чугунов, данную зависимость можно представить в виде:

$$K_{\text{мд}} = 138,68 M_{\text{э\text{кв}}} = 25,078 \quad R = 0,77$$

Для данных чугунов была выявлена также зависимость влияния марганцевого эквивалента на содержание цементита  $K_{\text{ц}}$  процентов в структуре чугуна и размер включений графита  $P_{\text{гс}}$ , мкм, размер перлитных  $P_{\text{пз}}$  и ферритных  $P_{\text{фз}}$  зерен:

$$K_{\text{ц}} = 173,86 M_{\text{э\text{кв}}} = 133,98 \quad R = 0,98$$

Анализ данной зависимости показал, что при  $M_{\text{экв}} = 0,77$  цементитная составляющая отсутствует. При содержании ванадия в чугунае 0,06 процентов и ниже, верхнее значение содержания марганца в чугунае нужно ограничивать  $0,77 - 0,18 = 0,59 \approx 0,6$  процентов, что и отражено в марочнике по «плавающему» химическому составу. Марганцевый эквивалент значительно влияет и на размер структурных составляющих в чугунае:

$$P_{\text{вз}} = 323,15 \quad M_{\text{экв}} = 311,2 \quad R = -0,68$$

$$P_{\text{пз}} = -1,5631 \quad M_{\text{экв}} = 1,9139 \quad R = -0,595$$

$$P_{\text{фз}} = 3,0853 \quad M_{\text{экв}} = 3,051 \quad R = -0,8406$$

Кроме того, была также установлена зависимость влияния марганцевого эквивалента на дисперсность перлита в чугунае индукционной плавки:

$$P_{\text{д}} = 2,3277 \quad M_{\text{экв}} = 2,2339 \quad R = -0,8689$$

где  $P_{\text{д}}$  - расстояние между пластинами цементита, мкм.

Было оценено влияние марганцевого эквивалента на микротвердость феррита  $M_{\text{китф}}$  и микротвердость перлита  $M_{\text{китп}}$ :

$$M_{\text{китф}} = 257,95 \quad M_{\text{экв}} = 39,408 \quad R = 0,827$$

$$M_{\text{китп}} = 343,73 \quad M_{\text{экв}} = 23,441 \quad R = 0,649$$

Несомненно, что значение марганцевого эквивалента также сказалось и на эксплуатационной стойкости изделий, изготовленных из этого чугуна.

Стойкость  $C_m$  кузнечных изложниц ОАО «ЗСМК», полученных из чугуна индукционной плавки, с содержанием кремния в чугунае 1,8-2,0 процентов в зависимости от марганцевого эквивалента, описывается следующим регрессионным уравнением:

$$C_m = 78,697 \quad M_{\text{экв}} = 21,639 \quad R = -0,848$$

Стойкость поддонов для сквозных изложниц ОАО «ЗСМК», с содержанием кремния 0,8-1,3 процентов полученных из чугуна индукционной плавки, в зависимости от марганцевого эквивалента, описывается следующим регрессионным уравнением:

$$C_m = 183,61 \quad M_{\text{экв}} = 94,725 \quad R = -0,595$$

Данное явление с учетом анализа статистического материала объясняется следующим образом: при увеличении дисперсности перлита возрастают прочностные показатели чугуна и падают его демпфирующие свойства, данное явление усугубляется тем, что с увеличением марганцевого эквивалента возрастает количество междендритного графита в структуре чугуна, который инициирует трещинообразование в поддонах, с увеличением марганцевого эквивалента, как свидетельствуют результаты статистической обработки, увеличивается и количество цементной составляющей в структуре чугуна. Цементит при этом располагается в виде сетки по границам зерен, а также в виде игл внутри зерен. Выбор рационального химического состава чугуна, исходя из исходного содержания в чугунае ванадия, производится из нескольких вариантов, согласно таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав чугуна для термостойких отливок

Группа сплава	Серый термостойкий чугун для литья сменного сталеразливочного оборудования, изложниц для ферросплавов и дисков грохота							
Марка (или назначение) сплава	Состав сплава							
	C %	Si %	Mn %	Cr не бо- лее %	Ti %	V %	S не бо- лее, %	P %
Поддоны для сталеразливочных изложниц для ОАО «ЗСМК» и ОАО «НКМК». Изложницы и поддоны для разливки ферросплавов.	3,6-3,8	1,8-2,0	0,4-0,8	0,15	0,03-0,05	0,03-0,05	0,05	до 0,27
			0,4-0,75	0,15	0,06-0,15	0,06-0,15	0,05	
Экономно легированный чугун для поддонов сквозных изложниц, выплавленный методом переплава с ТВО, поддоны для «НКМК», крышки промежуточных ковшей МНЛЗ.	3,85-4,0	0,9-1,05 1,05	0,4-0,7	0,15	0,02-0,05	0,02-0,05	0,05	0,14-0,27
	3,85-4,0	1,05-1,3	0,4-0,6	0,15	0-0,15	0-0,15	0,05	до 0,27

Применение математического моделирования позволило определить оптимальный химический состав чугуна для термостойких отливок. Внедренный химический состав позволил стабилизировать стойкость сменного сталеразливочного оборудования.

#### Список литературы

1. Повышение стойкости изложниц из чугуна, легированного титаном / Дробышев А.Н., Лубяной Д.А., Артемова Г.В. и др. // Сталь. - 1993. - №5. - 24-25 с.
2. Повышение эффективности производства сталеразливочного оборудования из чугуна / Лубяной Д.А., Дробышев А.Н., Самсонов Ю.Н., Каминская И.А. // Сталь. - 1994. - №6. - 40-41 с.
3. О режимах выплавки чугуна в индукционной печи / Лубяной Д.А., Селянин И.Ф., Брылова Т.Б., Галочкина С.А. // Известия вузов. Черная металлургия. - 1997. - №8. - 75-77 с.
4. Внедрение ресурсосберегающих технологий производства термостойкого чугуна / Софрошенков А.Ф., Лубяной Д.А., Синявский И.А. // Известия вузов. Черная металлургия. - 2005. - №6. - 45-47 с.
5. Разработка химического состава экономно легированного чугуна / Лубяной Д.А., Чичков В.И., Самсонов Ю.Н. и др. // Литейщик России. - 2004. - №7. - 19-20 с.

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПЭВП ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ\***

*Д.Е. КОБЗЕВ*

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,

НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии»

E-mail: [kobzeff.dmitry@yandex.ru](mailto:kobzeff.dmitry@yandex.ru)

### **Введение**

Обработка полимерных материалов, в том числе наномодифицированных, давлением в твердой фазе является перспективным направлением улучшения их физико-механических свойств. Сущность данного процесса заключается в реализации пластического деформирования полимерного материала в твердом агрегатном состоянии [1]. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований одного из видов вышеуказанного технологического процесса – твердофазной экструзии, проводимой с дополнительным ультразвуковым воздействием. Целью работы является исследование свойств полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и нанокompозитов на его до и после твердофазного формования и влияния ультразвукового воздействия.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве объектов исследования представлены композиты на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) ГОСТ 16338 – 85. Модифицирующей добавкой являлся углеродный наноматериал «Таунит» (УНМ) производства ООО «Нанотех-центр» г. Тамбов [2].

Смешение порошка модификатора УНМ с гранулами ПЭВП производили в шаровой мельнице 1 час. Порошок УНМ предварительно сушили в вакуумной сушилке при температуре 90 °С в течение 2 часов. Приготовление композитов осуществлялось методом смешения в расплаве в роторном смесителе "Брабендер". Концентрации модифицирующей добавки УНМ составляли 0,2; 0,5 и 1 м.ч. УНМ на 100 м.ч. полимера. Полученные агломераты нанокompозитов перед переработкой в образцы для исследований измельчали в ножевой дробилке, затем сушили в течение двух часов при температуре 100 °С в вакуумной сушилке и оформляли литьем под давлением. Экспериментальные исследования свойств исходных и наномодифицированных материалов проводились после обработки их на установке для твердофазной экструзии [2]. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине УТС 101-5 по ГОСТ 11262 – 80.

### **Результаты исследований**

Эксперименты по твердофазной плунжерной экструзии исходного ПЭВП и нанокompозитов проводились на установке и по методике разработанной в НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» [3]. Температура процесса обработки была принята 50 °С согласно проведенным ранее исследованиям изменения плотности [3]. Экспериментальные данные статистически обрабатывались с применением критерия Стьюдента. Сравнительные механические характеристики исходного ПЭВП (ПЭВП исх, ЖФ) и нанокompозитов на его основе представлены в таблице 1. Хорошо прослеживается влияние на прочностные характеристики полимера как введение модифицирующей добавки УНМ, так и твердофазной обра-

ботки (ПЭВП исх, ТФЭ), и обработки с дополнительным ультразвуковым воздействием (ПЭВП исх, ТФЭ + УЗ). При этом, полученные нанокompозиты на основе ПЭВП имеют большее значение модуля упругости при растяжении в сравнении с материалом не имеющим частиц модификатора. Одновременно снижается значение относительного удлинения при разрыве. Предел прочности при разрыве у образцов обработанных с ультразвуковым воздействием имеет наибольшее значение.

Таблица 1 - Сравнительные механические характеристики модифицированных материалов на основе ПЭВП в зависимости от состава и вида обработки

Исследуемый материал	Предел текучести, $\sigma_T$ , МПа	Предел прочности при разрыве, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_p$ , %	Модуль упругости, Е, МПа
ПЭВП исх, ЖФ	16,9	23,1	1572	822
ПЭВП исх, ТФЭ	20,1	26,1	862	712
ПЭВП исх, ТФЭ + УЗ	14,1	32,8	1323	1105
ПЭВП + 0,2 м.ч. УНМ, ЖФ	16,8	24,9	1691	821
ПЭВП + 0,2 м.ч. УНМ, ТФЭ	16,1	27,2	863	824
ПЭВП + 0,2 м.ч. УНМ, ТФЭ + УЗ	14,9	34,2	1088	1073
ПЭВП + 0,5 м.ч. УНМ, ЖФ	16,2	23,2	1562	991
ПЭВП + 0,5 м.ч. УНМ, ТФЭ	14,9	30,2	836	1021
ПЭВП + 0,5 м.ч. УНМ, ТФЭ + УЗ	14,1	33,8	921	1037
ПЭВП + 1 м.ч. УНМ, ЖФ	17,2	23,7	1297	1178
ПЭВП + 1 м.ч. УНМ, ТФЭ	15,1	27,9	961	972
ПЭВП + 1 м.ч. УНМ, ТФЭ + УЗ	19,9	34,1	723	905

### Заключение

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований свойств полимерных наномодифицированных полимеров, полученных смешением в расплаве, обработанных в твердой фазе в режиме твердофазной экструзии и с применением ультразвукового воздействия при данном процессе обработки. Экспериментально доказано, что ультразвуковое воздействие позволяет сформировать улучшенные прочностные показатели.

### Список литературы

1. Переработка полимеров в твердой фазе: Учебное пособие / Г.С. Баронин и др. – Тамбов: Изд -во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 88с.
2. Кобзев Д.Е. Твердофазная экструзия полимерных нанокompозитов с применением ультразвука / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.Л. Полуэктов // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 449-454.
3. Кобзев, Д.Е. Интенсификация процесса твердофазного формования полимеров и композитов ультразвуковым воздействием: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Д.Е. Кобзев. – Тамбов, 2012. – 173 с.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №2014/219 код проекта 2079.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНСОЛИДАЦИИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

*В.С. СЕЙ, С.В. МАТРЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: michels@mail2000.ru

### **Введение**

Техническая керамика – сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных *металлических* и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее выпуска (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов.

В последнее время эффективным методом консолидации порошковых материалов с образованием наноматериалов относящихся к классу конструкционных керамик принято считать искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering (SPS)) [1]. Метод ИПС-спекания является инновационной технологией позволяющей получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, представляющими собой как керамические, так и смешанные металлокерамические матрицы [2].

Технология ИПС даёт возможность работать на переднем крае порошковой металлургии: широчайшие возможности спекания различных неорганических материалов, включая чёрные и цветные металлы.

По сравнению с традиционными методами, система искрового плазменного спекания позволяет получать высококачественные спеченные материалы при меньших температурах и за меньшее время. Например, возможно получение аморфных материалов, за короткое время при температуре ниже температуры кристаллизации. Таким образом, появляется возможность управления получаемой микроструктурой, возможность контроля роста кристаллов, сохранение исходных свойств материалов. В зависимости от задачи, спекание может производиться при нормальном давлении, в присутствии инертных газов или даже в вакууме. Система функционирует в диапазоне температур до 2400°C [3].

Целью работы является исследование влияния механической обработки и искрового плазменного спекания нанодисперсных порошков на основе диоксида циркония, порошка ZrN, на физико - механические свойства спеченной керамики.

### **Методика эксперимента**

В работе использовали порошки составов:

1.  $ZrO_2$
2.  $ZrN$

Данные порошки из исходного состояния отжигали при температуре 1200°C, затем подвергали обработке в планетарной мельнице «Активатор 2SL» по режиму: частота – 30 Гц, время обработки – 40 мин.

Керамический образец  $ZrO_2$ , ZrN- стабилизированный 5 %  $Y_2O_3$ , спекали методом ИПС (искровое плазменное спекание) при температуре 1500 °С. Время вы-

держки при температуре спекания составляло 5 минут, давление прессования 40 МПа, скорость нагрева 100 °С/мин. На рисунке 1 приведен термический режим ИПС.

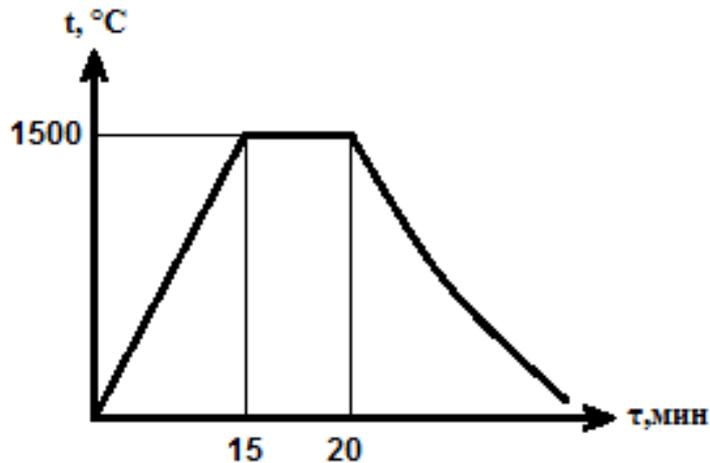


Рисунок 1 – Термический режим искрового плазменного спекания

Спеченные образцы взвешивали, определяли их размеры, рассчитывали плотность. Далее образцы шлифовали, полировали на алмазной пасте и определяли модуль упругости и микротвердость методом наноиндентирования.

#### Результаты эксперимента

В таблице 1 приведены габаритные размеры и плотность каждого образца прессовки порошка, полученного методом искрового плазменного спекания.

Таблица 1 – Параметры прессовок после спекания

Соединение	$m$ , г	$d$ , мм	$h$ , мм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
ZrO <sub>2</sub>	2.3707	15.33	2.32	5.551
ZrN	3.049	15.21	3.25	5.166

Для дальнейшего определения пористости необходимо знать теоретическую плотность каждой прессовки, приготовленной из различных составов смеси:

$$\rho_{ZrO_2} = 6.1, \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{ZrN} = 7.2, \text{ г/см}^3$$

Пористость прессовок после спекания:

$$P_{ZrO_2} = 9.197, \%$$

$$P_{ZrN} = 28.25, \%$$

Из приведенных результатов видно, что наиболее близки к теоретической плотности образец из ZrO<sub>2</sub>. В этом образце достигнута пористость <10%.

Образцы подвергали наноиндентированию (прибор Nano Indenter G200). В качестве индентора использовалась пирамида Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Было сделано по 4 укола, прибор автоматически рассчитывал нагрузку  $F_{\text{max}}$ , модуль упругости  $E_{\text{IT}}$ , микротвердость  $H_{\text{IT}}$ , результат приведен в таблице 2,3.

Таблица 2 – Результаты индентирования образца  $ZrO_2$ , спеченного методом ИПС

Укол	$E_{IT}$ , ГПа	$H_{IT}$ , ГПа
1	234,599	10,286
2	241,093	11,384
3	261,321	13,046
4	252,161	12,634
Ср.	247,293	11,837

Таблица 3 – Результаты индентирования образца  $ZrN$ , спеченного методом ИПС

Укол	$E_{IT}$ , ГПа	$H_{IT}$ , ГПа
1	252,386	9,493
2	155,669	3,224
3	117,110	1,499
4	123,011	1,882
Ср.	162,044	4,025

Высокие значения микротвердости циркониевой керамики, спеченной в искровой плазме при 3 уколе, а у керамического образца  $ZrN$  при 1 уколе.

#### **Вывод**

В данной работе были исследованы влияние механической обработки нанодispersных порошков на основе диоксида циркония, порошка  $ZrN$  на физико-механические свойства спеченной керамики. Определен модуль упругости, микротвёрдость спечённых образцов.

Установлена, что плотность образцов после искрового плазменного спекания максимально приближается к теоретической. Наилучший результат показал образец из  $ZrO_2$ . В образце достигнута пористость <10%. Методом искрового плазменного спекания циркониевой керамики получилась более плотная структура.

#### **Список литературы**

1. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // Materials Science and Engineering. - 2009. - R 63. - P. 127-287.
2. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets // Journal of Nuclear Materials. - 2009. - V. 393. - P. 108 - 113.
3. Сайт НИТУ "МИСиС", раздел оборудование <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $ALN - AL_2O_3$**

*В.О АЛЕКСЕНКО, С.В МАТРЕНИН*

Томский политехнический университет

E-mail: [vl.aleksenko@mail.ru](mailto:vl.aleksenko@mail.ru)

Керамические материалы на основе  $Al_2O_3$  обладают устойчивостью к высокой температуре и агрессивной среде, износостойки, являются качественными изолято-

рами и экологически безопасны. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств данные керамики широко применяются в современной технике. На их основе создаются высококачественные материалы для электротехники, машиностроения и других отраслей промышленности [1-3].

*Прогресс в области производства керамических материалов непосредственно связан с поиском и применением нетрадиционных видов сырьевых материалов и способов активирования.* Наиболее эффективными в плане активирования процессов получения керамических материалов в настоящее время является введение модифицирующих добавок [4].

#### **Материалы и методика эксперимента**

В работе использовали плазмохимические порошки  $Al_2O_3$ , нанопорошки Al, полученные методом электрического взрыва (ЭВП) и методом плазмохимического синтеза (ПХС), оксинитрид алюминия  $AlO_xN_y$ .

Приготовленные смеси нанопорошков  $Al_2O_3$  с нанопорошком Al, оксинитрид алюминия  $AlO_xN_y$  подвергли механической обработке в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» по режиму: частота – 20 Гц, время обработки – 20 мин. В смеси перед прессованием добавили 5 вес. % карбоксиметилцеллюлозы. Образцы цилиндрической формы прессовали на гидравлическом прессе при давлении 400 МПа. Спекание производили при температуре 1600 °С в высокотемпературной печи для спекания в окислительной атмосфере и в вакуумной печи типа СВЭМ при температуре 1450°С с временем изотермической выдержки 1ч. Нанопорошок  $Al_2O_3$  и спёки  $AlO_xN_y$  спекали методом искрового плазменного спекания. Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200.

#### **Результаты и обсуждение**

Исследование плотности керамик из нанопорошка  $Al_2O_3$  в зависимости от отношения нанопорошка Al, полученного методом электрического взрыва (ЭВП) и методом плазмохимического синтеза (ПХС), показало, что после спекания в вакуумной печи при температуре 1450°С наблюдается понижение плотности у образцов на основе  $Al_2O_3$  (рисунок 1б,2б). Это объясняется испарением добавки нанопорошка Al из объема образца, вследствие чего наблюдается высокая пористость. Из рисунка 1г, видно, что добавки нанопорошка Al в нанопорошок  $Al_2O_3$  повысили плотность спеченной керамики. Такое активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов, что приводит к увеличению плотности спеченной керамики. Полученный результат в соответствии с теорией активированного спекания объясняется следующим образом При спекании керамической смеси нанопорошка  $Al_2O_3$  с добавлением нанопорошка Al полученный методом плазмохимического синтеза (ПХС) механизмы активирования спекания обусловлены структурной и поверхностной активностью. Структурная и поверхностная активность данного нанопорошка, определяемые дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц, обуславливали уменьшение энергии активации спекания, в результате чего повышалась плотность спеченного материала.

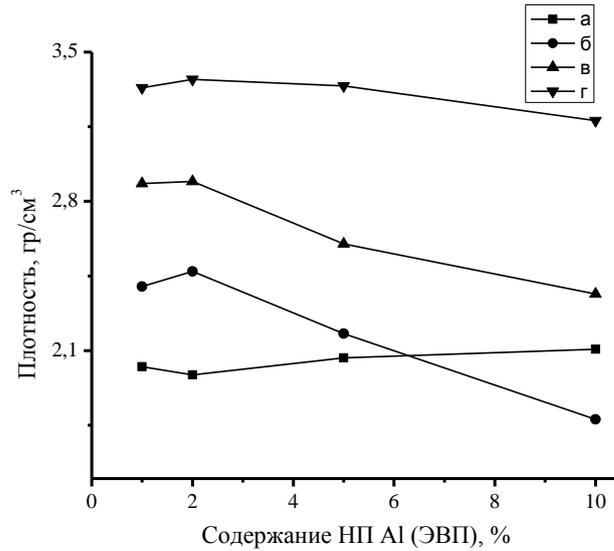


Рисунок 1 - Зависимость плотности образцов из  $Al_2O_3$ : а – не спеченных; б – спеченные в вакууме при  $1450^{\circ}C$ ; в – спеченных в воздушной печи при  $1600^{\circ}C$  с предварительным спеканием при  $1450^{\circ}C$  в вакуумной печи; г – спеченных в воздушной печи при  $1600^{\circ}C$

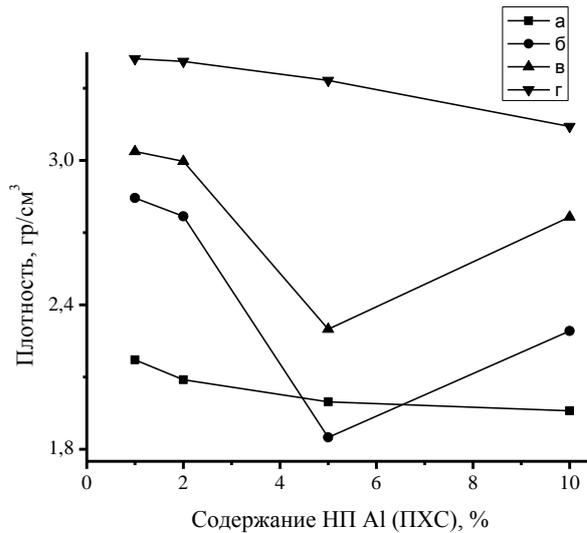


Рисунок 2 - Зависимость плотности образцов из  $Al_2O_3$ : а – не спеченных; б – спеченные в вакууме при  $1450^{\circ}C$ ; в – спеченных в воздушной печи при  $1600^{\circ}C$  с предварительным спеканием при  $1450^{\circ}C$  в вакуумной печи; г – спеченных в воздушной печи при  $1600^{\circ}C$

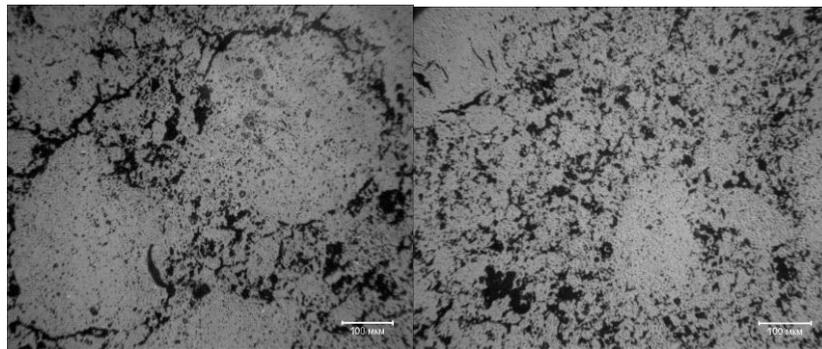
В таблице 1 представлены зависимости модуля упругости и микротвердости корундовой керамики, спеченной в воздушной печи при  $1600^{\circ}C$  от содержания добавки нанопрошка Al. На образцах спекаемых воздушной печи с предварительным спеканием в вакуумной печи, получили низкие показатели плотности, повышенную пористость, вследствие чего эксперименты по наноиндентированию не проводились.

Таблица 1 – Результаты корундовой керамики

№	Содержание ЭВП Al, %	Содержание ПХС Al, %	E, ГПа	H, ГПа
1	1	-	319,305	12,966
2	2	-	270,280	14,008
3	5	-	292,712	12,554
4	10	-	302,328	13,998
5	-	1	292,046	12,371
6	-	2	307,814	12,259
7	-	5	252,347	16,922
8	-	10	322,606	16,529

Видно, что пониженные значения модуля упругости и микротвердости можно объяснить следующим образом. При индентировании в поверхность микрошлифов пирамида индентора часто попадала в близко расположенные к поверхности микрошлифа поры, вследствие чего был получен в среднем пониженный уровень значений твердости.

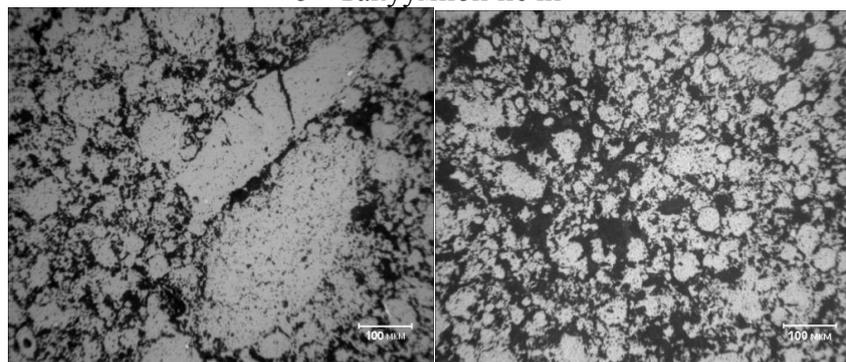
Сделанные микрофотографии спеченных образцов представленные на рисунке 1, 2.



а

б

Рисунок 1 - Фотографии шлифа корундовой керамики с добавкой 1 % нанопорошка Al полученной методом электрического взрыва, спеченной в: а – воздушной печи, б – вакуумной печи



а

б

Рисунок 2 - Фотографии шлифа корундовой керамики с добавкой 10 % нанопорошка Al полученной методом электрического взрыва, спеченной в: а – воздушной печи, б – вакуумной печи

На фотографиях видно, что образцы обладают повышенной пористостью это объясняется низкой температурой процесса спекания в воздушной и вакуумной печи. Испарением добавки нанопрошка Al из объема образца при спекании в вакуумной печи.

В таблице 2 представлены результаты индентирования, керамических образцов  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3+AlN$  спеченный методом искрового плазменного спекания при температуре  $1400^\circ C$  при давлением 40 МПа в течение 5 минут.

Таблица 2 – Результаты индентирования

Состав	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
$Al_2O_3+AlN$	290,663	20,269
$Al_2O_3$	405,616	20,058

Видно, что микротвердость и модуль упругости у нанопорошка  $Al_2O_3$  и спёков  $AlO_xN_y$  спеченного методом искрового плазменного спекания выше чем у других образцов, это обусловлено одновременным воздействием на порошковое тело давления и температуры, в результате чего процесс массопереноса при спекании резко интенсифицируется

### Вывод

Активирование спекания корундовой керамики введением добавки НП  $Al_2O_3$  объясняется повышенной активностью нанодисперсного порошка, которая обусловлена его высокой удельной поверхностью и дефектностью кристаллического строения наночастиц.

Установлено, что керамика на основе нанопорошка  $Al_2O_3$  полученная методом искрового плазменного спекания имеет повышенный уровень физико-механических характеристик: микротвердость 20,058 ГПа, модуль упругости 405,616 ГПа. В связи с этими, данный метод следует рекомендовать для разработки технологий высокопрочной конструкционной керамики.

### Список литературы

1. Nettlehip L. and Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) – a review // Int. J. High Technology Ceramics. - 1987. No. 3. P. 1 – 32.
2. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 2 – 8.
3. Nettlehip L. and Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) – a review // Int. J. High Technology Ceramics. - 1987. No. 3. P. 1 – 32. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 2 – 8.
4. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики: учебное пособие; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2009. С. 5.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{S}$ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*М.В. ДРОНОВА, В.В. АН*

Томский политехнический университет

Научный интерес к сульфиду меди связан с его особыми оптоэлектрическими свойствами. Для данного материала характерны металлоподобная электрическая проводимость, оптимальные характеристики для преобразования солнечной энергии [1], для использования в оптических и электрических устройствах [2]. Различные методы получения образцов оказывают существенное влияние на разнообразие стехиометрических форм от  $\text{Cu}_2\text{S}$  до  $\text{CuS}_2$  [3], и как следствие - структуру и морфологию их поверхности. Широкие возможности в исследованиях этой области предоставляет метод атомно-силовой микроскопии [4]. В настоящей работе приведены результаты по АСМ-анализу пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученных методом магнетронного распыления.



Рисунок 1 – Установка ННВ-6 «Булат»

Распыление мишени  $\text{Cu}_2\text{S}$  производилось на экспериментальной установке, созданной на базе серийного оборудования ННВ-6 «Булат». Вакуумная камера откачивается с помощью турбомолекулярного насоса АВ-1500-004. Предельное остаточное давление в камере  $6 \cdot 10^{-3}$  Па. В камере установлен планарный магнетрон с мишенью диаметром 76 мм, а также многоапертурный ионный источник с замкнутым дрейфом электронов.

Стеклянные подложки проходили очистку в ультразвуковой ванне, а затем протирались спиртом. Расстояние мишень-подложка 5 см. Перед напылением проводилась очистка подложек ионным пучком, создаваемым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Время очистки 5 минут, ток пучка 10 мА, напряжение 1000 В. Подложки нагревались до  $230^\circ\text{C}$  с помощью нихромового нагревателя, расположенного над подложкой.

Таблица 1 – Параметры магнетронного распыления

Параметр	Значения
Рабочее давление аргона, Па	0,12
Мощность распыления, Вт	90
Время, мин.	30
Скорость роста покрытия, нм/мин	33
Частота следования импульсов напряжения, кГц	80
Рабочее напряжение, В	515
Ток, А	0,19

Магнетронное осаждение тонких полупроводниковых пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$  на корундовой керамической подложке осуществлялось на установке ННВ-6 «Булат» мощностью распыления 90 Вт в среде аргона при токе 0,19 А и напряжении 515В.

Параметры магнетронного распыления представлены в табл.1.

Особенности морфологии исследовались методом сканирующей зондовой микроскопии в режиме атомно-силового микроскопа (Integrated Dynamics System, Germany). На рис. 2–3 представлены результаты сканирования: 2D и 3D-поверхности пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной методом магнетронного распыления на керамической подложке.

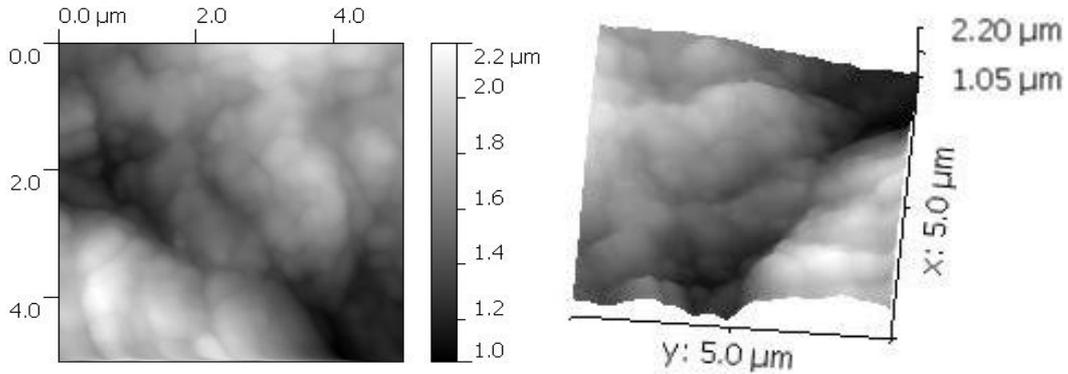


Рисунок 2 – 2D и 3D-изображения образца пленки (размером 5×5 мкм)

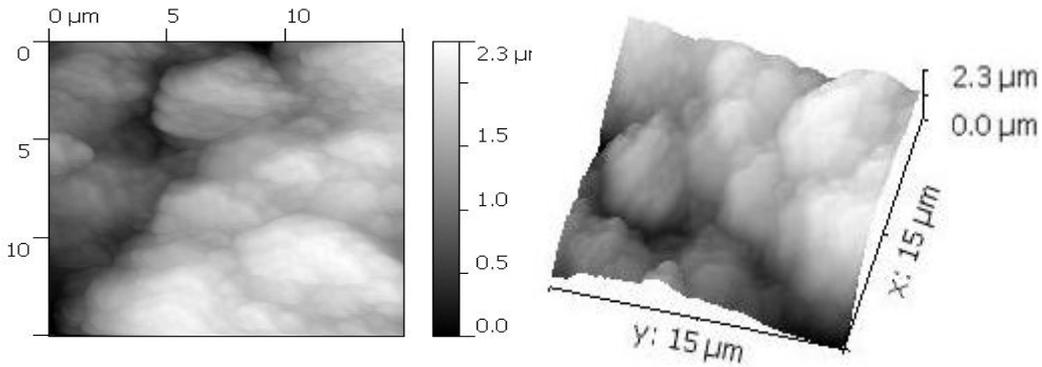


Рисунок 3 – 2D и 3D-изображения образца пленки (размером 15×15 мкм)

По результатам анализа видно, что заданный образец характеризуется сильной шероховатостью и неоднородностью поверхности. Об этом свидетельствуют участки (пустоты) на 3D-изображении, находящиеся на глубине, недоступной для сканирующего зондового датчика. Зерна образца имеют удлиненную форму, их средний размер составляет 2–2,5 мкм.

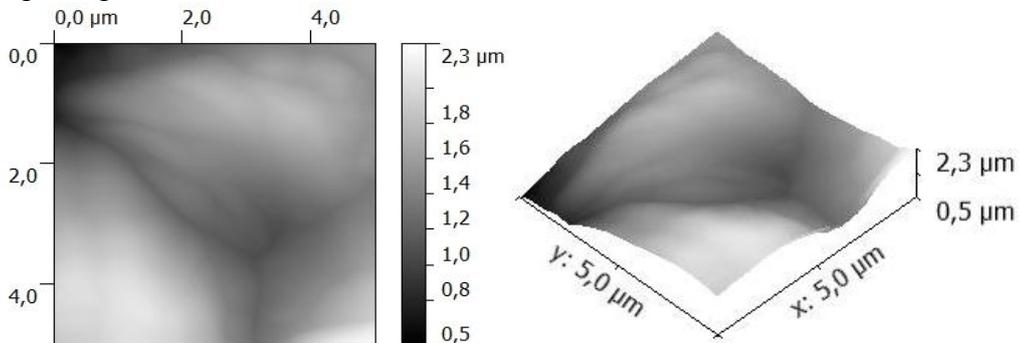


Рисунок 4 – 2D и 3D-изображения образца керамики (размером 5×5 мкм)

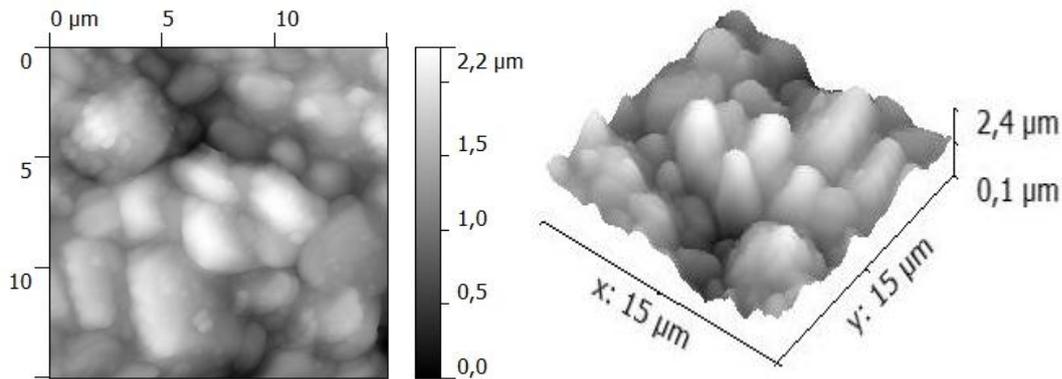


Рисунок 5 – 2D и 3D-изображения образца керамики (размером 15×15 мкм)

Средний размер зерен керамики по полученным 2D и 3D-сканам составляет 4 мкм. Рис. 4–5 доказывает тот факт, что пленка  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученная методом магнетронного распыления, повторяет поверхностные свойства керамической подложки. Все это говорит о необходимости учета материала подложки при дальнейшем анализе поверхности тонких полупроводниковых образцов

#### Список литературы

1. Rafea M.A., Farag A.A.M., Roushdy N. Controlling the crystallite size and influence of the film thickness on the optical and electrical characteristics of nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{S}$  films // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – №47. – P. 257–266.
2. Xin M., Li K., Wang H. Synthesis of  $\text{CuS}$  thin films by microwave assisted chemical bath deposition // *Applied Surface Science*. – 2009. - №256. – P. 1436–1442.
3. Жиленко М.П., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Получение и модифицирование поверхности наноразмерного сульфида меди // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т.4. - № 5–6. – С. 83.
4. Рыков А.С. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. – Изд-во: Наука, 2001. – С. 52.

### ВОЗМОЖНОСТЬ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ, КОМПАКТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ СНИЖЕНИЯ СИЛ МЕЖЧАСТИЧНОГО ТРЕНИЯ

*Э.С.ДВИЛИС, Д.К.ЯЗЫКОВ, А.А.КАЧАЕВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

#### Введение

Постоянные магниты являются неотъемлемой частью в современных технологиях, успешно применяемых в многочисленных устройствах современной техники. Все более обширную область охватывает применение постоянных магнитов и в альтернативной энергетике, например, в электродвигателях и ветротурбинах. Постоянные магниты Nd-Dy-Fe-B ввиду их широкого спектра применения и ряда пре-

имущества лидируют на рынке и являются наиболее используемым материалом в большинстве отраслей производства. Однако ограниченность таких тяжёлых редкоземельных элементов как Dy, их дороговизна и постоянно растущий спрос на такого рода высокоэффективные постоянные магниты, стимулирует исследования направленные на создание альтернативных соединений, не уступающих по своим характеристикам составу Nd-Dy-Fe-B. Соединение  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  обладает превосходными собственными магнитными свойствами сравнимыми с  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , однако имеет более высокую температуру Кюри  $476^\circ\text{C}$  [1], что позволяет позиционировать данный материал как высокоэффективную и экономически оправданную замену магнитам состава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Одной из актуальных проблем изготовления постоянных магнитов является максимально эффективное использование исходной анизотропии магнитных свойств их частиц для формирования структуры с высокой степенью постоянной ориентации её элементов по всему объёму изделия. Предварительная магнитная анизотропия частиц магнитотвердых материалов достигается различными химическими и металлургическими процессами, в результате которых частицы материала приобретают выраженную кристаллическую текстуру. Использование неравноосных наноразмерных частиц для прессования (или другого метода консолидации) порошкового тела в изделие из ансамбля таких одинаково ориентированных частиц затруднено тем, что их упорядоченное взаимное выстраивание должно происходить из разориентированного положения за счёт поворотов отдельных частиц. Конечная ориентированность структурных элементов таких изделий, полученных обычным прессованием, зависит от величины внешнего магнитного поля, которое выстраивает частицы в определенном порядке. Этому процессу препятствует межчастичное трение, возникающее в порошковом теле на стадии его уплотнения. **Целью данной работы** является изучение возможности ориентации частиц магнитного порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  при их компактировании в условиях снижения межчастичного трения.

#### Материалы и методика эксперимента

В эксперименте использовался коммерческий магнитный порошок  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  компании NICHIA (Япония), частицы которого по данным электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA) имеют средний размер 3,05 мкм. и слабо выраженную анизотропию формы. По данным рентгенофазового анализа, проведённом на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 0,178896$  нм), исследуемый материал не имеет посторонних примесных фаз.

Для создания условий пониженного межчастичного трения при компактировании порошков применили вариант технологии производства магнитопластов [2], при котором готовилась суспензия порошка в отверждаемом компаунде. Суспензию из единой смеси порошка и компаунда заливали в две ёмкости цилиндрической формы, одну из которых до отверждения компаунда для ориентации частиц порошка поместили между двумя постоянными магнитами, обеспечивающими в зоне формирования равномерное магнитное поле с индукцией до 0,42 Тл. Контрольный образец готовился без магнитного воздействия. Для исключения возможного влияния на определение структурных и морфологических характеристик намагниченный затвердевший образец подвергали размагничиванию до остаточного уровня индукции не более 4,2 мТл. Для проведения микроскопических и структурных исследований поверхности образцов магнитопластов были отшлифованы.

Исследование ориентации формы частиц проводили на СЭМ-изображениях образцов, статистическую обработку которых проводили в свободно распространяемом программном обеспечении ImageJ. С применением стандартных функций программы изображения были переведены в бинарную форму, контрастные участки которой (частицы порошка) описывались эллипсами с эквивалентной площадью, соотношениями осей и их наклоном к горизонтальной оси снимка. По результатам обработки были построены кривые распределения частиц по углам наклона большой оси эллипсов. Степень преимущественной ориентации формы частиц порошка может быть определена по отклонению этого распределения от равномерного.

Исследование кристаллографической ориентации частиц проводили по данным расшифровки рентгенофазового анализа полученных образцов с использованием свободно распространяемой программы PowderCell, преимущественная ориентация кристаллитов в которой оценивается по отклонению соотношений интенсивностей рефлексов экспериментальной дифрактограммы от стандарта из базы ICSD.

### Результаты и обсуждения

Первичный анализ СЭМ-изображений при малом увеличении обнаруживает существенные отличия в формировании макроструктуры ансамблей частиц в полученных образцах (рис. 1, а, б). Контрольный образец (рис. 1, а) содержит бесформенные плотные скопления, а также участки с малым содержанием разупорядоченных частиц порошка. В намагниченном образце (рис.1, б) скопления частиц носят более упорядоченный характер с выстраиванием цепочек частиц вдоль единого направления.

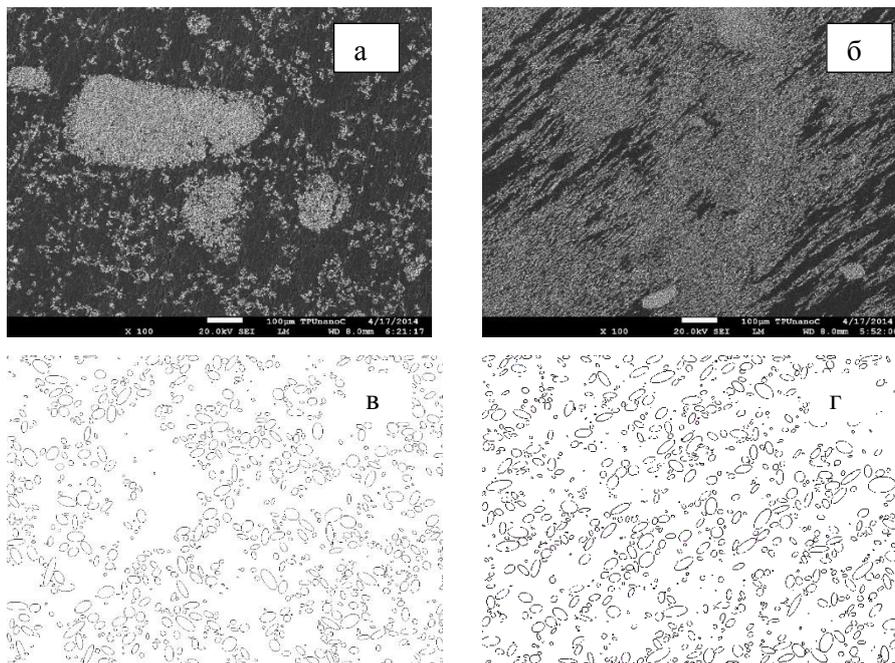


Рисунок 1 - СЭМ изображения и их программная обработка **а, в** – К1; **б, г** – К2

Результаты программной обработки СЭМ-изображений (рис. 1 в, г) большего увеличения позволяют утверждать, что под действием внешнего магнитного поля в условиях пониженного межчастичного трения в суспензии происходит ориентация

формы. Линия распределения углов наклона эквивалентных эллипсов (рис. 2) частиц контрольного порошка имеет более равномерный характер; наблюдается хаотичное распределение частиц по углам ориентации больших осей эллипсов. Для суспензии образца, отвердевшего в магнитном поле, несмотря на равноосную форму его частиц, наблюдаются серии максимумов в области наклона к горизонту снимка около  $30^\circ$  с разбросом  $\pm 25^\circ$ . Таким образом, суммарный разброс углов ориентации в диапазоне  $50^\circ$  указывает на наличие преимущественной ориентации формы со степенью разупорядоченности в пределах до  $50^\circ/180^\circ \times 100\% \approx 28\%$ . Очевидно, что при использовании порошков на основе неравноосных (вытянутых) частиц следует ожидать более выраженную и эффективную морфологическую ориентацию.

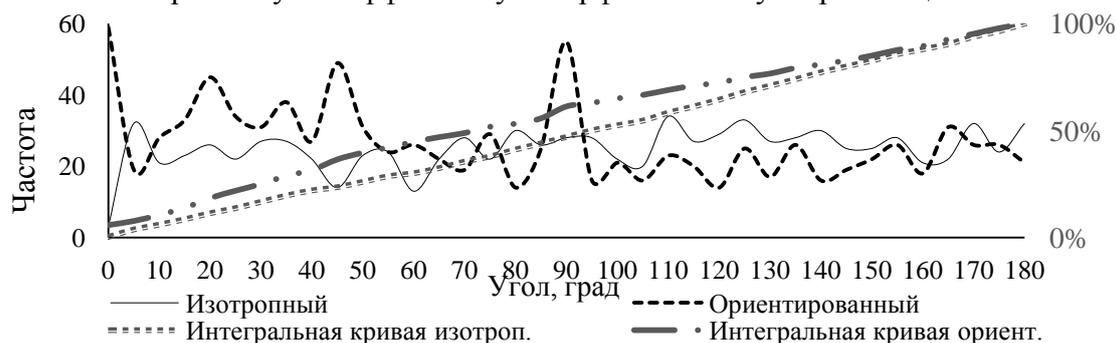


Рисунок. 2 - Распределение частиц по углам ориентации больших осей эллипсов

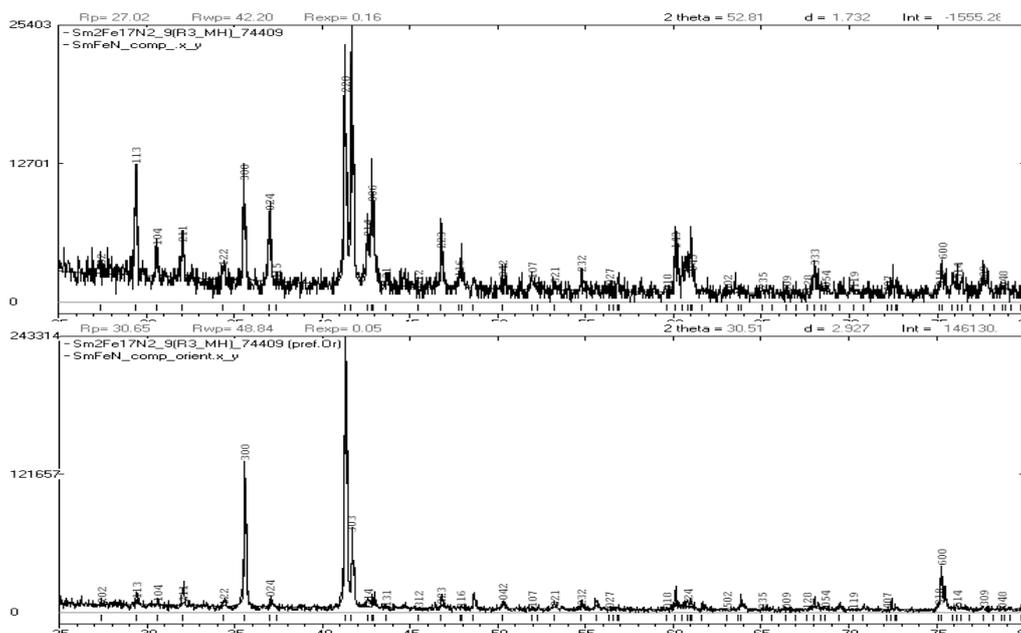


Рисунок 3 - Рентгенограммы компаундов: а – K1, б – K2

Результаты расшифровки дифрактограмм (рис. 3) намагниченного и контрольного образцов подтверждают наличие кристаллографической ориентации частиц (текстуры) в суспензии компаунда под действием внешнего магнитного поля. Соотношение интенсивностей рефлексов  $hkl$  контрольного образца не имеет существенных отклонений от стандарта. Для образца, подвергнутого обработке в маг-

нитном поле, соотношение интенсивностей главных рефлексов 300, 220 и 303 имеет заметное отклонение от стандарта, а второстепенные рефлексы претерпели существенное затухание. Количественная оценка данной особенности, выполненная в программе по методике [2] показала, что параметр преимущественной ориентации  $oI$  для этого образца составил величину 0,34 (для образцов без текстуры этот параметр равен единице; для полной ориентации всех кристаллитов  $oI=0$ ).

#### **Выводы**

По результатам проведённых исследований можно заключить следующее.

При формировании исследуемого порошкового материала под действием внешнего магнитного поля в условиях пониженного межчастичного трения происходит морфологическая ориентация частиц (даже со слабо выраженной анизотропией формы), которая может быть зафиксирована статистической обработкой контрастных СЭМ-изображений и подтверждается соответствующей ориентацией ансамблей (скоплений) частиц, которые выстраиваются вдоль силовых линий магнитного поля.

Наряду с морфологической ориентацией наблюдается подтверждающая её преимущественная кристаллографическая ориентация (текстура) массива частиц намагниченных порошковых образцов со степенью разупорядоченности около 34 %. Это значение достаточно близко к найденному значению степени морфологической разупорядоченности, однако указывает на то, что в порошке даже с равноосными частицами ориентация за счёт их формы происходит не намного менее эффективно, чем ориентация вдоль их кристаллографической оси мягкого намагничивания. Указанное обстоятельство, наряду с эффектом кристаллографической ориентации, можно использовать для создания качественных магнитных материалов при их уплотнении в условиях снижения сил межчастичного трения. Такой процесс разрабатывается нами с применением технологии ультразвукового прессования, которая за счёт снижения межчастичного и пристенного трения позволяет исключить технологические операции, связанные с применением жидких пластификаторов.

#### **Список литературы**

1. J.M.D. Coey, Hong Sun, - Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. V.87. – P. L251-L254
2. N. Hamada et. al. // Aichil Steel Corp., Manuscript received, December 26, 2002. - P.476-8666
3. March, A., Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner // Deformation. Z. Kristallogr. -1932. – V.81. – P. 285-297

## **ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ДЕФЛОКУЛЯНТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУСПЕЗИИ $Al_2O_3$ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ НА БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ**

*О.А. ГОРЯЙНОВА, Е.В. МЕЛЬНИКОВА, Н.Ю. ЧЕРКАСОВА*

Новосибирский государственный технический университет

[ninacherkasova60@gmail.com](mailto:ninacherkasova60@gmail.com)

В последнее время развитие технологии подошло к пределу, когда для улучшения свойств уже используемых материалов требуется переход на более высокую дисперсность частиц, составляющих эти материалы. Так, в ряде современных исследований показано, что использование наноразмерных порошковых материалов, в частности, керамических, позволяет значительно повысить механические и функциональные свойства керамики [1,2]. На текущий момент технологии позволяют получать порошки в субмикронном или наноразмерном диапазоне. Однако мелкодисперсные частицы обладают высокой поверхностной энергией, поэтому в процессе хранения и транспортировки частицы порошка слипаются, образуя прочные конгломераты. При применении такого сырья механические свойства конечного материала снизятся по причине образования дефектной, неплотной структуры [3]. Поэтому обязательным этапом в производстве керамического материала является деагломерация. Эффективность этого процесса зависит от метода диспергирования, времени, используемых мелющих тел, их размера и материала. Так же важное влияние оказывает дефлокулянт, а именно количество этого вещества. В связи с этим работы в области исследования процессов диспергирования являются актуальными [4].

Целью данной работы является определение влияния количества дефлокулянта на гранулометрический состав алюмооксидной водной суспензии.

При проведении экспериментов использовали порошок  $\alpha-Al_2O_3$  марки Almatix ST3000SG (Германия). Диспергирование 40 % водной суспензии производили на бисерной мельнице в течение одного часа. При приготовлении суспензии для предотвращения слипания частиц в процессе диспергирования использовали дефлокулянт марки Dolapix CE64.

В качестве мелющих тел в бисерной мельнице (Netzsch MiniCer) применялись шары диаметром 1 мм, изготовленные из диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Мельницу заполняли бисером на 70 - 80 % объёма. Бисерная мельница работала в циркуляционном (непрерывном) режиме, то есть перемалывала прокачиваемую суспензию. Во время диспергирования температура суспензии составляла 28 °С. Диспергирование производили при скорости вращения вала 3000 об/мин и давлении 6,2 бар.

Гранулирование суспензии осуществляли в распылительном сушиле Mobil Minog. Формообразование гранулированного порошка проводили путем прессования с одним подвижным пуансоном и подвижной матрицей. Полученные пробы суспензии анализировали с использованием лазерного анализатора частиц «Микросайзер 201А». Гранулометрические исследования проводили в режиме фиксации размеров частиц с 0,2 до 50 мкм. Анализ фрактограмм полученных компактов проводили на растровом электронном микроскопе.

Согласно данным производителя, размер 90 % частиц порошка составляет не более 3 мкм. При этом 50 % частиц имеют размер 0,3 – 0,6 мкм [5]. Однако прове-

дённый гранулометрический анализ сырья показал образование агломератов частиц. Согласно анализу, 50 % частиц порошка имеют размер 0,78 мкм, 90 % частиц – 36,5 мкм.

На рисунке 1,а представлено изменение размеров 50 % частиц суспензий ( $d_{50}$ ), содержащих различное количество диспергатора (0,5, 1, 1,5, 2, 4, 8) на бисерной мельнице в течение 1 часа. По гистограмме видно, что размер частиц уменьшается не линейно. При содержании дефлокулянта в количестве 2 масс. % значение  $d_{50}$  частиц составляет 0,46 мкм и является наиболее близким к минимальному значению заданному производителем.

Анализ 90 % частиц суспензии ( $d_{90}$ ) также показывает уменьшение фракций частиц порошка (рисунок 1,б). Согласно гранулометрическому анализу, размер 90 % частиц суспензии при содержании диспергатора 2 и 8 % получен наилучший результат – 1,04 мкм.

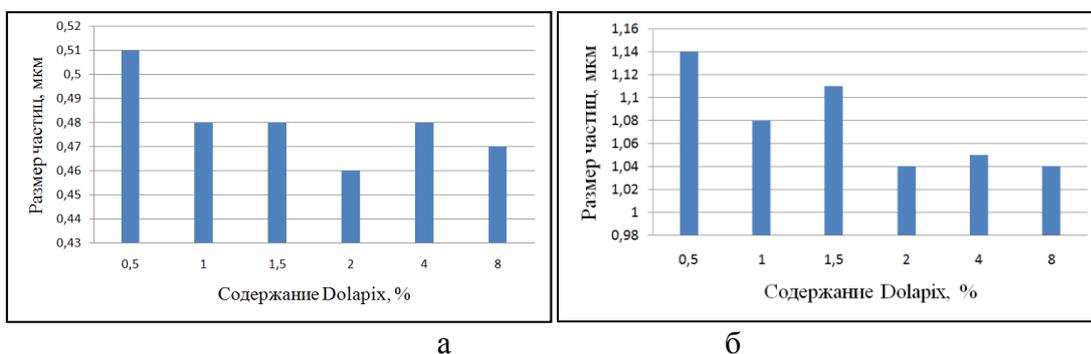


Рисунок 1 - Изменение размеров 50 % (а) и 90 % (б) частиц суспензии в зависимости от количества дефлокулянта при диспергировании на бисерной мельнице в течение 1 часа

Проведенные исследования показали, что оптимальное количество дефлокулянта составляет 2 мас. %. В настоящее время ведутся работы по определению влияния данного диспергатора на структуру и свойства спеченной алюмооксидной керамики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.)*

### Список литературы

1. Математическое моделирование механического поведения межтелового эндофиксатора для шейного отдела позвоночника / Е. Д. Головин, А. Н. Пель, Е. А. Дробяз, С. В. Веселов, Р. С. Тимаревский, О. А. Горяйнова, Н. Ю. Черкасова // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. - 2013. - № 4. - С. 92-97 - (Технология).
2. J. Park, *Bioceramics. Properties, characterizations and applications*, Springer Science+Business Media, 2008, 362 p.
3. С. В. Carter, М. G. Norton *Ceramic Materials. Science and engineering*. 2nd edition, Springer Science+Business Media, 2013, 766 p.

4. D. J. Shanefield, Organic additives and ceramic processing. With application in powder metallurgy, ink and paint, Springer Science+Business Media, 1995, 311 p.
5. <http://www.almatis.com/>

## **ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФОРМОВАНИЯ ПРЕСС-ПОРОШКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ**

*Д.А. АНУФРИЕНКО, Р.С. ТИМАРЕВСКИЙ, Н.Ю. ЧЕРКАСОВА*  
Новосибирский государственный технический университет  
E-mail: [ninacherkasova60@gmail.com](mailto:ninacherkasova60@gmail.com)

Изделия из керамических материалов все более широко используются в машиностроительной, химической и других отраслях промышленности [1,2]. В данной работе исследуют оксид алюминия, который обладает высокими показателями твердости, теплопроводности, коррозионной стойкости и низкой стоимостью в сравнение с другими керамическими материалами. Также известно, что с уменьшением размера частиц, кардинально меняются свойства материала.

Одним из этапов керамического производства является гранулирование [3]. В сравнение с мелкодисперсными порошковыми материалами гранулы обладают лучшей формуемостью, не слеживаются, не пылят при транспортировке и использовании [4]. Свойства гранулированного порошка, а именно его влажность, гранулометрический состав, дисперсность, форма и сыпучесть, определяют процесс формования, качество прессовок и, следовательно, эксплуатационные свойства керамического материала. На этапе формования необходимо контролировать влажность гранулированного порошка и давление прессования.

Целью данного исследования является оценка влияния влажности пресс-порошка, а так же давления прессования на структуру и свойства компактов и спеченных образцов керамического материала.

Экспериментальные исследования проводились на образцах алюмооксидной керамики, подготовленных по технологии с использованием сухого одноосного прессования с одним подвижным пуансоном и подвижной матрицей [5]. Для изготовления образцов использовали порошок  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки Almatis CT3000SG (Германия). Диспергирование 40 % водной суспензии производили с использованием ультразвукового воздействия в течение 30 минут. При приготовлении суспензии использовали диспергатор марки Dolapix CE64, связующее вещество OptapixAC 95 и пластифицирующий компонент Zuzoplast 9002 (Zschimmer & Schwarz, Германия) в пропорциях к массе порошка, рекомендованных производителем добавок. Гранулирование суспензии осуществляли в распылительном сушиле Mobil Minor.

Перед прессованием гранулированный порошок выдерживали в течении 2 суток при температуре 25 °С в герметичной камере в воздушной атмосфере с относительной влажностью 55, 80, 99 % для оценки влияния влажности на структуру и прочность спеченного материала. При этом влажность пресс-порошка составила около 1, 2,5 и 5.5 %, соответственно. Для определения влияния давления прессования полученный на сушиле пресс-порошок выдерживали в течении 2 суток в герметичной камере при влажности воздуха 55 % и температуре 25 °С, затем прессовали при давлениях: 10 МПа, 30 МПа, 100 МПа, 150 МПа, 200 МПа, 250 МПа, 300 МПа,

400 МПа и 500 МПа. Влияние параметров прессования и физических свойств пресс-порошка на формирование структуры компактов оценивали по анализу поверхности разрушения неспеченных образцов. Структурные исследования проводились с использованием растрового электронного микроскопа.

В результате проведенных исследований отмечается заметное влияние давления прессования пресс-порошка на структуру полученного компакта (рис. 1). О различном характере взаимодействия между гранулами гранулированного порошка в прессовках, полученных при разных давлениях прессования, можно судить по фрактограммам образцов. На рисунке 1, а представлена поверхность разрушения, характерная для низких давлений прессования (10 – 30 МПа). Гранулы практически не деформированы и между ними наблюдаются четкие стыки. Разрушение прессовки происходит преимущественно по границам гранул. Данный эффект связан с низким уровнем сцепления между гранулами. Последующее спекание такого компакта не позволяет устранить эти дефекты, вследствие чего показатели плотности и прочности данных образцов значительно ниже в сравнение с литературными данными. Плотность компактов и спеченной керамики составляет 48 и 87 % от теоретической. Прочность спеченных образцов составляет 180 МПа.

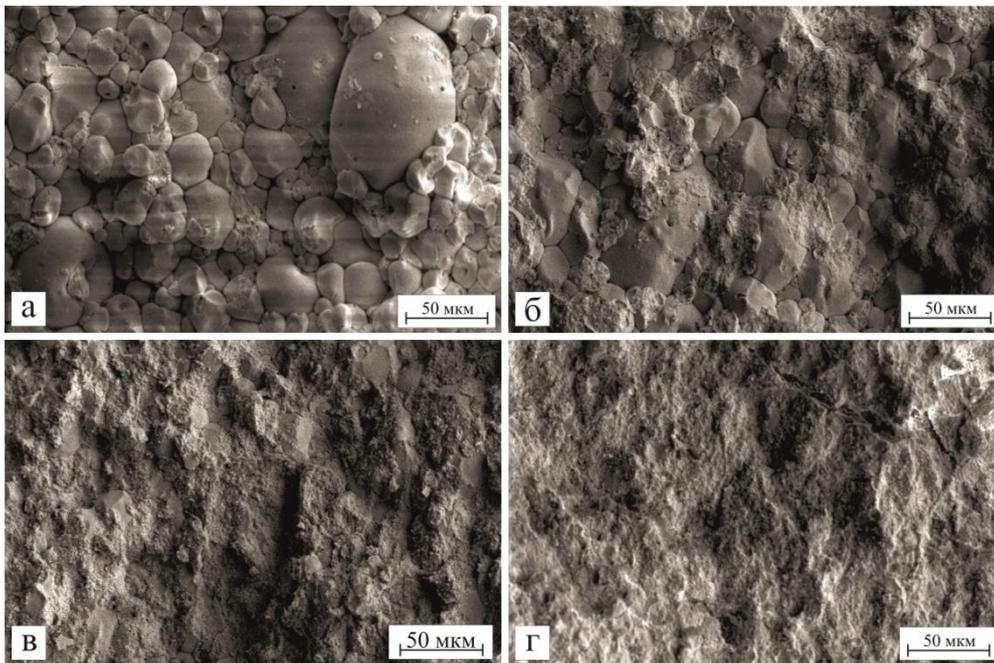


Рисунок 1 – Поверхность разрушения образцов, спрессованных при давлениях:  
а) 10 МПа; б) 100 МПа; в) 250 МПа; г) 500 МПа

С увеличением давления прессования доля гранул с транскристаллитным разрушением в изломе увеличивается. При давлении прессования 100 МПа доля разрушенных гранул составляет около 50 % (рис. 1, б), при 150 - 250 МПа – не менее 80% (рис. 1, в), при 300 - 500 МПа – около 5 % (рис. 1, г). Можно отметить, что при давлении прессования более 300 МПа на фрактографических картинах не наблюдаются стыки гранул, т.е. между гранулами обеспечено прочное взаимодействие. Однако, у образцов, полученных при давлении прессования 300 МПа и более, обнаружены острые сколы по диагональным плоскостям прессовок (рис. 2). Такой

дефект является недопустимым, поскольку не устраняется после спекания. Плотность компактов и спеченной керамики спрессованных под давлением 100 – 250 МПа составляет 55 и 95 % от теоретической. Прочность образцов, спрессованных при давлении 100 и 250 МПа существенно не различается и составляет 350 МПа.

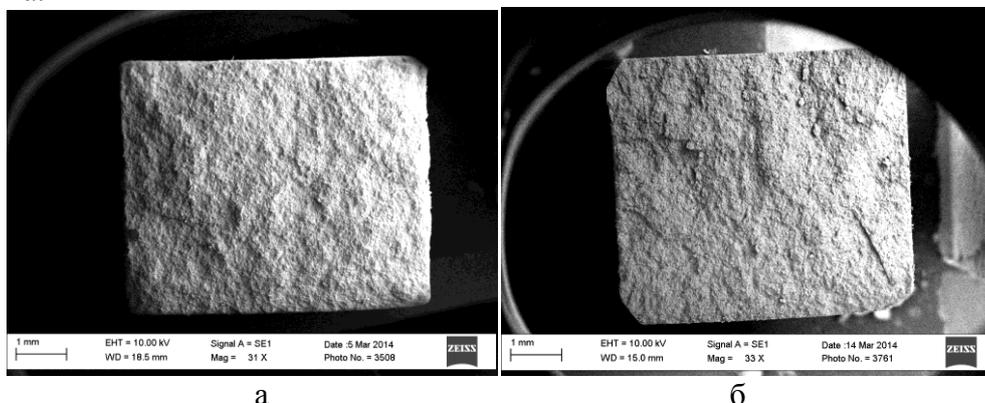


Рисунок 2 – Поверхность разрушения образцов без дефекта (давление прессования 100 МПа) (а), и с дефектом в виде перепрессовки (давление прессования 300 МПа) (б)

В результате проведенных исследований выявлено, что при одинаковых давлениях прессования разрушение образцов с большей влажностью по всей фрактурграфической поверхности произошло по телу гранул. Вероятно, данный эффект связано с увеличением когезионной прочности сцепления между гранулами. При этом следует отметить, что эффект перепрессовки с увеличением влажности наблюдался при меньших давлениях прессования. Так, для пресс-порошка с влажностью 5,5 % дефекты в виде острых трещин зафиксированы уже при давлении прессования 130 МПа. Прочность насыщенных 5,5 % влаги спеченных образцов составляет 400 МПа.



Рисунок 3 – Фрактограммы неспеченных образцов, полученных при давлении прессования 150 МПа из пресс-порошка с влажностью: а) 1 %; б) 2,5 %; в) 5,5 %

Таким образом, определено влияние влажности пресс-порошка на процесс формирования. Влажность влияет на динамические характеристики гранулированного порошка, обеспечивает перераспределение и уплотнение гранул на начальных этапах формирования, создание равномерной плотной структуры прессовок, а также высокую прочность спеченных образцов. При недостаточной влажности на этапе прессования между гранулами не происходит необходимого сцепления. В результате чего в структуре материала после спекания наблюдаются дефекты в виде границ гра-

нул. Увеличение влажности снижает необходимое давление прессования, но при этом снижается порог возникновения острых диагональных трещин.

Бездефектная структура прессованной керамики и, соответственно, высокая прочность спеченных образцов определяются достаточным содержанием влаги и определённым давлением прессования. Эксперименты показали, что уменьшению количества структурных дефектов способствуют правильно выбранные режимы прессования и влажности пресс-порошка. Использование пресс порошка с влажностью 5,5 % при давлении прессования 120 МПа позволяет получить бездефектную плотную прессовку керамического материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.)*

### **Список литературы**

1. Математическое моделирование механического поведения межтелового эндофиксатора для шейного отдела позвоночника / Е. Д. Головин, А. Н. Пель, Е. А. Дробяз, С. В. Веселов, Р. С. Тимаревский, О. А. Горяйнова, Н. Ю. Черкасова // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. - 2013. - № 4. - С. 92-97 - (Технология).
2. Власов А. С, Карабанова Т. А. Керамика и медицина (обзор) // *Стекло и керамика*. - 1993. - №9 - 10. - С. 23-25.
3. Вилесов Н. Г. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В. Я. Скрипко, В. Л. Ломазов, И.М. Танченко. – Техника, 1976. – 192 с.
4. Классен П. В. Гранулирование / П.В. Классен, И.Г. Гришаев, И.П. Шомин. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
5. Шевченко В. Я, Баринов С. М, Техническая керамика — М,: Наука, 1993. - 187 с.

## **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ MgO НА ПЛОТНОСТЬ, УСАДКУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– MgO**

*Ю. Л. КРЕТОВ*

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет  
E-mail: kretov2005@yandex.ru

### **Введение**

Основные направления научных исследований в области керамики предусматривают расширение и углубление исследований новых, в первую очередь высокоплотных, мелкокристаллических и прочных керамических материалов, а также материалов со специфическими свойствами. Большой интерес для современной высокотемпературной керамики представляют материалы на основе синтезированных смесей высокоогнеупорных оксидов в двойных и тройных системах, кривые ликвидуса которых лежат в области весьма высоких температур. Они дают возможность получать широкий спектр высококачественных материалов с разнообразными свойствами, изменение которых можно контролировать и регулировать [1]. В данной ра-

боте представляется интересным изучение керамики на основе чистых оксидов, в нашем случае бинарная система  $Al_2O_3$ - $MgO$  и химического соединения на их основе, алюмо-магниевого шпинели, температура плавления которой составляет свыше  $2100^\circ C$ .

### Материалы и методы исследования

В настоящей работе представлены оригинальные данные, полученные при разработке технической керамики на основе  $Al_2O_3$  с добавлением  $MgO$ . Из окислов данных металлов были изготовлены образцы в форме цилиндров:  $h=20$ мм,  $d=13$ мм. Они были получены после механической активации оксида алюминия, без механической обработки удалось получить только образцы с 30% содержанием данного оксида, при большей его концентрации, образцы рассыпались при извлечении их из пресс формы. Полученные прессовки спекались при температурах 1450, 1500, 1550, 1600 и  $1650^\circ C$ , давление при прессовании составляло примерно 13кН. После спекания измерялись масса и размеры каждого образца, на основании полученных измерений рассчитывали пористость и усадку каждого из полученных образцов. Структура полученных образцов изучалась на оптическом и растровом электронном микроскопе. Фазовый состав изучался с помощью рентгеноструктурного анализа.

### Результаты исследования

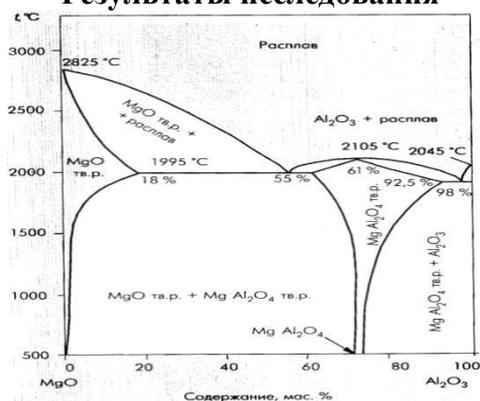


Рисунок 1 - Диаграмма состояния композиционной системы  $MgO-Al_2O_3$

На рисунке 1 представлена диаграмма состояния  $MgO-Al_2O_3$ . Из диаграммы видно, что температура плавления алюмо-магниевого шпинели составляет  $2105^\circ C$ , что позволяет применять данную керамику при весьма высоких рабочих температурах.

При выполнении работы были проведены испытания на термудар(закалку) образцов, которые спекались при  $T_{сп}=1600^\circ C$ . Закалка проводилась начиная с  $200^\circ C$  до  $700^\circ C$  с интервалом в  $100^\circ C$ . Образцы были нагреты до заданных температур и очень быстро

охлаждены (закалены) в воду. После детального изучения структуры поверхностного слоя, не было обнаружено ни одной трещины, ни на одном из исследуемых образцов после такого резкого перепада температуры. Это явление можно объяснить тем, что исследуемая керамика является пористой, в результате чего происходит диссипация напряжений, образовавшихся после термического удара. Это свойство позволит использовать данную керамику на основе  $Al_2O_3$ - $MgO$  в деталях, работающих при высоких термических нагрузениях.

С увеличением содержания оксида магния в экспериментальных заготовках, наблюдалось увеличение усадки, так на образцах, полученных из чистого  $MgO$ , усадка составила примерно 30%. Также была исследована зависимость пористости образцов от содержания оксида магния, при его содержании в 20% и при  $T_{сп}=1550^\circ C$ , была обнаружена максимальная пористость, которая составила 50%. При достаточно большом содержании оксида магния, пористость образцов близка к 10%. Исходя из полученных данных, можно утверждать о том, что при малой кон-

центрации оксида магния в композиционной системе ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ), наблюдается увеличение пористости полученных образцов, данные представлены на рисунке 2,а.

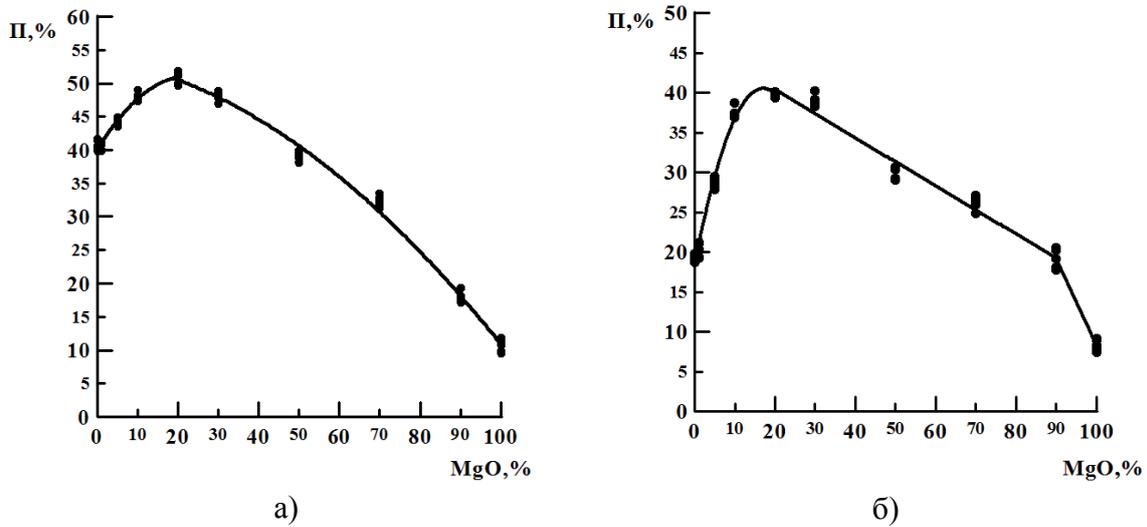


Рисунок 2 - Зависимость пористости образцов от содержания MgO: а)  $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$ , б)  $T_{\text{сп}}=1600^\circ\text{C}$

Также были получены данные пористости для образцов при температуре спекания  $T_{\text{сп}}=1600^\circ\text{C}$ , рисунок 2,б. На данном графике видно, что при содержании оксида магния от нуля до 20%, происходит резкое увеличение пористости образцов, ее максимальное значение достигает 40% при содержании данного оксида 20%. При увеличении концентрации MgO до 90%, происходит равномерное уменьшение пористости полученных образцов. При достаточно большом содержании оксида магния, пористость образцов близка к 8%, то есть полученные образцы получают очень плотными. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что с помощью увеличения или уменьшения оксида магния в композиционной системе ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ ), мы можем довольно точно управлять пористостью и плотностью получаемых нами образцов.

На рисунке 3 представлена структура поверхности образцов, с содержанием MgO равным 20% и температурой спекания  $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{сп}}=1600^\circ\text{C}$  полученная на оптическом микроскопе.

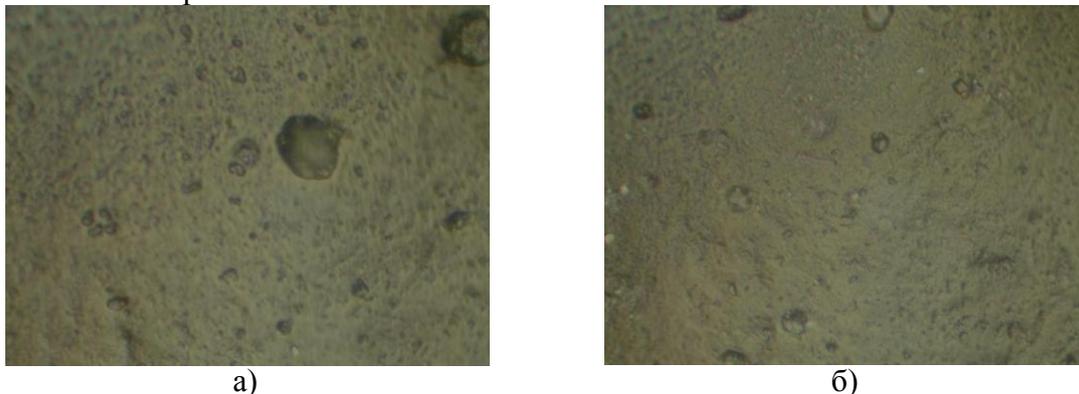


Рисунок 3 - Структура образцов, с содержанием MgO равным 20% и температурой спекания а)  $T_{\text{сп}}=1550^\circ\text{C}$ , б)  $T_{\text{сп}}=1600^\circ\text{C}$

На рисунке 3 видно подтверждение полученных нами данных о порах, полученные расчетным методом, с изменением содержания оксида магния в композиционной системе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Mg). На фотографиях структур - черные точки это поры, количество которых, составляет примерно 50%.

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что в образцах с 70% содержанием MgO, наблюдается образование чистой алюмомагниевого шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) без твердого раствора MgO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ее молекулярная масса была измерена, и составила  $3,6 \text{ г/см}^3$ .

### **Заключение**

Данное научное направление является перспективным и значимым для современной науки и техники, так как применение керамических материалов в термонагруженных элементах существенно увеличивает срок их эксплуатации, следовательно снижаются затраты на замену комплектующих деталей. Образовавшаяся алюмо-магниевого шпинель обладает очень высокой температурой плавления, химической стойкостью, прочностью и твердостью, которые отлично сохраняются при высоких температурах, шпинель является вполне эффективным материалом для высокотемпературной техники в современном мире. Она может широко применяться при изготовлении теплозащиты камер сгорания и сплавов для лопаток авиационных газотурбинных двигателей, датчиков для измерения высоких температур и элементов конструкций, работающих при высоких циклических термонагружениях.

### **Список литературы**

1. Файков Павел Петрович. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом: диссертация... кандидата технических наук: 05.17.11 Москва, 2007 165 с. РГБ ОД, 61:07-5/2382

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАНЫХ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

*А.А. КОНДРАТЮК, О.Ю. НЕДОСЕКОВА*

Научно-исследовательский томский политехнический университет

Композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с неорганическими наполнителями являются типичными представителями конструкционных материалов нового поколения. Такие материалы достаточно лёгкие и прочные. Этим обусловлена область применения этих материалов (авиастроение, машиностроение) [1].

В данной работе приведены результаты прочностных исследований композитов на основе СВМПЭ с металлическим наполнителем, а так же приведена визуализация возможных дефектов, возникающих при изготовлении композитов методом горячего компрессионного спекания.

В качестве основы – матрицы композита был взят СВМПЭ производства ТНХК, а в качестве наполнителя-модификатора использовался мелкодисперсный порошок меди марки ПМС – 1. Был проведён ситовый анализ порошка меди и по-

рошка СВМПЭ, который показал, что 70% порошка Cu лежит в диапазоне от 50 до 80 мкм, а 85% порошка СВМПЭ – от 70 до 112 мкм. На стадии подготовки композиций данные порошки обрабатывались в присутствии инертных тел в смесителе турбулентного типа С 2.0 в течение 30 минут.

Образцы композитов были получены из порошковых композиций методом горячего компрессионного спекания. Спроектированная, рассчитанная и изготовленная авторами установка для получения образцов из СВМПЭ, (ее блок – схема), представлена на рисунке 1. Технические характеристики установки: максимальный диаметр изделия  $D_{max} = 60$  мм, максимальная высота изделия  $h_{max} = 30$  мм, максимальная температура установки  $t_{max} = 350$  °С, максимальное усилие формования  $N = 70$  МПа [2].

Авторами было приготовлено 5 композиций, соответственно содержащих 3,7,10, 13, 50 % (весовых) меди, из которых в дальнейшем были сформованы методом горячего компрессионного спекания модельные заготовки образцов. На рисунке 2 приведены фотографии образцов для испытаний на растяжение согласно ГОСТ, изготовленных из модельных заготовок.

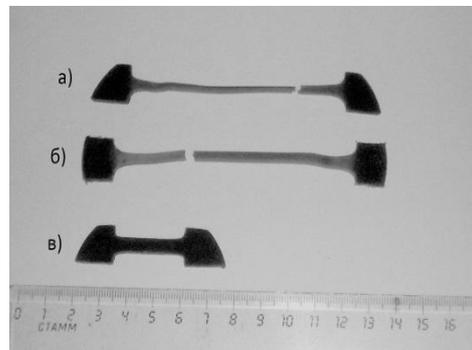
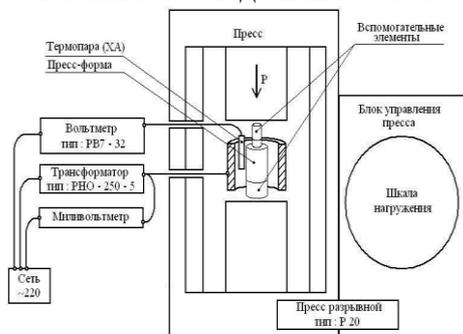


Рисунок 1 - Блок-схема установки для ГП полимерных композиционных материалов

Рисунок 2 - Образцы до (в) и после (а, б) испытаний на растяжение на машине “Instron”

Полученные композиты исследовались на прочность путём растяжения до разрушения на установке «Instron». Полученные экспериментальные данные представлены в виде гистограммы на рисунке 3.

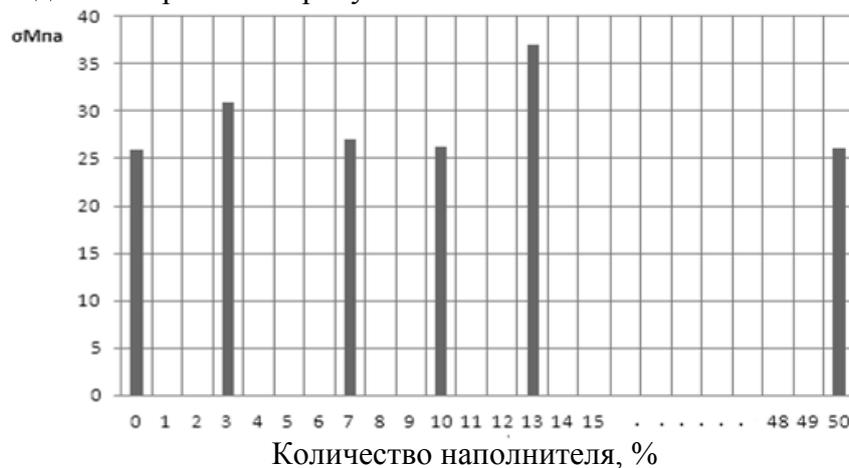


Рисунок3 - Гистограмма зависимости напряжения от количества наполнителя (Cu), %

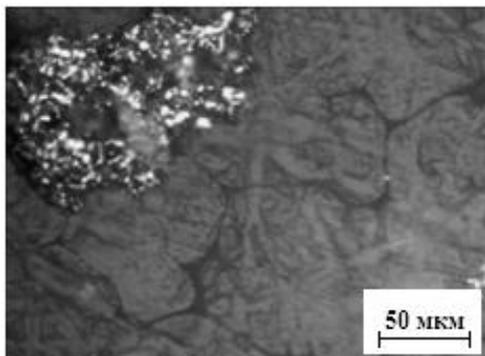


Рисунок 4 - Изображение поверхности композита с наибольшим модификатором

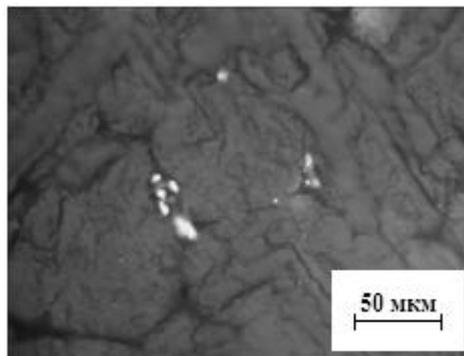


Рисунок 5 - Изображение поверхности композита с наименьшим модификатором

На рисунках 4 и 5 приведены фотографии поверхностей полученных композитов, на которых изображены границы разделов частиц матрицы и металлического наполнителя. Из визуального анализа можно сделать однозначный вывод о том, что металлический порошок наполнителя не внедряется в частицы матрицы, а во всех случаях находится на границе раздела, что обуславливается химической инертностью СВМПЭ по отношению к Cu.

В условиях производственной реализации вышеприведённого технологического процесса изготовления композитов всегда имеет место появление бракованных изделий. Причины возникновения брака в каждом случае должны рассматриваться отдельно, но в большинстве своём они связаны с нарушением технологии подготовки композиций и их горячего компрессионного спекания. На фотографиях 6-9 приведено внешнее проявление наиболее возможных дефектов композитов.

При изготовлении композиций. При изготовлении образцов внутрь могли попасть инородные тела, рисунок 6. В нашем случае в образец ТНХК№1+10%Cu случайно попали молибденовые инертные тела, после Г.П. они были извлечены.

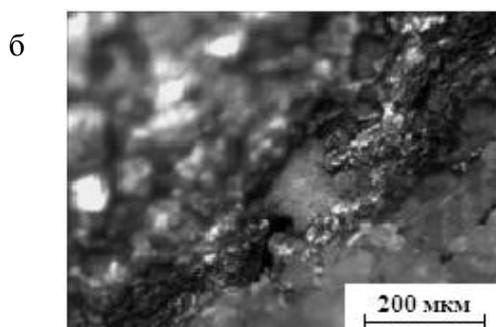
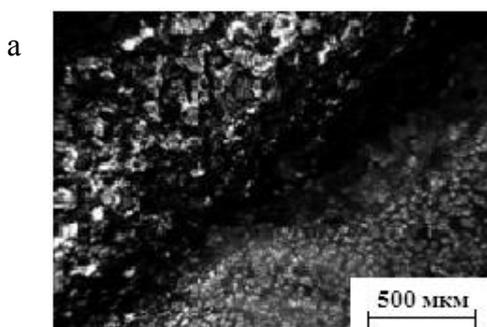


Рисунок 6 - Изображение нарушенной структуры раздела «полимерная матрица-инородное тело» в композиционном полимере при разных увеличениях

Нестабильность спекания по объёму в процессе горячего прессования, связанная с нарушением теплового режима технологии и выявляемая при помощи оптической микроскопии, рисунок 7.

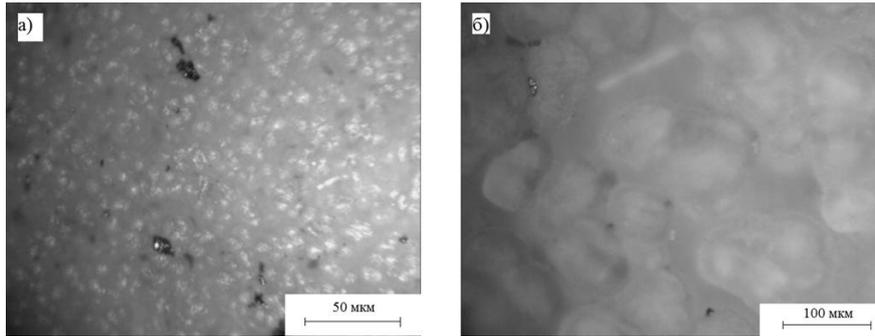


Рисунок 7 - Изображение поверхности образца с нестабильным спеканием при увеличении 400 / 250

Нарушения, возникающие при горячем компрессионном спекании проявляющиеся в изменении геометрических размеров и визуально определяемом «непропёке» модельных заготовок, рисунок 8.

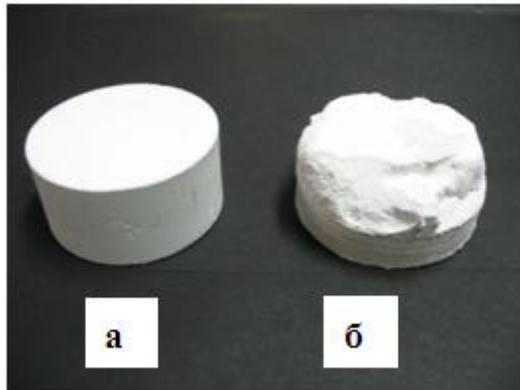


Рисунок 8 - Образцы с двумя видами дефектов а) нарушение температурного и временного режима б) нарушение силового фактора (недостаточное осевое усилие формования)

Решение данных проблем – соблюдение технологических параметров в процессе горячего формования изделия.

#### **Заключение**

Следует отметить, что для недопущения возникновения неисправимых дефектов заготовок изделий требуется строго соблюдать экспериментально отработанные технологические условия и соотношения: «осевая нагрузка-температурный нагрев-время выдержки», что в условиях промышленного производства изложено в технологических картах на изготовление изделий.

#### **Список литературы**

1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/ Под ред. И.Н. Андреевой, Е.В. Веселовской, Е.И. Наливайко и др.–Л.: Издательство Химия, 1982.–80 с.
2. Кондратюк А.А., Клопотов А.А., Муленков А.Н, Зиганшин А.И., Васендина Е.А. Особенности изменения удельной теплоёмкости наполненных композиций, Известия ВУЗов, Физика, 2012. Т.55 №5/2.- с.151.

## ТЕПЛОВИЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

*А.В. ЛЕВИХИНА*

Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук

### **Введение**

В настоящее время известно немного публикаций по вопросам применения методов неразрушающего контроля к соединениям, полученным сваркой трением с перемешиванием (далее – СТП). СТП соединения характеризуются низкой дефектностью шва [1]. Последние 10 лет СТП применяется для изготовления соединений высокоответственных конструкций, таких изделий, как корпуса космических аппаратов, судов, изделий атомной промышленности, цистерн бензовозов. Тем самым актуальна задача повышения надежности контроля качества СТП соединений. Международный стандарт на контроль качества данного вида сварки ИСО 25239-1:2011 содержит только общие рекомендации по применению видов контроля [2]. Отечественный ОСТ 134-1051-2010 содержит четкие рекомендации только в части визуального и измерительного контроля и распространяется на сплавы АМг6, 1201, Д16, В95 [3]. Производителями ракетной техники активно применяются вихретоковый, радиационный и ультразвуковой виды контроля соединений алюминиевых сплавов, в т.ч. полученных СТП [4], а также ведутся разработки систем для ультразвукового контроля в процессе сварки [5].

Такие виды контроля как тепловой, акустический и электромагнитной эмиссии [6] позволяют предсказать опасные состояния структуры деформируемого металла. Работы по активному тепловому контролю [7] доказывают перспективность применения тепловизоров для выявления несплошностей в различных материалах. Обнаружение аномальных зон нагрева металла в процессе сварки может свидетельствовать о структурных изменениях материала, которые могут быть не зарегистрированы пассивными методами контроля (например, ультразвуковым или вихретоковым) вследствие, например, залечивания несплошностей после снятия деформационной и тепловой нагрузки.

Настоящая работа посвящена анализу предварительных результатов, полученных при тепловой съемке процесса СТП алюминиевых сплавов в процессе сварки.

### **Материалы и методика эксперимента**

Объектом исследований являлось сварное соединение двух пластин из термически неупрочняемого деформируемого сплава АМг5М в отожженном состоянии, выполненное сваркой трением с перемешиванием.

Толщина свариваемых пластин  $s$  составляла 5 мм, длина сварных соединений, полученных при разных режимах сварки, составляла от 100 до 1020 мм. В общем случае, ширина сварного шва зависит от размера используемого сварочного инструмента. Все сварные соединения исследованные в данной работе были выполнены инструментами, которые формировали шов шириной  $\approx 20$  мм.

Тепловизионный контроль выполнялся непосредственно в процессе сварки. Съемка велась тепловизором Flir A655sc с частотой 60 кадров/с. Тепловизор закреплялся на расстоянии 30 см от поля съемки, поле зрения составляло порядка 15 см (рис.1). Вибрация на качество изображения не влияла. Коэффициент излучения исследуемого материала, который использовался для расчета поля температур, был получен при калибровке тепловизора и составил 0.2.

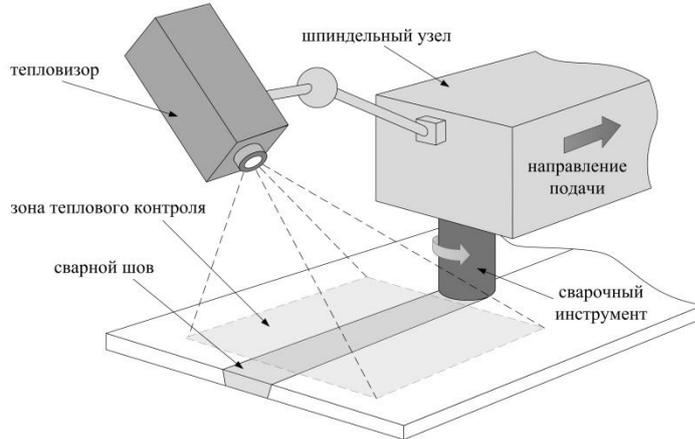


Рисунок 1 - Схематическое изображение установки тепловизора

После записи данных производилась их обработка и строилась термограмма процесса сварки по алгоритму, который аналогичен методу, представленному в работе [8]. Созданные по такому алгоритму термограммы отличаются от классических [9] тем, что они строятся не для фиксированного участка поверхности образца, а для движущейся зоны. Схема построения термограммы из 32 кадров видеоряда показана на рис. 2.

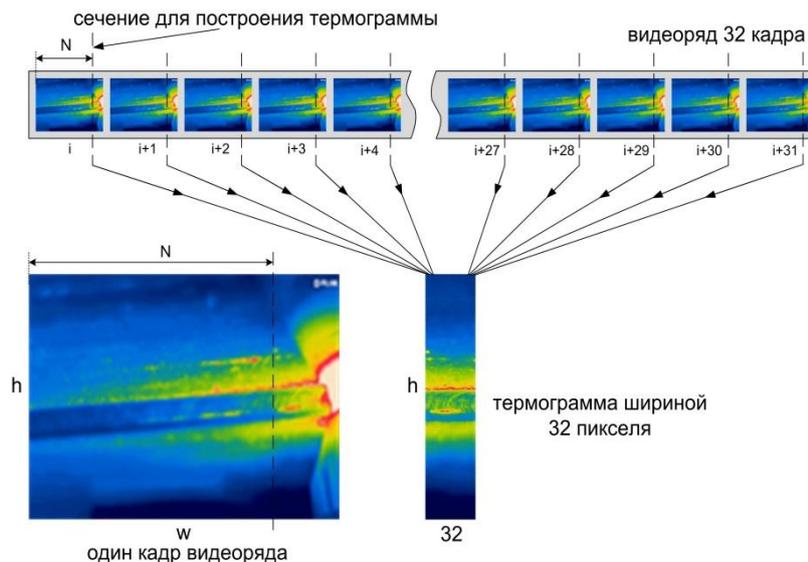


Рисунок 2 - Пример построения термограммы из 32 кадров видеоряда

Металлографический анализ производился для изучения особенностей строения сварного соединения в области выявления температурных аномалий. Металлографический анализ выполняли с помощью светового оптического микроскопа Аxiavert-200 МАТ в комплекте с цифровой камерой при увеличении от 12 до 1000 крат.

Для приготовления металлографических шлифов использовались образцы в виде параллелепипеда длиной 20-22 мм, шириной 5-7мм и высотой равной толщине свариваемых пластин. Для выявления микроструктуры использовалась смесь 5% водных растворов кислот HCl, HNO<sub>3</sub> и HF в объемном соотношении 1:1:2.

### Экспериментальные результаты

Анализ полученных термограмм (рис. 3) показал, что температурное поле в зоне сварного шва и по его длине при различных режимах сварки может быть как достаточно однородным, так и крайне неоднородным. На этом фоне можно выделить несколько видов аномалий. Первый вид – узкая, белая или светло серая полоса в центральной части сварного соединения (обозначена цифрой 1 на рис. 3а).

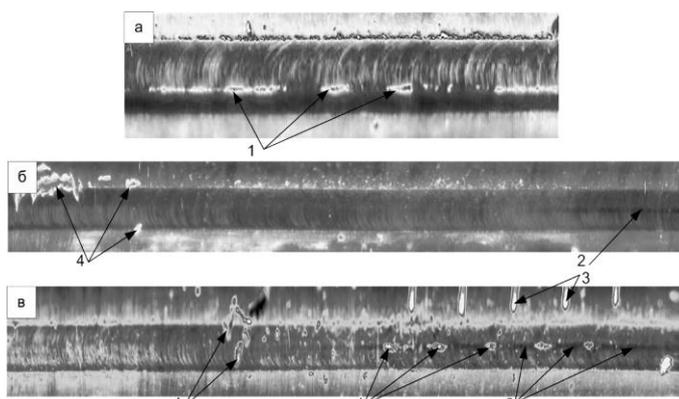


Рисунок 3 - Фрагменты термограмм с участками сварного шва, полученные при разных режимах

Визуально-измерительный контроль (ВИК) показал, что такая полоса точно совпадает с появлением видимого непровара на лицевой стороне шва (рис. 4). Второй вид – узкая, более тёмная, по сравнению с окружающим материалом, полоса в центральной части сварного соединения (обозначена цифрой 2 на рис. 3б). Как правило, такая полоса наблюдается только на части шва. С помощью ВИК не удалось выявить каких-либо особенностей на поверхности сварного соединения в месте наблюдения тёмной полосы.

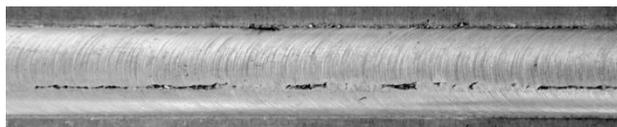


Рисунок 4 - Макрофотография непровара на лицевой стороне сварного соединения, соответствующая термограмме рис. 3а

На рис. 3в приведен образец, на котором проявляются обе описанные выше аномалии, также отмеченные цифрами 1 и 2. В данном образце перед сваркой, для внесения искусственных дефектов, на линии стыка пластин было просверлено пять отверстий диаметром 5мм на глубину 2.5мм. Отметки, сделанные маркером напротив отверстий, хорошо видны на термограмме и отмечены цифрой 3. Пять коротких непроваров, образовавшихся после прохождения инструмента за отверстиями, хорошо видны на термограмме (рис. 3в). Их положение точно соответствует положению непроваров, обнаруженных визуально. Также между ними хорошо прослеживается более тёмная, по сравнению с окружающими областями полоса (рис. 3в).

К другим аномалиям можно отнести большие яркие области на краях, а также на самом шве (обозначены цифрой 4 на рис. 3б и 3в). При проведении ВИК по-

сле сварки, в таких областях обнаруживается грат. Кроме того при сварке могут наблюдаться неоднородность нагрева по длине шва, небольшая разница температур левой, центральной и правой его сторон. Данные аномалии, вероятно, связаны с технологией получения сварного соединения, а не с появлением дефектных областей.

Металлографический анализ поперечного сечения шва, проведенный на одном из образцов в месте наблюдения темной полосы показал наличие дефектов туннельного типа, залегающих под поверхностью на глубине до 2-3 мм (рис. 5а).

Для получения более ясного пространственного представления о дефектах, был выполнен послойный металлографический анализ сечений, параллельных поверхности образца, с лицевой стороны сварного соединения.

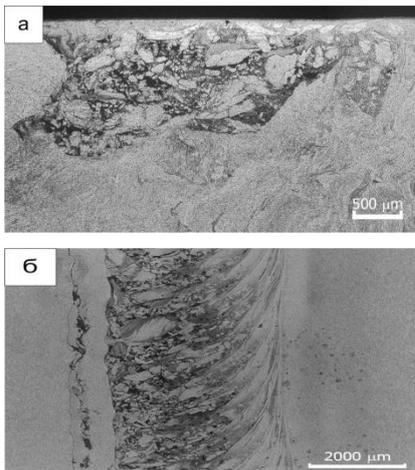


Рисунок 6 - Дефект в виде зоны разрыхленного материала (а) и шлиф параллельный лицевой стороне шва (б)

В другом образце, на термограмме которого зафиксирована температурная неоднородность в виде темной полосы (рис. 3в), был обнаружен дефект, показанный на рис. 6. Он представляет собой несимметричное относительно центра шва скопление несплошностей различной формы и размеров. Дефект является протяженным (рис. 6б) и располагается непосредственно под лицевой поверхностью шва на глубине до 1,5 мм. По сути, описанный дефект является заглаженным сверху «плечами» сварочного инструмента непроваром. Об этом свидетельствует также и его структура, напоминающая структуру разрыхленной горной породы, которая наблюдается внутри визуально наблюдаемых непроваров (рис. 4). Несмотря на то, что такой дефект располагается очень близко к лицевой поверхности шва (минимальную глубину залегания можно оценить примерно в 100 мкм), его невозможно обнаружить методами ВИК.

На шлифе, параллельном поверхности образца и выполненном на глубине 1 мм, проявляется структура дефекта, представляющая собой набор круговых сегментов, период которых совпадает с периодом чешуйчатости шва. Данный дефект

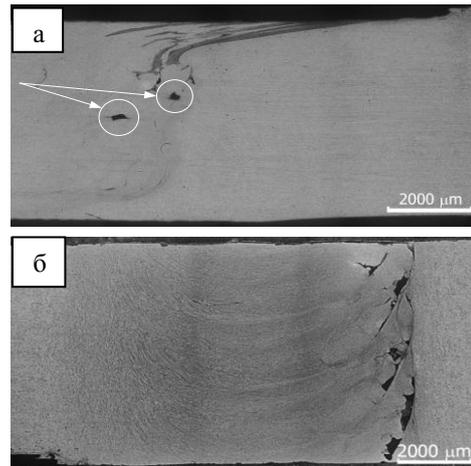


Рисунок 5 - Поперечное сечение (а) и шлиф параллельный лицевой стороне шва (б)

Изображение одного из сечений на глубине 2,4 мм от поверхности приведено на рис. 5б. На фотографии хорошо определяются дефекты, образованные при вращательном движении сварочного инструмента, берущие начало от границы раздела с основным металлом. Размер областей несплошности может изменяться, но её правая граница всегда находится на стыке шва и основного материала. Опасность дефектов данного типа состоит в том, что он значительно снижает прочность СТП соединения в области перехода от сварного соединения к основному материалу.

В другом образце, на термограмме которого зафиксирована температурная неоднородность в виде темной полосы (рис. 3в), был обнаружен дефект, показанный на рис. 6. Он представляет собой несимметричное относительно центра шва скопление несплошностей различной формы и размеров. Дефект является протяженным (рис. 6б) и располагается

является очень опасным. При наличии такого дефекта на протяженном участке сварного шва конструкция в целом может потерять устойчивость и несущую способность.

**Выводы.** Анализ температурных аномалий, обнаруженных на поверхности образца при тепловизионном контроле в процессе сварки трением с перемешиванием, и их сопоставление с данными металлографического анализа позволяет говорить о перспективности применения тепловизионного контроля для обнаружения опасных внутренних дефектов непосредственно в процессе сварки. В перспективе применение такого подхода может позволить применить регулирование параметров работы сварочного оборудования в зависимости от получаемых данных при тепловизионном контроле, что позволит получать сварные соединения большой протяженности, полученные при оптимизированных параметрах сварки.

#### **Список литературы**

1. R. S. Mishra and M. Mahoney. Friction stir welding and processing. ASM International. 2007. 360 p, Friction stir welding: From basics to applications. Ed. by D. Lohwasser and Zh. Chen Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. 2010. 432 p
2. ISO 25239-5:2011 Friction stir welding – aluminium - part 5: quality and inspection requirements.
3. ГОСТ 134-1051-2010 Сварка фрикционная. Технические требования к сварным соединениям.
4. NEM - Nondestructive inspection methods (Torino – July, 20 TH 2011) TASI-RSM-PBR-0008 ISSUE 02.
5. US6719184 (B2) – 2004-04-13 Nondestructive inspection method. HITACHI LTD.
6. Кривецкий А.В. Контроль разрушения некоторых металлических изделий по сигналам электромагнитного излучения/ А.В. Кривецкий, А.А. Бизяев, Г.Е. Яковицкая// Физ. мезомех. - 2011. - Т. 14, № 5. - С. 39-44.
7. Vavilov V.P. Thermal/Infrared nondestructive testing.-NDT Handbooks series, VOL. 5, «Spectrum», Moscow, 2009, M. Vasudevan, N. Chandrasechar, V.Naduraimuthu, A.K. Bhaduri, B. Raj Real-time monitoring of weld pool during GTAW using infra-red thermography and analysis of Infra-Red thermal images. Welding in the world., (2011) v.55. No.07-08. 83-89.
8. U. Sreedhar, C.V. Krishnamurthy, Krishnan Balasubramaniam, V.D. Raghupathy, S. Ravisankar. Automatic defect identification using thermal image analysis for online weld quality monitoring Journal of Materials Processing Technology 212 (2012) 1557– 1566.
9. В.П. Вавилов Инфракрасная термография и тепловой контроль. - 2-е изд., доп.- М.: Изд. дом "Спектр", 2013.- 544 с.: ил. и цв.вкл. 24 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ КОНСОЛИДАЦИЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

*Т.А. СЯМЕНЧИК, С.В. МАТРЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: rastatomsk@mail.ru

### **Введение**

Важнейшими компонентами современной конструкционной и инструментальной керамики являются оксиды алюминия, циркония, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты [1].

Керамика на основе  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  устойчива к высокой температуре и агрессивной среде, износостойчива, является качественным изолятором и экологически чистым материалом. Изделия могут подвергаться механической обработке, на них можно напылять металлы, что расширяет область применения технической керамики.[2–4].

Целью работы является исследование методов активирования процесса консолидации керамических материалов на основе оксидов алюминия, циркония, тугоплавких карбидов и нитридов, изучение структуры и свойств спеченной керамики.

### **Методика эксперимента**

В работе использовали

- нанопорошок  $Al_2O_3$  производства ОАО СХК
- нанопорошок нестабилизированного  $ZrO_2$
- нанопорошок Al, полученный методом электрического взрыва проводников

- 76 %  $ZrO_2$  – 20%  $Al_2O_3$  – 4%  $Y_2O_3$
- 80%  $Al_2O_3$  – 19 %  $ZrO_2$  – 1%  $Y_2O_3$
- Промышленный порошок ZrN,
- Промышленный порошок TiC
- Порошок состава AlN- $Al_2O_3$

Порошок состава AlN- $Al_2O_3$  был получен путем механической обработки спёка, образованного сжиганием электровзрывного нанодисперсного порошка алюминия. Основными продуктами при сгорании нанопорошка алюминия является AlN и  $\alpha$  -  $Al_2O_3$ .

Исходные порошки обрабатывали в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» в течение 40 минут при частоте вращения размольных сосудов  $20\text{ с}^{-1}$ .

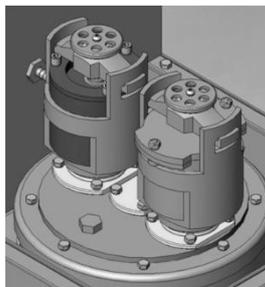


Рисунок 1 – Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»

Порошки пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования в жесткой пресс-форме, давление прессования составляло 100, 200, 400, 600 МПа.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1600°C и 1 ч, охлаждение с печью.

Вторую партию порошков без добавления пластификатора консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S (Sumitomo), расположенной в научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ (директор О.Л. Хасанов).

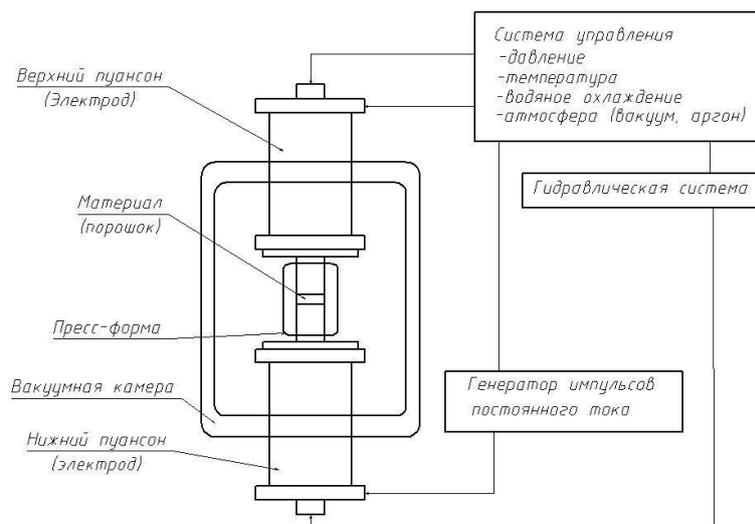


Рисунок 2 – Схема установки искрового плазменного спекания

Процесс ИПС начинается с прессования порошкового материала под требуемым давлением. Затем подачей электрического импульса большой мощности, формируемого с помощью генератора постоянного тока, в межчастичных контактах концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает высокие локальные температуры в местах контактов.

По сравнению с традиционными методами консолидации порошковых материалов, такими, как печное спекание и горячее прессование (ГП), метод ИПС позволяет получать высокоплотные спеченные материалы при меньшей температуре за короткий промежуток времени изотермической выдержки.

Плотность спеченных образцов  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ( $\rho_{сп}=0,807$  г/см<sup>3</sup> при 20°C) с погрешностью  $\pm 0,001$  г. Также рассчитывали относительную плотность образцов  $\Theta$ .

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет – М».

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина

внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости  $E_{IT}$  и микротвердость  $H_{IT}$  в соответствии со стандартом ISO 14577.

### Результаты эксперимента

Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков

Таблица 1 – Составы шихт корундовой керамики

Состав шихт, мас. %	
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	НП Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
100	0
95	5
90	10
80	20
0	100

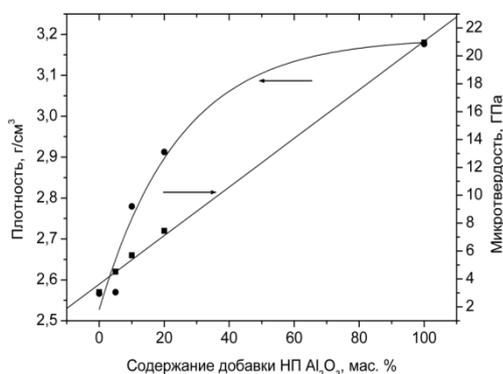


Рисунок 3 – Зависимости плотности и микротвердости корундовой керамики, спеченной из крупнодисперсного порошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от содержания добавки НП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 2 – Значения плотности, модуля упругости и микротвердости спеченных образцов состава 76% ZrO<sub>2</sub>–20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

f, Гц	$\rho_{сп}$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{IT}$ , ГПа	$H_{IT}$ , ГПа
0	2,993	358	14,9
10	2,85	352	18,7
20	3,077	406	18,1
30	3,123	338	16,6
40	2,734	357	14,3

Результаты исследования ИПС

Порошки были спрессованы и спечены в течение 5 минут при давлении 40 МПа в установке для искрового плазменного спекания.

Таблица 3 – Температурный режим для каждого образца

Соединение	Температура спекания, °С
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400
ZrO <sub>2</sub>	1500

ZrN	1600
TiC	2000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +AlN	1850

Таблица 4 – Свойства спеченных образцов

Соединение	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{IT}$ , N/mm <sup>2</sup>	$H_{IT}$ , N/mm <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,629	405616	20058
ZrO <sub>2</sub>	5,539	247293	11837
ZrN	5,166	162044	4025
TiC	4,611	544772	33047
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +AlN	3,063	290663	20269

Таблица 5 – Относительная плотность спеченных образцов разных составов после спекания

Образец	$\theta$ , %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92
ZrO <sub>2</sub>	91
ZrN	72
TiC	93,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +AlN	94

Из приведенных результатов видно, что наиболее близки к теоретической плотности образцы из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+AlN. В этих образцах достигнута пористость <10%.

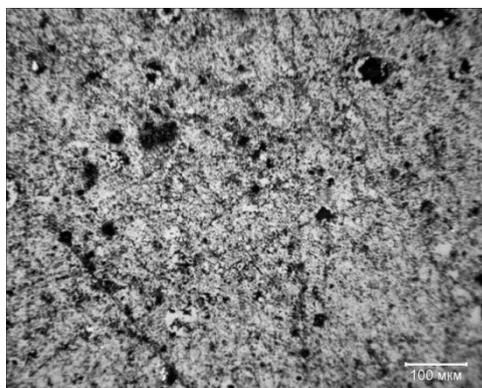


Рисунок 4 – Фотографии шлифа образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного искровым плазменным спеканием

### Выводы

Добавка нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в крупнодисперсный порошок  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исследованном интервале содержания активировала спекание корундовой керамики: повышались ее плотность и микротвердость.

Показано, что эффективным методом консолидации порошковых материалов является искровое плазменное спекание

Установлено, что плотность образцов после искрового плазменного спекания максимально приближается к теоретической.

### Список литературы

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы – М.: Физматлит, 2001. – 223 с.
2. Лукин Е.С., Макаров Н.А. и др. Прочная и особо прочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония // Стекло и керамика. – 2003. – № 9
3. Матренин С. В., Слосман А. И. Техническая керамика, учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004 – 76 с.
4. Сайт НИТУ "МИСиС", раздел оборудование <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>
5. Овечкин Б.Б., Матренин С.В., Процессы порошковой металлургии. Методические указания.– Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 32 с.

## АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*С.А.ЕГОРОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### Введение

Керамику, состоящую в основном из оксида алюминия, принято называть корундовой керамикой в соответствии с названием природного минерала корунда, представляющего собой чистый оксид алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Так как искусственно изготовленная техническая корундовая керамика содержит не только  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а в ряде случаев – некоторые введенные добавки и сопутствующие сырью примеси, то условно принято называть корундовой керамикой такую, которая содержит 95% и более  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и основной кристаллической фазой которой является корунд.[1].

На основании проведенного литературного обзора установлено, что оксидная керамика на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является перспективным материалом конструкционного и функционального назначения.

Проблемы активирования спекания корундовой керамики имеет важное практическое значение вследствие того, что температура обжига плотной корундовой керамики составляет 1800-1850 °С. При снижении температуры спекания, методом активации порошка, значительно уменьшаются энергозатраты при эксплуатации энергоустановок и параллельно улучшаются физико-механические характеристики.

### Материалы и методика эксперимента

Оборудование, с помощью которого проводилась работа:

1. Оборудование для определения физических и технологических характеристик порошков: стандартная воронка для определения насыпной плотности порошков, штатив, стальной мерный стакан объемом 25 см<sup>3</sup>, воронка для определения текучести.

2. Термическое оборудование: камерная печь типа СНОЛ с рабочей температурой не менее 1000°С, высокотемпературная печь сопротивления.

3. Оборудование для рассева и смешивания: виброанализатор с набором сит, смеситель типа «пьяная бочка» с возможностью мокрого смешивания.

4. Прессовое оборудование и оснастка: гидравлический пресс с усилием не менее 20 кН (20 т), набор стальных пресс-форм для одноосного статического прессования.

5. Наноиндентор G200, микроскопический комплекс «Лабомет М»

В ходе данной работы были проведены следующие операции:

1. Определение физических и технологических характеристик исходных порошков.
2. Составление рецептуры шихты.
3. Смешивание шихты с пластификатором и высушивание при 100°C.
4. Прессование образцов при разных давлениях, измерение их высот и диаметра. Результаты занесены в таблицу 1.
5. Спекание образцов.
6. Определение усадки, плотности и твёрдости спечённых образцов. Результаты после спекания занесены в таблицу 2.
7. Изготовление микрошлифов на поверхности спеченных образцов, исследование микроструктуры. Результаты занесены в таблицу 3.

### Результаты исследований

Таблица 1 – Параметры образцов до спекания

N	$P_{пр}$ , МПа	$h_{пр}$ , см	$d_{пр}$ , см	$m_{пр}$ , г	$\rho_{пр}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_t$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{нас}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta_{пр}$ , %	$\Theta_{нас}$ , %
80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 19% ZrO <sub>2</sub> - 1% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1,05	1,02	1,06	1,24	4,289	0,152	28,82	3,54
	200	0,97	1,05	1,2	1,43			33,33	
	300	0,86	1,02	1,15	1,64			38,17	
	400	0,78	1,05	1,2	1,78			41,45	
76% ZrO <sub>2</sub> - 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1,158	1,05	0,95	0,95	5,478	0,284	17,30	5,18
	200	0,832	1,055	1	1,38			25,11	
	300	0,836	1,05	0,93	1,29			23,46	
	400	0,806	1,059	0,92	1,30			23,67	
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	1,074	1,058	0,96	1,02	4	0,1	25,43	2,5
	200	0,815	1,06	0,97	1,35			33,73	
	300	0,717	1,06	0,96	1,52			37,95	
	400	0,665	1,057	0,97	1,66			41,58	

По данным таблицы можно сделать вывод, что относительная плотность прессования  $\Theta_{пр}$  керамических образцов различного состава имеет тенденцию к увеличению с ростом давления прессования.

После спекания при температуре 1600°C относительная плотность всех образцов существенно увеличилась. При этом произошло выравнивание относительных плотностей независимо от давления прессования.

Таблица 2 – Параметры образцов после спекания

N	P <sub>пр</sub> , МПа	ρ <sub>сп</sub> , г/см <sup>3</sup>	ρ <sub>т</sub> , г/см <sup>3</sup>	Θ <sub>сп</sub> , %
80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -19% ZrO <sub>2</sub> - 1% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	2,93	4,289	68,31
	200	3,14		73,21
	300	3,04		70,88
	400	3		69,95
76% ZrO <sub>2</sub> -20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	3,4	5,478	62,01
	200	3,49		63,71
	300	3,48		63,53
	400	3,46		63,16
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	3	4	75
	200	3,17		79,25
	300	3,13		78,25
	400	3,23		80,75

Таблица 3 – Нагрузка, модуль нормальной упругости и твёрдость керамических образцов различного состава

N	F, мН	E <sub>ГТ</sub> , ГПа	H <sub>ГТ</sub> , ГПа
80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -19% ZrO <sub>2</sub> -1% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500,5	341	17,5
76% ZrO <sub>2</sub> -20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500,5	339	14,7
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500,3	379	25,9

Согласно полученным данным, наибольшей средней твёрдостью обладают образцы из чистого корунда. Наименьшей твердостью характеризуются образцы с преобладанием фазы ZrO<sub>2</sub>. Образцы из чистого корунда характеризуются также и наибольшим модулем нормальной упругости. При этом у образцов с 80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модуль нормальной упругости практически одинаков.

### Заключение

В ходе работы была изучена и опробована технология получения керамических образцов из чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и смеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>, а также исследованы их физико-механические характеристики.

По результатам работы выявлено, что относительная плотность образцов имеет тенденцию к увеличению с ростом давления прессования. Однако после процесса спекания влияние давления прессования на относительную плотность снижается. При этом относительная плотность возрастает более, чем в два раза. Максимальной относительной плотностью характеризуются образцы с 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а минимальной – образцы с 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как и ожидалось, наибольшими твердостью и жесткостью обладают образцы из чистого корунда. А наименьшими – образцы с преобладанием ZrO<sub>2</sub>.

Таким образом, варьирование химического состава образцов позволяет в широких пределах изменять их физико-механические характеристики: относительную плотность и твердость. Давление прессования влияет на относительную плотность только до процесса спекания.

### Список литературы

1. Балкевич В. Л. Техническая керамика: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с

## АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*М.К. ЧУВАКОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: mashulka\_4b00@mail.ru

### Введение

В настоящее время техническая керамика является самостоятельным классом материалов и находит все большее применение в различных отраслях техники и промышленности, таких как электротехника, энергетика, радиотехника, металлургия, химическое машиностроение. Керамика рассматривается как наиболее перспективный материал будущего благодаря основным своим качествам: твердости и высокой прочности, регулируемым теплофизическим свойствам.

Керамические материалы на основе  $ZrO_2$  обладают уникальным комплексом свойств: высокой температурой плавления, стойкостью к коррозии, износу, низкой теплопроводностью, высокими прочностью и вязкостью разрушения. Оксид циркония в зависимости от метода синтеза порошка, исходных материалов, вида стабилизирующей добавки, способа консолидации может широко варьировать свои свойства. Применение наноразмерных порошков диоксида циркония дает возможность не только снизить температуру спекания керамики по сравнению с обычными порошками и сохранить наноструктуру, но и получить изделия из керамики в условиях сверхпластической деформации [1,2].

### Материалы и методика эксперимента

В качестве материала для исследований использовались ультрадисперсные порошки твердых растворов на основе диоксида циркония, полученные методом плазмохимического синтеза (ПХС):

- $ZrO_2$  - 5%  $Y_2O_3$
- 76%  $ZrO_2$  - 20%  $Al_2O_3$  - 4%  $Y_2O_3$

Процентное содержание в указанной композиции массовая.

После отжига при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  были удалены ненужные органические примеси. Далее сделали навески из порошков и провели механическую активацию в планетарной мельнице «Активатор 2SL» с мелющими телами в отношении 1:3. Продолжительность варьировалась от 10 до 30 минут при частоте 20 Гц.

Для улучшения формуемости и прессуемости перед прессовкой в порошок добавили пластификатор корбооксиметил целлюлозу. После сушки пластифицированную смесь подвергали протирке через сито 500 мкм, в результате получили гранулы, которые представляют собой агломераты отдельных частиц порошка. Формование проводили одноосным холодным прессованием в металлической пресс-форме при давлении 100-500 МПа.

Спекание образцов керамики проводили в высокотемпературной печи сопротивления по следующему режиму: нагрев до 1600°C со скоростью нагрева 5° в минуту, выдержка при температуре 1600°C – 1 час, охлаждение с печью.

Так же был подготовлен образец методом искрового плазменного спекания. Порошок на основе нанокристаллического оксида циркония, стабилизированного 5 мас.% оксида иттрия, был спрессован при давлении 40 МПа и одновременно спектен в течение пяти минут при температуре 1500°C. В результате получили образец плотностью 5,539 г/см<sup>3</sup>, что очень близко к теоретической плотности.

Определили твердость и модуль упругости керамического материала на основе ZrO<sub>2</sub> методом наноиндентирования полированной поверхности на приборе «Nano Indenter G200». В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка на индентор составляла 50г.

### Результаты исследований

После спекания средняя плотность образцов составила 63-74% в зависимости от состава. График зависимости относительной плотности образцов от давления прессования представлен на рисунке 1. Для образца полученного методом искрового плазменного спекания плотность составила 91% от теоретической плотности.

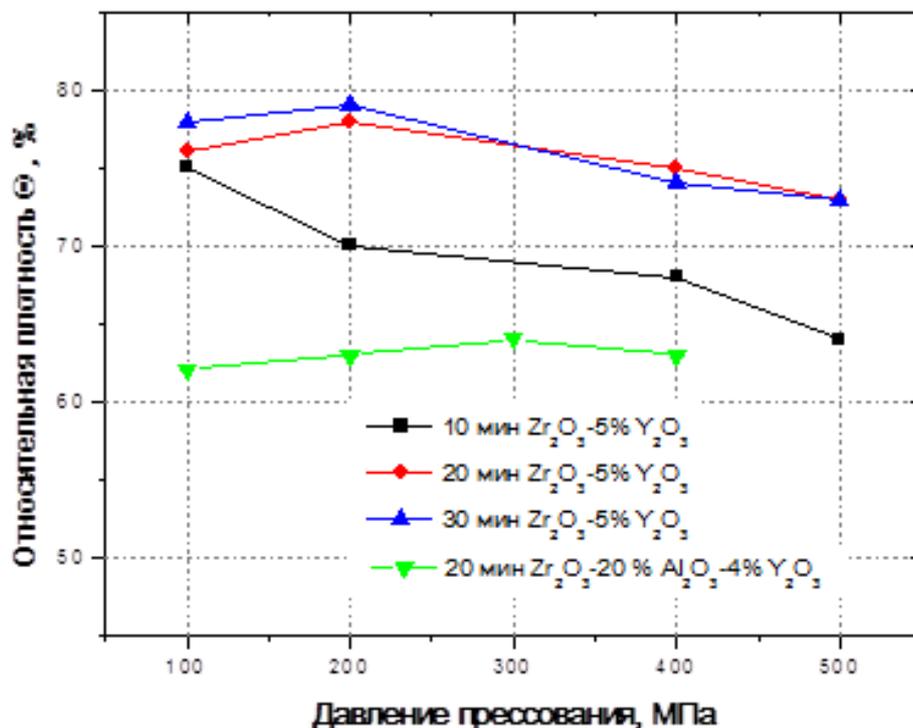


Рисунок 1 - Зависимости плотности спеченных керамических образцов от режима обработки в мельнице и давления прессования

Результаты физико-механических свойств керамических образцов разного состава, полученных при прессовании под давлением 400МПа, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства керамик на основе  $ZrO_2$ , спеченных из нанодисперсных порошков

Состав и режимы порошка	$\theta_{сп}$ , %	$E_{IT}$ , ГПа	$H_{IT}$ , ГПа
10 мин 20 Гц 95 % $ZrO_2$ – 5 % $Y_2O_3$	69	205,6	11,08
20 мин 20 Гц 95 % $ZrO_2$ – 5 % $Y_2O_3$	76	217,7	11,39
30 мин 20 Гц 95 % $ZrO_2$ – 5 % $Y_2O_3$	76	220,56	11,21
20 мин 20 Гц 76 % $ZrO_2$ - 20 % $Al_2O_3$ – 4 % $Y_2O_3$	63	351,88	14,46
95% $ZrO_2$ – 5 % $Y_2O_3$	91	247,3	11,84

Наибольшей твердостью обладают образцы керамики с добавлением нанодисперстного порошка корунда, даже при малой относительной плотности. Значения физико-механических свойств для образцов диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия различаются незначительно, но лучшие показатели у образцов которые подвергались механической активации в течение 20 минут при частоте 20 Гц. Для образца подготовленного ИПС физико-механические свойства выше, благодаря более плотной структуре.

#### Выводы

Керамические ультрадисперсные порошки, подвергнутые обработке в планетарной мельнице имеют повышенные технологические свойства по сравнению с необработанными. Наибольшую плотность после спекания имеют образцы, спрессованные из нанопорошков, обработанных по режиму 20 Гц – 20 мин.

Экспериментальным путем было определено, что относительная плотность образцов, полученных методом искрового плазменного спекания, составляет 91 %, что очень близко к теоретической плотности тетрагонального диоксида циркония.

Результаты наноиндентирования показали, что образцы, полученные методом ИПС, имеют повышенный уровень физико-механических свойств. Это обусловлено особенностями массопереноса при ИПС (одновременное воздействие на порошковое тело давления и температуры).

#### Список литературы

1. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. №9. С.2-8.
2. Production of Ceramic Material on the Base of Nanocrystalline Zirconium Dioxide Stabilized with Yttrium Oxide / V.N. Antsiferov, S.E. Porozova, V.B. Kulmetyeva // Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites: Topical meeting of the European Ceramic Society, 27-29 June 2006, Saint-Petersburg, Russia. – St-Petersburg, 2006. – P.155-156.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ БЕЛОГО ЭЛЕКТРОКОРУНДА И ГЛИНОЗЕМА

*Д.С. ИНДЮКОВ, С.В. МАТРЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### Введение

На основании проведенного литературного обзора установлено, что оксидная керамика на основе  $Al_2O_3$  является перспективным материалом конструкционного и функционального назначения.

В технологии корундовой керамики широко используется белый электрокорунд. Тем не менее показано, что проблемы активирования спекания корундовой керамики имеет важное практическое значение вследствие того, что температура обжига плотной корундовой керамики составляет 1800-1850 °С. При снижении температуры спекания значительно уменьшаются энергозатраты при эксплуатации энергоустановок.

Эффективным способом повышения активности исходных порошков является их механическая активация в энергонапряженных планетарных мельницах. Другим методом активирования процесса спекания корундовой керамики является добавление в исходные порошки ультра- и нанодисперсных керамических и металлических порошков.

Целями настоящей работы были: Исследование влияния режимов механической активации порошка белого электрокорунда и влияния добавок нано- и ультрадисперсных порошков 5% НП Al, 10% НП  $Al_2O_3$ , 1,5%  $TiO_2$  на физико-механические свойства спеченной корундовой керамики. Изучение процесса консолидации корундовой керамики методом искрового плазменного спекания и исследование свойств спеченной керамики.

### Материалы, оборудование, методики исследования

В работе использовались следующие исходные материалы:

1. Электрокорунд марки 25А состав, которого приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав электрокорунда белого

Марка	Массовая доля, %, не более			
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$Fe_2O_3$
25А	99,1	0,1	0,26	0,06

2. Нанодисперсный плазмохимический порошок  $Al_2O_3$ .

3. Нанопорошок Al полученный методом электрического взрыва проводников, средний поверхностный диаметр частиц составляет 100нм.

4. Ультрадисперсный порошок  $TiO_2$  с размером частиц 0,5 – 2 мкм. Порошки №2, 3, 4 использовались в качестве активирующей добавки к порошку белого электрокорунда в соотношениях 1,5 – 10 % по массе.

5. Порошок состава AlN- $Al_2O_3$  был получен путем механической обработки спёка, образованного сжиганием электровзрывного нанодисперсного порошка алюминия.

Механическая обработка порошка электрокорунда была проведена в энергонапряженной планетарной мельнице «Активатор-2SL». Порошок мололи до необ-

ходимой степени дисперсности при различных режимах, частота вращения барабанов  $f$  составляла 20 и 30 Гц, время обработки  $\tau$  – 10, 20, 30 и 40 минут при каждой частоте. А для улучшения технологических характеристик (насыпная плотность, текучесть) и повышения активности ультрадисперсного порошка  $Al_2O_3$  и порошка состава  $AlN-Al_2O_3$  мололи в течение 40 минут при частоте вращения размольных сосудов  $30\text{ с}^{-1}$ . Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары.

В первой партии порошков в качестве пластификатора использовали каучук и водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки, пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования в жесткой пресс-форме, давление прессования составляло 200-600 МПа. После прессования определяли плотность полученных прессовок путём их взвешивания и определения линейных размеров. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром  $10\pm 0,01$  мм и высотой  $5\pm 0,01$  мм.

Спекание керамических прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки –  $1600^\circ\text{C}$  и 1 ч, охлаждение с печью.

Вторую партию порошков без добавления пластификатора консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S(Sumitomo). Режимы спекания указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Режимы ИПС

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, $^\circ\text{C}$
$Al_2O_3$	40	5	1400
$AlN-Al_2O_3$	40	5	1850

Спеченные методом ИПС образцы представляли собой цилиндры диаметром  $15,0\pm 0,1$  мм и высотой  $2,0\pm 0,2$  мм.

Плотность спеченных образцов  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ( $\rho_{сп}=0,807\text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ ) с погрешностью  $\pm 0,001$  г. Также рассчитывали относительную плотность образцов.

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет – М».

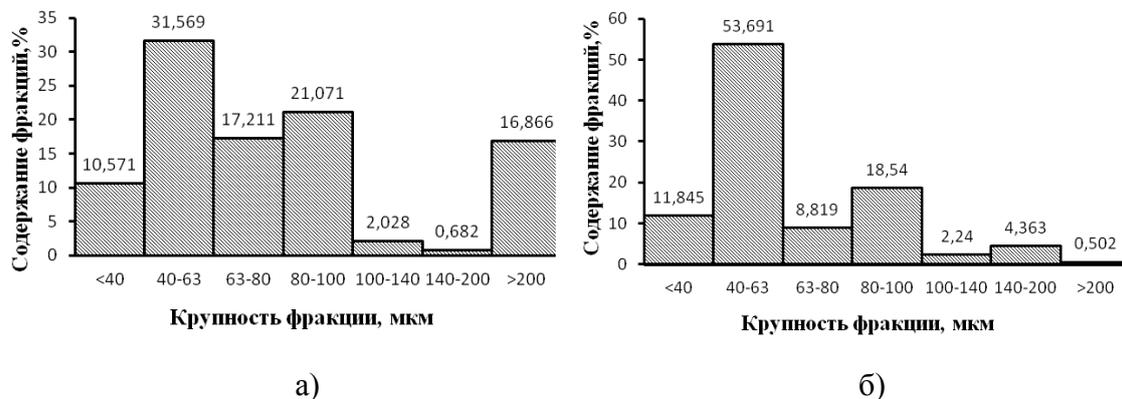


Рисунок 1 – Диаграмма гранулометрического состава измельченного электрокорунда: а - ( $f=20$  Гц,  $\tau=10$  мин), б - ( $f=30$  Гц,  $\tau=10$  мин)

Инденитрование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН.

### Результаты эксперимента

На рисунке 1 приведены результаты ситового анализа порошка электрокорунда, подвергнутого механической обработке в планетарной мельнице.

Анализ диаграмм гранулометрического состава обработанного порошка электрокорунда показал, что при увеличении частоты обработки до 30 Гц фракция более 200 мкм отсутствует, в то время, как при обработке с частотой 20 Гц содержание данной фракции составляет почти 17 % по массе.

На рисунках 2–3 приведены зависимости усадки, плотности, пористости и твердости спеченной керамики в зависимости от частоты и времени механической обработки порошка в планетарной мельнице.

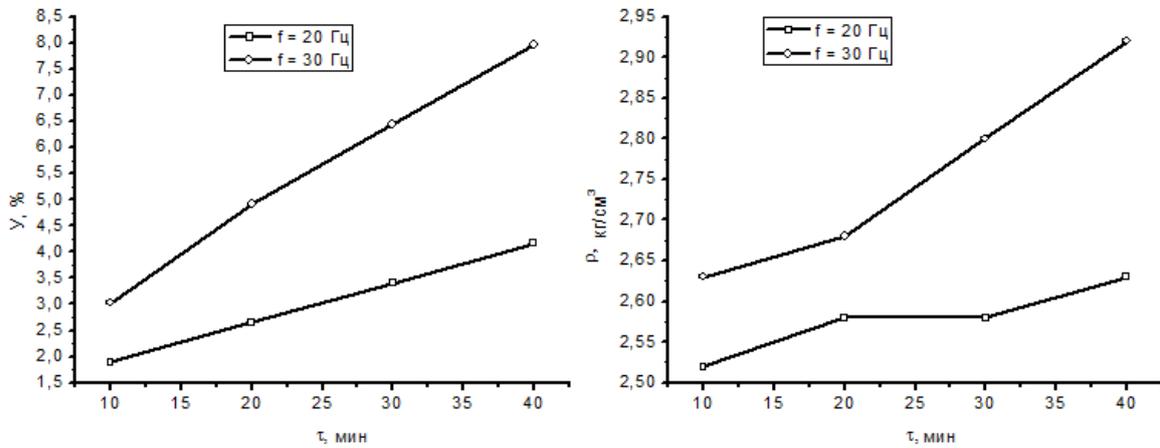


Рисунок 2 – Зависимость усадки (Y) и плотности (ρ) от времени (τ) обработки спеченного электрокорунда (а, б соответственно)

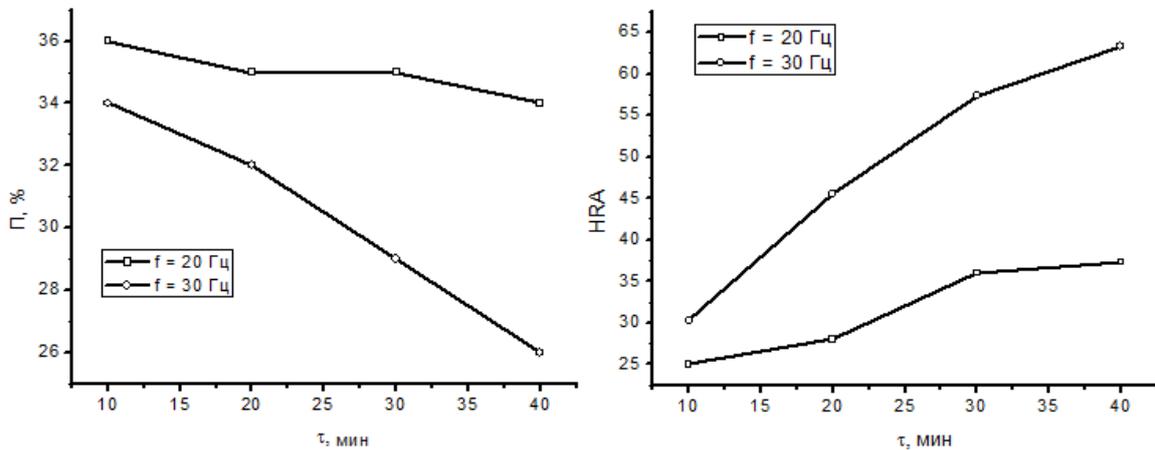


Рисунок 3 – Зависимость пористости (Π) и твердости HRA (а, б соответственно) от времени (τ) обработки спеченного электрокорунда

Таблица 3 – Свойства корундовой керамики, спеченной с различными добавками при режиме обработки  $f=30\text{Гц}$ ,  $\tau=40\text{ мин}$

Добавка	Y, %	$\rho_{\text{сп}}$ , г/см <sup>3</sup>	Π, %	HRA
Без добавки	7,96	2,92	26	63,3
5 % НП Al	9,09	3,07	22	71,3

10%НПА $\text{Al}_2\text{O}_3$	9,85	3,03	23	68,6
1,5% УДП $\text{TiO}_2$	13,64	3,48	12	89,6

В таблице 4 приведены физико-механические характеристики керамических образцов, спеченных в высокотемпературной печи сопротивления и спеченных методом ИПС.

Таблица 4 – Свойства керамики, спеченной в высокотемпературной печи сопротивления и методом ИПС

Состав		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta$ , %	$E_{IT}$ , МПа	$H_{IT}$ , МПа
$\text{Al}_2\text{O}_3$	ВТП	3,232	82	389538	18662
	ИПС	3,629	92	405616	20058
$\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$	ВТП	2,177	67	-	-
	ИПС	3,063	94	290663	20269

В таблице 5 представлены значения плотности, модуля упругости и микротвердости спеченных образцов из корундовой керамики, спеченной с различными добавками и спеченной методом искрового плазменного спекания (ИПС) при 1400<sup>0</sup>С и 40 МПа в течение 5 минут.

Таблица 5 - Свойства корундовой керамики

	$\rho_{сп}$ , гр/см <sup>3</sup>	Е, ГПа	Н, ГПа
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (ИПС)	3,634	405,616	20,058
Электрокорунд+10% $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,03	260,772	11,892
Электрокорунд+1,5% УДП $\text{TiO}_2$	3,48	266,415	5,769

Максимальные результаты были достигнуты при искровом плазменном спекании. Это обусловлено отсутствием агломерации частиц.

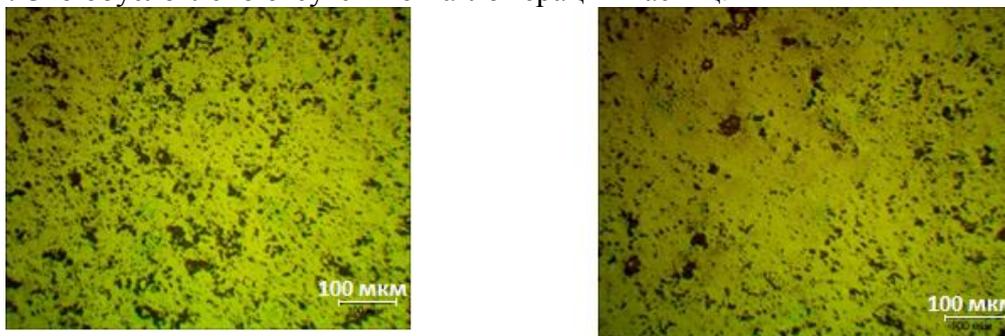


Рисунок 4 - Фотографии шлифа корундовой керамики спеченной методом искрового плазменного спекания (ИПС)

### Выводы

1. Результаты измерения усадки, пористости, твердости и плотности спеченных образцов показали, что увеличение времени механической активации электрокорундового порошка приводит к существенному активированию процесса последующего спекания прессовок. Так, при увеличении времени обработки с 10 минут до 40 усадка повышается в 2,2 и 2,6 раза для частот 20 и 30 Гц соответственно. Пористость при этом снижается с 36 до 34 % и 34 до 26%. Плотность спеченной керамики, полученной из порошка электрокорунда обработанного при частоте 30 Гц в течение 40 минут достигает 2,92 г/см<sup>3</sup>.

2. Наибольшим активирующим эффектом, как видно из таблицы 3 оказалось введение в порошок электрокорунда добавок ультрадисперсного порошка  $TiO_2$  и нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $Al$ . При введении 1,5%  $TiO_2$  плотность спеченной керамики достигала  $3,48 \text{ г/см}^3$ . Данный эффект активированного спекания корундовой керамики при добавлении  $TiO_2$  известен в керамической технологии.

3. Видно, что пониженная зависимость модуля упругости и микротвердости объяснена следующим образом. При измерении микротвердости керамики, пирамида индентора часто попадала в близко расположенные к поверхности микрошлифа поры, вследствие чего был получен в среднем пониженный уровень значений твердости. Образцы обладают повышенной пористостью это объясняется низкой температурой процесса спекания в воздушной печи. Испарением добавки нанопорошка  $Al$  из объема образца при спекании в вакуумной печи.

4. Образцы, спеченные методом искрового плазменного спекания имеют повышенный уровень физико-механических свойств по сравнению с керамикой, полученной печным спеканием. Это обусловлено одновременным воздействием на порошковое тело давления и температуры, в результате чего процесс массопереноса при спекании резко интенсифицируется.

#### **Список литературы**

1. Nettleship L. and Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) – areview // Int. J. High Technology Ceramics. 1987. No. 3. P. 1 – 32.
2. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 2 – 8.

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ**

*Р.ЛЕВКОВ<sup>1</sup>, М.ПОРОШИН<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Среди многообразия современных материалов керамика занимает особое место благодаря ее физическим и химическим свойствам. Высокая коррозионная стойкость, термостойкость, стойкость к радиационным воздействиям, биологическая совместимость обеспечивают керамике приоритетное положение по сравнению с металлами и полимерами при изготовлении таких изделий как биоимпланты, носители катализаторов, фильтры [1-5]. Наибольшей способностью сохранять структуру и свойства в условиях воздействия агрессивных сред без деградации свойств, коррозионной и химической стойкостью, высоким соответствуют требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов, фильтрам биоимплантам. На сегодняшний день известно множество технологических подходов, обеспечивающих необходимый объем порового пространства в керамике. Наиболее распространенный и предпочтительным, с точки зрения регулирования значениям прочности отвечают материалы из оксида алюминия. Керамика на основе оксида алюминия с заданной пористостью, размером и формой пор должным образом и пористости является метод, осно-

ванный на использовании органических порообразующих добавок. Такой метод имеет ряд преимуществ, в первую очередь, это доступность и простота управления пористостью. Однако существует недостаток – это присутствие в полученном пористом материале продуктов горения порообразователя - углерода и его соединений. Это является недопустимым для материалов медицинского назначения и некоторых носителей катализаторов. Избежать присутствия посторонних примесей позволяет метод, основанный на использовании гидроксидов. Например, структурная перестройка гидроксида алюминия в широком интервале температур неизбежно приводит к появлению пористости [6, 7]. Хотя метод, основанный на использовании гидроксидов известен давно, в литературе встречается малое количество работ посвященным пористым керамикам полученным таким способом. Все вышеизложенное определило **цель работы** – Изучение влияние структуры и свойств порошков гидроксидов и оксидов алюминия на структуру и свойства получаемых корундовых керамик.

Для получения пористой керамики использовались порошки гидроксидов алюминия структурной модификации гиббсит, гидратированный оксид алюминия, полученный разложением алюминатного раствора и порошки оксидов алюминия, один из которых был получен плазмохимическим методом, другой порошок оксида алюминия представлял собой технический глинозем марки Г00. Изменение объема порового пространства в керамике обеспечивалось варьированием количества гидроксида алюминия в смеси с порошками оксида алюминия. Объемная доля порообразователей составляла от 1 до 50 %. Порошки смешивались в барабанной мельнице в течение 24 часов. Полученные смеси засыпались в стальную пресс-форму и прессовались при давлении до 200 МПа. Спекание прессовок осуществлялось на воздухе при температурах 1300 - 1500 °С.

Исследование структуры образцов пористых материалов заключалось в анализе уплотнения керамики  $Al_2O_3$  при спекании, морфологии пористости, фазового состава. Исследование структуры порошков заключалось в определении размера частиц, характеристики геометрии частиц. Анализ морфологии поровой структуры керамики включал определение объема порового пространства полученных образцов, характеристику геометрии пор, построение распределения пор по размерам. Объем порового пространства керамик оценивался по формуле  $\theta = (\rho_k - \rho_n) / \rho_k * 100$  %, где  $\rho_k$  – теоретическая плотность беспористого материала,  $\rho_n$  – экспериментальная плотность материала. Пористая структура керамик и структура порошков исследовалась на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 и оптическом микроскопе. Поровая структура образцов исследовалась на полированной поверхности керамик. Измерения среднего размер пор, зёрен в керамиках и частиц порошка проводили методом случайных секущих [8]. Рентгенофазовые исследования осуществлялись на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с фильтрованным  $CuK_\alpha$  излучением. Испытания на сжатие образцов керамики осуществлялись на испытательной установке INSTRON.

Установлено, что после спекания образцов при температуре 1300°С в структуре керамики наблюдались зерна оксида алюминия формы близкой к сферической и неправильной формы. В образцах, спеченных при температуре 1400°С и 1500°С зерна оксида алюминия имеют преимущественно сферическую форму. Для всех образцов, независимо от температуры спекания, характерно присутствие межчастичной пористости. Выявлено, что при увеличении температуры спекания уменьшается

общая доля межчастичных пор, одновременно с этим уменьшается и пористость полученных материалов. На рисунке 1 приведены изображения структуры и распределения пор по размерам для образцов, полученных при разных температурах спекания.

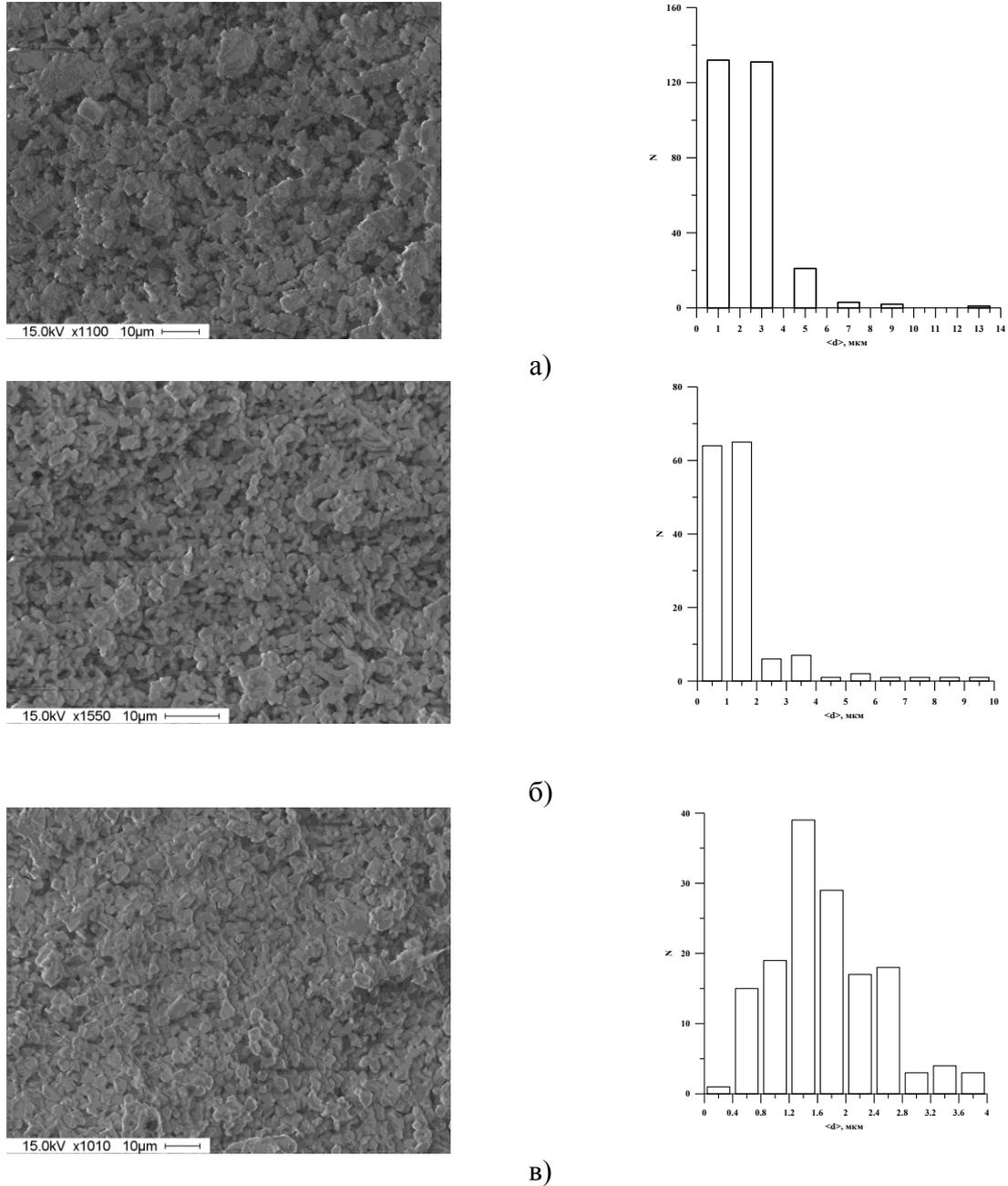


Рисунок 2 - Изображения структуры керамики и распределения пор по размерам после спекания образцов при температурах: а - 1300°C, б - 1400°C, в - 1500°C

Исследования механических свойств полученных образцов керамик показали, что при увеличении температуры спекания происходит значительное увеличение прочности на сжатие (прочность на сжатие в соответствии с усадкой и пористостью исследованных образцов приведены в таблице 1).

Таблица 1

Температура спекания	Усадка, %	Прочность на сжатие, МПа	Пористость, %	S уд.пов. м <sup>2</sup> /г
1300°С выдержка 1 час	7	6 ± 0.5	63 ± 2	3
1400°С выдержка 1 час	18	110 ± 5	50 ± 3	<1
1500°С выдержка 1 час	30	800 ± 15	20 ± 5	<1

### Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. - №6. - 1998. - С. 53 – 59.
2. Матренин С.В. Техническая керамика / С.В. Матренин, А.И. Слосман // Учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. - 75 с.
3. Шевченко В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. – М.: Наука, 1993. - 112 с.
4. Лукин Е.С. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов и др. // Конструкционные материалы. – 2007. – С. 4 – 13.
5. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. IV. Технологические методы получения высокодисперсных порошков для многокомпонентной керамики / Е.С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. - 1986. - № 9. - С. 2 – 10.
6. Козлова А.В. Структура и свойства оксид-гидроксидных материалов ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / И.А. Жуков, С.П. Буйкова, и др. // Изв. вузов. Физика. - 2010. - № 12/2. - С. 172 – 176.
7. Буйкова С.П. Структура и свойства пористой керамики ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / И.А. Жуков, А.В. Козлова и др. // Изв. вузов. Физика. - 2011. - Т. 54. - № 9/2. - С. 120 – 124.
8. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. - М.: Металлургия, 1970. - 376 с.

## ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

*Р.Э.ВИЦКЕ, А.А.КОНДРАТЮК*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### Введение

Большую группу композиционных полимерных материалов составляют армированные пластики, в которых в качестве полимерной матрицы применяются различные термореактивные и термопластичные полимеры, а для арматуры используются волокнистые и листовые материалы из стекла, полимеров, базальта, углерода и других материалов.

На современном этапе изделия из армированных композитов находят все более широкое применение в авиационно-космической технике, различных отраслях машиностроения, строительстве, при изготовлении аттракционов, водных горок, бассейнов, спортивного инвентаря и других товаров народного потребления. [1]

Данная технология относится к способам получения композиционных материалов на полимерной основе, армированных стальными сетками и стекловолокном, и может быть использована для получения полимерных композитов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

### Материалы и методика эксперимента

На предварительном этапе исследований, авторами были изготовлены композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), в которых в качестве наполнителя использовалась электролитическая мед марки «ПМС-1» в количествах 3,7,10,13,50% весовых.

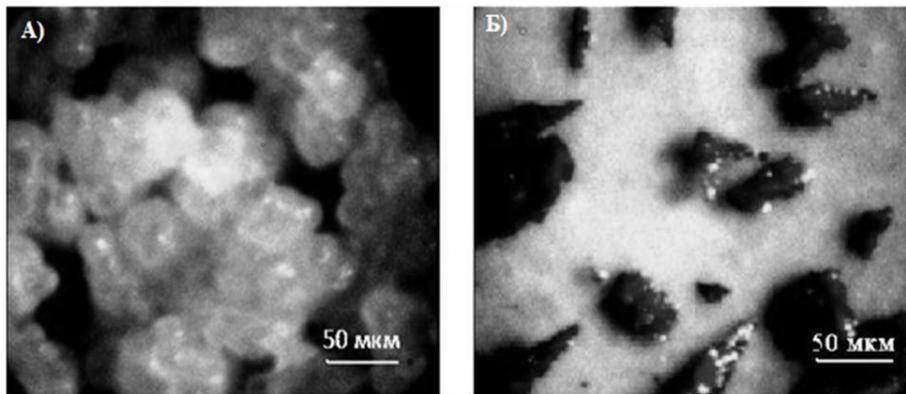


Рисунок 1 - Фотографии порошков (А – Порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена производства «ТХХК», Б– Порошок электролитической меди «ПМС-1»

Из данных составов методом горячего прессования были сформованы модельные заготовки, из которых изготавливались образцы для исследования их прочностных характеристик. Работы проводились на установке «Instron». Результаты приведены на рисунке 2. [2]

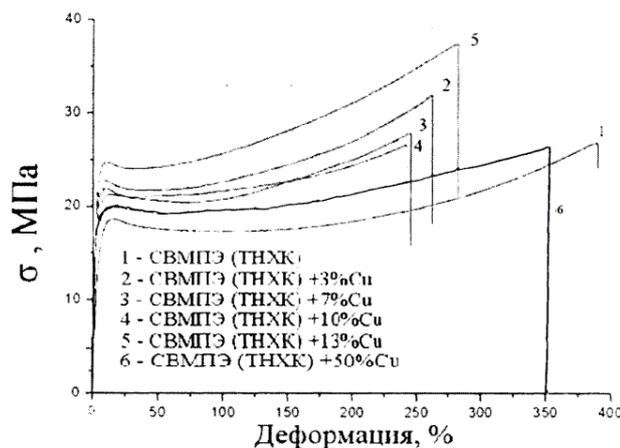


Рисунок 2 - График зависимости деформации от напряжения для образцов с различным содержанием модификатора (1 - чистый СВМПЭ, 2 – 3% Cu, 3 - 7% Cu, 4 - 10% Cu, 5 - 13% Cu, 6-50%,(весовых))

Анализ полученных данных показал, что наибольшую прочность имеет композит с содержанием Си в количестве 13% (весовых). Это предопределило использование данного состава в последующей работе.

Подготовка композиции заключалась в устранение эффекта слеживаемости чистого порошка СВМПЭ «ТНХК». методом подсушивания в печи типа «СНОЛ» в течении двух часов при  $T=95^{\circ}\text{C}$  и дальнейшем перемоле в «Смесителе С 2.0» в течении 30 минут, с присутствием в нем, инертных тел. После чего, был проведен ситовой анализ порошка на установке «ВП-С/220» результаты которого представлены на рисунке 3.

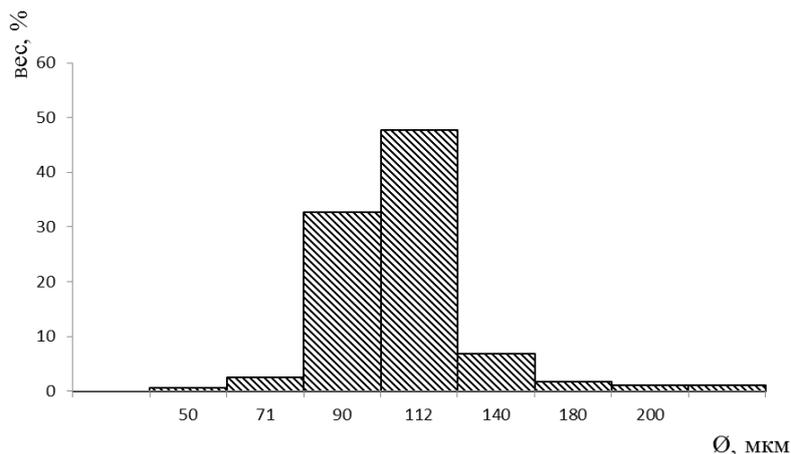


Рисунок 3 – Гистограмма распределение частиц (весовое) в зависимости от дисперсности СВМПЭ

В настоящее время существует мало литературных данных об использовании в качестве армирующего элемента стальной сетки, но логично предположить, что этот элемент улучшит и без того достаточно высокие механические характеристики композитов на основе СВМПЭ. В связи с этим фактом было принято решение использовать стальную сетку с крупной ячейкой ( $S_{к.я}=2.46\text{мм}^2$ ,  $d_{(проволоки)}=0,430\text{мм}$ ) и мелкой ( $S_{м.я}=1,1\text{мм}^2$ ,  $d_{(проволоки)}=0,351\text{мм}$ ), изображения которых представлены на рисунке 4. Переплетение сеток показано на рисунке 5.

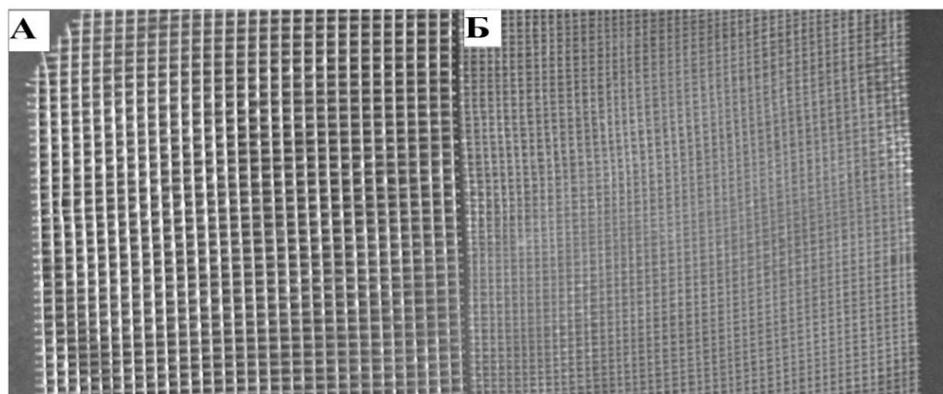


Рисунок 4 – Общий вид стальных сеток (А-крупная ячейка, Б-мелкая ячейка)

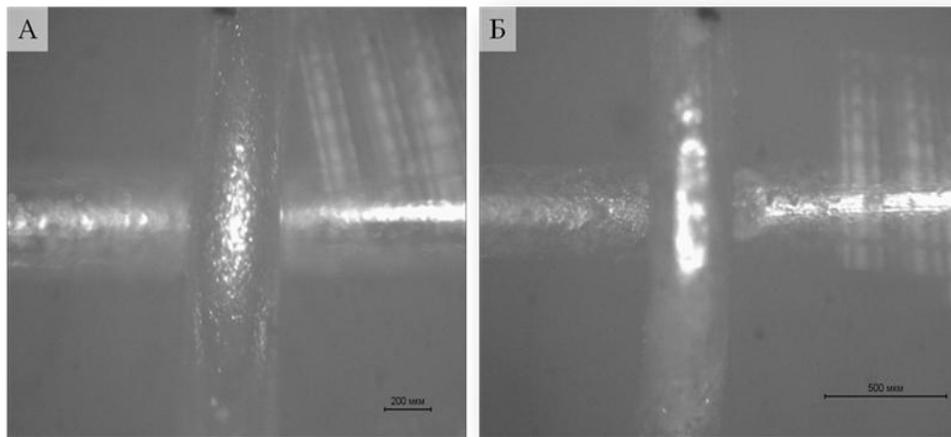


Рисунок 5 – Фотографии узлов переплетения (А-крупная ячейка, Б-мелкая ячейка)

Сетки предварительно обрабатывались по специальной технологии с целью устранения с их поверхности окислов.

Изготовление модельных заготовок армированных композитов проводилось методом компрессионного горячего формования (горячего прессования). Для которого была разработана оригинальная установка на основе разрывной машины «Р-20» и экспериментально определены усилия формования, температура и длительность процесса. Полученные заготовки представлены на рисунке 6.



Рисунок 6 – Общий вид модельных заготовок (1 - СВМПЭ армированный стальной сеткой с крупной ячейкой, 2 - СВМПЭ армированный стальной сеткой с мелкой ячейкой, 3 - 87% СВМПЭ+13% Cu армированный стальной сеткой с мелкой ячейкой)

### Заключение

В ходе изготовления модельных заготовок был отработан процесс армирования стальными сетками, композитов на основе СВМПЭ. Изготовленные образцы получились цилиндрической формы, стальные сетки находятся на пропорциональном расстоянии друг, относительно друга. Для сравнительно анализа изготовлен образец из СВМПЭ без модификатора. Проведены измерения твердости ряда композитов на основе СВМПЭ с различными армирующими материалами и несколькими видами наполнителей. Их численное значение составило:  $HV_{(СВМПЭ)}=318,3$ ;  $HV_{(СВМПЭ+3\% \text{ базальтового волокна})}=294$ ;  $HV_{(СВМПЭ \text{ армированный сеткой с мелкой ячейкой})}=343,1$ ;  $HV_{(СВМПЭ \text{ армированный сеткой с крупной сеткой})}=359,9$ ;  $HV_{(СВМПЭ+13\% \text{ Cu арми-})}$

рованный сеткой с мелкой ячейкой)=367,3;  $HV_{(СВМПЭ+3\%целлюлозы)}=294,1$ . Анализ полученных данных позволяет сделать заключение о том, что максимально значение твердости имеется у композита СВМПЭ+13%Cu армированного стальной сеткой с мелкой ячейкой. По данной технологии планируется провести армирование композита стекловолокном и провести ряд механических испытаний.

#### Список литературы

1. Бобович Б.Б Полимерные композиционные материалы, учебное пос. – М.: Изд-во МГИУ, 2009. – С. 59
2. Рогозина М.В., Недосекова О.Ю., Кондратюк А.А. Влияние составов полимерных композитов на физико-механические характеристики. Сборник научных трудов XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием «Новые материалы. Создание. Структура. Свойства», Томск, 9-13 сентября 2013. – С. 151-160.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА

*С.А. МЕЛЬНИКОВА<sup>1</sup>, О.А. ГУРОВА<sup>2</sup>, Е.А. ЗЕЛИЧЕНКО<sup>2</sup>, Б. С. ЗЕНИН<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина,30,

<sup>2</sup>СТИ НИЯУ МИФИ, г. Северск, пр. Коммунистический, 65.

E-mail: bosezen@tpu.ru

В настоящее время исследования, разработка и производство материалов медицинского назначения, то есть имплантатов – являются актуальными задачами для материаловедов, химиков и технологов [1].

Сегодня медицинское материаловедение переживает период создания новых материалов и технологий для продления и улучшения качества жизни. Важно получить такой материал, химический и фазовый состав которого обеспечивал бы восстановление и замену поврежденной кости [2]. К материалам, медицинского назначения, предъявляют высокие требования к биосовместимости, физико-механическим характеристикам, стабильности свойств, долговечной работы в среде человеческого организма [3].

Целью настоящего исследования - является изучение физико-механических свойств костного цемента на основе биологического гидроксиапатита и природного полимера.

Для создания исследуемых материалов использовали ультрадисперсный биологический гидроксиапатит (ГА) из костей сельскохозяйственных животных. Природный полимер применяли в качестве связующего органического матрикса. Изучаемые образцы были получены путем активного перемешивания порошка ГА и полимера в разных соотношениях.

Исследования структуры проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA с кратностью увеличения то 25 до 1000000 и разрешением до 1 нм. Испытания композитов на изгиб проводили с по-

мощью установки INSTRON 5582. Плотность определяли гидростатическим методом на аналитических весах ТУР WA – 33. Микротвердость измеряли на установке ПМТ – 3.

Таблица 1 - Состав исследуемых образцов

№ образца	Процентное соотношение содержания ГА/Полимер
1	60/40
2	70/30
3	75/25
4	80/20
5	95/5

Исследуемые образцы получены простым формованием: №№ 1, 5 в виде таблеток, а № № 2, 3 в виде стержней. Образец № 4 получен методом прессования под давлением  $P = 2.03 \cdot 10^5$  Па.

На рисунке 1 представлены графики зависимости плотности и микротвердости от процентного содержания полимера.

Анализ рисунка 1(а) показывает, что с увлечением содержания полимера плотность материала возрастает. Вероятно, это связано с особенностями пористой структуры материала, то есть чем больше полимера, тем в большей степени заполняется пространство между частицами ГА.

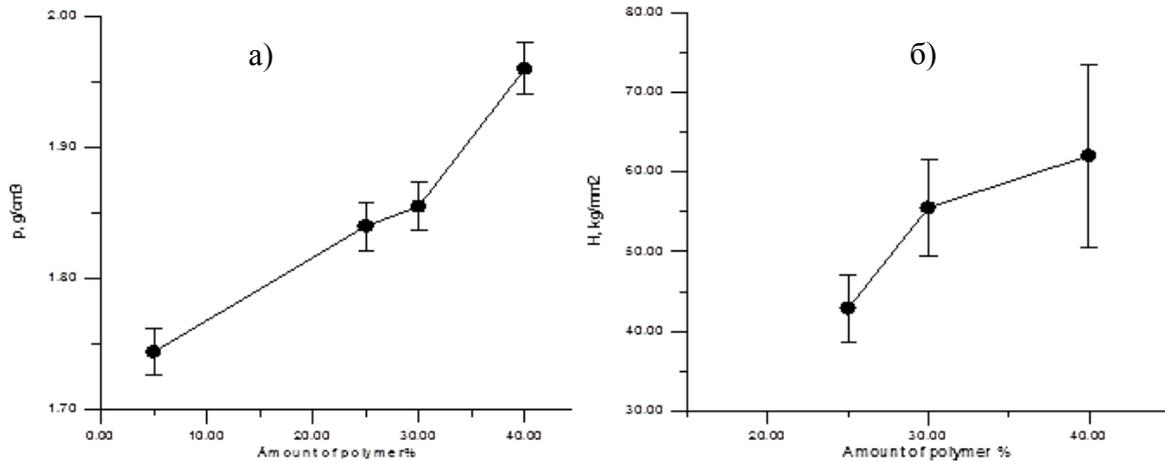


Рисунок 1 - Результаты исследования образцов: а) плотность б) микротвердость

Из рисунка 1(б) видно, что микротвердость образцов повышается с увеличением количества связующего органического матрикса. Такое поведение микротвердости хорошо согласуется с зависимостью плотности от количества полимера.

Образцы для исследования предела прочности при изгибе представляют собой бруски в форме параллелограмма, со средними размерами: 18\*9\*3мм.

Таблица 2 - Результаты испытания на изгиб

№ образца	№ 1	№ 2
Нагрузка, Н	41,5	28
Напряжение, МПа	23,79	15,98
Удлинение, мм	0.2	0.075

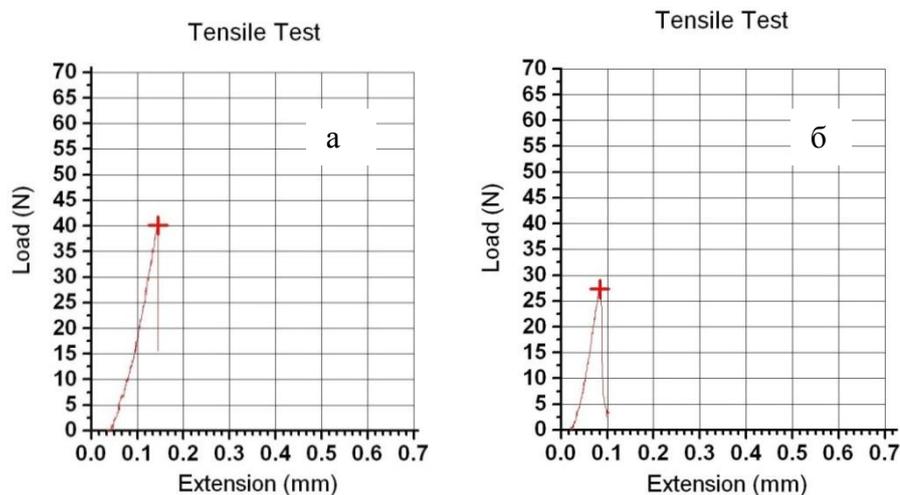


Рисунок 2 - Испытание на изгиб образцов: а) - №1 и б) - №2

Анализ данных, представленных в таблице № 2, свидетельствует о том, что увеличение содержания полимера на 10% приводит к повышению механических свойств на изгиб. Наглядно это демонстрирует рисунок 2. Такое поведение связано с процессом пластификации и заключается в упрочнении структуры композита при введении полимерного связующего наполнителя.

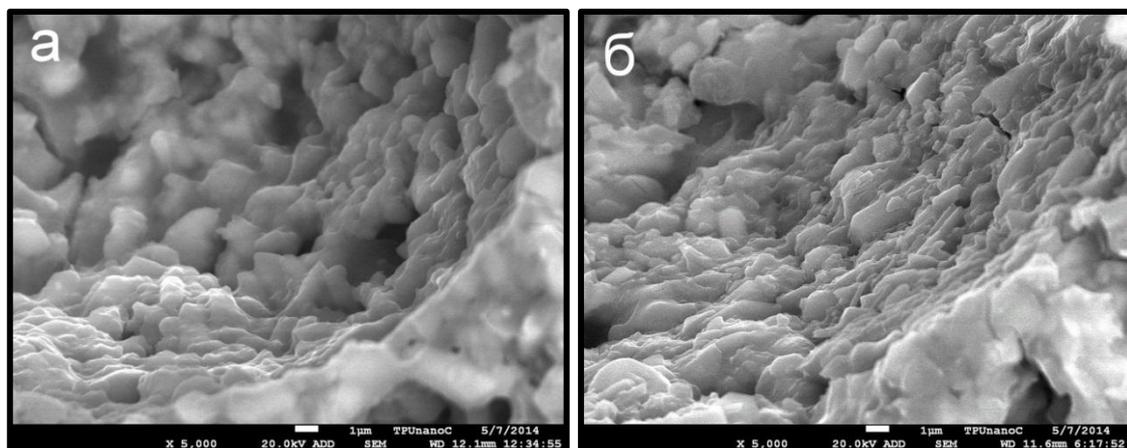


Рисунок 3 - Микрофотографии излома образцов при увеличении 5000: а – образец №1, б - образец №2

На рисунке 3 представлены микрофотографии образцов №1 и №2, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Из рисунка 3а видно, что образец с большим содержанием полимера, имеет более сглаженные линии поверх-

ности, отчетливо заметно как полимер обволакивает частицы ГА. На рисунке 3б ярко выражен рельеф порошинок, поверхность имеет более шероховатый характер.

#### **Выводы**

Исследуемый композиционный материал обладает высокой пористостью и шероховатостью, что является одним из главных условий формирования хорошей адгезии для костного имплантата.

Используемый биологический полимер позволяет регулировать физико-механические свойства получаемого композита, что позволяет решать различные задачи применения предлагаемого материала.

Данный материал можно рекомендовать как костный имплантат для заполнения костных полостей при травматологических операциях, фиксации эндопротезов и их амортизации.

#### **Список литературы**

1. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал - 2004. - Т. 8 - №1. - С.44-50.
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // наносистемы: физика, химия, математика – 2013. - 4 (1). - С. 24–47.
3. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии - 2010. - 79 (1).

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ФТОРОПЛАСТА 4 (Ф4) НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

*НГУЕН СУАН ТЬУК<sup>1</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

#### **Введение**

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в ряду полимерных связующих занимает особое место благодаря высокому сопротивлению изнашиванию, низкому коэффициенту трения, химической стойкости и высокой ударной вязкости СВМПЭ все чаще используется в машиностроении в узлах трения деталей машин и механизмов, а также изделия и конструкции специального назначения, в том числе корпусные элементы вооружений и военной техники, конструкционные материалы для авиа-, вертолето- и ракетостроения, средства индивидуальной и коллективной бронезащиты и т.д. [1]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяют кратно повысить износостойкость тяжело нагруженных изделий [2-4]. Основной проблемой при разработке СВМПЭ является низкая адгезионная способность [5,6].

Поиск путей повышения технологических свойств СВМПЭ без заметного снижения его механико-триботехнических характеристик является актуальной научно-технической проблемой.

В данной работе было исследование влияния Фторопласта 4 (Ф4) на структуру и свойства СВМПЭ.

### Материал и методики исследований

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5-15 мкм, фторопласт Ф4 с размером порошка 50-300 мкм (после обработки ультразвуком агломераты: 20-70 мкм). Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200°C со скоростью последующего охлаждения 3-4°C/мин. Оценку удельного давления экструдирования порошковых смесей проводили на плунжерном (поршневом) лабораторном экструдере UE-MSL.

Определение твердости по Шору Д проводили с помощью прибора «Instron 902». Износостойкость материалов при скольжении определяли по схеме «вал-колодка» с использованием машины трения СТМ-1. Изображения дорожек трения были исследованы с использованием оптического микроскопа «Carl Zeiss Stemi 2000-C» и площади дорожки трения были рассчитаны с помощью программного обеспечения «Rhinoseros, v 3». Механические свойства проводились с помощью разрывной машины «Instron 5582».

### Результаты исследований

В данной работе исследовали механические и триботехнические свойства композиций СВМПЭ с различным содержанием введенных в исходный порошковый фторопласт. Интенсивность изнашивания образцов в виде соответствующей диаграммы изображена на рис. 1.

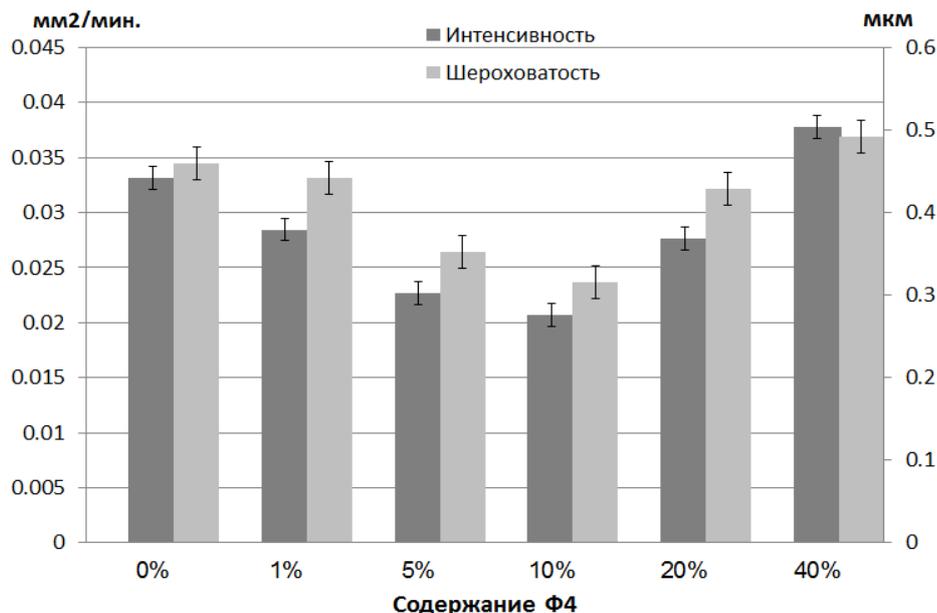


Рисунок 1 - Интенсивность изнашивания и шероховатость поверхности образцов при введении Ф4

Из рисунка видно, что при добавлении Ф4 до 10 мас. % в матрицу из СВМПЭ, интенсивность изнашивания снижается, и повышается с увеличением содержания Ф4 при наполнении до 40 мас. %.

Тоже видим, что изменение шероховатости поверхностей изнашивания коррелирует с интенсивностью износа, наименьшее значение шероховатости наблюдается в 1,6 раза при добавлении 10 вес. % Ф4.

Таблица 1 - Механические свойства СВМПЭ с добавкой Ф4

Материал	Плотность г/мм <sup>3</sup>	Твёрдость по Шору Д	Предел прочности МПа	Удлинение, %
СВМПЭ	0,92	60	32,2	485
СВМПЭ + 1 % Ф4	0,93	60,2	29,9	474,8
СВМПЭ + 5 % Ф4	0,97	59,5	28,5	438
СВМПЭ + 10 % Ф4	0,99	59,78	25,1	384,1
СВМПЭ + 20 % Ф4	1,01	59,6	22,6	322,2
СВМПЭ + 40 % Ф4	1,12	59,9	18,1	289

В табл. 1 приведены механические характеристики СВМПЭ с различным содержанием Ф4.

В результате исследований оказалось, что твёрдость такой композиции незначительно изменяется, а плотность новых композитов повышается с увеличением наполнителя.

Зависимость удлинения и предела прочности от содержания Ф4 в виде диаграммы показана на рис. 2 и на рис. 3.

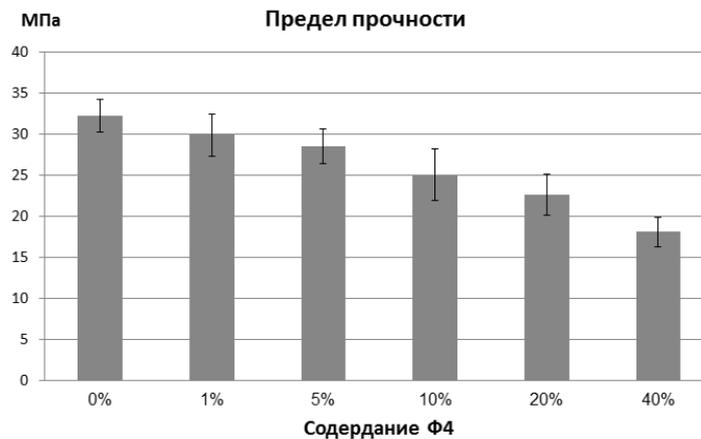


Рисунок 2 - Зависимость предела прочности от содержания Ф4

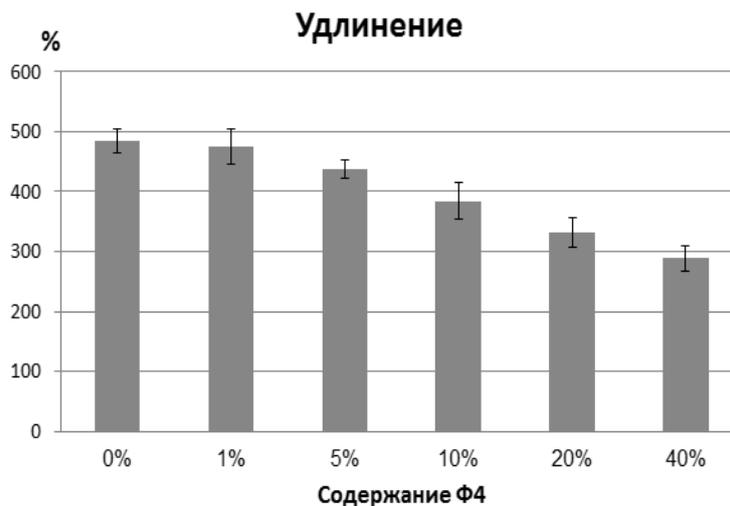


Рисунок 3 - Зависимость удлинения от содержания Ф4

Из рисунков видно, что предел прочности и удлинение образцов снижается с увеличением содержания Ф4. При введении 40 мас.% Ф4, удлинение снижется до 295 % и предел прочности снижается до 18 МПа.

#### **Заключение**

На основе сравнения полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Добавление Ф4 в матрицу из СВМПЭ с большим содержанием (больше 10 мас. %) не позволяет повысить износостойкость. При добавлении 10 мас. % наполнителя приводит к повышению износостойкости в 1,6 раза.

2. При введении Ф4, предел прочности и удлинение СВМПЭ снижаются с увеличением содержания наполнителя.

#### **Список литературы**

1. Козлова С.П. Трансфер технологий из транспортной отрасли в городское хозяйство по созданию изделий, обладающих антиобледенительными и антикоррозионными свойствами и способных работать в агрессивной среде / «Полимерный кластер Санкт-Петербурга», 2012.
2. Harley L. Stein. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE)//Engineered Materials Handbook.-1999, Vol.2: Engineering Plastics.
3. Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений//Трение и износ.- 2004(25), № 2, 202-206.
4. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications// Journal of Applied Polymer Science.- 2007, Vol.104, 4173-4181.
5. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. -262 с.
6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. пособие/ Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., под ред. А.А. Берлина.- СПб.: Профессия, 2008.- 560 с.

## **RESEARCH PROPERTIES OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE) BY ADDING $\text{MOS}_2$**

*NGUYEN XUAN THUC, S.V. PANIN*  
Institute of High Technology Physics  
Tomsk Polytechnic University

#### **Introduction**

Ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) among the series of polymeric binders occupies a special place because of the high wear resistance, low coefficient of friction, chemical resistance and high toughness of UHMWPE is increasingly used in engineering in friction machine parts and mechanisms, as well as product design and special purpose so also including housing elements of arms and military equipment, construction materials for aircraft, helicopters and rocket, individual and collective armor, etc.

[1]. Composites based on UHMWPE allow multiple increase durability heavily laden products [2-4]. Recently actively develop the micro-and nano-composites based on UHMWPE [5-9]. The type and size of fillers defined the region and the environment usage of the compositions (vacuum, reactive and inert environment, cryogenic or elevated temperatures).

Molybdenum disulfide is widely used as a lubricant (oil additive) in a wide temperature range (-45 to 4000 °C). Due to the layered structure of the lattice, molybdenum disulfide has high adhesion to the metal surface, quickly forming micro-layer (protective), heal micro-cracks and gaps lining friction surface [10].

Usage of filler as a solid lubricant in real research work investigates tribomechanical characteristics of composites based on UHMWPE with fillers MoS<sub>2</sub> under dry friction, boundary lubrication.

### Material and research methodology

The object of investigations was UHMWPE (GUR-2122) of Ticona Co (Germany) with molecular mass 4.0 million and particle size of 5-15 microns, molybdenum disulfide brand SPM-1 (∅ 1-7 microns). The samples of polymer composites obtained hot pressing with a pressure of 10 MPa and a temperature of 200 °C at a cooling rate of 5 ° subsequent C / min. The wear resistance of materials under dry friction was determined on a "roller-shoe" at a load on couple of samples of 160 N and a shaft speed of 100 rev / min in accordance with ASTM G99 drive friction CMT-1. Sample size was 7 \* 7 \* 10 mm<sup>3</sup>. Diameter of steel counterface SH15 was 62 mm. Friction surface samples were examined for optical profilometer Zygo New View 6200. Area track friction was determined using the software «Rhino Ceros 3.0». The physicomechanical characteristics of the samples were estimated using an Instron 5582 test machine.

### Research results

Table 1 shows the mechanical properties of UHMWPE with different fillings. The result of the research proved that the hardness of UHMWPE by adding MoS<sub>2</sub> changes slightly, the density of new composites increased with increasing content of MoS<sub>2</sub>. The yield's limit as well as the strengths limits decreases with the growth content of the filler in the composition but the elongation increases considerably.

Table 1. Mechanical properties of the compositions of UHMWPE-MoS<sub>2</sub>

The filler content of MoS <sub>2</sub> , wt. %	Density, ρ, g/cm <sup>3</sup>	Hardness Shore D	Yield point σ <sub>0,2</sub> , MPa	Ultimate strength σ <sub>B</sub> , MPa	Elongation to fracture ε, %
0	0,936	56,7	19,2	34,3	470
3	0,954	56,2	18,4	26,2	494
5	0,975	56,9	18,6	26,9	515
10	1,010	56,9	18,7	26,7	535

Figure 1 shows the dependents of the area of the friction track time trial under dry friction.

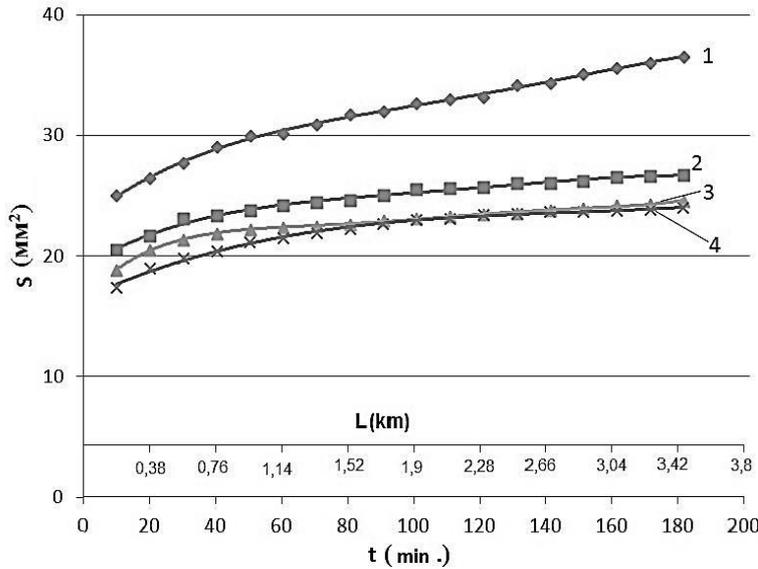


Figure 1. Kinetic curves of the wear of UHMWPE samples (depends on the area of the friction track time trial *under dry friction*):

1. UHMWPE,
2. UHMWPE + 3 wt. % MoS<sub>2</sub>,
3. UHMWPE + 5 wt. % MoS<sub>2</sub>,
4. UHMWPE + 10 wt. % MoS<sub>2</sub>

Figure 2 shows the wear rate of UHMWPE + n wt. % MoS<sub>2</sub> at the stage of steady deterioration in the regimes under dry friction and lubrication (distilled water).

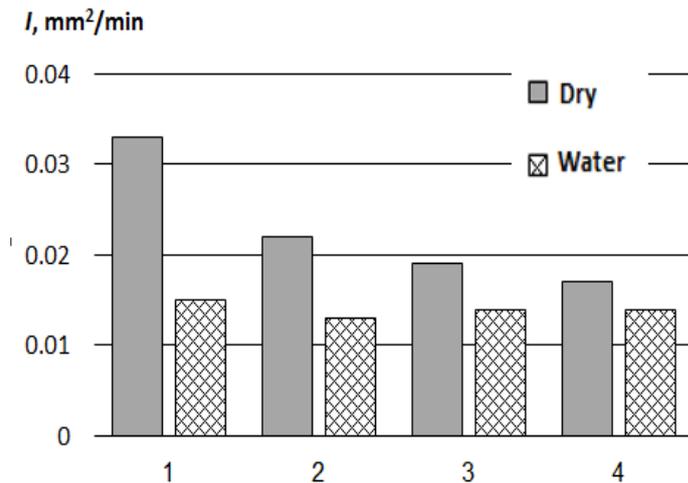


Figure 2 - Wear intensity (I) of UHMWPE and UHMWPE composites-MoS<sub>2</sub>: pure UHMWPE (1) UHMWPE + 3 wt. % MoS<sub>2</sub> (2), UHMWPE + 5 wt. % MoS<sub>2</sub> (3), UHMWPE + 10 wt. % MoS<sub>2</sub> (4) at the stage of steady deterioration in the regimes under dry friction and lubrication (distilled water).

The graph shows that the introduction of fillers UHMWPE wear resistance is significantly reduced. Minimum wear is observed the 2 times by adding 10 wt. % MoS<sub>2</sub>.

Figure also shows that the wear rate of UHMWPE in a wear condition of the lubricant (distilled water) is 2 times lesser than the wear condition of dry friction. The optimum value of the wear resistance is achieved by adding 10 wt. % MoS<sub>2</sub>.

Figure 3 shows the surface roughness of the friction of UHMWPE and composites UHMWPE-MoS<sub>2</sub>.

It can be seen that the change of the surface roughness is correlated to the wear intensity, the smallest surface of roughness observed in 2-fold by adding 10 wt. % MoS<sub>2</sub>.

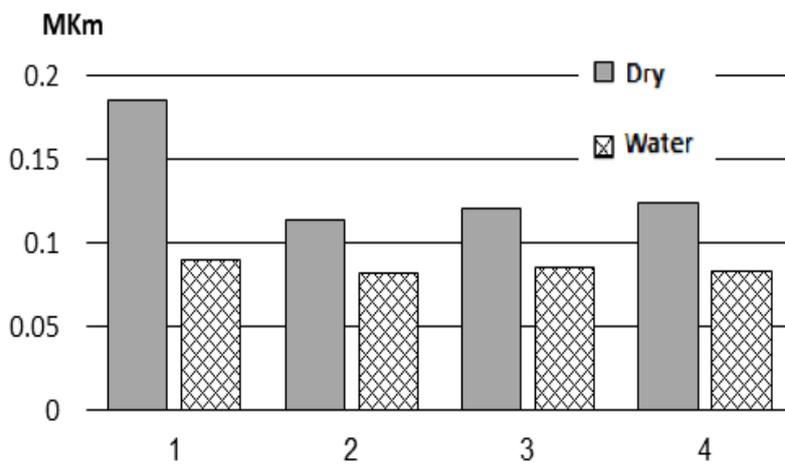


Figure 3 - The surface of roughness of the friction track (Ra) of UHMWPE and UHMWPE composites-MoS<sub>2</sub>: pure UHMWPE (1) UHMWPE + 3 wt. % MoS<sub>2</sub> (2), UHMWPE + 5 wt. % MoS<sub>2</sub> (3), UHMWPE + 10 wt. % MoS<sub>2</sub> (4) At the stage of steady deterioration in the modes of dry friction and lubrication (distilled water)

### Conclusion

Based on a comparison of the results obtained the following conclusions:

1. Introduction of commercially available filler MoS<sub>2</sub> slightly reduces the mechanical properties of the compositions based on UHMWPE (yield strength, tensile strength), durability of compositions based on UHMWPE increases when filled with 3-10 wt. % of filler doubles in dry sliding friction.

2. Molybdenum disulfide solid lubricant plays a role in the UHMWPE when tested under dry friction and when tested in the condition of lubricating water, provides high durability of the new composites in extreme conditions (low temperatures, aggressive media).

### References

1. Козлова С.П. Трансфер технологий из транспортной отрасли в городское хозяйство по созданию изделий, обладающих антиобледенительными и антикоррозионными свойствами и способных работать в агрессивной среде / «Полимерный кластер Санкт-Петербурга», 2012.
2. Harley L. Stein. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE)//Engineered Materials Handbook.-1999, Vol.2: Engineering Plastics.
3. Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений//Трение и износ.- 2004(25), № 2, 202-206.
4. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications// Journal of Applied Polymer Science.- 2007, Vol.104, 4173-4181.
5. Jiansong Zhou, Fengyuan Yan. Improvement of the Tribological Behavior of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene by Incorporation of Poly (Phenyl p-Hydroxyzoate) // Journal of Applied Polymer Science.- 2005, Vol.96, 2336-2343.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.-М.: Химия, 2000, 672 с.
7. Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes // Polymer. – 2003 (44), N 19, 5643-5654.

8. Виноградов А.В., Охлопкова А.А. Износостойкость дисперсно-наполненного ПТФЭ и критические концентрации ультрадисперсного наполнителя // Трение и износ. – 1995(16), №5, 931-937.
9. С.В. Панин, В.Е. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Пувадин и др. Модифицирование сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) нанонаполнителями для получения антифрикционных композитов// Известия вузов. Химия и химическая технология.- 2011 (54), вып.7, с. 102-106.
10. Shriver D.F., Atkins P.W, Overon T.L., Rourke J.P. Inorganic Chemistry.- New York: W.H. Freeman, 2006, 326 p.

## **ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*А.Н. КУЗНЕЦОВА<sup>1</sup>, В.В. ПРОМАХОВ<sup>1,2,3</sup>, И.А. ЖУКОВ<sup>2,3</sup>, С.П. БУЯКОВА<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [Justku@mail.ru](mailto:Justku@mail.ru)

### **Введение**

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется бескислородным керамикам, в частности, нитриду и карбиду кремния и композитам на их основе [1]. Несмотря на высокую температуру плавления бескислородных керамик, их использование в качестве материалов предназначенных для эксплуатации в кислородосодержащей атмосфере ограничено температурой окисления (~1100 °С). Материалы на основе диоксида циркония обладают уникальным сочетанием высокой (~2700 °С) температуры плавления, высокой прочностью, низкой теплопроводностью, высокой трещиностойкостью, устойчивостью к изнашиванию, термической и химической стойкостью [2]. При этом коэффициент линейного термического расширения  $ZrO_2$  близок к металлам, что даёт возможность использования циркониевой керамики в гибридных металлокерамических конструкциях и композитах.

Предсказать поведение материалов в сложных термомеханических условиях возможно только после детальных исследований кристаллической структуры и выявления закономерностей изменений фазового состава материалов в условиях близких к эксплуатационным. В связи с этим актуальной является задача изучения фазового состава и параметров кристаллической структуры керамики на основе  $ZrO_2$  при высоких температурах.

### **Материалы и методика**

В качестве материалов для исследований выбрана керамика на основе системы  $ZrO_2 - MgO$ . Образцы керамики были получены прессованием порошков с последующим спеканием полученных прессовок при температуре 1650 °С. Содержание стабилизирующей добавки  $MgO$  в исходных порошках составляло 3, 5, 10, 15 и 20 вес. %.

Исследования параметров кристаллической структуры и фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Для исследования параметров структуры и фазового состава при высоких температурах готовили тонкие ( $d \sim 2$  мм) образцы, которые помещались на подложку, нагреваемую до температуры испытаний. Затем проводили выдержку в течение 30 минут для установления температурного равновесия, после чего проводили съемку. Содержание фаз диоксида циркония оценивалось по соотношению интегральных интенсивностей линий I(111) тетрагональной фазы, кубической фазы и I(111), I(-111) моноклинной фазы [3].

### Результаты и обсуждение

Для исследований структуры и фазового состава керамики образцы подвергались полировке с применением алмазных паст различной дисперсности до появления зеркальной поверхности.

Установлено, что в структуре керамики системы  $ZrO_2 - MgO$  с содержанием оксида магния 10, 15 и 20 вес.% после спекания при температуре  $1650^\circ C$  и временем изотермической выдержки 1 час формируется композитная структура с матрицей из твёрдого раствора  $ZrO_2$  и включениями оксида магния в виде отдельных зёрен. При этом выявлено, что формирование композитной структуры в образцах заэвтектидных может привести к повышению устойчивости таких керамик к высокотемпературным воздействиям за счёт мелкокристаллической структуры и стабильности оксида магния к воздействию высоких температур.

Установлена зависимость между содержанием кубической модификации диоксида циркония в образцах и размером зёрен фаз, формирующихся в системе  $ZrO_2 - MgO$ . Показано, что содержание кубической фазы  $ZrO_2$  определяет размер зерна при её концентрации более 20%.

Был проведён фазовый анализ керамики при нормальных условиях, который показал, что фазовый состав образцов представлен моноклинной, тетрагональной и кубической фазами  $ZrO_2$ . При этом для образцов всех составов характерно преобладание кубической модификации диоксида циркония, рисунок 1.

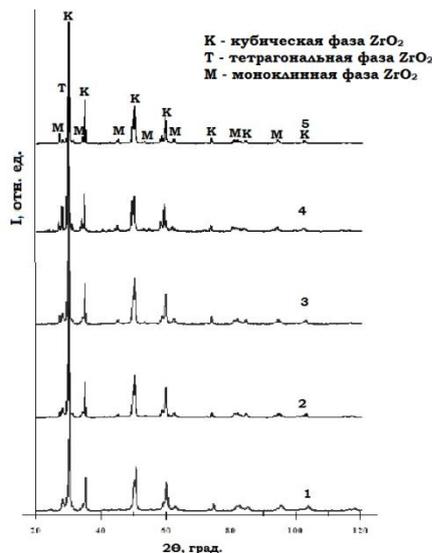


Рисунок 1- Рентгенограмма образца  $ZrO_2 - 3\% MgO$ : 1-  $25^\circ C$ ; 2 –  $1000^\circ C$ ; 3 –  $1100^\circ C$ ; 4 –  $1450^\circ C$ ; 5 -  $1550^\circ C$

Увеличение температуры съемки от 25 до 1550°C привело к увеличению среднего размера ОКР кубической фазы диоксида циркония от 40 до 90 нм. При этом наблюдалось уменьшение микродисторсии кристаллической модификации ZrO<sub>2</sub>. Анализ фазового состава образцов при высоких температурах показал, что качественного изменения в соотношении фаз не наблюдалось. Установлено увеличение доли моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> при увеличении температуры съемки.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК - 5681.2014.8 and МК - 5883.2014.8.*

#### **Список литературы**

1. Кульков С.Н, Буякова С.П, Масловский В.И. Структура, фазовый состав и механические свойства керамик на основе диоксида циркония // Бюллетень оперативной научной информации. 2003. № 13. С.34-35.
2. Попов В.В., Петрушин В.Ф. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO<sub>2</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №8. С. 8-13.
3. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Изд-во: металлургия, Москва, 1982. 632 с.
4. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. № 9, 200, С. 2 – 8.

### **ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

*А.А. ЗАЙКИНА<sup>1</sup>, Г.К. НУРЕНОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

<sup>2</sup>Томский политехнический университет

ovs@ispms.ru

Сварка трением с перемешиванием (СТП) является сравнительно новой технологией, впервые предложенной в СССР [1] и реализованной в современном виде в 1991 г. в Институте сварки (TWI, Cambridge, United Kingdom) [2]. Основой данной технологии является трение вращающегося инструмента цилиндрической формы между двух соединенных торцами (рис. 1) или внахлест пластинами металла.

В результате трения скольжения осуществляется фрикционный нагрев и массоперенос металла, которые характерны для трения скольжения металлических материалов [3]. В этом случае температура и напряжения в поверхностных слоях металлов, примыкающих к инструменту, приводят к формированию деформированного слоя путем фрагментации исходной структуры и движения трехмерных структурных элементов (фрагментов) по схеме «сдвиг+поворот» [4]. Дополнительным фактором, обеспечивающим перемешивание материалов и образование прочного соединения двух пластин, является вращение инструмента. Преимуществом метода СТП по сравнению с обычными методами сварки можно считать отсутствие расплава при сварке трением и дефектов, обусловленных затвердеванием жидкого металла. Поскольку процесс осуществляется при температуре ниже температуры плавления,

в сварных деталях отсутствуют искажения и поводки. Сварка трением с перемешиванием успешно применяется при соединении различных металлов и сплавов: алюминия, титана, меди и стали, но наибольшее распространение получила при сварке конструкций из алюминия и его сплавов [5]

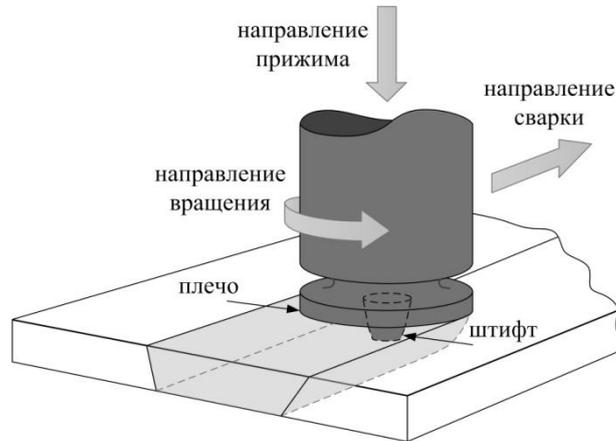


Рисунок 1 - Схематическое изображение процесса сварки трением с перемешиванием

При сварке трением с перемешиванием одновременно протекают процессы, связывающие воедино макро- и микропластическую деформацию, квазиупругое взаимодействие контактирующих поверхностей инструмента и свариваемых деталей, внутреннее и внешнее трение, массоперенос больших объемов материала, не связанный с диффузией, локальное повышение температуры, вызванное фрикционным нагревом и пластической деформацией, автоколебания и многие другие явления. Все эти процессы, в той или иной степени, обуславливают формирование микроструктуры сварного шва, от которой зависят его прочностные свойства. Как правило, к наиболее опасной зоне сварного шва следует отнести область примыкания шва к основному металлу. Это связано с несовместностью деформаций пластифицированного материала, увлекаемого инструментом, и основного металла, который лишь частично деформируется. При обычном трении скольжения в данной области образуются трещины и несплошности, которые представляют собой макроконцентраторы напряжений, способствующие разрушению детали [6].

#### **Особенности структуры сварного шва сплава алюминия с магнием**

Изложенный в данной статье материал посвящен изучению особенностей структуры сплава АМг5 вблизи границы раздела основного металла со сварным швом. Интерес к данным исследованиям вызван тем, что при испытании на растяжение образцов со швом, полученным методом сварки трением с перемешиванием, разрушение имело место именно вблизи границы раздела. Исследования проводили с использованием металлографического микроскопа «Neophot-32», растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа X-act производства Oxford Instruments (UK).

Металлографический анализ структуры сплава (показал, что граница шва и основного металла не размытая, структуры металла основы и шва существенно различаются. Наблюдается резкий переход от крупнозернистой структуры основного

металла к мелкокристаллической структуре зоны сварного шва (рис. 2,а). Структура основного металла – зеренная, форма зерен вытянута вследствие деформирования при прокатке. Границы хорошо видны после травления из-за их высокой травимости, обусловившей образование пустот. Частицы второй фазы ( $\beta$ -фаза AlMg) равномерно распределены в объеме сплава. Их размеры чрезвычайно малы, и по данным сканирующей электронной микроскопии составляют менее 1 мкм (рис. 2,б).

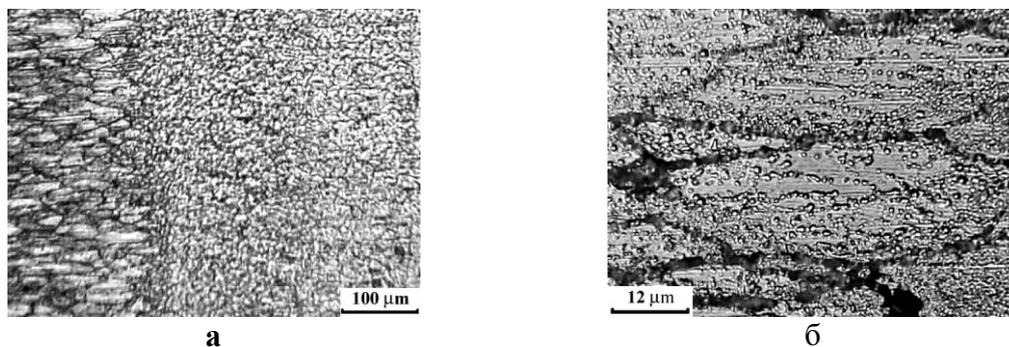


Рисунок 2 - Граница сварного шва (а) и микроструктура металла основы (б)

Строение металла в зоне сварного шва сплава АМг5 неоднородно (рис. 3): вблизи основного металла на глубине около 100 мкм структура наиболее дисперсная, далее следует полоса с более крупным зерном (на рис. 3,а выделено стрелками), сменяющаяся вновь ультрадисперсной.

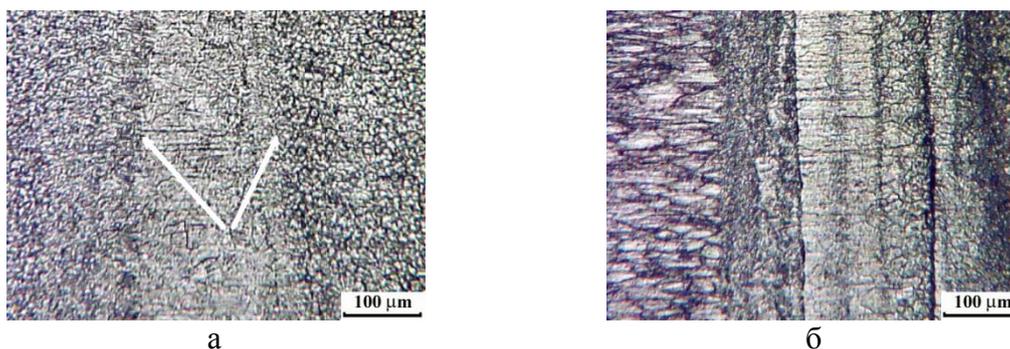


Рисунок 3 - Микроструктура сварного шва сплава АМг5

Такое различие в размерах зерен в области сварного шва сплава АМг5 связано с распределением температуры в процессе сварки трением. Увеличение размера зерен в отдельных областях сварного шва, скорее всего, обусловлено процессом динамической рекристаллизации, вызванного особенностями распределения температуры при пластической деформации и фрикционном нагреве.

Эта полосчатость или неоднородность структуры может отрицательно влиять на механические свойства сваренной детали. На рисунке 3,б хорошо видны трещины на границах зон с различным размером зерен, которые образовались перпендикулярно оси нагружения при испытании образца на растяжение. Сформировавшаяся структура сварного шва относится к типу градиентных структур с плоской границей раздела. Известно, что при нагружении материалов, имеющих такие границы раздела, вследствие несовместности деформации и локализации напряжений происходит образование и распространение трещин именно вдоль границы раздела [6]. Существование опасной зоны в месте примыкания сварного шва к основному металлу в на-

стоящее время является одной из основных проблем, сдерживающих расширение использования СТП.

*Работа выполнена по проекту № III.23.2.4 Программы III.23.2 фундаментальных исследований СО РАН на 2013–2016 гг., и финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 02.G25.31.0063) в рамках реализации Постановления Правительства РФ № 218.*

**Список литературы**

1. Клименко Ю.В. Способ сварки металлов трением, USSR Patent № 195846. (1967).
2. Thomas W.M., Nicholas E.D., Needham J.C., Murch M.G., Templesmith P., and Dawes C.J. G.B. Patent Application No. 9125978.8.(1991).
3. Kolubaev A., Tarasov S., Sizova O., Kolubaev E. Scale-dependent subsurface deformation of metallic materials in sliding, Tribology International. V. 43 (4) (2010) 695-699.
4. Panin V.E. Foundations of physical mesomechanics, Phys. Mesomech. 1 (1) (1998) 5-22.
5. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing, Materials Science and Engineering: R: Reports. 50 (1-2) (2005) 1-78.
6. Колубаев А.В., Тарасов С.Ю., Сизова О.В., Колубаев Е.А., Иванов Ю.Ф. Эволюция структуры поверхностного слоя металлов в условиях трения скольжения. – Трение и износ. 28 (6) (2007) 582-590.

Научное издание

**СОВРЕМЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:  
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ**

**Сборник трудов**

Всероссийской школы-семинара  
с международным участием

Компьютерная верстка *И.Э.Васильева*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета