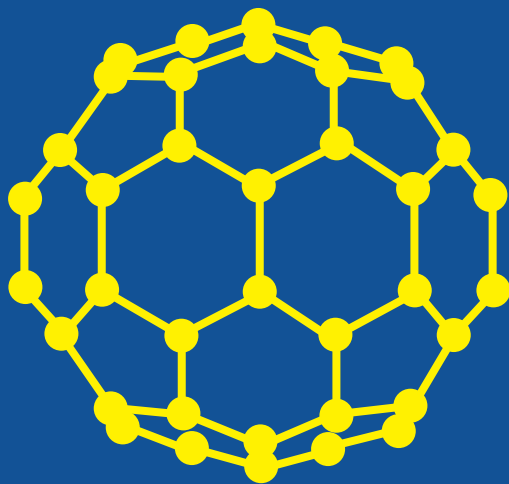


# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

V



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Тольяттинский государственный университет

# **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Учебное пособие

Том V

Под редакцией профессора,  
доктора физико-математических наук Д.Л. Мерсона

Допущено учебно-методическим объединением по образованию  
в области металлургии в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению «Металлургия»

Тольятти  
Издательство ТГУ  
2013

УДК 669.017+620.22

ББК 30.3

П278

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор *А.М. Глезер*;  
Dr. Eng., профессор *А.Ю. Виноградов*.

Авторы:

В.Н. Лясников (глава 1)  
А.В. Колубаев (глава 2)  
А.А. Викарчук, А.Ю. Романов (глава 3)  
А.А. Казаков, Д.В. Киселев (глава 4)  
А.В. Кудря (глава 5)  
О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин (глава 6)

Автор предисловия – Д.Л. Мерсон

**П278** Перспективные материалы : учебное пособие / В.Н. Лясников [и др.] ; под ред. Д.Л. Мерсона. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2013. – Т. V. – 422 с. : пер.

Учебное пособие составлено по материалам лекций, прочитанных ведущими учеными-материаловедами России, ближнего и дальнего зарубежья на Международной школе «Физическое материаловедение».

Изложены современные представления о структуре и разнообразных свойствах нанопокровов и нанобъектов различного назначения, материаловедческих аспектах в области трибологии, вопросах контроля и обеспечения качества металлических материалов, а также современные взгляды на единство материалов различной природы.

Для студентов, аспирантов и специалистов, работающих в области материаловедения, физики прочности и пластичности и смежных областях знаний.

УДК 669.017+620.22

ББК 30.3

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии.

ISBN 978-5-8259-0734-4

© ФГБОУ ВПО «Тольяттинский  
государственный университет», 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2006, 2007, 2009 и 2011 годах вышли в свет I–IV тома учебного пособия «Перспективные материалы», изданные по материалам лекций, прочитанных ведущими учеными-материаловедами России, ближнего и дальнего зарубежья на соответствующих Международных школах «Физическое материаловедение». Эти книги призваны донести до читателя наиболее актуальную информацию, отражающую современные представления в различных областях знаний.

В сентябре 2011 года под эгидой Министерства образования и науки РФ и Научного совета РАН по физике конденсированных сред в городе Тольятти состоялась V Международная школа «Физическое материаловедение», посвященная различным проблемам перспективных материалов, итогом которой стал выпуск настоящего издания – V тома учебного пособия «Перспективные материалы». Авторы пособия являются признанными учеными в своих областях знаний и представляют наиболее известные научные школы таких городов, как Москва, Санкт-Петербург, Саратов, Казань, Томск и Тольятти.

У том состоит из 6 глав, в которых рассмотрены актуальные проблемы материаловедения: получению и формированию структуры плазмонапыленных биоактивных наноструктурированных покрытий посвящена глава В.Н. Лясникова; в главе А.В. Колубаева рассмотрены материаловедческие аспекты науки о трибологии; в главе А.А. Викарчука в соавторстве с А.Е. Романовым рассматриваются перспективы использования нано- и микрообъектов с развитой структурой, получаемых по оригинальной методике, для производства катализаторов нового поколения; глава соавторов А.А. Казакова и Д.В. Киселева посвящена решению важной задачи автоматизации оценки качества микроструктуры с помощью современных программных продуктов; вопросам обеспечения качества сталям повышенной прочности посвящена глава А.В. Кудри; в определенной мере революционные взгляды на единство структуры и свойств всех металлических и неметаллических материалов, которые пока нельзя назвать устоявшимися, изложены в главе О.С. Сироткина и Р.О. Сироткина.

В настоящем издании материалы лекций публикуются в основном в авторской редакции.

Авторы выражают глубокую признательность Е.В. Черняевой, взявшей на себя нелегкий труд по техническому редактированию материалов большого авторского коллектива, и рецензентам учебного пособия доктору физико-математических наук А.М. Глезеру и профессору А.Ю. Виноградову.

Авторы выражают благодарность руководству Тольяттинского государственного университета за помощь в издании настоящего учебного пособия.

*Д. Л. Мерсон*

# Глава 1. ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ, ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

**Лясников В. Н.**

*Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия*

**Лясников Владимир Николаевич** – президент Научно-промышленной Ассоциации «Плазма Поволжья», заведующий кафедрой «Физическое материаловедение и технология новых материалов» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., профессор, доктор технических наук, Заслуженный деятель науки РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ.



Лясников В.Н. известен в научном мире как крупный специалист в области физикохимии плазмонапыленных материалов и покрытий, используемых в современной электронной технике, медицине, машино- и приборостроении. Под его руководством выполнены комплексные исследования физико-химических и механических свойств плазмонапыленных покрытий, разработано технологическое напылительное оборудование и соответствующие технологии получения эмиссионных и антиэмиссионных, геттерных, электроизоляционных, износостойких, проводящих и других покрытий. Создана гамма композиционных биоактивных наноструктурированных покрытий со специальными свойствами, используемых в биомедицинской практике. Автор 16 монографий и 12 учебных пособий. Им опубликовано более 500 научных статей, 40 авторских свидетельств и патентов, подготовлено более 40 кандидатов и докторов наук. Большое внимание В.Н. Лясников уделяет электрофизическим методам воздействия (лазерному, ультразвуковому, ионному, термическому и др.) при формировании наноструктурированных порошковых покрытий с целью управления свойствами полученных покрытий.

**Ключевые слова:** плазменное напыление; наноструктурированные покрытия; биоактивное покрытие; внутрикостный имплантат; свойства плазмонапыленных покрытий; атомно-силовая микроскопия (АСМ); гидроксиапатит (ГА); трикальцийфосфат (ТКФ); плазменное оборудование; аморфная фаза (АФ); аморфизация; размерный эффект.

### **Основные термины и определения**

*Плазма* (plasma) – ионизированный газ.

*Внутрикостный имплантат* (intraosseous implant) – класс изделий медицинского назначения, используемых для вживления в организм в роли несущей основы для прикрепления съемных и несъемных протезов.

*Остеоинтеграция* (osseointegration) – процесс заживления костной ткани, благодаря чему костная ткань прорастает в поверхностный слой имплантата без образования фиброзной ткани.

*Размерный эффект* (size effect) – резкое изменение свойств материала в результате уменьшения его размеров.

*Аморфизация* (amorphization) – переход кристаллической фазы материала в аморфную.

*Фаза* (phase) – однородная по составу и свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других фаз поверхностями раздела, на которых скачком изменяются свойства.

*Твердость* (hardness) – способность тела сопротивляться внедрению в него другого, более твердого тела.

*Адгезия* (adhesion) – сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел, обусловленное межмолекулярным взаимодействием в поверхностном слое.

*Адсорбция* (adsorption) – изменения концентрации одного вещества (газа, жидкости) у поверхности другого вещества (жидкости, твердого тела).

*Биотехническая система* (bioengineering system) – особый класс больших систем, представляющих собой объединение биологических и технических элементов, связанных между собой в едином контре управления.

*Морфологическая гетерогенность* (morphological heterogeneity) – характеристика материала (покрытия), связанная с количеством элементов поверхности (выступов, углублений и пор) и их распределением.

*Остеобласт* (osteoblast) – костеобразующие клетки, синтезирующие межклеточное вещество-матрикс.

*Атомно-силовая микроскопия* (atomic force microscopy) – ряд методов исследования и модификации поверхности, позволяющие получать ее изображение атомарного размера и определяющих физико-механические свойства.

### **Используемые сокращения**

**ГА** – гидроксиапатит

**ТКФ** – трикальцийфосфат

**ТФ** – тетракальцийфосфат

## **Введение**

В последнее время электроплазменное напыление находит широкое применение в производстве приборов, аппаратов и материалов для медико-биологического применения. Весьма важной медико-технической, а также социальной проблемой в настоящее время является исправление дефектов зубных рядов, челюстно-лицевого, а также опорно-двигательного аппарата. Наиболее эффективным решением данной проблемы является использование внутрикостных имплантатов, которые широко используются в последнее время. Установка таких искусственных опор, как дентальные имплантаты, позволяет полностью решить проблему восстановления нарушенных или утраченных функций зубочелюстной системы. Вид конструкции дентальных имплан-



татов определяется не только медико-биологическими показаниями, но и возможностями современных высоких технологий. Эффективность в получении требуемых результатов лечения и реабилитации пациентов достигается, благодаря применению имплантатов комбинированной конструкции. Основа имплантата выполнена из компактного биосовместимого материала, воспринимающего жевательную нагрузку от зубного протеза, а покрытие, контактирующее с живой костной тканью, обладает биоактивными свойствами, необходимыми для высокой остеоинтеграции, т.е. приживления имплантата и повышения срока его службы. Важное значение при конструировании дентальных имплантатов имеет их форма, а также структура поверхности, которые существенно влияют на способность к необходимому взаимодействию элементов биотехнической системы «зубной протез–имплантат–биоткань».

Электроплазменная обработка охватывает как многотоннажное производство, так и производство небольших количеств веществ, материалов и покрытий с особыми физико-химическими и механическими свойствами. В настоящее время вопросам исследования свойств плазменных покрытий, разработки и оптимизации технологии и оборудования, их практическому использованию в производстве уделяется огромное внимание. Так, современные биоматериалы, используемые при создании внутрикостных имплантатов, не обладают всеми свойствами живой биологической ткани (например, костной). Тем не менее, биоматериалы (в том числе, биопокрытия), состоящие из нескольких компонентов или слоев, позволяют изготовить имплантат, весьма близкий к биотканям по своим биологическим, физико-химическим, механическим и другим свойствам [1, 2].

Успехи в развитии плазменного напыления связаны, в первую очередь, с высокими энергетическими и газодинамическими параметрами низкотемпературной плазмы и объясняются:

– возможностью проведения технологического процесса напыления в камере с контролируемой средой (нейтральной, восстановительной, окислительной и др.) и с регулируемым в широком диапазоне давлением – от нескольких сотен тысяч до долей Паскаля;

- легкостью и простотой регулирования мощности плазменной струи в диапазоне от 1 кВт и более, удельного потока – 1 Вт/с, скорости истечения плазмы – 1 м/с и выше;

- относительной простотой автоматизации и комплексной механизации технологических процессов;

- возможностью интеграции процессов плазменной очистки, активации поверхности и отжига, пайки и напыления в одном технологическом объеме установки без промежуточного хранения, транспортировок и т.д.;

- высокой экологической культурой производства.

Температуру плазменного факела без особого труда можно регулировать при напылении в диапазоне от нескольких тысяч градусов до десяти-двадцати тысяч градусов и выше. При этом температура напыляемой детали (подложки) возрастает не более чем до 473–523 К (если специально не стоит задача разогрева подложки до более высокой температуры).

Это позволяет напылять практически любые материалы, плавящиеся конгруэнтно без разложения и возгонки, на металлические, керамические и другие детали со скоростью от 1–2 мкм/мин и более из расчета покрытия площади, равной 1 дм<sup>2</sup>. Однако получение высококачественных плазменных покрытий с заранее запрограммированными свойствами и эффективное их использование в производстве требует решения ряда проблем, к числу которых, в первую очередь, следует отнести разработку, изготовление и внедрение в производство высокомеханизированного эффективного оборудования и технологии напыления.

Использование низкотемпературной плазмы в производстве биомедицинских изделий и приборов, а также широкой гаммы материалов открывает большие возможности для интенсификации существующих технологических процессов, а также для создания принципиально новых технологий. Большие перспективы в этом смысле открывает плазменная обработка (в том числе, и напыление) различных материалов в контролируемой среде. Целенаправленно регулируя режимы напыления и среду, в которой осуществляется технологический процесс, а также производя дозированную активацию (модификацию) подложки и покрытия газовыми разрядами, можно без особого труда кардинально изменять свойства покрытий в требуемом направлении.

Покрyтия имплантатов должны обладать определенным комплексом свойств, включающим высокую адгезию, наличие биоактивности, необходимой пористости, развитую морфологию, что требуется для эффективной остеоинтеграции имплантатов. Улучшение приживляемости костных имплантатов с покрытиями обеспечивается за счет повышения адсорбции белковых молекул и адгезии костных клеток, благодаря приближению их фазово-структурного состояния и свойств к параметрам костной ткани. Это может быть достигнуто путем формирования необходимой структуры и морфологической гетерогенности в объеме и на поверхности покрытий [3–5].

Однако при этом высокая адгезия электроплазменных покрытий не всегда достигается, а существующие методы повышения прочности сцепления имеют ряд серьезных недостатков. Решение проблемы создания биосовместимых керамических покрытий при высокой прочности сцепления с основой имеет определяющее значение для повышения эффективности применения газотермических способов при изготовлении высококачественных внутрикостных имплантатов.

Более того, для улучшения пластических, антифрикционных, теплозащитных и других свойств покрытий в исходную шихту (напыляемый порошок основного материала) вводят различные добавки, которые играют роль пластификаторов, цементирующих, износостойких и жаростойких и других элементов.

Использование плазменных процессов в производстве биомедицинских аппаратов и материалов позволяет успешно решать такие научно-технические проблемы, как:

1. Изготовление и использование плазмонапыленных покрытий в качестве биоактивных из гидроксипатита и других материалов, в том числе, из титана и гидрида титана.

2. Целенаправленное изменение свойств исходных материалов и создание новых. Так, например, в последнее время с помощью электроплазменного напыления на поверхности внутрикостных имплантатов формируют биоактивное наноструктурированное покрытие с высокой пористостью и удельной поверхностью. Это обеспечивает оптимальное взаимодействие между имплантатом и тканями организма.

3. Создание принципиально новых техпроцессов. В частности, важнейшей тенденцией развития современного технологического плазменного оборудования является увеличение количества операций, выполняемых на одной установке, т.е. интеграция таких процессов, как плазменная очистка, активация подложки, отжиг, пайка и напыление в контролируемой среде или в динамическом вакууме на одном и том же оборудовании, в одном и том же технологическом объеме и др. Однако следует иметь в виду, что процесс интеграции значительно усложняет структуру оборудования, оптимальный вариант которого выбирают из огромного числа переборок (выборок). То же самое относится и к разработке технологий. Поэтому большое значение в этом смысле приобретает применение формализованных математико-статистических методов при создании оборудования и технологий плазменной обработки материалов.

4. Создание новых типов материалов, приборов и аппаратов (в том числе, современной исследовательской аппаратуры) на основе использования новых технологий и полученных с их помощью наноструктурированных композиционных материалов – металлов, полупроводников, керамики, их композиции. Сюда же следует отнести широкий класс кальцийфосфатной керамики – гидроксиапатит, трикальцийфосфат и др., а также композиционные биоактивные материалы и покрытия.

В последнее время открылась широкая перспектива использования плазменной технологии для создания в едином технологическом цикле многослойных биоактивных наноструктурированных пористо-порошковых покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов в стоматологии и ортопедии. Это позволяет достаточно эффективно устранять дефекты зубных рядов, а также решать серьезные проблемы опорно-двигательного аппарата в ортопедии.

Установлено, что наибольшую роль при этом играет повышение температуры контакта в зоне взаимодействия напыляемых частиц и основ, получаемое различными методами, чем устраняются нежелательные фазово-структурные превращения (аморфизация, появление быстрорезобируемых фаз), образование дефектов (микротрещин), обеспечивается регулирование размера

структурных элементов покрытий (зернового состава, их формы и распределения по размерам, поверхности и объему).

Известно, что повышение надежности и срока службы имплантатов и снижение доли случаев их отторжения является чрезвычайно важной и актуальной задачей, поскольку обеспечивает получение существенного медико-технического, экономического и социального эффекта. Ее решение достигается за счёт создания и применения комплекса мероприятий по усовершенствованию технологии получения покрытий с высокими биомеханическими свойствами на поверхности основы имплантата. Для формирования данных параметров целесообразнее всего применять рациональное сочетание технологических режимов нанесения покрытий. Это может позволить получать покрытия с необходимыми показателями фазового состава, морфологической гетерогенности, пористости и прочности сцепления.

### **1.1. Процесс плазменного напыления порошковых материалов**

В плазменную струю, создаваемую с помощью плазменной горелки (плазмотрона), впрыскивается непрерывно порошок напыляемого материала. Частицы порошка подхватываются потоком плазмы, ускоряются и разогреваются до высокой температуры. На пути движения частиц на определенном расстоянии от плазменной горелки устанавливается напыляемая подложка. В момент столкновения частицы с подложкой происходит формирование плазменного покрытия [6, 7].

Технологический процесс нанесения покрытия на подложку, как правило, состоит из двух этапов. На первом этапе производится активация напыляемой поверхности. Второй этап процесса состоит в формировании покрытия из рабочего вещества. Механизм формирования покрытия определяется типом рабочего вещества и физико-химическими условиями на подложке.

Основными физико-химическими механизмами электроплазменных способов обработки деталей являются катодное распыление, химические и плазмохимические реакции, адсорбционно-десорбционные и диффузионные процессы на подложке и в объеме покрытия в случае напыления (рис. 1.1.1).

Известно, что поверхность твердого тела представляет собой область со специфическими свойствами, отличными от объемных свойств. Атомы и ионы, расположенные на поверхности, подвержены действию сил со стороны других атомов или ионов твердого тела, существенно отличающихся от сил, действующих в объеме. На поверхности атом (ион) имеет меньшее, чем в объеме, число ближайших соседей.

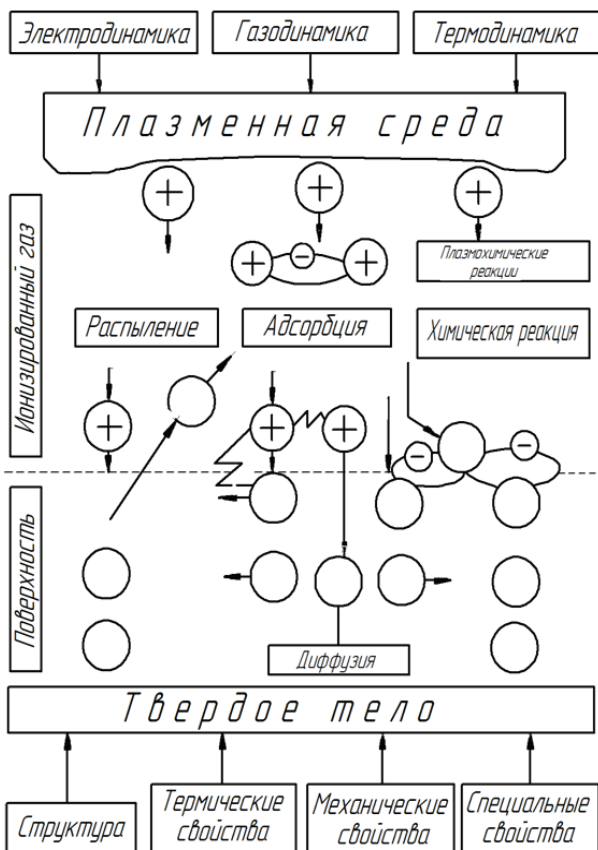


Рис. 1.1.1. Схема физико-химических механизмов электроплазменной обработки: + – ионы; – – электроны; O – нейтральные частицы

Для компенсации нарушенной симметрии поверхностные атомы адсорбируют чужеродные атомы из окружающей среды. Массы, атомные размеры и другие ионные и электронные свойства адсорбируемых атомов могут отличаться от соответствующих свойств атомов поверхности. Поэтому на поверхности наряду с адсорбционными явлениями происходят сложные химические процессы. Результатом процесса адсорбции и химических реакций на поверхности является так называемая «реальная поверхность».

С другой стороны «реальной поверхности» находится объем твердого тела, который также оказывает влияние на поверхность посредством различных физико-химических явлений. Если граничащие поверхности раздела представляют два вещества различной химической природы, то на поверхности раздела имеют место скачок концентраций каждого из веществ и скачок химического потенциала. Такая система является неравновесной. Поэтому на границе раздела двух фаз, имеющих различную химическую природу, возможен процесс диффузии.

В основе химических процессов на поверхности твердого тела лежат гетерогенные химические реакции, происходящие на границе двух фаз – твердой и газообразной.

Химические реакции на поверхности твердого тела происходят между частицами газовой среды, взаимодействующими с активными центрами поверхности, представляющими собой атомы со свободными валентностями.

#### 1.1.1. Транспортировка напыляемого материала в плазменную струю

В технике плазменного напыления транспортировка порошковых материалов в плазменную струю является одним из ответственных моментов, во многом определяющим эффективность напыления и качество покрытий. С этой точки зрения транспортировка порошка в плазменную струю должна быть непрерывной по времени, а распределение частиц порошка по сечению плазменной струи – равномерным. На практике эти условия практически невыполнимы, а порою и противоречивы. Факторы, ухудшающие условия транспортировки порошка в плазменную

струю, могут быть самыми различными. Равномерное по сечению плазменной струи распределение частиц зависит, прежде всего, от свойств напыляемого порошка, его дисперсности, удельного веса, формы частиц, наличия на нем адсорбированной влаги. Лучше транспортируются порошки сферической или комкообразной формы с узким диапазоном дисперсности. Для снижения влажности напыляемого материала его подвергают предварительной сушке [5].

На распределение частиц порошка по сечению плазменного канала влияет технологический режим нанесения покрытий (мощность плазменной струи, род и расход газа, место ввода порошка в плазменную струю, симметрия плазменной струи относительно оси канала и т.п.). С ростом мощности плазменной струи растут ее плотность и градиент распределения температуры, соответственно ухудшаются условия проникновения порошка в плотную структуру. При транспортировке мелких порошков (1–10 мкм) это явление становится настолько значительным, что основная масса порошка не может попасть в плазменную струю и распределяется по ее периметру. Требование равномерности распределения частиц порошка по сечению плазменного канала становится невыполнимым, ухудшаются условия нагрева порошка, снижается эффективность плазменного напыления. При необходимости использования таких порошков иногда применяют искусственное гранулирование порошка органической связкой до нужных фракций. При плазменном напылении условия распределения такого порошка в плазме улучшаются, а органическая связка выгорает.

Для оценки влияния места ввода порошка на поперечное распределение частиц порошка в плазме необходимо плазменную струю условно разделить на три области: начальную, область установившегося турбулентного плазменного потока и область плазмы на выходе из сопла плазмотрона.

Начальная область – область от катода плазмотрона до активного пятна дуги. Характеризуется пробоем разрядного промежутка между катодом и анодом при работе плазмотрона, накоплением энергии за счет источника питания и применяемого плазмообразующего газа, высокой скоростью диссоциации и ионизации газа, большим собственным электромагнитным полем



столба дуги, максимальным значением температуры плазмы. Область заканчивается в месте взаимодействия турбулентного потока плазмообразующего газа с проводящей областью дуги (активное пятно дуги).

В области установившегося турбулентного плазменного потока (от активного пятна дуги до торца анода плазматрона) температура газа более равномерна, распределена по сечению движущейся струи, силы электромагнитного сжатия слабее, чем в начальной области, в результате чего плазменная струя занимает большую часть соплового канала. Интенсивность теплоотвода стенкой сопла небольшая, так как она отделена от плазмы теплоизолирующей прослойкой нейтрального газа.

Область плазмы на выходе из сопла плазматрона определяется длиной светящейся части плазмы от торца плазматрона. На начальном участке (у торца плазматрона) эта область по своей характеристике близка к области установившегося турбулентного плазменного потока. С удалением от начала область характеризуется постепенным спадом ионизации газа, плотности плазмы, температуры и скорости истечения газа.

Подача порошка в плазменную струю может осуществляться в любую из областей. Однако при подаче порошка в начальную область проникновение его в плазменную струю затруднено из-за максимальной энергетической плотности плазмы и не установившейся турбулентности плазмообразующего газа. Кроме того, впрыскивание порошка в плазменную струю производится транспортирующим газом с температурой окружающей среды, в результате чего в этой области происходит его быстрый нагрев и расширение. Указанное явление препятствует проникновению частиц порошка в сечение плазменной струи. Из-за значительной турбулентности газового потока может нарушиться и непрерывность подачи порошка по времени.

К числу положительных явлений при вводе порошка в начальную область следует отнести увеличение времени пребывания частиц порошка в плазме и, следовательно, повышение эффективности нагрева частиц порошка, оказавшихся в плазменной струе.

Материал покрытия вводится в плазменный факел по одной из схем, приведенных на рис. 1.1.2. В последнее время наибольшее применение находит симметричный относительно плазменной струи способ ввода порошка за соплом плазмотрона [6].

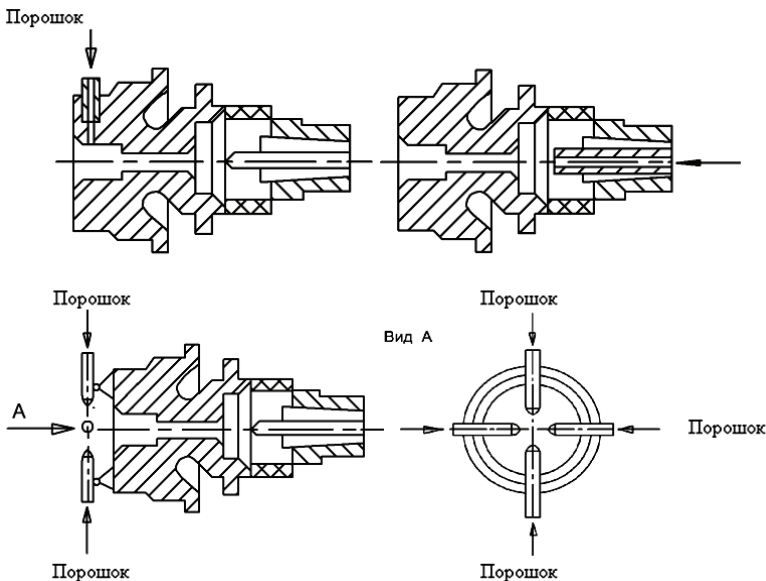


Рис. 1.1.2. Схема подачи порошка в плазменную струю

Известно, что энергия  $W$ , передаваемая порошку, прямо пропорциональна времени пребывания частиц порошка в струе плазмы:

$$W = T_{\text{п}} a \frac{l}{V_{\text{ч}}}, \quad (1.1.1)$$

где  $T_{\text{п}}$  – температура плазмы,  $a$  – коэффициент теплоотдачи,  $\frac{l}{V_{\text{ч}}}$  – время пребывания частиц порошка в плазменной струе,  $V_{\text{ч}}$  – скорость частицы.

Подача порошка в область установившегося плазменного потока нашла широкое применение в практике плазменного напыления. Разработкой наиболее рациональных технологических процессов нанесения покрытий и оптимизацией параметров можно получить непрерывную подачу порошковых материалов по времени на уровне (85–90%) и удовлетворительную равномерность распределения частиц порошка по сечению плазменной струи. К числу недостатков ввода порошка в область установившегося плазменного потока следует отнести периодическое образование настыли в плазменном канале, из-за чего приходится прерывать технологический процесс для чистки плазменного канала.

Подача порошка в область за соплом плазмотрона снижает время пребывания частиц порошка в плазменной струе (на порядок в сравнении с вводом порошка в начальную область). Однако при достаточной мощности плазменной струи и естественном снижении плотности плазменного потока улучшается условие распределения частиц по сечению плазменной струи, что приводит к более эффективному нагреву порошка.

Непрерывность по времени подачи порошка в плазменную струю зависит от способа его подачи и сыпучести порошка. Немаловажное значение имеют материалы, из которых изготавливаются трубопроводы для подачи порошка, и степень их обработки. На практике в плазменную струю подается взмученная взвесь порошка в потоке транспортирующего газа. Однако способы подготовки этой смеси могут быть самыми различными: путем механического проталкивания определенных порций порошка в рабочий трубопровод с транспортирующим газом, взмучивание порошка транспортирующим газом в специальном рабочем объеме, тангенциальная закрутка порошка и т.д. Подача порошков осуществляется с помощью различного рода порошковых питателей, включающих объем (бункер), в который засыпается порошок, устройство дозировки и смешивание порошка с транспортирующим газом, а также трубопроводы, по которым рабочая смесь поступает в плазмотрон. Для создания равномерности подачи порошка применяются дополнительные устройства, например, электромагнитный вибратор, создающий вибрацию бункера с порошком, изготовление трубопроводов из материалов,

не склонных к электризации, комплектация порошковых питателей специальными сепараторами для снижения интервала дисперсности и седиментации порошка и т.п.

### 1.1.2. Нагрев и динамика движения частиц напыляемого материала

Для образования качественного покрытия первостепенное значение имеет способность частиц напыляемого порошка за время движения в плазменной струе ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  с) нагреваться до температур плавления или размягчения и сохранять ее до встречи с напыляемой поверхностью.

При нанесении покрытий из порошковых материалов трудно добиться его равномерного и полного плавления, несмотря на высокую температуру плазменной струи ( $T_{п} \leq 20000$  °С). Это объясняется рядом причин. Во-первых, только немногие из применяемых плазмообразующих газов способны эффективно передавать тепло нагреваемому порошку. Во-вторых, большинство порошков плохо прогревается, так как имеет низкую теплопроводность и, наконец, не весь порошок проходит через высокотемпературную зону плазмы.

Определяющими факторами прогрева частиц порошка являются: состояние плазмы (температура, плотность, электро- и теплопроводность, вязкость, турбулентность и т.п.), в которую встреливается порошок, и взаимодействие с плазмой частиц порошка с определенными теплофизическими свойствами. Последний фактор предполагает решение двух взаимосвязанных задач: задачи динамики частиц, которая включает расчет траектории и скорости движения частиц с учетом лобового сопротивления и условий обтекания, и задачи исследования теплообмена и нагрева в плазме частиц порошка.

В настоящее время нет единого подхода к решению этих задач. Это связано с чрезвычайной сложностью и многообразием физических и химических явлений, ответственных за процессы в плазменной струе. Например, расчет теплообмена внутри плазменной струи и между плазмой и частицей усложняется явлениями диффузии атомов, ионов и электронов, излучением плазмы, диссоциацией и ионизацией газа, процессами рекомбинации

и ассоциации, которые могут носить неравновесный характер. Поэтому для практических целей наиболее целесообразно применять полуэмпирический подход, сочетающий в себе использование физических представлений о взаимодействии плазмы твердого вещества с экспериментальными данными. В большинстве случаев для решения этих задач используются известные уравнения и соотношения движения порошкового материала в обычном газовом потоке. Влияние различных факторов на движение частиц в потоке газа рассматривается как отдельно действующие на частицу силы, либо в коэффициенте лобового (аэродинамического) сопротивления частице  $C_a$ . Таким образом, можно оценить влияние инерционности, разряженности, сжимаемости, турбулентности, градиента температуры и давления газового потока, деформации, шероховатости и т.п.

С учётом изложенного и согласно современным представлениям, частица может находиться в плазменной струе во множестве различных состояний, которые соответствуют следующей схеме (рис. 1.1.3):

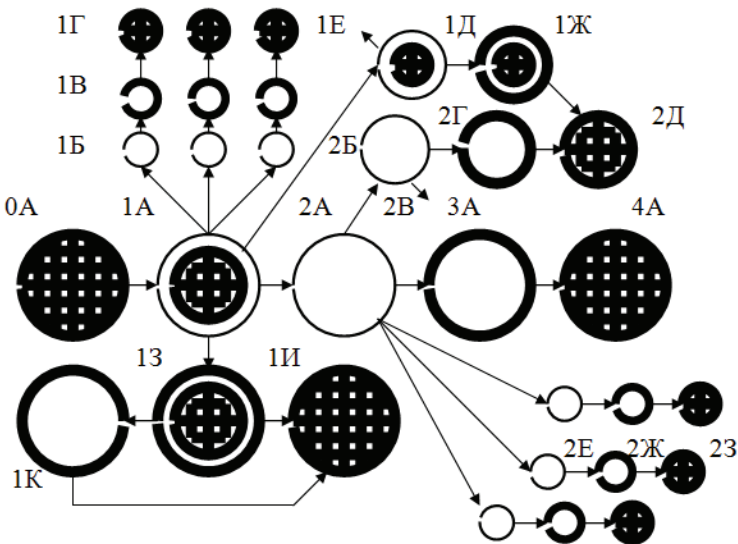


Рис. 1.1.3. Формы существования частиц в процессе движения в плазменной струе

0А – нагрев твердой частицы с достижением ее поверхностью температуры плавления (без плавления), а также остывание твердой частицы;

1А – плавление и нагрев (остывание) частицы, имеющей твердое ядро и жидкую оболочку с достижением ее поверхности температуры кипения (кристаллизации);

1Б – термоударное дробление частицы, имеющей твердое ядро и кипящую оболочку, на фрагменты;

1В – кристаллизация мелких фрагментов с поверхности;

1Г – полная кристаллизация фрагментов; 1Д – плавление частицы, имеющей твердое ядро и жидкую оболочку, достигшую температуры кипения, с одновременным испарением материала с поверхности;

1Е – полное испарение частицы после проплавления ядра;

1Ж – поверхностная кристаллизация частично испарившейся и имеющей ядро частицы;

1З – поверхностная кристаллизация частицы, имеющей твердое ядро;

1И – полная кристаллизация частицы вокруг твердого ядра;

1К – поверхностная кристаллизация частицы с одновременным расплавлением твердого ядра за счет накопленной теплоты;

2Б – нагрев полностью расплавленной частицы, имеющей на поверхности температуру кипения, с одновременным испарением материала;

2В – частица полностью испарилась;

2Г – нагрев полностью расплавленной частицы с достижением ее поверхностью температуры кипения и остывание полностью жидкой частицы с достижением ее поверхностью температуры кристаллизации;

2Д – остывание и кристаллизация частицы, имеющей жидкое расплавленное ядро и твердую закристаллизовавшуюся оболочку;

2Е – диспергирование полностью расплавленной частицы на мелкие фрагменты скоростным напором струи плазмы;

2Ж – поверхностная кристаллизация фрагментов;

2З – полная кристаллизация фрагментов;

2А – полностью расплавленная частица;

3А – поверхностная кристаллизация полностью расплавленной, но не испарявшейся частицы;

4А – полная кристаллизация полностью проплавленной частицы.

С учетом изложенного выше, можно предположить, что изменение состояния частицы по ряду 0А–4А характерно для металлов и полимерных материалов при оптимальных условиях напыления.

Изменение состояния 0А–1А–1Б–1В–1Г происходит при вводе в струю плазмы частиц из материалов с высокой температуропроводностью и низкой теплопроводностью (керамика и подобные материалы).

Изменение состояния 0А–1А–1Д–1Ж(1Е)–2Д происходит, когда температурная напряженность процесса недостаточна для возникновения разрушающих напряжений, но вызывает кипение и испарение части поверхностного слоя частицы. Это возможно при напылении тугоплавких материалов, обладающих большим запасом прочности, чем керамика, например твердых сплавов при высоких значениях тока дуги и малых скоростях частиц.

Изменение состояния частицы 0А–1А–1З–1И характерно для напыления тугоплавких металлов при невысоких температурах потока, то есть при малых токах дуги и больших скоростях. По ряду 0А–1А–1З–1К–1И частица изменяет состояние, если тугоплавкий материал обладает достаточно высокой теплопроводностью (большой теплоотвод вглубь частицы).

По ряду 0А–1А–2А–2Б(2В)–2Г–2Д изменяют свойства большинство металлов и сплавов, а также полимеры при высоких значениях тока дуги и малых скоростях, когда создаются условия для перегрева частицы.

В случае, когда диаметр расплавленной металлической или полимерной частицы превышает критический уровень, а скорость потока плазмы велика, происходит ее диспергирование на фрагменты и кристаллизация по ряду 0А–1А–2А–2Е–2Ж–2З.

Определяющими факторами прогрева частиц порошка являются: состояние плазмы (температура, плотность, электро- и теплопроводность, вязкость, турбулентность и т.п.) и взаимодействие с плазмой частиц порошка с определенными теплофизическими свойствами. Последний фактор предполагает решение

двух взаимосвязанных задач: задачи динамики частиц, которая включает в себя расчет траектории и скорости движения частиц с учетом лобового сопротивления и условий обтекания, и задачи исследования теплообмена и нагрева в плазме частиц порошка.

Соответственно, для изучения взаимодействия дисперсных материалов с плазменным потоком привлечен ряд критериев подобия из газодинамики: Рейнольдса, Кнудсена, Био, Нуссельта, Прандтля и другие.

Критерий Рейнольдса характеризует режим течения газа в канале плазмотрона и определяет границы областей существования ламинарных и турбулентных режимов течения плазменной струи.

Численное значение критерия Рейнольдса ( $R_e$ ) определяется через расход газа  $G$ , диаметр канала  $d_k$  и коэффициент вязкости плазменного потока  $\mu$  по следующей зависимости:

$$R_e = \frac{d_k G}{\mu}. \quad (1.1.2)$$

При  $R_e = 110$ – $250$  плазменный поток на срезе сопла плазмотрона ламинарный, при  $R_e = 300$ – $800$  – турбулентный, а в промежуточной области чисел  $R_e$  режим течения – переходный. Необходимо отметить, что условия поведения плазменной струи сильно зависят от режима горения и длины дуги. Так, ламинарный поток получен при  $R_e \leq 630$ , а турбулентный – при  $R_e \geq 850$ . В промежуточной области, как и ранее, течение является переходным.

Критерий Кнудсена ( $K_n$ ) определяет отношение средней длины свободного пробега молекул к характерному размеру (радиусу плазменного канала). При высоких давлениях плазменной струи, когда длина свободного пробега молекул по сравнению с радиусом плазменного канала мала, плазменную струю можно рассматривать как вязкую жидкость с числом  $K_n < 0,1$ . Течение газовой среды при значениях числа  $K_n > 1,0$  носит молекулярный характер. В интервале  $0,1 < K_n < 1,0$  наблюдается промежуточный режим течения плазменной струи.



Критерий Био ( $B_i$ ) устанавливает соотношение между теплопроводностью плазмы  $\lambda_{п}$  и теплопроводностью частицы  $\lambda_{ч}$ :

$$B_i = \frac{\lambda_{п}}{\lambda_{ч}} . \quad (1.1.3)$$

Иными словами, критерий Био характеризует соотношение между интенсивностью теплообмена частицы с плазмой и полем температур внутри частицы. Принято считать, что при значениях критерия  $B_i < 1$  плазменная струя характеризуется малой теплопроводностью. В случае теплопроводной плазмы критерий  $B_i > 1$ . Необходимо отметить, что указанное деление справедливо для дисперсных материалов с малым коэффициентом теплопроводности (для плазменной струи, определяемой критерием  $R_e \approx 10$  и температурой около 10000 К). Для металлических дисперсных материалов или материалов, близких к ним по значениям теплопроводности,  $B_i < 1$ , во всяком случае, при использовании наиболее известных и часто применяемых в технике напыления плазмообразующих газов (табл. 1.1.1).

Т а б л и ц а 1.1.1.

### Критерий Био при плазменном нагреве порошка

Материал порошка	Коэффициент теплопроводности порошка, Вт/м·К	Плазмообразующий газ			
		Ar	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>
Оксид циркония	2,39	0,18	0,63	3,5	5,5
Оксид алюминия	5,86	0,07	0,26	1,4	2,2
Оксид магния	5,86	0,07	0,26	1,4	2,2
Нитрид бора	9,20	0,05	0,16	0,9	1,4
Карбид кремния	41,90	0,01	0,04	0,2	0,3
Титан	18,0	0,02	0,08	0,5	0,7

Например, при использовании в качестве плазмообразующего газа аргона и азота имеем плазму с малой теплопроводностью ( $B_i < 1$ ). Нагрев порошка в этом случае лимитируется, прежде всего, процессами в струе (конвекцией, лучеиспусканием). Интенсификацию теплообмена плазмы с порошком следует вести

путем увеличения времени контакта частицы с плазмой, т.е. увеличения тепловой зоны – длины плазменной струи

В случае теплопроводной плазмы ( $B_1 > 1$ ) фактором повышения нагрева порошка является теплопроводность плазменной струи и отвод тепла внутрь частицы. Определена эмпирическая зависимость длины тепловой зоны  $l$  (как одного из факторов интенсификации теплообмена) и эффективной тепловой энергии, передаваемой порошку  $W$  и определяемой по формуле (1.1.4):

$$l = \frac{C_p \cdot G \cdot 2,32}{\pi \cdot d_k \cdot a_k}, \quad (1.1.4)$$

где  $C_p$  – теплоемкость газа;  $G$  – расход газа;  $a_k$  – коэффициент теплоотдачи от плазмы к каналу.

Нагрев дисперсных материалов определяется интенсивностью теплообмена частиц с набегающим на нее плазменным (газовым) потоком. Исследования по нагреву частиц материала проведены при низких температурах потока, преимущественно при  $T_{\text{п}} = 1700$  К. Однако при соответствующем учете свойств потока газа критериальные зависимости по определению нагрева частиц порошка, полученные при низких температурах, могут быть использованы для описания теплоотдачи частицам, находящимся в плазменном потоке. К числу таких критериальных зависимостей относится критерий Нуссельта ( $Nu$ ), устанавливающий связь между коэффициентом теплоотдачи на границе частица-плазма –  $a_k$  и коэффициентом теплопроводности плазмы  $\lambda_{\text{п}}$ :

$$Nu = \frac{a \cdot d_q}{\lambda_{\text{п}}}, \quad (1.1.5)$$

где  $d_q$  – диаметр нагреваемой частицы.

В реальных процессах нагрева дисперсных материалов в плазменной струе в классическое определение критерия Нуссельта вводится ряд поправок. Например, если при его вычислении использовались теплопроводность  $\lambda_{\text{п}}$  набегающего на частицу потока плазмы, то в критериальную зависимость вводятся поправки, учитывающие теплопроводность стенки частицы  $\lambda_{\text{ч}}$  в виде отношения  $\lambda_{\text{ч}}/\lambda_{\text{п}}$ , критерий Рейнольдса, учитывающий харак-

тер движения потока, критерий Прандтля, устанавливающий связь между теплоемкостью  $c$ , вязкостью  $\mu_n$  и теплопроводностью  $\lambda_n$  плазменного потока ( $Pr = c\mu_n/\lambda_n$ ). Критериальная зависимость Нуссельта представляется выражением:

$$Nu_n = 2 \frac{\lambda_{ч}}{\lambda_n} + B \cdot Re^m \cdot Pr^n . \quad (1.1.6)$$

Индекс «п» означает, что вычисление производится по температуре плазменного потока. При решении задачи взаимодействия частиц порошка с плазмой и их нагрева используют два уравнения: уравнение движения частиц порошка в потоке плазмы и уравнение нагрева частиц в плазменной струе.

Динамику движения частицы можно представить уравнением

$$\rho_{ч} \frac{\pi \cdot d_{ч}}{6} \cdot \frac{dV_{ч}}{dt} = \Sigma F , \quad (1.1.7)$$

где  $\rho_{ч}$  – плотность частицы;  $V_{ч}$  – скорость движения частицы. Выражение  $\Sigma F$  представляет собой действие сил аэродинамического сопротивления Магнуса и термофореза. Действие других сил, например, сил Лоренца, светового давления, электростатического притяжения считается пренебрежимо малым. Исходя из этих предположений, уравнение движения частицы в потоке плазмы можно представить следующим образом:

$$\rho_{ч} \frac{dV_{ч}}{dt} = C_d \frac{3\rho_n (V_n - V_{ч})^2}{4d_{ч}} \left( 1 + \frac{\rho_n d_{ч}^2}{8\mu_n} \text{grad} V_n \right) - \frac{27\mu_n^2}{\rho_n T_n d_{ч}^2} \cdot \left( \frac{\lambda_n}{2\lambda_n + \lambda_{ч}} \right) \text{grad} T_n , \quad (1.1.8)$$

где  $C_d$  – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы;  $\mu_n$  – вязкость плазменного потока;  $T_n$  – температура плазменной струи (индексы «п» относятся к плазме, «ч» – к частице).

Зная физические свойства материала частицы, а также тепловые и газодинамические характеристики плазменного потока, можно рассчитать траекторию и скорость движения частиц. Точ-

ность определения этих параметров существенно зависит от точности определения коэффициента  $C_d$ .

Уравнение нагрева отдельной частицы сводится к уравнению теплопроводности:

$$\rho_n \cdot C_{pч} \frac{dT_{ч}}{dt} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( r^2 \cdot \lambda_{ч} \frac{\partial T_{ч}}{\partial r} \right) = 0, \quad 1.1.9)$$

где  $C_{pч}$  – теплоемкость частицы;  $r$  – радиус частицы.

Первый член уравнения характеризует тепловой поток, идущий на нагревание частицы, второй член – тепловой поток внутри частицы. Лучистый поток с поверхности частицы учитывается в граничных условиях.

Решение уравнения (1.1.9) – весьма трудоемкая задача, особенно в связи с тем, что теплофизические характеристики плазмы сильно зависят от температуры. К сожалению, распределение температуры в плазменной струе крайне неоднородно (рис. 1.1.4) (распределение получено для аргоновой плазменной струи при силе тока 400 А и расходе плазмообразующего газа 10 л/мин в плазмотроне ГН-5Р).

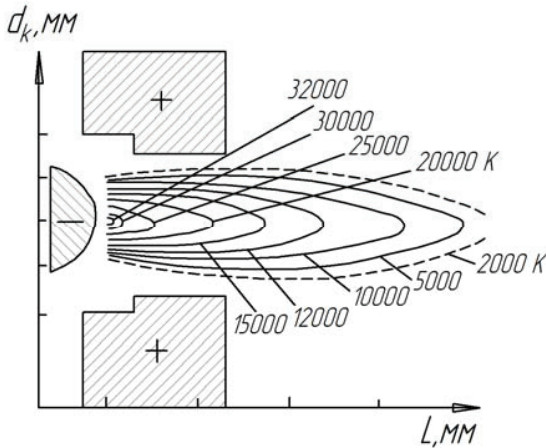


Рис. 1.1.4. Распределение температуры в плазменной струе

Несмотря на это, все-таки предполагают слабую зависимость температуры от изменения радиальной координаты. Такое предположение допустимо для металлических частиц и частиц с высокой теплопроводностью ( $B_i \ll 1$ ), либо для частиц с низким коэффициентом теплоотдачи, но малых размеров.

Решение уравнения (1.1.8) имеет вид

$$V_{\text{ч}} = \left( V_{\text{п}} - \frac{g}{n} \right) (1 - e^{-nt}) + V_{\text{ч0}} \cdot e^{-nt}, \quad (1.1.10)$$

где  $V_{\text{ч0}}$  – начальное значение скорости частицы;  $g$  – ускорение свободного падения. Показатель степени  $n$  определяется из выражения

$$n = \frac{3A \cdot \mu_{\text{п}}}{4\rho_{\text{ч}} \cdot d_{\text{ч}}^2}. \quad (1.1.11)$$

где  $A$  – постоянный коэффициент.

Траекторию движения частицы можно определить из уравнения

$$\xi = \frac{1}{n} \left( V_{\text{п}} - \frac{g}{n} \right) (nt - 1 + e^{-nt}) + \frac{V_{\text{ч0}}}{n} (1 - e^{-nt}), \quad (1.1.12)$$

где  $\xi$  – координата частицы.

Температура частицы описывается выражением

$$T_{\text{ч}} = T_{\text{п}} \left( 1 - e^{-K_{\alpha} t} \right) + T_{\text{ч0}} \cdot e^{-K_{\alpha} t}, \quad (1.1.13)$$

где  $K_{\alpha}$  – определяется из выражения

$$K_{\alpha} = \frac{6\lambda_{\text{п}}}{\rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}} C_{\text{рч}}}. \quad (1.1.14)$$

Формулы (1.1.10), (1.1.12), (1.1.13) дают возможность в ряде случаев сделать оценку выбора оптимальных условий ведения технологического процесса. Решение более сложных уравнений движения и нагрева частиц порошка может быть осуществлено численным методом.

Из вышеизложенного следует, что нагрев и движение частиц дисперсного материала зависят от состояния плазменной струи и свойств напыляемого материала. Исследованию эффективности нагрева порошков в плазменной струе как решающему фактору повышения КПД процесса в целом посвящено немало работ.

Динамику движения частиц в процессе напыления можно представить следующим образом: на начальном участке пути после ввода в плазму частицы напыляемого материала ускоряются под действием газового потока, в то время как скорость плазменной струи снижается вследствие ее охлаждения и сопротивления, оказываемого окружающей атмосферой. По мере удаления от сопла скорость полета частиц возрастает, а плазменного потока – уменьшается, затем они выравниваются. На большом расстоянии от сопла горелки скорость частиц превышает скорость плазменного потока вследствие его быстрого торможения и большой инерции напыляемых частиц [7,8].

### 1.1.3. Формирование равномерных по толщине плазмонапыленных покрытий

Важнейшей характеристикой плазмонапыленных покрытий (например, биоактивных в производстве внутрикостных имплантатов, износостойких, коррозионностойких в биомедицинских аппаратах и системах, эмиссионных, геттерных, электроизоляционных и др. в электронных приборах) является равномерность их по толщине. Получение равномерного по толщине плазмонапыленного покрытия возможно различными путями:

1. Используя систему экранов или один экран сложного профиля, отсекающих часть потока частиц и обеспечивающих за счет этого получение более равномерного покрытия. Профиль отверстия экрана рассчитывается отдельно в каждом конкретном случае в зависимости от используемого оборудования (типа порошкового питателя и плазмотрона, способа ввода порошка, кинематической схемы системы перемещения плазмотрона и порошкового питателя и т.д.).

2. Рассчитывая оптимальное расстояние  $\Delta U_{\text{отт}}$  между соседними траекториями плазмотрона с последующим определением технологических условий напыления, при которых напыляемая

поверхность окажется покрытой равномерной сеткой траекторий плазмотрона, причем для определения  $\Delta U_{\text{онт}}$  необходимо знать распределение вещества в факеле, а для определения технологических условий напыления распределение вещества в факеле не играет никакой роли.

Формирование равномерных по толщине покрытий зависит от ряда нелинейных факторов: функции распределения плотности, температуры и скорости частиц по сечению струи плазмы, характера взаимного перемещения плазмотрона и подложки. Решение этой проблемы необходимо как для разработки оптимальной технологии напыления, так и для создания оборудования.

В общем виде схема формирования электроплазменного покрытия из порошков приведена на рис. 1.1.5. Несмотря на малое время взаимодействия порошков ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$ с) с плазмой и окружающей атмосферой при напылении, покрытия могут сильно насыщаться газами и изменять свою структуру и другие свойства. С целью исключения (или уменьшения) окисления, выгорания углерода и других нежелательных явлений предпочтительно плазменное напыление производить в камере с контролируемой атмосферой [8].

Рассмотрим основные допущения, которые необходимо сделать для определения условий получения равномерного по толщине покрытия.

Частицы порошка в плазменной струе полностью расплавляются и приобретают сферическую форму.

Принимается, что напыляемый материал в пятне распыла подчиняется нормальному (Гауссовскому) закону распределения по толщине (рис. 1.1.6). Распределение имеет вид:

$$h = h_0 e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.1.15)$$

где  $h$  – текущая толщина покрытия;  $h_0$  – толщина покрытия по оси (под центром плазмотрона);  $\sigma^2$  – дисперсия;  $r$  – расстояние от центра до рассматриваемой точки.




	<p>1. Геттерные частицы</p>
	<p>2. Движение в плазменной струе, ускорение, плавление частицы</p>
	<p>3. Растворение газов в расплавленном металле (1,2), диффузия и десорбция газов из металла (3,4)</p>
	<p>4. Нагрев частиц порошка до температуры кипения</p>
	<p>5. Избирательное испарение легкоплавких элементов</p>
	<p>6. Диспергирование частиц напыляемого материала</p>
	<p>7. Соударение частиц с подложкой</p>
	<p>8. Формирование покрытия</p>

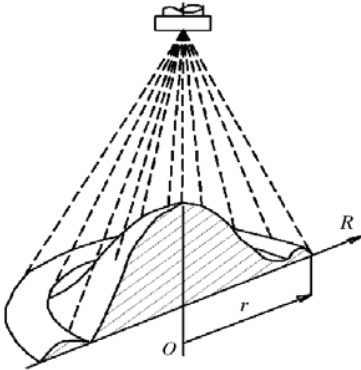
Рис. 1.1.5. Схема формирования плазменного порошкового покрытия



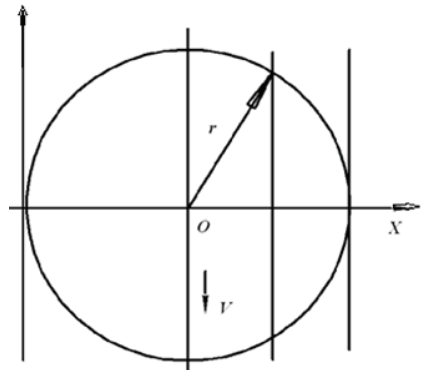
При совмещении центра подвижной декартовой системы координат с центром плазмотрона  $r^2 = x^2 + y^2$ . Если рассматривать прямолинейное движение плазмотрона с постоянной скоростью  $V$  вдоль оси  $y$  (рис. 1.1.7), то толщину покрытия, образовавшегося под произвольной точкой, имеющей абсциссу  $x = c$ , можно определить по формуле:

$$h = 2h_0 \int_0^{\sqrt{r_{\max}^2 - c^2}} e^{-\frac{V^2 t^2 + c^2}{2\sigma^2}} dt, \quad (1.1.16)$$

Где  $r_{\max}$  – максимальный радиус пятна напыления;  $t$  – время.



**Рис. 1.1.6.** Профиль поперечного сечения плазмонапылённого покрытия при неподвижном плазмотроне



**Рис. 1.1.7.** Схема движения плазмотрона

При переходе в (1.1.10) к новой переменной интегрирования  $t_1 = V \cdot t$  получим:

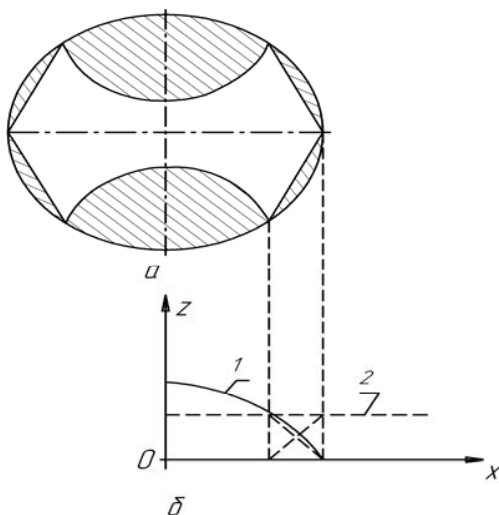
$$h = \frac{2h_0}{V} \int_0^{\sqrt{r_{\max}^2 - c^2}} e^{-\frac{t_1 + c^2}{2\sigma^2}} dt. \quad (1.1.17)$$

Это выражение доказывает тот факт, что форма напыляемого валика не зависит от скорости движения плазмотрона, а толщина валика обратно пропорциональна этой скорости.

*Расчет и применение защитных экранов*

Одним из вариантов получения равномерного по толщине покрытия на плоской поверхности или поверхности малой кривизны является использование сложнопрофильного экрана, рассчитываемого по формуле (1.1.16).

Если профиль покрытия сформирован без применения экрана (рис. 1.1.8, кривая 1), то, перекрывая часть потока экраном, т.е. изменяя значение  $r_{\max}$  в формуле (1.1.16) для каждого значения  $s$ , можно подобрать такую форму экрана, которая обеспечивает получение покрытия абсолютно постоянной толщины в рамках принятой модели.



**Рис. 1.1.8.** Применение экрана для формирования равномерного по толщине покрытия: *a* – форма экрана; *b* – распределение покрытия по толщине (1 – покрытие без профильного экрана, 2 – покрытие с экраном)

В качестве начального параметра задается отношение толщины равномерного слоя, полученного с помощью экрана (кривая 2 на рис. 1.1.8), максимальной толщине покрытия, полученного без экрана. Там, где невозможно получение покрытия заданной толщины, можно обеспечить ее убывание по линейному закону для удобства соединения со следующим сформированным валиком.

Задавая для каждого значения  $c$  (т.е. фактически для каждой абсциссы  $x$ ) отношение толщины покрытия, которую необходимо получить, к максимальной толщине, полученной без экрана, при помощи специальной программы можно рассчитать экран для получения покрытия произвольной формы.

#### *Определение оптимального шага напыления*

Сеть траекторий, описываемых центром плазмотрона над напыляемой поверхностью, представляет собой винтовую линию или сетку параллельных прямых с постоянным шагом  $\Delta U_{\text{опт}}$ , обеспечивающим получение покрытия нужной равномерности. Законы движения напыляемой подложки и плазмотрона определяют из условия поддержания постоянной скорости точек напыляемой поверхности относительно плазмотрона, что обеспечивает равномерность покрытия по толщине  $h(c)$ :

$$h(c) = k \int_0^t V dt = k \int_0^{\sqrt{r_{\text{max}}^2 - c^2}} e^{-\frac{(Vt)^2 + c^2}{2\sigma^2}} dt = \sqrt{2\pi} \frac{k \cdot \sigma}{V} e^{-\frac{c^2}{2\sigma^2}} \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{r_{\text{max}}^2 - c^2}}{\sqrt{2} \cdot \sigma} \right), \quad (1.1.18)$$

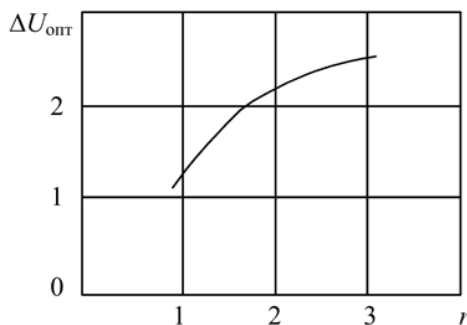
где  $k$  – постоянный коэффициент;  $(\sqrt{r_{\text{max}}^2 - c^2})/V$  – время прохождения половины пятна напыления над фиксированной точкой, лежащей на прямой  $x = c$ ;  $r_{\text{max}}^2 = y^2 + c^2 = (Vt)^2 + c^2$ .

Величина скорости движения плазмотрона  $V$  влияет на размер напыляемого валика. Учитывая обратно пропорциональную зависимость толщины покрытия от скорости плазмотрона, расчеты можно выполнять при  $V = 1$ .

Считая, что пятна напыления при прохождении плазмотрона по соседним траекториям многократно перекрываются при предположении, что в точках, кратных шагу напыления, толщина покрытия определяется наложением трех валиков, можно получить оптимальный шаг  $\Delta U_{\text{опт}} = 1,695$ . В случае многопроходного напыления надобность в точном определении шага напыления отпадает.

Гипотеза о нормальном распределении толщины валика дает результаты, несколько отличные от получаемых по формуле (1.1.18). Это избавляет от необходимости заново определять параметр  $\sigma$  при изменении максимального радиуса пятна напыления, как это имеет место при использовании различных экранов.

Если шаг напыления  $\Delta U_{\text{опт}}$  имеет малую кратность (перекрывание пятна напыления не более 0,5), то расчеты можно производить по формуле (1.1.18). Результаты расчетов показаны на рис. 1.1.9.



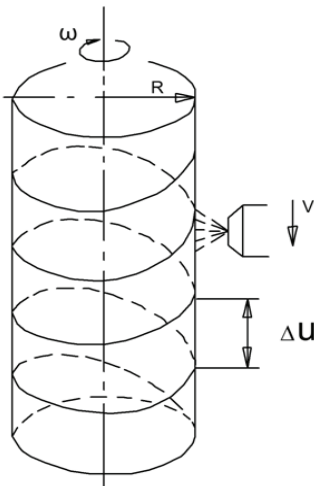
**Рис. 1.1.9.** Зависимость оптимального расстояния между соседними траекториями  $\Delta U_{\text{опт}}$  от радиуса пятна напыления

Необходимо учитывать, что уменьшение радиуса пятна напыления ведет к увеличению шероховатости поверхности. Теоретическое отклонение толщины покрытия по сравнению со средней величиной при использовании  $\Delta U_{\text{опт}}$  малой кратности возрастает по сравнению с экспериментальными данными на 2–5 % в зависимости от значения  $r$ . То есть траектория движения плазмотрона над напыляемой деталью, исходя из гипотезы нормального

распределения, должна представлять собой спираль или сетку параллельных прямых с постоянным шагом, равным оптимальному расстоянию  $\Delta U_{\text{опт}}$ . На практике это требование проще реализовать в случае цилиндрических, плоских и сферических поверхностей с применением планетарного вращения приемных сводов с простыми законами движения.

*Получение равномерного покрытия на боковой поверхности цилиндра*

Определив тем или иным способом оптимальный шаг напыления, необходимо обеспечить управление процессом напыления на боковую поверхность цилиндра (рис. 1.1.10). Цилиндр радиуса  $R$  вращается с угловой скоростью  $\omega$ , горелка движется вдоль образующей цилиндра с линейной скоростью  $V$ . Кривизна поверхности будет играть роль эффекта второго порядка малости при условии  $R/r_{\text{max}} \geq 2$ .



**Рис. 1.1.10.** Схема процесса напыления на боковую поверхность цилиндра

Равномерное покрытие обеспечивается, если траектория движения плазмотрона относительно поверхности представляет собой винтовую линию с постоянным шагом  $\Delta U_{\text{опт}}$ .

При напылении на цилиндрическую поверхность радиуса  $R$  результирующая скорость определяется по выражению

$$V_s^2 = (\omega R^2) + V^2. \quad (1.1.19)$$

Постоянный шаг винтовой линии выполняется из условия

$$\frac{\Delta U_{\text{опт}}}{V} = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (1.1.20)$$

Равномерное покрытие обеспечивается при постоянных значениях

$$V = \frac{V_3}{\sqrt{1 + \frac{4\pi^2 R^2}{(\Delta U_{\text{опт}})^2}}}, \quad (1.1.21)$$

$$\omega = \frac{2\pi V_3}{\sqrt{(\Delta U_{\text{опт}})^2 + 4\pi^2 R^2}}. \quad (1.1.22)$$

*Получение равномерного покрытия на плоскости*

При постоянных значениях скорости движения плазмотрона  $V$  и скорости вращения планшайбы  $\omega$  получение равномерного покрытия на плоской планшайбе невозможно, так как в этом случае меняется расстояние  $R(t)$  от центра планшайбы до траектории плазмотрона  $V(t)$  и  $\omega(t)$  (рис. 1.1.11).

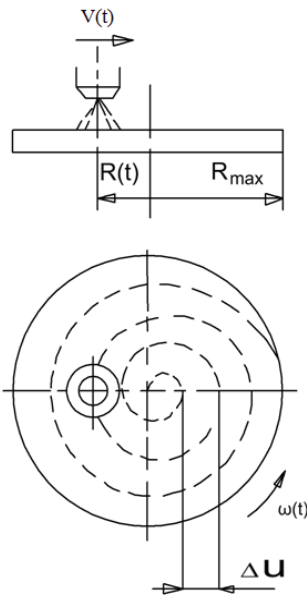


Рис. 1.1.11. Схема процесса напыления на плоскую планшайбу

Обеспечить равномерность покрытия в этом случае можно при переменных значениях  $V(t)$  и  $\omega(t)$  заменив условие (1.1.18) на следующее:

$$\int_{t_1}^{t_2} V(t) dt = const \int_{t_1}^{t_2} \omega(t) dt. \quad (1.1.23)$$

Условие (1.1.23) должно выполняться для любых значений времени  $t_1$  и  $t_2$ . Оно означает, что за любой интервал времени  $t_1 \leq t \leq t_2$  пути, пройденные плазмотроном по прямой и планшайбой по окружности, пропорциональны.

Это возможно, если

$$V(t) = V_0 f(t), \quad \omega = \omega_0 f(t) \quad \text{при } f(0)=1.$$

Тогда можно записать

$$V_0 \int_{t_1}^{t_2} f(t) dt = \text{const} \omega_0 \int_{t_1}^{t_2} f(t) dt, \quad (1.1.24)$$

$$R(t) = R_0 - \int_0^t V(t) dt. \quad (1.1.25)$$

Подставляя выражения (1.1.22), (1.1.24), (1.1.25) в (1.1.19), после преобразований можно получить

$$\int_0^t f(t) dt = \frac{R_0}{V_0} - \frac{1}{V_0} \sqrt{\frac{V_0^2}{\omega_0^2 f^2(t)} - \frac{V_0^2}{\omega_0^2}}. \quad (1.1.26)$$

Продифференцировав это выражение, составим систему

$$\begin{cases} \frac{df}{dt} - \frac{\omega_0 V_0}{V_0^2} f^3(t) \sqrt{V_0^2 - V_0^2 f(t)}, \\ f(0) = 1. \end{cases} \quad (1.1.27)$$

Решение этой системы найдем, приняв  $a = V_0/\omega_0$ :

$$t = \frac{1}{2\omega_1}. \quad (1.1.28)$$

Начальные значения скоростей  $V_0$  и  $\omega_0$  определяются из (1.1.21) и (1.1.22) при замене  $R$  на  $R_0$ . Максимальное значение  $f$ , а, следовательно,  $V$  и  $\omega$ , можно определить из (1.1.28) при условии, что  $f_{\max} = a$ .

*Получение равномерного покрытия на внутренней поверхности сферы*

Рассмотрим схему напыления на внутреннюю поверхность сферы радиуса  $R$ , вращающейся с угловой скоростью  $\omega_1$ , при угловой скорости  $\omega_2$  (рис. 1.1.12).

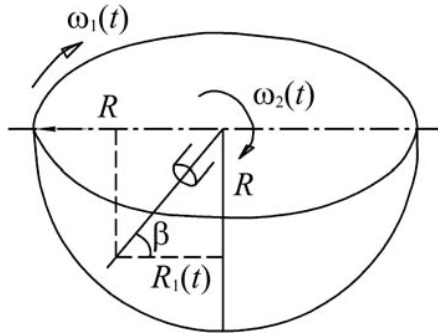


Рис. 1.1.12. Схема процесса напыления на внутреннюю поверхность вращающейся сферы

$$t = \frac{1}{2\omega_0} \left[ \sqrt{a^2 - 1} - \frac{\sqrt{a^2 - f^2}}{f^2} + \frac{1}{a} \left( n \frac{f(a + \sqrt{a^2 - 1})}{a + \sqrt{a^2 - f^2}} \right) \right]. \quad (1.1.29)$$

Для обеспечения равномерности покрытия внутренней поверхности сферы, получения траектории движения плазмотрона в виде сетки с оптимальным расстоянием  $\Delta U_{\text{опт}}$  между соседними траекториями, необходимо выполнение некоторых условий. Для любого момента времени  $t$  существует такое  $t_2 > t_1$ , что

$$\int_{t_1}^{t_2} \omega_1(t) dt = 2\pi. \quad (1.1.30)$$



Сфера поворачивается на один полный оборот  $2\pi$ . За этот же интервал времени плазмотрон поворачивается на угол, обеспечивающий смещение траектории на расстояние  $\Delta U_{\text{опт}}$ :

$$\int_{t_1}^{t_2} \omega_2(t) dt = \Delta U_{\text{опт}} . \quad (1.1.31)$$

Для любого интервала времени эти два интеграла должны быть пропорциональны, т.е.

$$\int_{t_1}^{t_2} \omega_1(t) dt = k \int_{t_1}^{t_2} \omega_2(t) dt, \quad (1.1.32)$$

где  $k = \text{const}$  .

Условие пропорциональности (1.1.23) трансформируется таким образом:

$$\int_{t_1}^{t_2} \omega_1(t) dt = \text{const} \int_{t_1}^{t_2} \omega_2(t) dt . \quad (1.1.33)$$

Условие (1.1.33) удовлетворяется, если принять допущения

$$\omega_2(t) = \omega_{20} f(t); \quad \omega_1(t) = \omega_{10} f(t); \quad (\omega_1 R_1^2 + \omega_2 R_2^2)^2 = V_3^2 . \quad (1.1.34)$$

Последнее допущение требуется для получения постоянной толщины покрытия, а интегральное условие (1.1.33) – для обеспечения постоянного шага спирали. Из рис. 1.1.12 видно, что

$$\beta = \int_0^t \omega(t) dt, \quad R_1 = R \cos \beta .$$

Подставляя эти выражения, а также (1.1.34) в формулу (1.1.33), получим:

$$\int_0^t f(t) dt = \frac{1}{\omega_{20}} \arccos \frac{\sqrt{\frac{V_3^2}{(fR)^2} - \omega_{20}^2}}{\omega_{10}} . \quad (1.1.35)$$

Дифференцируя (1.1.35) и учитывая, что  $(\omega_{20} R)^2 + (\omega_{10} R)^2 = V_3^2$ , можно найти

$$\frac{df}{dt} = \frac{\omega_{20}^2 R}{V_3^3} f^2 \sqrt{(f^2 - 1) \left( \frac{V_3^2}{\omega_{20}^2 R^2} - f^2 \right)}. \quad (1.1.36)$$

Начальные значения  $\omega_{10}$  и  $\omega_{20}$  определяются из соотношений

$$\omega_{10} = \frac{V_3}{R \sqrt{1 + (\Delta U_{\text{онт}} / 2\pi)^2}}, \quad (1.1.37)$$

$$\omega_{20} = \frac{V_3}{R \sqrt{1 + (2\pi / \Delta U_{\text{онт}})^2}}. \quad (1.1.38)$$

При малых значениях  $f$  ( $1 \leq f \leq 2$ ), пренебрегая величиной  $f^2$  по сравнению с  $V_3 / \omega_{20}^2 R^2$ , можно получить приближенные решения выражения (1.1.36):

$$f = \frac{1}{\sqrt{1 - \omega_{20}^2 t}}, t = \frac{1}{\omega_{20}} \cdot \frac{f^2 - 1}{f}. \quad (1.1.39)$$

По мере возрастания  $f$  (при  $f > 2$ ) в первой скобке подкоренного выражения в (1.1.36) можно пренебречь единицей по сравнению с  $f^2$ :

$$t = \frac{R}{2V_3} \left[ \sqrt{a^2 - 1} - \frac{\sqrt{a^2 - f^2}}{f^2} + \frac{1}{a} \ln \frac{f(a + \sqrt{a^2 - 1})}{a + \sqrt{a^2 - f^2}} \right], \quad (1.1.40)$$

где  $a = V_3 / \omega_{20} R$ . Это решение совпадает с решением для планшайбы, только  $a$  и коэффициент перед квадратной скобкой имеют различные значения, хотя их физический смысл одинаков.

При увеличении радиуса сферы  $R$  процесс напыления все более приближается по своей схеме к напылению на плоскую планшайбу, где имеется точное решение. Поэтому, если согласиться с погрешностью, возникающей при использовании для второй ветви приближенного решения условия  $f(0) = 1$ , то полученное решение по форме будет точно совпадать с (1.1.28), где

параметр  $a = V_3/\omega_{20}R$ , а множитель  $\omega_0$  перед скобкой заменяется на  $V_3/R$ .

#### 1.1.4. Частные случаи формирования равномерных покрытий

Часто оказывается, что технически реализовать изменение скоростей движения горелки и напыляемого тела пропорционально одному определенному закону гораздо сложнее, чем обеспечить изменение только одной какой-либо скорости по заданной зависимости. На этом основан еще один вариант получения равномерных по толщине покрытий. Рассмотрим его на примере плоской планшайбы. Получим условия процесса напыления при сохранении постоянной угловой скорости вращения планшайбы  $\omega$  и переменной во времени скорости движения горелки.

Схема процесса напыления остается такой же, как на рис. 1.1.11. Напомним два основных для данного подхода положения: 1) толщина покрытия является линейной функцией шага напыления  $\Delta U_{\text{онт}}$ ; 2) толщина покрытия обратно пропорциональна скорости движения горелки относительно поверхности  $V_3$ . Следовательно, уменьшение шага напыления  $\Delta U_{\text{онт}}$  (которое само по себе должно привести к росту толщины покрытия), должно компенсироваться увеличением во столько же раз скорости движения  $V_3$ , т.е. для любого момента времени

$$\Delta U \cdot V_3 = k = \text{const} . \quad (1.1.41)$$

Пусть  $V(t) = V_0 f(t)$ ;  $f(0) = 1$ .

Подставляя (1.1.25) в соотношение (1.1.19) и полученное – в (1.1.41), возводя затем конечное соотношение в квадрат, получим:

$$(\Delta U)^2 \left[ V_0^2 f^2 + \omega^2 \left( R_0 - V_0 \int_0^t f(t) dt \right)^2 \right] = k^2, \quad (1.1.42)$$

Так как из физических соображений в данном процессе не следует ожидать столь быстрого изменения  $V(t)$ , причем, допуская незначительную погрешность

$$\Delta U(t) = V(t) \cdot t_{\text{пов}}, \quad (1.1.43)$$

где  $t_{\text{пов}} = \frac{2A}{\omega} = \text{const}$  – время одного полного поворота планшайбы, имеем:

$$\Delta U(t) = \frac{2\pi V_0}{\omega} f(t). \quad (1.1.44)$$

Подставляем (1.1.44) в (1.1.42) и преобразовываем:

$$\int_0^t f(t) dt = \frac{R_0}{V_0} - \frac{1}{V_0^2 \cdot f \cdot 2\pi} \sqrt{k^2 - \frac{4\pi^2 \cdot V_0^4 \cdot f^4}{\omega^2}}. \quad (1.1.45)$$

Дифференцируем (1.1.45), после преобразований получаем

$$\begin{cases} \frac{df}{dt} = \frac{\omega f^3 \sqrt{S^2 - f^4}}{S^2 + f^4}, \\ f(0) = 1. \end{cases} \quad (1.1.46)$$

где  $S^2 = \frac{k^2 \omega^2}{4\pi^2 V_0^4} = \text{const}$ .

Задача Коши (1.1.46) имеет аналитическое решение, которое удобнее получить для функции  $\chi = f^2(t)$ .

Итак,

$$t = \frac{1}{R\omega} \left[ \sqrt{S^2 - 1} - \frac{\sqrt{S^2 - \chi^2}}{z^2} + \arcsin \frac{\chi}{S} - \arcsin \frac{1}{S} \right]. \quad (1.1.47)$$

Остановимся подробнее на физическом смысле константы  $k$ . Пусть каким-либо путем установлено, что при равномерном прямолинейном движении горелки со скоростью  $V_3$  и шагом напыления  $\Delta U_{\text{опт}}$  образуется толщина покрытия  $h_0$ . Зная значения  $\omega$  и максимальный радиус планшайбы  $R_0$ , из (1.1.19), определим значение начальной скорости:

$$V_0 = \sqrt{V_s^2 - \omega^2 R_0^2} \quad (1.1.48)$$

Процесс напыления начинается с шага  $V_0$  максимальной кратности (например, 10) и заканчивается, когда кратность падает до 3. Согласно (1.1.32), это предельное значение кратности, обеспечивающее приемлемую шероховатость.

Константа  $k$  находится из соотношения

$$k = V_s \cdot \Delta U_0. \quad (1.1.49)$$

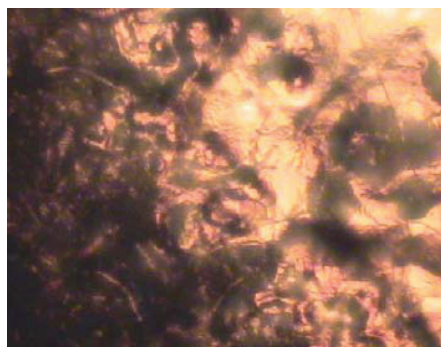
В целом, при плазменном напылении покрытия образуются из отдельных расплавленных или близких к этому состоянию частиц. Последовательно оседая друг на друга, частицы образуют чешуйчатое слоистое покрытие с сильной анизотропией физических и механических свойств, неоднородное в химическом и структурном отношении, характеризующееся развитой поверхностью стыков между частицами и повышенным содержанием окисных включений. Взаимная независимость поведения частиц на подложке существенно облегчает изучение механизма образования покрытия, практически сводя проблемы к теплофизическим и физико-химическим явлениям при ударе, к анализу поведения частиц при деформации и затвердении. В отличие от компактного материала, имеющего межзеренные и межфазные границы, в напыленном плазменном покрытии имеется еще три типа границ: границы между деформированными частицами, межслойные границы и границы, разделяющие покрытие и подложку. На рис. 1.1.13. приведена микроструктура плазмонапыленных покрытий из титана, никеля и гидроксипатита [8,9].

При решении задачи взаимодействия частиц порошка с плазмой и их нагрева используют два уравнения: уравнение движения частиц порошка в потоке плазмы и уравнение нагрева частиц в плазменной струе.

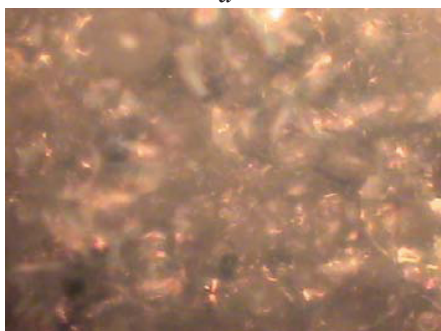
Динамику движения частицы можно представить уравнением:

$$\rho_{\text{ч}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{ч}}}{6} \cdot \frac{dV_{\text{ч}}}{dt} = \Sigma F \quad (1.1.50)$$

где  $\rho_{\text{ч}}$  – плотность частицы;  $V_{\text{ч}}$  – скорость движения частицы.



*a*



*б*



*в*

**Рис. 1.1.13.** Микроструктура плазмонанпыленных покрытий из титана (*a*), гидроксиапатита (*б*), никеля (*в*)

Выражение  $\Sigma F$  представляет собой действие сил аэродинамического сопротивления, Магнуса и термофореза. Действие других сил (силы Лоренца, светового давления, электростатического притяжения) считается пренебрежимо малым. Исходя из этих предположений, уравнение движения частицы в потоке плазмы можно представить следующим образом:

$$\rho_{\text{ч}} = \frac{dV_{\text{ч}}}{dt} = C_D \frac{3\rho_{\text{п}}(V_{\text{п}} - V_{\text{ч}})^2}{4d_{\text{ч}}} \left( 1 + \frac{\rho_{\text{п}}d_{\text{ч}}^2}{8\mu_{\text{п}}} \cdot \text{grad}V_{\text{п}} \right) - \frac{27\mu_{\text{п}}^2}{\rho_{\text{п}}T_{\text{п}}d_{\text{ч}}^2} \cdot \left( \frac{\lambda_{\text{п}}}{2\lambda_{\text{п}} + \lambda_{\text{ч}}} \right) \text{grad}T_{\text{п}}, \quad (1.1.51)$$

где  $C_D$  – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы; индекс "ч" относится к частицам, а индекс "п" – к покрытию.

Решение уравнения (1.1.51) имеет вид:

$$V_{\text{ч}} = \left( V_{\text{п}} - \frac{g}{n} \right) (1 - e)^{-nt} + V_{\text{ч}0} \cdot e^{-nt}, \quad (1.1.52)$$

где  $V_{\text{ч}0}$  – начальное значение скорости частицы;  $g$  – ускорение свободного падения. Показатель степени  $n$  определяется из выражения:

$$n = \frac{3A \cdot \mu_{\text{п}}}{4\rho_{\text{ч}0} \cdot d_{\text{ч}}^2}. \quad (1.1.53)$$

Зная физические свойства материала частицы, а также тепловые и газодинамические характеристики плазменного потока, можно рассчитать траекторию и скорость движения частиц. Точность определения этих параметров существенно зависит от точности определения коэффициента  $C_D$ .

Рассмотрим подробнее влияние технологических факторов. Так, снижение расхода плазмообразующего газа способствует увеличению времени пребывания частицы в струе плазмы. Однако это приводит к уменьшению скорости и, вместе с тем, и кинетической энергии частицы при соударении с основой, что значительно снижает вероятность разрушения частицей поверхностных оксидных пленок и образования высокой адгезии покрытия.

Угол и дистанция ввода частиц порошка в плазменную струю влияют на время их пребывания в высокотемпературной струе и величину начального теплового потока. Во многих конструкциях плазмотронов предусмотрен радиальный ввод частиц в канал сопла, так что большинство металлических и керамических порошков подаются в высокотемпературную зону.

Дистанция напыления  $L$  позволяет эффективно регулировать тепловое воздействие на частицу. Влияние дистанции напыления и дисперсности порошка на величину температуры  $T_{\text{ч}}$  и скорости  $V_{\text{ч}}$  частицы рассчитано с помощью специализированной программы.

### **1.1.5. Технологическое оборудование для плазменного напыления**

В настоящее время разработаны основные физико-технические критерии создания современного плазменного напылительного оборудования, к которым относятся следующие [5,7]:

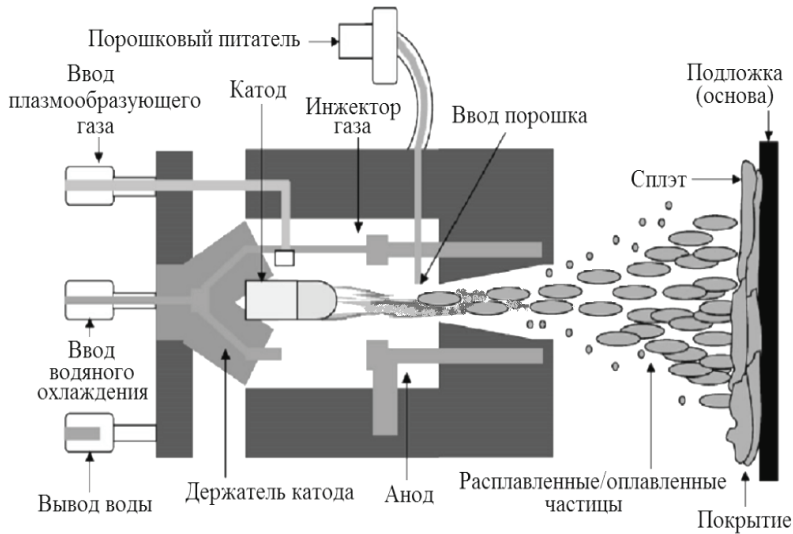
- гарантированное получение физико-технических характеристик покрытий в диапазоне пористости от 3–5 до 60%, шероховатости  $R_z$  – от 0.8 до 100 мкм, толщины слоя – 5–10 до 300 мкм и более, неравномерности покрытия – 5–10%;
- объединение в одной установке нескольких функциональных модулей (устройств): перемещение плазмотрона, хранение и позиционирование деталей, очистка, травление, отжиг, пайка, напыление и т.п.;
- цикличность или непрерывность процесса, число рабочих позиций, производительность;
- уровень автоматизации, контроль и обработка информации о ходе технологических процессов;
- требования технологической экологии;
- требования к источникам питания плазмотрона, системе откачки, очистки, отжига и пайки;
- требования к среде, в которой осуществляются подготовка подложки и напыление покрытий (окислительная, нейтральная, восстановительная, вакуум);
- требования к плазмотрону и питателю (работа с различными газами, срок службы анода и катода не менее 50 часов, совмес-



тимостью вольтамперных характеристик плазмотрона и источника питания, равномерность подачи порошков, работа с порошками широкого дисперсного состава от нескольких микрон до 100 и более);

– инертность материалов, из которых изготовлены детали установки, по отношению к напыляемым порошкам и технологическим средам.

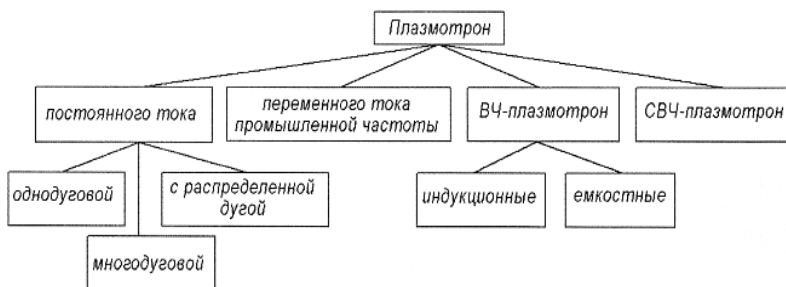
Принцип работы плазмотрона для напыления покрытий состоит в том, что электрическая дуга, горящая между тугоплавким катодом, имеющим форму стержня, и анодом (медным), имеющим форму сопла, нагревает подаваемый в плазмотрон газ до температуры образования плазмы.



**Рис. 1.1.14.** Схема плазменного напыления с вводом порошка в начальную область плазмы

В поток плазмы вводится порошок, поступающий из порошкового питателя. Образующиеся расплавленные частицы порошка выносятся потоком плазмы из сопла и наплавляются на поверхность изделия, расположенную перед соплом.

Представленная на рис. 1.1.14 схема плазмотрона относится к линейному типу плазмотронов постоянного тока с косвенной дугой. Такая схема нашла наибольшее применение в процессе плазменного напыления порошковых материалов ввиду сравнительно простой конструкции и надежности. В научных исследованиях и в производстве в настоящее время используется широкая гамма различных конструкций плазмотронов. На рис. 1.1.15 приведена классификационная схема плазмотронов.



**Рис. 1.1.15.** Классификация плазмотронов

Для функционирования всех типов плазмотронов требуется подвод к ним электроэнергии, газовой и плазмообразующей сред, хладагента (теплоносителя) для отвода избыточной тепловой энергии от электродов, порошкового материала для напыления покрытий.

Плазмотроны переменного тока промышленной частоты получили развитие благодаря простоте схем источников электропитания, однако, широкое их использование сдерживается из-за значительной эрозии электродов и невысокой стабильности горения электрических дуг.

ВЧ-плазмотроны позволяют получать большие объемы технологической чистой плазмы, но эффективность преобразования электрической энергии в тепловую у них не высокая, так же как у СВЧ-плазмотронов. Иногда используются комбинированные плазмотроны – дуговой-ВЧ-плазмотрон, постоянного и переменного тока и другие плазмотроны, позволяющие использовать соответствующие преимущества применяемых схем.

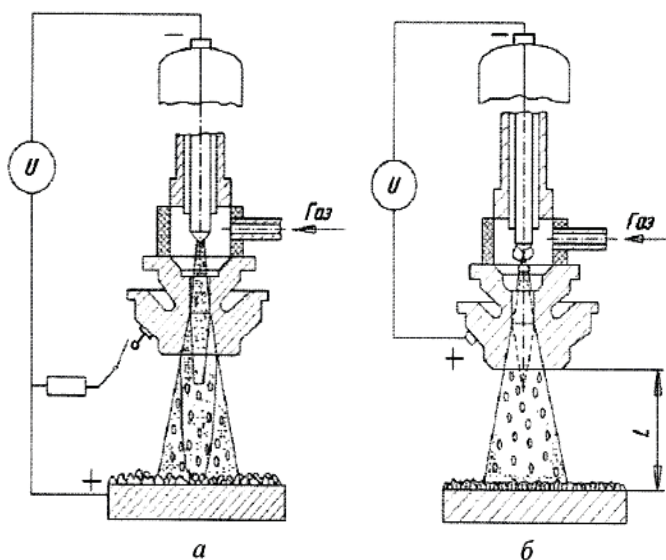
Для нормальной работы любого плазмотрона необходимо подвести к нему электропитание, плазмообразующий газ, охлаждение для электродов и обеспечить подачу порошков, что представлено схематически на рис. 1.1.16.



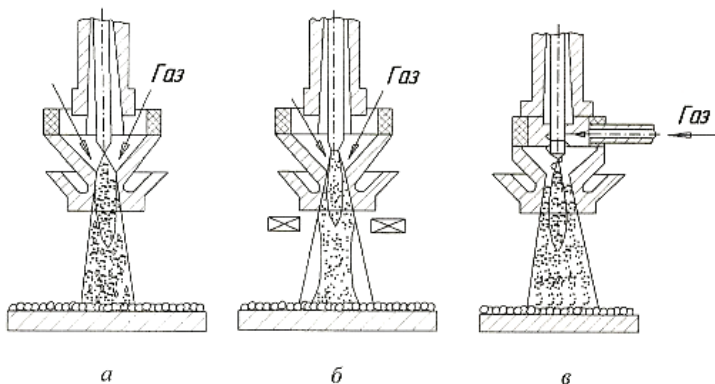
**Рис. 1.1.16.** Структурная схема систем питания плазмотрона

Существуют дуговые плазмотроны с независимой (косвенной) и зависимой (прямой) дугой (рис. 1.1.17). На практике для напыления порошковых материалов используются плазмотроны с независимой дугой. В них дуга замыкается на стенку канала сопла (анодное пятно) и выдувается наружу в виде плазменного факела потоком горячего газа.

Важным моментом в создании плазмотронов является выбор способа стабилизации дуги (рис. 1.1.18). На практике наибольшее применение получили плазмотроны с вихревой стабилизацией дуги благодаря простоте, высокому тепловому КПД нагрева газа и большому сроку службы. Широкое применение получили способы ввода плазмообразующего газа, приведенные на рис. 1.1.18. Наибольшее применение нашел тангенциальный способ ввода (рис. 1.1.18, в). Он позволяет надежнее изолировать стенки канала плазмотрона от плазменного факела, повисить эффективность преобразования энергии.



**Рис. 1.1.17.** Схемы плазмотронов: с зависимой (прямой) дугой (а) и независимой (косвенной) дугой (б)



**Рис. 1.1.18.** Способы стабилизации плазменной дуги: а – с аксиальной подачей газа; б – магнитным полем; в – с тангенциальной подачей газа

В настоящее время существует большое количество устройств для дозированной подачи порошков, основной недостаток которых связан с невозможностью обеспечения постоянства массы подаваемого материала.

В то же время толщина наносимого покрытия, образующаяся за технологический цикл, и его равномерность являются важными технико-экономическими показателями процесса напыления. Это связано с тем, что затраты на контроль и механическую обработку полученных изделий часто соизмеримы со стоимостью самих покрытий.

Существующие питатели по принципу действия можно разделить на 2 основные группы: работающие с использованием транспортирующего агента и с самостоятельной подачей напыляемого материала.

Питатели первой группы делятся на 3 типа, различающиеся по принципу действия:

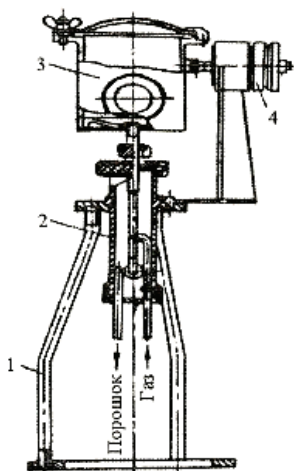
1. С механической дозировкой напыляемого порошка;
2. Вибрационные, с сепарированием порошка;
3. С использованием принципа взмучивания порошковых материалов транспортирующим средством.

Питатели первого типа состоят из емкости для порошка, на дне которой расположен металлический ротор, вращающийся от электродвигателя. Захваченный лопатками ротора порошок засыпается в мерный стакан, где его подхватывает газ, поступающий через штуцер, и транспортируется по трубке в плазменный факел. Применение питателей с механической дозировкой крайне ограничено из-за значительной неравномерности подачи порошков, наличия трущихся поверхностей, возможного внесения загрязнений и невысокой надежности работы.

Принцип действия питателей вибрационного типа основан на постоянном встряхивании и пересыпании порошка из одного объема в другой через калиброванное отверстие. При этом излишки или крупнодисперсный порошок выводятся из рабочего пространства, а строго определенная доза рабочего порошка захватывается транспортирующим средством и подается в плазмотрон. Питатели такого типа удобны для транспортировки мелких порошков (1–30 мкм) и малоэффективны для подачи тяжелых крупнодисперсных порошков с размером частиц более 100 мкм.

Для питателей третьей группы характерно взмучивание порошка в рабочем объеме, куда одновременно подается порошок и транспортирующий газ. Далее порошок подхватывается газом и поступает в плазменную струю. Ввод порошка осуществляется за счет создания в бункере стационарного или импульсного избыточного давления газа, поступающего из газораспределительной цепи. Как правило, в этих устройствах присутствует также вибрационная система, препятствующая самоуплотнению порошка и облегчающая вынос газопорошковой смеси из бункера и транспортировку ее в зону напыления. Важными достоинствами питателей этого типа является возможность транспортировки частиц в широком интервале дисперсности (от 20 до 125 мкм) при высокой равномерности подачи порошка (неравномерность 10–15%), а также простота их конструкции и эксплуатации.

Примером питателя вибрационного типа может служить питатель типа Э 1794, (рис. 1.1.19) состоящий из бункера (3) для загрузки напыляемых порошков и смесителя (2), смонтированных на подставке (1) и сообщающихся между собой с помощью трубки.



Емкость бункера, дм <sup>3</sup>	0,5
Емкость смесителя, дм <sup>3</sup>	0,1
Диаметр бункера, дм	8,5
Диаметр смесителя, дм	3,5
Масса, кг	
Металлического	3,0
Пластмассового	0,25

**Рис. 1.1.19.** Конструкция и основные характеристики вибрационно-пневматического питателя Э 1794:

1 – подставка; 2 – смеситель; 3 – бункер; 4 – вибратор

По патрубку порошок из бункера подается в смеситель, где он подхватывается транспортирующим газом и вводится в плазмотрон. Вибрацию бункера осуществляет электромагнитный вибратор (4). Количество порошка, подаваемого в плазмотрон, регулируется изменением расхода транспортирующего газа.

### 1.1.6. Общая схема технологического процесса нанесения покрытий и внедрения их в производство

Развитие плазменного метода нанесения покрытий идет по трем направлениям:

- 1) напыление покрытий на атмосфере в струе защитного газа;
- 2) напыление покрытий в контролируемой среде (защитной, окислительно-восстановительной и т.д.);
- 3) напыление покрытий в условиях динамического вакуума.

Общая схема процесса плазменного напыления покрытий на атмосфере в струе защитного газа приведена на рис. 1.1.20.

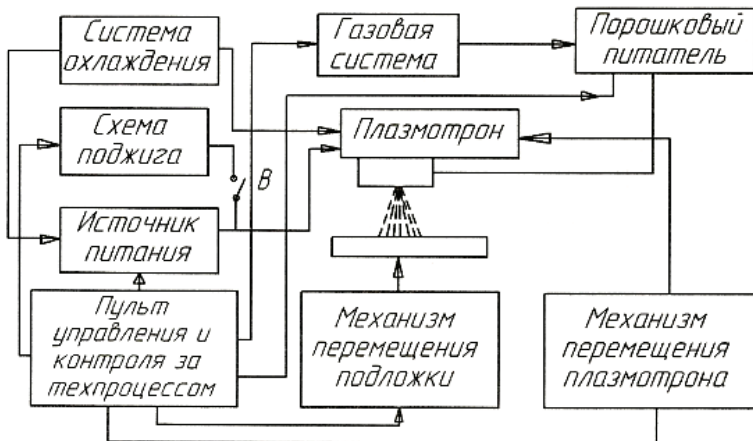


Рис. 1.1.20. Функциональная схема плазменного напыления порошковых материалов на атмосфере в струе защитного газа

Она включает в себя источник питания, от которого подается питание к плазмотрону. Для создания дугового разряда в начальный момент времени в схеме предусматривается устройство поджига (осциллятор), которое после перехода плазмотрона в рабочий режим автоматически отключается (для плазмотронов, работающих на постоянном токе).

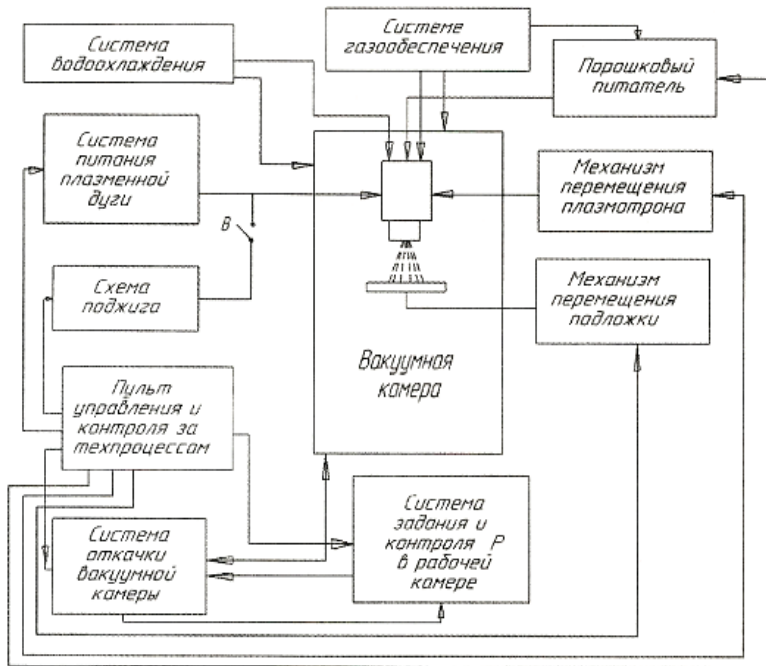
Газовая система обеспечивает подачу в плазмотрон плазмообразующего и транспортирующего газов для обеспечения работы плазмотрона и порошкового питателя. Для перемещения плазмотрона и напыляемой детали имеются соответствующие манипуляторы. С помощью газо-водяной системы осуществляется охлаждение источника питания и других элементов и узлов, температуру которых необходимо поддерживать на определенном уровне. Задание режима напыления и контроль над процессом осуществляются с пульта управления, который может быть сопряжен с ЭВМ для работы в автоматическом режиме.

Функциональная схема плазменного напыления покрытий в контролируемой среде и в камере с динамическим вакуумом представлена на рис. 1.1.21. Она аналогична описанной выше, за исключением того, что, помимо элементов, изображенных на рис. 1.1.20, включает в себя рабочую камеру, систему откачки, систему задания и контроля давления в рабочей камере, систему газообеспечения рабочей камеры.

Регулирование химического состава плазмы и среды, в которой осуществляется процесс напыления, а также термическая активация подложки позволяют активно воздействовать на свойства обрабатываемых порошков и покрытий, создавать высококачественные покрытия.

Перспективы повышения адгезии, плотности, стабильности состава исходного и конечного продуктов напыления сплавов и чистых металлов выгодно отличают процесс плазменного напыления покрытий в контролируемой среде от процесса напыления на атмосфере в струе защитного газа.





**Рис. 1.1.21.** Функциональная схема плазменного напыления порошковых материалов в динамическом вакууме

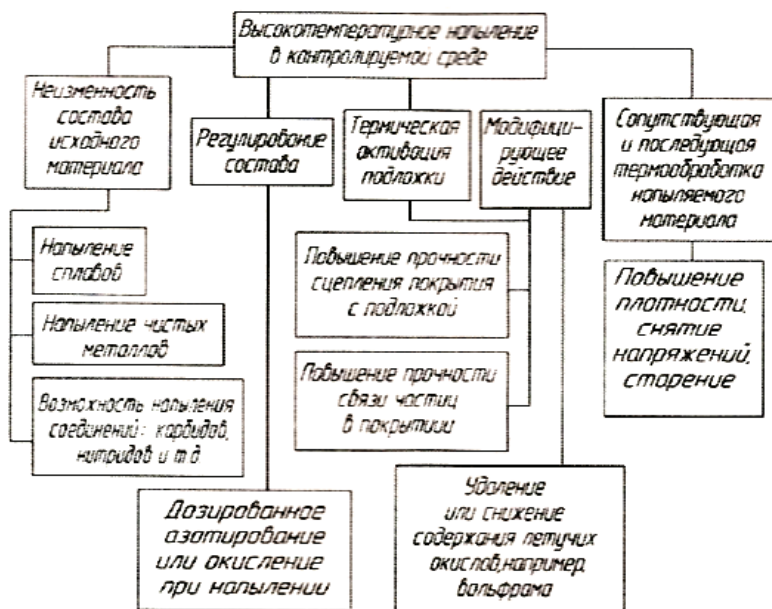


Рис. 1.22. Особенности процесса напыления в контролируемой среде

## 1.2. Свойства наноструктурированных биоактивных покрытий внутрикостных имплантатов

С начала 50-х годов XX века имплантология, в частности, дентальная, развивается быстрыми темпами. Как было установлено исследованиями, результаты лечения больных с применением внутрикостных дентальных имплантатов зависят от нескольких основных групп факторов:

- медико-биологических, к которым относятся местные – общее состояние и анатомо-физиологические особенности органов и систем организма;

- биологической совместимости поверхностных слоев имплантата, характеризующейся процессами их взаимодействия с окружающей биосредой без возникновения иммунных реакций;
- механической совместимости имплантата, не вызывающей чрезмерных напряжений в имплантате и окружающей биосреде.

### 1.2.1. Основные характеристики внутрикостных имплантатов и особенности их функционирования

Важным фактором в повышении срока службы внутрикостных имплантатов является обоснованный выбор материалов и типа конструкции в зависимости от конкретной клинической ситуации. Наиболее важные характеристики материалов – высокие физико-химические и механические свойства. При этом конструкция имплантата должна обладать определенным комплексом геометрических и биомеханических характеристик.

*Материалы внутрикостных имплантатов* должны иметь набор биологических, физико-химических, механических и технологических свойств, чтобы обеспечить возможность применения рациональных технологий изготовления имплантатов, придать заданный характер их взаимодействию с биосредой и повысить эффективность функционирования [9–11].

Имплантационные материалы, удовлетворяющие критерию биосовместимости, включают металлы и неметаллы, их перечень является ограниченным. Это объясняется сложными напряженными условиями функционирования внутрикостных имплантатов при действии многих биологических и механических факторов.

Функционирование имплантатов происходит в окружающей биосреде, при этом внекостная часть испытывает влияние внешней среды, а внутрикостная часть – имплантат подвергается воздействию тканевой среды. Наибольшую эффективность обеспечивают имплантаты с металлической основой, однако при этом они подвергаются действию электрохимической коррозии. Поэтому при изготовлении имплантатов используются коррозионностойкие металлы и сплавы, образующие на своей поверхности пленки с высокими защитными свойствами. Биосовместимые материалы по характеру взаимодействия с окружающей средой разделяются на биотолерантные, биоинертные и биоактивные.

*Биотолерантные* материалы характеризуются высвобождением ионов материала в окружающие ткани. К ним относятся нержавеющие стали, кобальтохромовые сплавы, полиэтилен.

*Биоинертные* материалы характеризуются сильной и быстрой адсорбцией клеток окружающей ткани на поверхности, в результате чего имплантат изолируется от иммунной системы организма и не вызывает реакций на чужеродное тело. К этим материалам относятся титан, тантал, цирконий, корундовая керамика, стеклокерамика, политетрафторэтилен и другие.

*Биоактивные* материалы обладают сходным химическим составом с минеральной составляющей костной ткани, поэтому на поверхности таких имплантатов происходит отложение коллагена и гидроксиапатита. Первым исследователем явления остеоинтеграции стал И. Бранемарк. Большое значение для таких материалов имеет пористость, которая способствует прорастанию кости в структуру материала имплантата. При этом обеспечивается прочная фиксация в костной ткани, т.е. остеоинтеграция. Биоактивностью обладают гидроксиапатит (ГА), фторапатит, трикальцийфосфат (ТКФ), тетракальцийфосфат (ТФ), биостекла, биоситаллы, углеродная биокерамика и их композиции [11–13].

Механические свойства материала имплантата являются одними из наиболее важных, с ними связана передача от внекостной части, например, зубного протеза и супраструктуры, на имплантат циклических (жевательных) или статических нагрузок. Характер деформаций при функционировании должен быть упругим, чтобы исключить опасность повреждения всей биотехнической системы «протез–имплантат–кость». Циклический характер жевательных усилий с частотой около 1 Гц определяет повышенные требования к их выносливости. Материал имплантата должен функционировать без разрушения в течение продолжительного времени.

Механическая нагрузка на дентальный имплантат возникает при функционировании зубочелюстного аппарата и представляет собой совокупность разнонаправленных сил таких, как нормальные, тангенциальные и изгибающие при знакопеременном действии. Среднее значение вертикально действующей силы составляет около 150 Н, а максимальная ее величина может достигать 400 Н. Изгибающая и тангенциальная силы могут составлять

20 Н, при этом следует отметить, что наиболее опасной считается изгибающая нагрузка, из-за которой могут произойти повреждения костной ткани и пластическая деформация компонентов имплантата.

Динамические нагрузки, возникающие при установке имплантата или при жевании, вызывают в материале механические напряжения, которые могут во много раз превышать напряжение при статической нагрузке. Известно, что многие материалы, упругие и пластичные при статической нагрузке, становятся хрупкими при динамическом нагружении.

Алюмооксидная керамика, гидроксиапатитовая керамика, биоситаллы и биостекла обладают недостаточными выносливостью, трещиностойкостью. Поэтому керамические дентальные имплантаты в настоящее время используются редко, а имплантаты из биологически активных стекол применяются, в основном, для установки в лунки удаленных зубов с целью профилактики резорбции, прогрессирующей атрофии и деформации альвеолярного гребня верхней и нижней челюстей.

Твердость материала связана с характеристиками его прочности и пластичности. При высокой твердости материал характеризуется сниженной пластичностью, что необходимо для функционирования имплантатов, контактирующих с костной тканью.

Биосовместимые материалы, особенно обладающие биоактивностью, часто не имеют необходимых механических свойств. Так, фосфаты кальция и биостекла не обладают физико-механическими характеристиками, достаточными для изготовления основы конструкции высоконагруженных имплантатов, в частности, дентальных. Для придания необходимой биомеханической совместимости имплантатам в настоящее время применяются комбинированные конструкции, включающие основу из прочных металлов и сплавов на основе титана, циркония, тантала, а также нержавеющей стали и керамических материалов в виде покрытий с необходимыми биоактивными свойствами. Примером комбинированной конструкции являются дентальные металлоимплантаты с покрытием на основе титана и ГА, ТКФ, биостекла, фторгидроксиапатита. Некоторые внутрикостные имплантаты имеют головку с покрытием из биоинертной керамики на основе оксидов  $Al_2O_3$  или  $ZrO_2$ , стабилизированных оксидом

иттрия  $Y_2O_3$  (3–5 %), а также из нержавеющей стали с алмазоподобным наноструктурированным покрытием.

Помимо металлов, применяемых в качестве основы имплантатов, могут использоваться биосовместимые органические полимерные материалы, например, полиметилметакрилат, полиэтилен высокой плотности, полипропилен, полиуретан, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиамиды, поликарбонаты и полисульфон. В качестве биodeградируемых полимеров в биоинженерии применяются полилактидацетат, полигликолидацетат, поли- $\epsilon$ -капролактамы, (поли)гидроксипитурат, (полиорто)эстер и хитин.

Важными свойствами материала покрытия имплантата являются регулируемая резорбируемость, градиент биоактивных и механических свойств, а также способность выполнять функцию доставки лекарств, например, антибиотиков.

Все вышеперечисленные виды материалов применяются в определенных клинических ситуациях, однако в имплантологии должны применяться только те материалы, которые имеют наилучший комплекс биомеханических свойств, например, такие как титан и сплавы на его основе. Это связано с их наилучшей способностью воспринимать значительные циклические нагрузки, а также с повышенной коррозионной стойкостью. Особый интерес представляет объемно наноструктурированный титан в качестве основы имплантатов и пористое титановое электроплазменное покрытие в качестве подслоя, обеспечивающего повышенную морфологическую гетерогенность. Поскольку металлы не обладают способностью к остеоинтеграции, т.е. прорастанию костной ткани в поры имплантата, то необходимым условием является наличие на поверхности компактной основы имплантата биоактивного покрытия. В этих условиях наиболее перспективным является применение ГА в качестве биоактивного материала покрытий имплантатов.

Таким образом, на имплантат действуют значительные механические силы в условиях влияния биосреды костной ткани организма, поэтому конструкция имплантата должна обладать двух-трехкратным запасом прочности.

Согласно закону Гука, механическое напряжение прямо пропорционально относительной деформации:

$$\sigma = \varepsilon \cdot E \quad (1.2.1)$$

где  $\sigma$  – механическое напряжение,  $E$  – модуль упругости,  $\varepsilon$  – относительная деформация.

Исходя из этого закона, можно проследить зависимость величины напряжения в материале имплантата и окружающей его кости от модуля упругости материала: чем выше значения модуля упругости материала, из которого изготовлен имплантат, тем выше уровень напряжения, возникающий при действии нагрузки в окружающей кости.

Технологические характеристики материалов подразумевают обрабатываемость различными методами и включают обрабатываемость резанием, литейные свойства, ковкость и свариваемость.

Обрабатываемость резанием подразумевает способность материала подвергаться резанию со снятием стружки. Большинство материалов имплантатов имеют удовлетворительную обрабатываемость резанием, поэтому необходимо применять уменьшенные значения глубины, подачи и скорости резания.

Литейные свойства определяют возможность получения из материала высококачественных отливок с использованием литейных технологий общего назначения. К литейным свойствам относятся жидкотекучесть, склонность к усадке и ликвации. Хорошими литейными свойствами обладают кобальтохромовые сплавы с добавками молибдена и никеля, сплавы драгоценных металлов, титановый сплав ВТ5Л. Точные размеры и форма отливок получаются за счет применения литья по выплавляемым моделям из восковых композиций.

Ковкость материала характеризуется обрабатываемостью давлением и оценивается предельно допустимым коэффициентом уковки. Данному методу обработки подвергаются технический титан, деформируемые сплавы циркония, нержавеющей стали и кобальтохромовые сплавы.

Свариваемость большинства биосовместимых металлических материалов находится на удовлетворительном уровне. Поэтому для получения прочных неразъемных сварных соединений необходимо применение термических видов сварки с использованием защитной атмосферы.

Приведенные важнейшие качества технологичности играют существенную роль при выборе типов и конструктивных параметров изготавливаемых имплантатов.

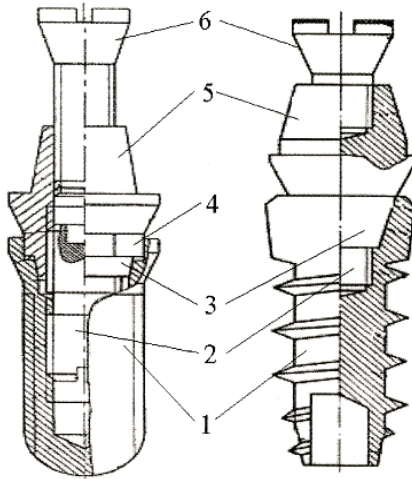
*Конструкции внутрикостных имплантатов* разделяются на несколько основных групп по конструктивно-функциональным и физико-механическим признакам. По форме внутрикостной части можно выделить имплантаты в виде тел вращения (цилиндрические, винтовые, конусные), пластинчатые и имплантаты комбинированной формы.

С целью повышения функциональных характеристик имплантатов разработаны разборные и неразборные конструкции, отличающиеся наличием дополнительных элементов, применение которых помогает достигать сходства в устойчивости имплантата и естественного органа, например, зуба. При конструировании имплантатов большое значение имеет учет деформационных и силовых параметров. В первую очередь, это относится к деформациям, возникающим в элементах конструкции имплантата и сопрягаемых костных тканях, поэтому разборные имплантаты могут отличаться друг от друга вариантами соединения компонентов.

Так, у многих дентальных имплантатов кроме резьбового соединения предусмотрен конструктивный модуль для фиксации супраструктуры в определенном положении и предотвращения ее вращения. Такую конструкцию имеют имплантаты Branemark, Steri-Oss, Paragon и многие другие. Более сложный по форме модуль соединения имеется в имплантатах Spline Twist фирмы Calcitek, имеющих шлицевое соединение типа сплит-системы.

Для повышения изгибной прочности имплантата в систему соединения «имплантат– супраструктура» введен дополнительный элемент, который не снижает технологичности изготовления основы. Одним из таких типов является конструкция, в которой соединительный элемент имеет увеличенную длину опорного участка и может представлять собой шестигранную призму с конусом, фигурный выем с цилиндром, шестигранную призму с канговым фиксатором и шестигранную призму с цилиндром (рис. (1.2.1)).





**Рис. 1.2.1.** Имплантаты с модулем сопряжения «многогранник-конус-резьба» и «конус-резьба»: 1 – внутрикостная часть (имплантат); 2 – резьба; 3 – конический выем; 4 – многогранный выем; 5 – внекостная часть (супраструктура); 6 – фиксирующий винт

По структуре внутрикостной части имплантаты делятся на беспористые, пористые и комбинированные. Последние сочетают в себе достоинства обоих типов конструкций, т.е. высокую прочность компактного беспористого материала и улучшенные показатели биоактивности пористого поверхностного слоя, контактирующего с костью и отвечающего за ее прорастание в объем имплантата. Этим обеспечивается лучшая стабильность имплантата при восприятии жевательных нагрузок.

Форма поверхности имплантата должна равномерно передавать давление на костную ткань, возникающее при функциональных нагрузках. Необходимо учитывать те силы в зоне контакта имплантата с костью, которые удерживают его после заживления и репаративного остеогенеза в контактной области. Исследования показали, что преобладание фиброзных, костных структур в зоне контакта с имплантатом в значительной мере обусловлено первичным контактом, который определяется величиной установочного натяга. Оптимальный натяг в зоне контакта должен со-

ставлять 0,09–0,14 мм, что определяется диаметром имплантата и прочностью покрытия. При погружении имплантата в костное ложе на покрытие имплантата действуют высокие механические нагрузки, которые можно характеризовать как срезающие. В этих условиях нельзя допускать растрескивания и отслоения биоактивного покрытия, так как это отрицательно сказывается в последующем на биомеханике поведения системы «имплантат – костная ткань».

В отличие от живого органа, имплантат не обладает демпфирующей функцией, однако возникает адаптация окружающих имплантат тканей, которые начинают функционировать как опорные структуры. Характер адаптации зависит от степени интеграции между костью и поверхностью имплантата, а также от качеств поверхности имплантата, в связи с чем, многие разработки базируются на решении задач физико-механической обработки поверхности имплантатов.

Необходимой для остеоинтеграции является равномерная шероховатость и пористость биоактивной поверхности, которая не должна иметь при этом трещин и окон. Требуемая шероховатость таких покрытий обычно соответствует  $R_a = 2,5$  мкм, рекомендуемая величина пористости зависит от материала покрытия, например, для ГА покрытий она должна быть на уровне 30–45 % при его толщине 35–100 мкм.

Размеры применяемых дентальных имплантатов связаны с фенотипическими особенностями строения челюстей человека и ограничиваются прочностными и технологическими возможностями создания конструкций имплантатов. Для цилиндрических конструкций пределы диаметра внутрикостной части составляют 2–6 мм, пределы ее длины – 6–25 мм. Пластинчатые имплантаты могут иметь толщину внутрикостной пластины от 1 до 2 мм при значениях высоты 5–15 мм, ширины – 28 мм.

Анализ проблемы повышения долговечности современных отечественных и зарубежных дентальных имплантатов показывает, что наибольшую эффективность функционирования обеспечивают цилиндрические конструкции имплантатов с биоактивной поверхностью. Одним из факторов клинического успеха является применение имплантатов с участками различной биосовместимости и шероховатости поверхности.

При исследованиях имплантатов различных конструкций с ГА покрытиями было установлено, что в случае полного покрытия внутрикостной части ГА керамикой доля отторжений составила около 10%. Это связано с проникновением патогенных микробов из полости рта через пористое покрытие в периимплантную зону, что в последующем приводило к периимплантиту и отторжению. В результате была установлена необходимость создания полированного ободка в пришеечной части, что позволило значительно снизить долю отторжений.

При исследовании долговечности цилиндрических дентальных имплантатов с покрытием ГА проводились наблюдения за функционированием 8130 установленных имплантатов в течение пяти лет. Изучаемые конструкции отличались друг от друга следующими параметрами: типом соединения внутрикостной части и супраструктуры (стыковое соединение, восьмигранная призма, сплит-система), длиной внутрикостной части (8, 10, 13, 15 и 16 мм), диаметром (3,25 и 4 мм), степенью кристалличности покрытия (умеренно и высококристалличное), а также способом восстановления жевательной функции зубными протезами (дуга, ободок и закрепление на цементе). Исследование показало, что имплантаты с высококристаллическим покрытием ГА имели наибольший коэффициент приживляемости, равный 99%. Увеличение кристалличности с 77 до 96 % значительно повышает устойчивость к резорбции покрытия без уменьшения уровня биосовместимости покрытия и шероховатости поверхности.

*Костная ткань* является сложным, уникальным природным образованием, обладающим высокой удельной прочностью и разнообразным тканевым составом (рис. 1.2.2).

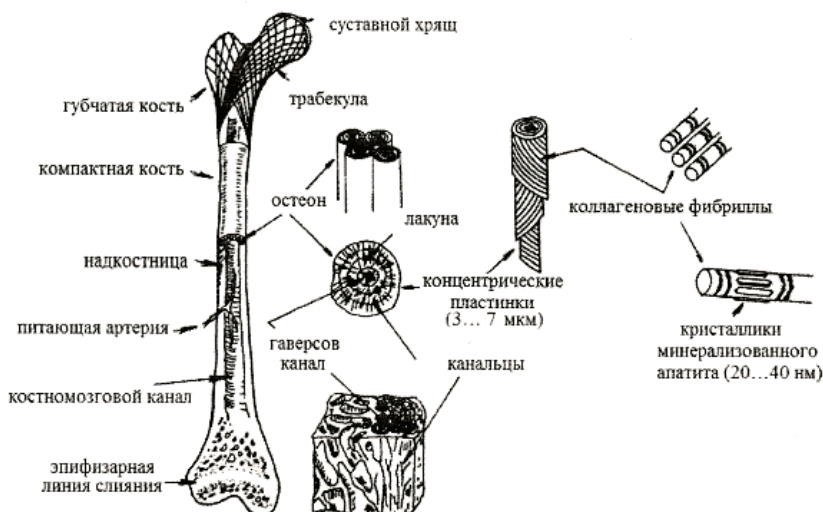


Рис. 1.2.2. Структурная организация трубчатой кости

Основными элементами макроструктуры кости являются компактный и губчатый слои, которые образованы пластинчатой костной тканью. Компактный слой состоит из остеонов (гаверсовых систем). Остеон представляет собой слоистую структуру, которую формируют концентрически расположенные вокруг 1–2-х кровеносных сосудов костные пластинки толщиной от 4 до 12 мкм, образующие от 4 до 20 колец. Диаметр остеона обычно не превышает 0,2–0,4 мм, а длина – 0,05–1,85 мм. Между собой остеоны разграничены линиями цементирования, состоящими из соединительных костных пластинок, пространство между которыми заполнено остатками «старых», разрушенных остеонов. Снаружи и внутри компактный слой ограничен несколькими рядами общих костных пластинок, не образующих остеонов. Слои общих пластинок пронизывают сосуды, располагающиеся в канальцах (фолькмановские каналы) диаметром от 0,1–1,5 мкм до 150 мкм, которые связывают сосуды надкостницы, остеонов и капилляры губчатого слоя [3, 8, 9].

Губчатый слой находится внутри кости. Он представляет собой трехмерную сеть балочных и пластиночных структур – трабекул, ориентация которых соответствует среднему направлению статических нагрузок, воздействующих на кость. Максимально нагруженные участки имеют более толстые и крепкие трабекулы.

Трабекулы состоят из костных пластинок. Обычно трабекула представлена несколькими слоями костных пластинок и имеет один или несколько питающих сосудов. Толщина трабекул зависит от степени их васкуляризации (количества кровеносных сосудов) и может варьировать от 0,1–0,2 до 0,5–1,0 мм.

Характерной чертой губчатого слоя кости является наличие межтрабекулярных пространств (полостей), выстланных надкостницей или эндоостом (слоем остеогенных клеток и неактивных остеобластов) и заполненных гемопозитической (кроветворной), рыхлой соединительной тканью и кровеносными сосудами.

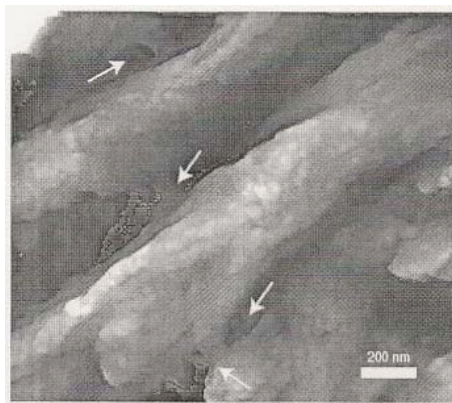
На микро- и нанометровом уровне уникальные механические характеристики компактного вещества обеспечиваются особым пространственным расположением образующих его структурных компонентов – костных пластинок толщиной 3–10 мкм. Кость составляют три основные группы веществ: коллаген (25 мас.% – органическая составляющая костной ткани, или костный матрикс), фосфаты кальция (65 мас.% – неорганическая составляющая) и вода (10 мас.%). Кроме указанных веществ, в костной ткани присутствуют другие органические соединения в малых количествах (отличные от коллагена белки, полисахариды, липиды и другие).

Коллаген придает тканям организма необходимую механическую прочность при деформациях типа растяжения или изгиба. Молекулы коллагена, состоящие из трех скрученных спирально полипептидных нитей, способны собираться в волокна диаметром 100–2000 нм.

Прочность костной ткани на сжатие обусловлена минеральной составляющей – фосфатами кальция (преимущественно в форме ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Кристаллы ГА присутствуют в кости в форме пластин с размерами 50x20x5 нм, ориентированных определенным образом по отношению к оси коллагеновых волокон.

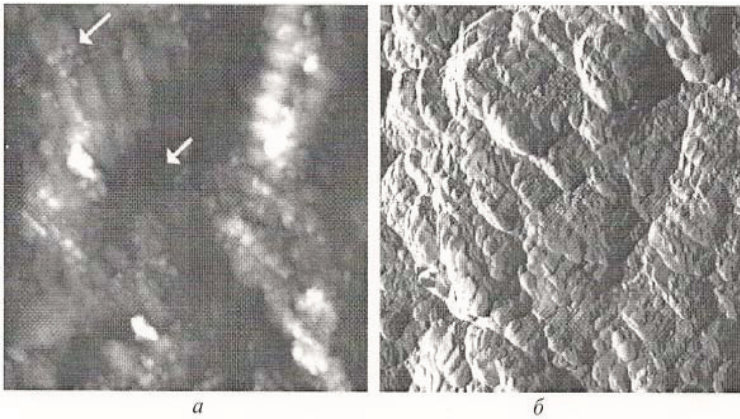
Костная ткань при исследовании на наноуровне имеет в своем составе минерализованные коллагеновые фибриллы, связан-

ные между собой органическим «клеем». Наличие кальция в области этих связей приводит к повышению жесткости и улучшает рассеивание энергии в молекулах костной ткани (рис. 1.2.3).



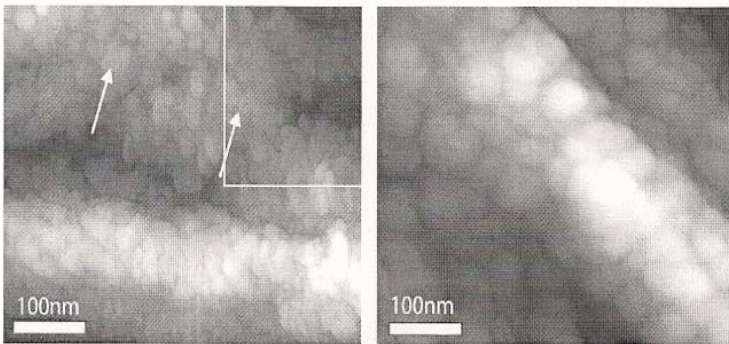
**Рис. 1.2.3.** АСМ Минерализованных коллагеновых фибрилл, связанных клееподобным веществом (стрелки)

Наноструктурный анализ минеральных биоматериалов позволяет определить важное структурно-функциональное взаимодействие в комплексе «органический–неорганический композит». АСМ внешней поверхности костных трабекул показала наличие плотного скопления коллагеновых фибрилл, расположенных с периодом 67 нм и покрытых минеральными пластинками. Размеры пластинок принимают значения от 30 до 200 нм. На самих коллагеновых фибриллах имеются точечные образования размерами 20–30 нм и располагающиеся перпендикулярно им (см. стрелки на рис. 1.2.4, *a*). Эти точечные образования, вероятно, могут быть представлены протеогликанами. Исследование наноструктурной архитектуры помогает понять важность рассмотрения такого биокомпозита в целом (рис. 1.2.4).



**Рис. 1.2.4.** АСМ поверхности костных трабекул:  
*а* – протеогликановые точечные образования (ширина кадра 1 мкм);  
*б* – минеральные пластинки (ширина кадра 2 мкм)

АСМ костных трабекул поверхности разлома позволяет исследовать отдельные фибриллы, покрытые минеральными частицами. Частицы в разных областях отличаются размерами, однако находятся в диапазоне 25–70 нм с относительным разбросом 30–50 % для параметра длины, а также размером примерно с половину указанной величины для параметра ширины (рис. 1.2.5) [170, 199].



**Рис. 1.2.5.** Минерализованные коллагеновые фибриллы трабекул позвонков

## 1.2.2. Методы изготовления внутрикостных имплантатов

### *Общая схема изготовления имплантатов*

Прочное закрепление имплантатов в костной ткани определяется, в первую очередь, пористой структурой и химическим составом поверхностного слоя имплантата. Наиболее удачным на данное время является процесс изготовления имплантатов, включающий следующие этапы:

1) формирование из металла (например, титана) основы имплантата (токарная, фрезерная, электроэрозионная обработка, штамповка и др.);

2) подготовка поверхности имплантата под напыление пористого слоя (очистка, дробеструйная обработка корундом и др.);

3) напыление пористого слоя из титана или сплава Ti-6Al-4V;

4) напыление биокерамического слоя из гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), биостекла (например, системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ) или др. [8];

5) финишная обработка;

6) контроль качества изделий и упаковка в тару.

Металлическая основа может быть получена несколькими методами. В случае ее цилиндрической формы возможна механическая обработка прутка путем точения, сверления, фрезерования, нарезания резьбы. Для более сложных по форме имплантатов целесообразна схема получения их литьем или прессованием из порошка.

Подготовка порошка заключается в проверке его дисперсности, промывке и сушке при температуре 353–373 К в течение одного часа.

Подготовку поверхности имплантата под напыление производят путем предварительной очистки, пескоструйной обработки, отжига для снятия остаточных напряжений, обезжиривания в спирте. Иногда применяют травление.

Финишная обработка имплантатов состоит в отжиге для снятия напряжений в покрытии, ультразвуковой промывке, очистке поверхности и контроле качества имплантатов. Проверяются



внешний вид, толщина пористого титанового слоя и толщина слоя ГА.

В Саратовском государственном техническом университете был проведен значительный объем теоретических и экспериментальных исследований плазменного напыления пористых титановых и биокерамических покрытий на стоматологические имплантаты. Установлено, что при определенных технологических режимах и толщинах покрытия возникают сквозная пористость с размерами пор от 0,01 мкм до 3 мкм и более крупные поры (150–200 мкм), причем величина пористости составляет от 5–10 до 50–60%, что очень важно для формирования функциональных свойств имплантатов.

Были сформулированы требования к созданию оптимизированных установок и технологий получения порошковых пористых покрытий с заданными свойствами на титановых имплантатах. Эти требования, а также функциональная и конструктивные схемы установки изложены в ряде работ, а полученные результаты и технологические режимы – в [7, 8].

Клинические испытания имплантатов с двухслойным пористым покрытием (биологически активный поверхностный слой из керамики и титановый подслой) подтвердили результаты исследований и дали положительные результаты.

Плазменное нанесение покрытий заключается в напылении расплавленных с помощью плазмы частиц какого-либо материала на подложку. Иногда в литературе встречается различное толкование понятия «плазменное напыление»: могут подразумеваться плазменное дуговое или ионно-плазменное напыление. Последние требуют для реализации процесса высокого вакуума. Принципиально не отличается от них и лазерное напыление. Различия заключаются в способе распыления мишени для получения осаждаемых на подложку частиц. С помощью этих методов получают высококачественные покрытия из широкого диапазона материалов на самые различные материалы подложки. Однако получаемые вышеназванными методами покрытия не могут иметь достаточной пористости (не более 1–2%) из-за особенностей процесса вакуумного осаждения покрытий. А как было отмечено выше, покрытия стоматологических имплантатов должны иметь

пористость, достаточную для прорастания в них кости, а именно около 30%.

В связи с этим под плазменным нанесением покрытий на имплантаты подразумевают процесс плазменного напыления порошковых материалов, заключающийся в следующем. В плазменную струю, генерируемую в плазменной горелке (плазмотроне), непрерывно подается порошок напыляемого материала. Частицы порошка подхватываются потоком плазмы, ускоряются и разогреваются до высокой температуры за счет энергии ионизированных частиц плазмы. Дуговую плазменную струю получают вдуванием плазмообразующего газа в электрическую дугу между катодом и анодом. При выходе из сопла, на определенном расстоянии от плазмотрона, расплавленные или только лишь оплавленные (в зависимости от технологии и режимов напыления) частицы порошка сталкиваются с опыляемой подложкой. В момент столкновения частиц с подложкой происходит процесс формирования плазменного покрытия, при котором частицы деформируются и в результате быстрого затвердевания на поверхности подложки получается весьма шероховатое тонкое покрытие толщиной до 100–120 мкм.

Плазма – высокоэнтальпийный и высокотемпературный источник нагрева, с помощью которого можно наносить покрытия практически из всех материалов (в том числе, тугоплавких), которые в плазменной струе не сублимируют и не претерпевают интенсивного разложения. Температура плазменной струи составляет 5000–55000 К. В качестве плазмообразующих газов применяют аргон, азот, аммиак, водород, водяной пар, гелий, воздух и другие газы или их смеси.

Чтобы повысить качество покрытий (особенно из материалов, подверженных разложению, окислению, азотированию), плазменное напыление проводят в струе защитного газа с использованием защитных сопловых насадок или в камере с контролируемой средой по составу и давлению. При плазменном напылении в динамическом вакууме плазменная струя истекает в вакуумную камеру, из которой непрерывно откачиваются рабочие газы, со скоростью в 2–3 раза превышающей скорость звука, а скорость частиц достигает 800 м/с. Этим методом получают покрытия с прочным сцеплением с подложкой, но более плотные,

и он требует специального дорогостоящего оборудования. Более совершенным в этом смысле является плазменное напыление в струе защитного газа. На плазменно напыленном пористом покрытии из титана на компактной титановой подложке очевиден «неправильный» характер покрытия по сравнению со спеченными волокнистыми покрытиями или сетчатыми покрытиями, описанными выше. Покрытие содержит области перекрывающихся пор, хотя это явление выражено в меньшей степени, чем в других системах.

Схема формирования покрытия плазменным напылением керамического порошка на имплантат приведена на рис. 1.2.7.

На процесс плазменного напыления порошковых материалов влияет множество технологических факторов, что позволяет управлять свойствами получаемых покрытий в очень широких пределах. Например, пористость покрытий может изменяться от нуля у границы с подложкой до ~ 50% у поверхности покрытия.

*Физическая сущность процесса плазменного напыления  
и особенности применения плазменных технологий  
в производстве имплантатов*

Функциональные и эксплуатационные свойства плазменно напыленных покрытий зависят, в первую очередь, от прочности сцепления с подложкой. Для целенаправленного регулирования адгезионно-когезионных свойств покрытий необходимы комплексные теоретико-экспериментальные исследования с целью выявления факторов, влияющих на взаимодействие материалов покрытий и подложки, как в процессе формирования, так и у сформированного покрытия.

Уровень создаваемого технологического процесса, комплекс свойств покрытий, их стабильность во времени зависят от полноты и глубины понимания реальных физико-химических явлений и процессов, возможности оптимизации параметров напыления с помощью ЭВМ, наличия физико-математической модели, а также высокоэффективного напылительного оборудования.

Внутрикостные имплантаты в виде пористой конструкции имеют некоторые особенности изготовления. Разработаны способы, основанные на использовании методов порошковой метал-

лургии. Можно выделить следующие направления в изготовлении имплантатов.

1. Универсальными способами механической обработки изготавливают из компактного материала беспористую конструкцию имплантата. На основу имплантата каким-либо методом наносят пористое покрытие необходимой конфигурации. При этом пористое покрытие изготавливается из материала основы имплантата или из инородного материала. Пористое покрытие на поверхности можно получить также плазменным напылением.

2. Методом порошковой металлургии или другим методом получают из титана или из сплавов, проявляющих эффект «памяти» формы (или сверхэластичности), пористую или беспористую заготовку (полуфабрикат), из которой изготавливают имплантат требуемых форм и размеров.

3. Методом порошковой металлургии или другим методом из порошков титана (или титана и никеля) после тщательного смешивания сразу получают готовый к применению имплантат заданной конфигурации.

Обобщенная схема производства внутрикостных имплантатов с биологически активным покрытием приведена на рис. 1.2.6. Более подробная схема технологического процесса получения плазменных покрытий при изготовлении внутрикостных имплантатов приведена на рис. 1.2.7. При напылении плазмотрон производит возвратно-поступательные движения в вертикальной плоскости, а оправка с опыляемыми имплантатами вращается в горизонтальной плоскости с определенной скоростью.

Принцип плазменного напыления состоит в том, что в электрическую дугу, горящую между двумя электродами, вдувается поток плазмообразующего газа. В результате ионизации газа получается плазма

- высокоэнтальпийная система, состоящая из ионов и электронов.

Эта система стремится уменьшить свою энтальпию, т.е. прийти в равновесие за счет передачи энергии в окружающую среду. За счет этого частицы порошка, подаваемые в плазменную струю на срезе сопла плазмотрона, разогреваются до высокой температуры (достаточной для оплавления) и ускоряются потоком газа до высокой скорости. Расплавленные или частично оп-

лавленные частицы порошка сталкиваются с поверхностью напыляемой подложки, формируя покрытие.

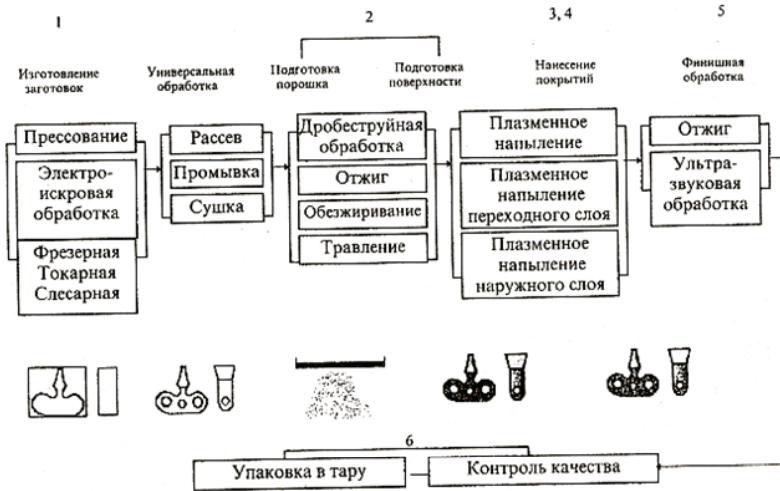


Рис. 1.2.6. Схема серийного производства внутрикостных имплантатов

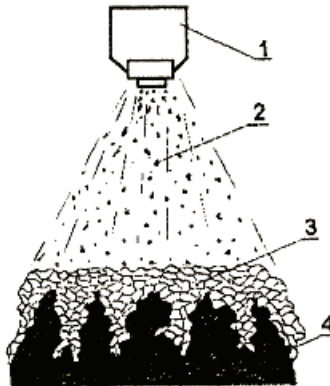


Рис. 1.2.7. Схема процесса формирования биокерамического покрытия на имплантатах:

1 – плазматрон; 2 – струя плазмы с порошком; 3 – биокерамическое покрытие; 4 – материал основы имплантата или подслой

Характерными особенностями плазменного напыления являются:

- возможность напыления в камере с контролируемой средой (нейтральной, окислительной, восстановительной) с широким диапазоном регулирования давления и состава среды;
- сравнительная простота и легкость регулирования мощности плазменной струи ( $10^3$ – $10^6$  Вт), удельного потока ( $10^2$ – $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) и скорости истечения плазмы (до  $10^3$  м/с и выше);
- регулировка температуры плазменного факела от нескольких тысяч до 10–20 тысяч градусов, с поддержанием температуры подложки не более чем 200°C;
- регулировка скоростей напыления от 1-2 мкм/мин до 100 мкм/мин и более;
- возможность наносить сложные многокомпонентные покрытия, состав и свойства которых изменяются в соответствии с заданной программой по длине и толщине слоя;
- возможность интеграции процессов плазменной очистки, активирования поверхности подложки, отжига, лайки и напыления в одном технологическом объеме;
- относительная простота автоматизации технологического процесса;
- высокая экологическая культура производства.

Тепловые, газодинамические и другие характеристики плазменной струи позволяют напылять практически любые порошковые материалы и соединения, плавящиеся без разложения и обладающие низкой упругостью пара.

В настоящее время, метод плазменного напыления или его комбинация с другими методами может считаться наиболее эффективным для создания функциональных покрытий широкого диапазона применения с заданными свойствами. Однако получение высококачественных плазменных покрытий для изделий медицинского назначения с заранее программируемыми свойствами требует решения ряда проблем. В первую очередь к ним следует отнести разработку, внедрение в производство оптимизированной технологии напыления металлических, биокерамических, полимерных, композиционных и других типов биопокрытий.

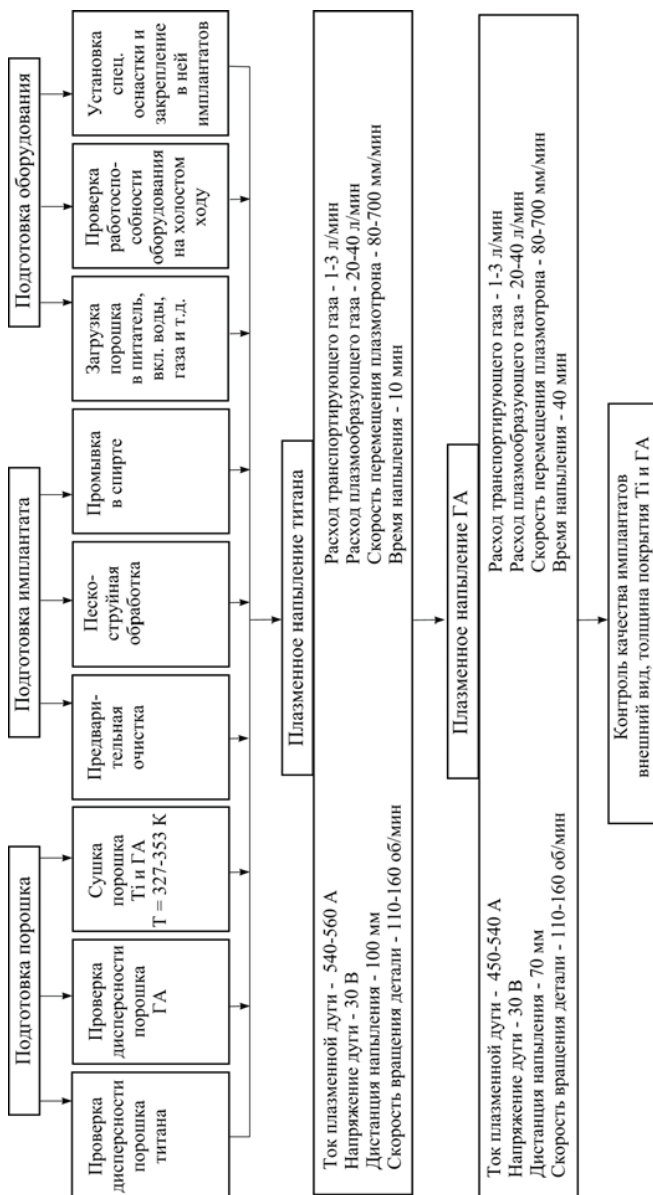
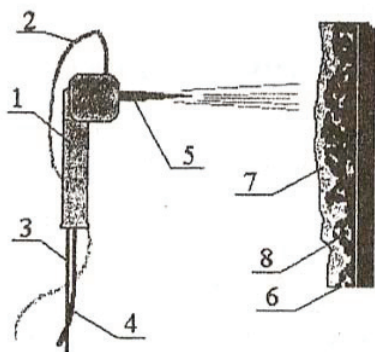


Рис. 1.2.8. Схема технологического процесса напыления покрытий на внутрикостные имплантаты

Процесс плазменного напыления порошковых материалов состоит из следующих основных этапов (рис. 1.2.9):

- транспортировка напыляемого порошка 2 в высокотемпературную зону плазменной струи 5 ( $T = 5-10 \cdot 10^3$  К);
- разогрев частиц порошка до жидко-пластического состояния и их разгона до высоких скоростей 5 (200 м/с);
- формирование покрытий 7 и 8 на основе 6.



**Рис. 1.2.9.** Схема формирования биокерамического покрытия на имплантатах: 1 – плазмотрон; 2 – подача порошка; 3 – охлаждение плазмотрона; 4 – электрическое питание плазмы; 5 – струя плазмы с порошком; 6 – материал основы имплантата; 7 – пористый плазмонапыленный титановый подслои; 8 – гидроксипатитовое биопокрытие

Следует иметь в виду, что по ряду причин (например, из-за неравномерного распределения температуры и скорости течения плазменной струи, различного размера напыляемых частиц и т.д.) покрытие формируется из частиц с различной степенью проплавления, с различной скоростью, т.е. различного энергетического состояния. Поэтому, последовательно оседая друг на друга, частицы образуют слоистое покрытие с сильной анизотропией физико-механических свойств и неоднородной структурой.

Расплавленные в плазменной струе частицы порошка ударяются о подложку, деформируются, растекаются, затвердевают и образуют покрытие. Анализ пространственно-временной картины процессов, сопровождающих удар, растекание и кристаллизация показывают, что даже при максимальной интенсивности напыления все частицы деформируются и застывают индивидуально за время около  $10^{-7}-10^{-4}$ , т.е. вероятность их взаимного термического влияния очень мала.

Взаимная независимость поведения частиц на подложке существенно облегчает описание механизма образования покрытия,



практически сводя проблемы к теплофизическим и физико-химическим явлениям при ударе, анализу поведения частиц при деформации и затвердевании. Это также облегчает установление взаимосвязи «свойства покрытий – технологические режимы напыления – используемое оборудование – промышленное применение».

При ударе о подложку частицы интенсивно деформируются, и вследствие их высокой кинетической энергии в зоне контакта возникает значительное давление. При этом различают ударное давление ( $P_y \approx 10^3$  МПа), которое приводит к быстрому ( $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с) развитию физического контакта, и напорное давление ( $P_n \approx 100$  МПа), действующее в течение  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  с. Высокое ударное давление способствует очистке подложки и созданию условий для хорошего физического и химического контакта между ней и частицами.

Поскольку плазменное покрытие формируется из отдельных расплавленных или жидкопластичных частиц, имеющих высокую скорость и практически не взаимодействующих между собой, то оно представляет собой чешуйчатую слоистую структуру. Если же наряду с расплавленными частицами имеются частицы, лишь частично оплавленные по поверхности, то на микрошлифах слоистый волнистый характер структуры покрытия нарушается, и в нем появляются частицы неправильной формы.

Определяющим фактором прогрева частиц порошка является состояние самой плазмы, в которую подается порошок, и ее взаимодействие с частицами порошка с определенными теплофизическими свойствами. Последний фактор предполагает решение двух взаимосвязанных задач: задачи динамики частиц, которая включает в себя расчет траектории и скорости движения частиц с учетом лобового сопротивления и условий обтекания, и задачи исследования теплообмена и нагрева в плазме частиц порошка. Но в настоящее время нет единого подхода к решению этих задач. Это связано с чрезвычайной сложностью и многообразием физических и химических явлений, ответственных за процессы в плазменной струе.

Чтобы успешно управлять процессом плазменного порошкового напыления и оптимизировать его, необходимо полное понимание механизмов всех протекающих процессов и знание усло-

вий их реализации. Для этого необходимо знание пространственно-временных распределений таких параметров плазмы, как температура, давление, плотность, скорость газа, плотность потока излучения и др., и их связи с управляемыми параметрами – напряжение и ток дуги, свойства плазмообразующего газа, геометрические характеристики плазмотрона и пр.

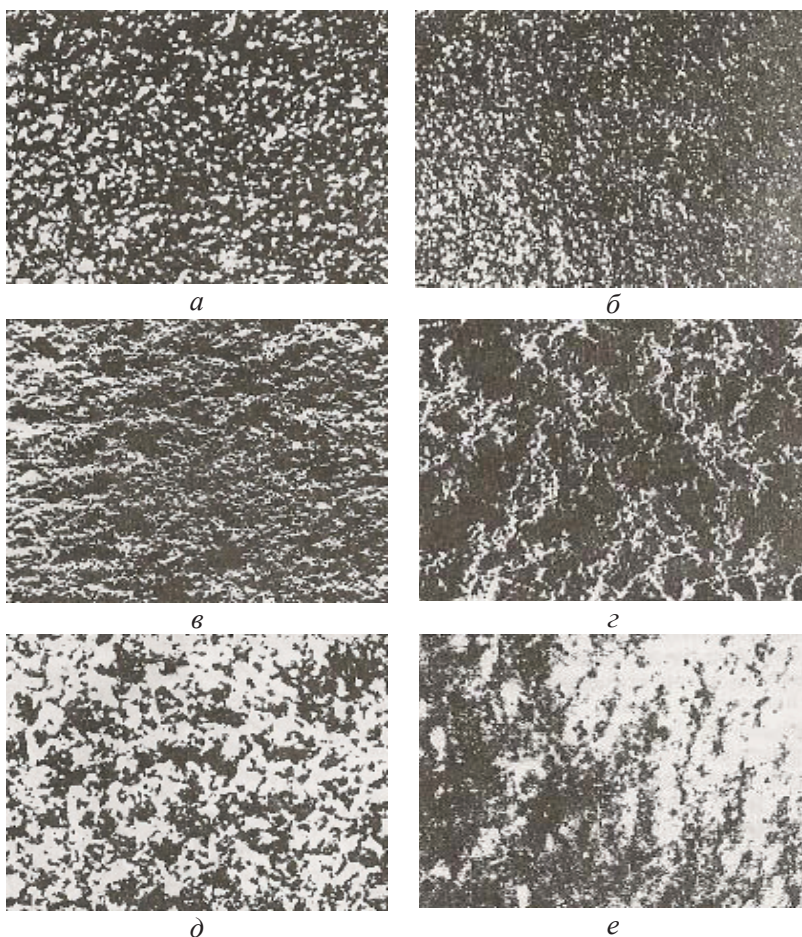
Физические свойства покрытий определяются физическим состоянием частицы до столкновения с подложкой, скоростью и массой частицы, скоростью охлаждения покрытия на подложке. Эти факторы, в свою очередь, зависят от технологических параметров процесса, т.е. от мощности плазменной горелки, расхода газа, размеров частиц, дистанции напыления и некоторых других.

Кратковременность взаимодействия частиц порошка с плазмой приводит к возникновению некоторых методических трудностей при его экспериментальной диагностике. Поэтому для оценки воздействия плазмы на частицы порошка большой интерес представляет математическое моделирование качественной картины процесса и определение количественных значений его электрических, теплофизических и гидродинамических параметров.

### *Морфология поверхности плазменных биопокрытий*

С целью получения качественного покрытия, обладающего высокой адгезией к подложке, в работах [17] проводились исследования морфологии поверхности до и после дробеструйной обработки основы имплантата, а также покрытий из порошка титана и ГА.

На рис. 1.2.10, *а* представлена микроструктура поверхности титановой подложки. Поверхность основы обладает довольно однородной шероховатостью без явно выраженных дефектов. Дробеструйная обработка подложки (рис. 1.2.10, *б*) приводит к значительному углублению неровностей поверхности и созданию более грубой поверхностной текстуры в сравнении с необработанным образцом.

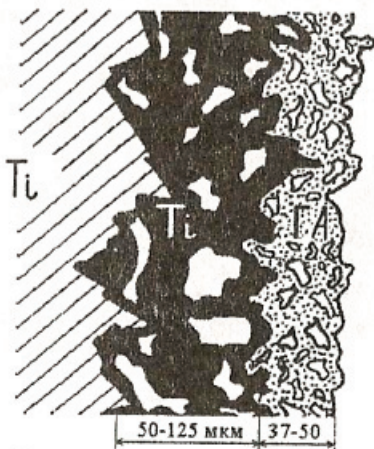


**Рис. 1.2.10.** Микроструктура титановых и гидроксиапатитовых покрытий: *a* – титановая основа; *б* – титановая подложка после дробеструйной обработки; *в* – плазменно напыленный порошок титана дисперсностью 10 мкм (1 слой); *г* – плазменно напыленный порошок титана дисперсностью 100 мкм (2 слой); *д* – напыленная смесь порошков титана и гидроксиапатита (3 слой); *е* – плазменно напыленный порошок гидроксиапатита (4 слой)

Еще более сильное влияние в этом отношении оказывает нанесение на обработанную поверхность плазменно напыленного титанового порошка дисперсностью 10 мкм (рис. 1.2.10, в). Дефектность поверхности возрастает, что прослеживается в виде наличия большого количества темных вкраплений, представляющих собой, по-видимому, различной формы неровности, создаваемые напылением порошка титана. Создание дополнительной дефектности приводит к наиболее прочному закреплению на ней частичек плазменно напыленного ГА. Так, на рис. 1.2.10, г прослеживается довольно однородный слой ГА, заполнивший практически все неровности поверхности с предварительно напыленным порошком титана и ГА (рис. 1.2.10, д).

Таким образом, проблема исследования биокерамических материалов и нанесенного биологически активного слоя на имплантаты является комплексной, включает ряд самостоятельных направлений, и ее решение требует применения самых разнообразных физико-химических и физических методов.

На рис. 1.2.11 схематически показана упрощенная пористая структура поверхностного слоя имплантата с гидроксиапатитовым покрытием. Толщина промежуточного подслоя (титан или сплав Ti-6Al-4V) может колебаться в диапазоне от 50 до 125 мкм, а толщина слоя ГА – 37–50 мкм.



**Рис. 1.2.11.** Схема поперечного шлифа внутрикостного титанового имплантата с гидроксиапатитовым покрытием

Адгезионно-когезионные свойства, пористая структура, морфология и шероховатость плазменных титановых покрытий на компактных подложках подробно изучены, поэтому приведем только конечные результаты. В табл. 1.2.1 даны основные характеристики покрытий внутрикостных имплантатов.

Таблица 1.2.1

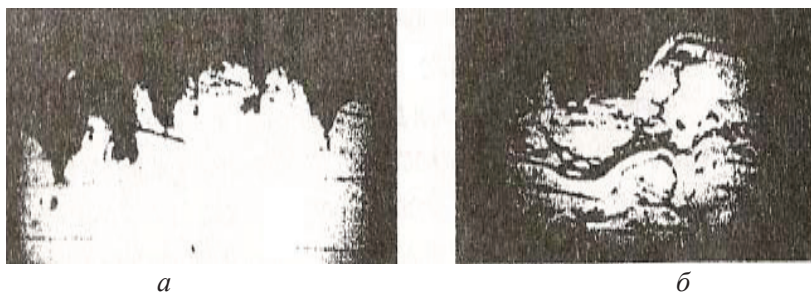
### Основные характеристики покрытий титановых имплантатов

Покрытие	Параметры покрытия					
	Дисперсность порошка, мкм	Ток дуги, А	Дистанция напыления, мм	Толщина слоя, мкм	Адгезия, МПа	Пористость, %
Титан (подслой)	63-100	540	100	70	18	45
TiN <sub>4</sub>	50-100	500	95	80-100	18	50
Ti-6AlV	40-90	500	100	80-95	18	50
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> OH <sub>2</sub> (гидроксиапатит)	40-70	540	70	35-50	15	50

Для покрытий, используемых на стоматологических имплантатах, шероховатость является весьма важной характеристикой. Под шероховатостью поверхности понимают совокупность неровностей поверхности с относительно малым шагом.

Шероховатость плазменных покрытий является результатом того, что покрытие образуется из отдельных частиц, с различной степенью проплавления, кинетической энергией, различного размера, при этом покрытие имеет открытую пористость.

Последовательно попадая друг на друга, деформируясь и застывая, они образуют покрытие с характерной развитой поверхностью (рис. 1.2.12).



**Рис. 1.2.12.** Поверхность имплантата в поперечном разрезе, увеличение  $\times 500$ . *a* – пескоструйная поверхность; *б* – плазменное покрытие

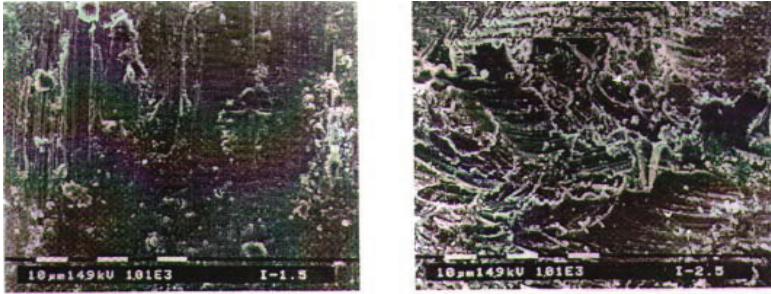
При анализе морфологии напыленного гидроксиапатита было отмечено, что при плазменном напылении происходит его диспергирование в плазменной струе, и при формировании покрытия. В результате этого, и вследствие малой толщины покрытия, при напылении на титановое покрытие, гидроксиапатитовое покрытие как бы заполняет неровности, повторяя предыдущую поверхность. Результатом этого сглаживания, конечно же, является уменьшение параметров шероховатости.

С целью изучения механизма получения качественного покрытия, обладающего высокими эксплуатационными свойствами, проводились исследования морфологии поверхности подложки, предназначенной для плазменного напыления, и покрытий из порошка титана и гидроксиапатита при различных технологических параметрах.

Исследования морфологии поверхности имплантатов проводились на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM-515 и с помощью металлографического микроскопа типа МИМ-7.

На рис. 1.2.13*a* представлены фотографии поверхности имплантата после механической обработки. Видно, что рельеф поверхности сравнительно гладкий, с многочисленными неглубокими бороздами и царапинами шириной от 0,1 до 3 мкм, что является следами механической обработки. Хотя общая шероховатость токарно-обработанной поверхности может быть значительно больше. Представленная на фото поверхность обладает довольно однородной шероховатостью без явно выраженных де-

фектов. Очевидно, что имплантат с такой поверхностью потребует при установке тщательной подгонки костного ложа. Гладкая поверхность, кроме того, будет плохо удерживать покрытие.



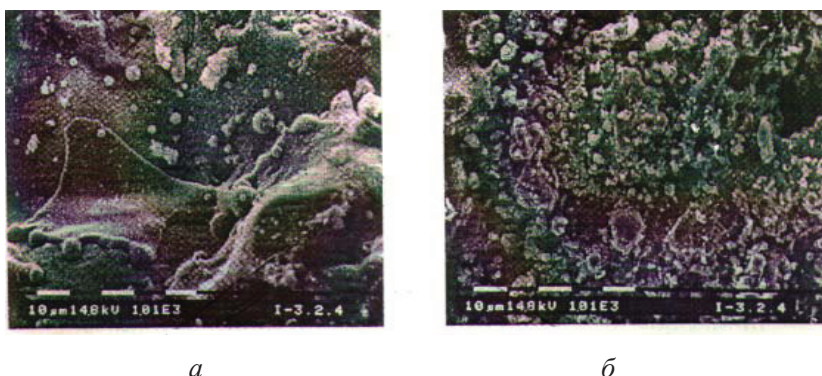
*а* *б*  
**Рис. 1.2.13.** Поверхность механически обработанного имплантата после токарной обработки (*а*) и после пескоструйной обработки (*б*) (размер частиц корундового песка 200–500 мкм)

Дробеструйная обработка подложки приводит к значительному изменению текстуры поверхности. На рис. 1.2.13, *б* показана поверхность, характерная для деталей, прошедших пескоструйную обработку. Рельеф поверхности выглядит мелкозернистым. При большем увеличении видно, что она образована различно ориентированными, сравнительно короткими (10–50 мкм), но достаточно широкими бороздами (5–10 мкм). Эти борозды выделяет такая особенность, что их сравнительно неглубокая поверхность образована однонаправленными узкими царапинами. Накладываясь друг на друга в различных направлениях борозды с острыми, часто зубчатными краями образуют структуру поверхности с очень хаотичным расположением дефектов. Эти дефекты представляют собой нагромождение выступов и впадин неправильной формы, которые могут образовывать небольшие поры размером не более 10 мкм. Все это обуславливает сильную шероховатость пескоструйной поверхности. Эти борозды являются следами ударов налетающих на поверхность имплантата частичек корундового песка различного размера с различной скоростью и под различными углами к поверхности.

На рис. 1.2.12 пескоструйная поверхность показана в поперечном разрезе. Хорошо видно, что такая структура поверхности будет обеспечивать и клиновидный и якорный механизмы зацепления покрытия. Это, безусловно, положительно характеризует применение такой поверхностной подготовки подложки для напыления.

Очевидно, что такая поверхность будет намного лучше удерживать любое покрытие, чем ровная поверхность за счет многочисленных разнонаправленных выступов и впадин. Но такая поверхность не имеет достаточной открытой пористости, чтобы быть надежно остеоинтегрированной при имплантации.

На рис. 1.2.14 показана поверхность имплантата с пористым плазмонапыленным покрытием из титана. Ее можно охарактеризовать как весьма шероховатую, пористую, с относительно равномерной фактурой.



**Рис. 1.2.14.** Поверхность имплантата с плазмонапыленным титановым покрытием при  $L = 70$  мм,  $\Delta < 70$  мкм

Покрытие образовано из многочисленных небольших возвышений и углублений. Возвышения образованы из сильно деформированных растекшихся крупных частиц титана затвердевших в сложной форме (рис. 1.2.14, *а*) и, как правило, имеющих относительно ровную поверхность, на которой располагаются отдельно лежащие частицы округлой формы диаметром 1–6 мкм. Пространства между возвышениями в углублениях заполнено многочисленными частицами такого же размера. Частицы и воз-

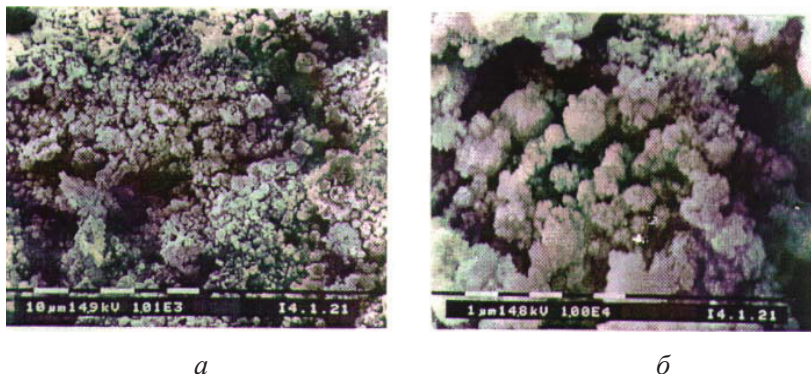


вышенности имеют сравнительно ровную поверхность, которая покрыта с небольшой плотностью мелкими частичками размером 0,1–0,2 мкм. На поверхности крупных растекшихся частиц неправильной формы размером 10–40 мкм иногда выявляются трещины, которые, по видимому, являются следствием внутренних напряжений возникших при остывании покрытия после плазменного напыления (рис. 1.2.15, *a*). Это неизбежное явление для деталей таких маленьких размеров (01×3 мм), для которых практически невозможно организовать достаточный теплоотвод при воздействии на них плазменной струи, температура которой достигает десятков тысяч градусов. В покрытии обнаруживаются множество пор разнообразной формы, размером 2–8 мкм.



*a* *б*  
**Рис. 1.2.15.** Поверхность имплантата с плазмонанпыленным титановым покрытием при  $L=100$  мм,  $\Delta > 100$  мкм

Пространство между частицами размером до 10 мкм часто практически полностью заполнено такими мелкими частицами. Они заполняют мелкие поры, что делает поверхность всего покрытия относительно ровной (рис. 1.2.16). При этом под слоем этих частичек легко прослеживаются контуры отдельных частиц. Также встречаются относительно ровные оплавленные участки. Размер пор у этого покрытия в основном не более 10–15 мкм.



**Рис. 1.2.16.** Поверхность имплантата с плазмонапыленным гидроксиапатитом на пористом титановом подслое при  $L = 70$  мм,  $\Delta < 70$  мкм

Поверхность имплантата на рис. 1.2.14 выглядит как более грубая, имеет большую шероховатость, больше неровностей и имеет значительную неравномерность фактуры. На покрытии видно большее, чем на рис. 1.2.17 и 1.2.17 количество растекшихся капель неправильной сложной формы большего размера (10–100 мкм). Видны также поры сложной формы диаметром от 5 до 50 мкм. В основном, поверхность и углубления заполнены с различной плотностью скоплениями частиц округлой формы размером от 1 до 10 мкм. Большое количество крупных расплюснутых частиц объясняется тем, что напылялся порошок большей дисперсности (более 100 мкм).

Можно предположить, что такая морфология поверхности, с крупными выступами и порами, будет благоприятна для прорастания в ней кости при заживлении, а также хорошо «подходит» для нанесения на нее биокерамики.

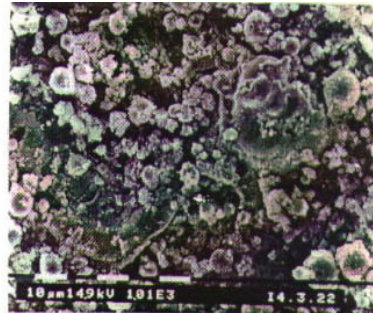
На рис. 1.2.16 плазмонапыленное гидроксиапатитовое покрытие выглядит как неровное, имеющее неравномерную фактуру (рис. 1.2.16, *a*). На поверхности покрытия есть неправильной формы поры размером 10–30 мкм. Стенки и дно этих пор покрыты многочисленными частицами размером 0,1–0,2 мкм. Эти частицы часто полностью заполняют пространство между соседними крупными частицами, как бы маскируя их. Покрывая крупные частицы титана, такие мелкие частички гидроксиапатита придают им вид гранул. В некоторых участках покрытия выявляются

немного углубленные гладкие зоны размером 5–25 мкм. Эти зоны, по-видимому, являются результатом оплавления покрытия, т.к. дистанция напыления была всего 70 мм.

Поверхность имплантата на рис. 1.2.18 также имеет неровную фактуру, выглядит мелкозернистой и имеет неглубокие хорошо прослеживаемые, относительно обширные углубления размером 100–150 мкм. Поверхность и углублений и возвышенностей образованы округлыми гранулами размером от 1–2 до 8–10 мкм. Небольшое количество частиц имеют гладкую поверхность. Остальные покрыты частицами размером 0,1–0,2 мкм.



а

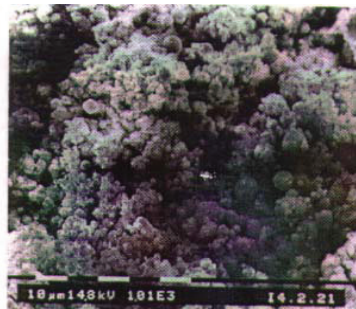


б

**Рис. 1.2.17.** Поверхность имплантата с плазмонапыленным гидроксиапатитом на пористом титановом подслое при  $L = 70$  мм,  $\Delta > 100$  мкм



а



б

**Рис. 1.2.18.** Поверхность имплантата с плазмонапыленным гидроксиапатитом на пористом титановом подслое при  $L = 110$  мм,  $\Delta > 100$  мкм

На рис. 1.2.19, а поверхность имплантата относительно равномерной фактуры, и сравнительно ровная, хотя и шероховатая. Покрытие в основном состоит из частиц округлой формы размером от 3 до 15 мкм в диаметре, Многие частицы выглядят гладкими, а некоторые совершенно гладкими. Но большая часть покрыта мелкими частичками размером примерно 0,1–0,2 мкм. Они же заполняют пространство между более крупными частицами. В некоторых зонах с более плотным расположением этих мелких частиц они организованы в рыхлые сетевидные структуры с ячейками около 0,4–0,5 мкм.



**Рис. 1.2.19.** Поверхность имплантата с плазмонапыленным гидроксипатитом на пористом титановом подслое при  $L = 110$  мм,  $\Delta < 70$  мкм

Анализируя это покрытие можно сказать, что оно очень похоже на плазмонапыленный титановый подслоя. Другими словами, на этой поверхности практически отсутствует гидроксипатитовое покрытие. Это объясняется крайними значениями технологических параметров при напылении. А именно, большая дистанция напыления и самая мелкая фракция порошка гидроксипатита (0–0 мкм). Мелкие частицы не сохранили при такой дистанции напыления своей энергии и в большинстве своем не смогли образовать с подложкой соединения. Поэтому можно рекомендовать при напылении порошка фракции менее 70 мкм уменьшать дистанцию напыления.

Поверхность имплантата на рис. 1.2.19 во многом схожа с поверхностью на рис. 1.2.18. Но относительные углубления на

этом покрытии, более крупных размеров (от 100 до 500 мкм в диаметре). Основная поверхность образована округлыми частицами размером 1–10 мкм. Поверхность этих частиц и стенки пор покрыты мелкими частицами размером около 0,1–0,2 мкм. Оплавленные зоны практически не обнаруживаются. Поверхность этого покрытия отличает то, что много частиц размером 0,1–0,2 мкм сгруппированы в гранулы произвольной формы размером около 3–4 мкм.

Размеры пор на этом покрытии от 3 до 10 мкм, и их относительно немного; возможно потому, что они скрыты мелкими частицами гидроксиапатита.

Анализируя гидроксиапатитовые покрытия при различных параметрах напыления, можно отметить, что они образованы, в основном, мелкими частичками размером 0,1–0,2 мкм даже при дисперсности порошка гидроксиапатита более 100 мкм. Это объясняется тем, что частицы гидроксиапатита, попадая в плазму из-за значительного перепада температуры, разбиваются на более мелкие. Гидроксиапатит наносился на титановый пористый подслоя при тех же технологических параметрах, т.е. при одинаковых дистанции напыления и дисперсности порошка. И так как гидроксиапатитовое покрытие относительно меньшей толщины и состоит в основном из сравнительно мелких частиц оно стремится повторить контуры поверхности титанового подслоя, заполняет его дефекты. Это позволяет создать весьма прочное керамическое покрытие. Исходя из вышесказанного, можно сделать заключение, что морфология подслоя будет в значительной степени определять качество, морфологию и структуру наносимого на него гидроксиапатита.

Из представленных гидроксиапатитовых покрытиях наиболее оптимальной для внутрикостных имплантатов морфологией, по нашему мнению, обладает покрытие, нанесенное при дистанции напыления 70 мм порошком дисперсностью < 70 мкм. На этом покрытии ясно видны равномерное ГА покрытие и большое количество глубоких пор. Немного ему уступают покрытия на рис. 1.2.18.

На основе исследования поверхности, структуры, морфологии плазменных покрытий и сопоставимости морфологических признаков покрытий и кости была сделана оценка интегрирован-

ного качества биопокрyтия (качество по ряду параметров), где был выделен максимум функции по которому оптимизировали технологические параметры напыления

Для количественной оценки состояния морфологии поверхности плазмонапыленных ГА покрытий, за измеряемую величину, т.е. за выходную характеристику, принимали качество покрытия, оценивая его по выбранной нами шкале исходя из следующих соображений. При этом следует отметить, что эта шкала и такая оценка будет иметь субъективный характер, во многом зависящий от опыта работы с исследуемыми покрытиями.

За покрытие высокого качества примем морфологию с хорошо развитой пористостью, относительно равномерной фактуры, с относительно равномерным покрытием. За покрытие неудовлетворительно качества будем принимать неравномерно покрытую поверхность, с очень не постоянной фактурой, с трещинами, выпадением частиц, отслаиванием и другими дефектами. Неудовлетворительным будем считать также плотное, не шероховатое, не пористое гладкое покрытие. Поэтому следует отметить, что пористость, большая шероховатость и большие открытые поры в покрытии являются его наилучшими качествами. Это диктуется функциональным назначением покрытия. Для оценки качества покрытия применимы также и количественные параметры, такие как размеры пор и частиц, их количество, плотность расположения и др.

Эмпирически найдены оптимальные параметры пористости остеосовместимых материалов: 34% объемной пористости и диаметр открытых пор не менее 100 мкм. Эти размеры определяются характером роста репарирующего тканевого пласта и диаметром микрокапилляров сосудов, питающих клетки и отводящих метаболиты.

Необходимо отметить, что, применяя конструкции имплантатов, обладающие аналогичной костной ткани пористостью, мы не только добиваемся улучшения процессов остеоинтеграции по всей площади контакта с костью, но, прежде всего, предупреждаем развитие такого осложнения, как врастание эпителия и образование костного кармана вокруг пришеечной части имплантата. Опытным путем установлено, что структурные размеры поверхности дентального имплантата в кортикальной его части должны

быть также не менее 10–20 мкм, т.е. этот диапазон размеров пор соответствует диапазону пор костной ткани. Максимальный размер пор кортикальной части кости челюсти составляет не более 200 мкм.

Из экспериментальных и расчетных зависимостей, хорошо, видно влияние дистанции напыления и дисперсности напыляемого порошка на интегрированное качество гидроксиапатитового плазменного биопокрытия. Можно заметить, что увеличение дисперсности порошка однозначно положительно влияет на качество покрытия только при значительной дистанции напыления (более 100 мкм). При уменьшении дистанции напыления влияние дисперсности порошка становится не однозначным.

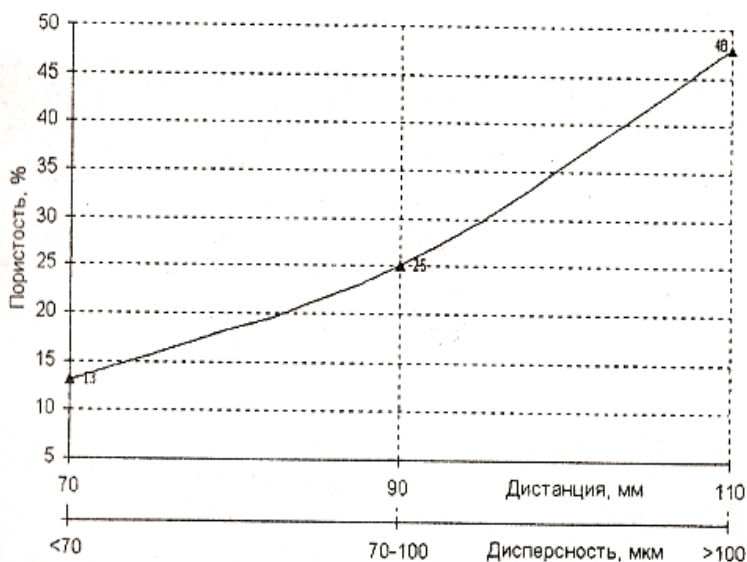
Данные микроструктурного анализа показывают, что покрытие имеют сильно развитую инфраструктуру, которая состоит из сильно деформированных оплавленных частиц с порами произвольной формы. На рис. 1.2.19, б хорошо видна характерная для плазменных покрытий слоистая структура, которая образуется из последовательно оседающих друг на друга частиц различного размера и энергетического состояния. В структуре покрытия можно легко выделить границы между деформированными частицами, межслойные границы и границы, разделяющие покрытие и основу.

Из рис. 1.2.20 видно, что дистанция напыления ( $L$ ) значительно влияет на пористость получаемого покрытия. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами, где зависимость пористости от дистанции напыления носит также степенной характер, который может быть выражен эмпирической формулой:

$$P = 34(0,025L - 2)^{0,37} + 20.$$

Это подтверждает тот факт, что высококачественные покрытия должны формироваться из частиц, находящихся в высокопластичном состоянии. Но понятие качества относительно, и в нашем случае напыления биопокрытий на имплантаты, плотные покрытия не могут считаться качественными. Если же правильно оптимизировать технологические параметры, то можно добиться напыления частиц, как в жидкопластичном состоянии, так и в

твердом состоянии (а точнее, оплавленных по поверхности) и получить не волнистый характер структуры покрытий (рис. 1.2.21, *a*), а пористое покрытие образованное частицами неправильной формы. Последнее хорошо видно на микрошлифах плазменных биопокрытий на рис. 1.2.21, *б-е*.



**Рис. 1.2.20.** Экспериментальная зависимость пористости титанового биопокрытия от дистанции напыления и дисперсности порошка

В таблице 1.2.2 приведены некоторые результаты микроструктурного исследования пористости.

В целом, покрытие имеет сложную пористую структуру характеризующуюся на столько случайным, на сколько и не равномерным распределением пор. В покрытии можно выделить поры нескольких типов: крупные поры, размеры которых более 100–200 мкм (до 400 мкм), микропоры (0,5–2 мкм) и поры среднего размера.



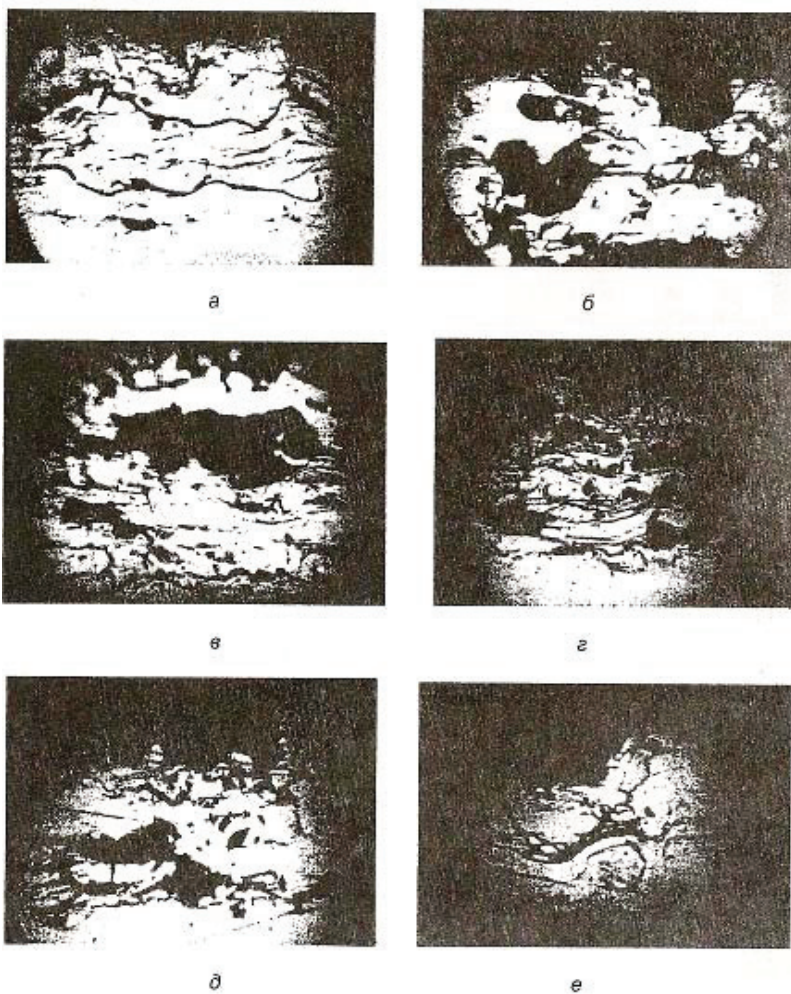


Рис. 1.2.21. Плазмонанпыленное титановое биопокрытие в поперечном разрезе. Увеличение  $\times 500$

Таблица 1.2.2

Результаты оценки пористости покрытия				
Покрытие	Средний диаметр пор $d_{\text{ср}}$ , мкм	Максимальный диаметр пор $d_{\text{max}}$ , мкм	Общая пористость $P_{\text{общ}}$ , % (min–max)	Открытая пористость $P_{\text{откр}}$ , % (min–max)
Ti при $L=110$ мм, $\Delta > 100$ мкм	20–50	200	16–50	13–24

В зависимости от режимов напыления, процент содержания крупных и мелких пор меняется. Так при минимальных дисперсности порошка и дистанции напыления преобладают микропоры.

Для чисто гидроксиапатитового покрытия (без подслоя) характерно наличие только микропор (рис. 1.2.22, а). Макропористость апатитового плазменного покрытия возможна только при напылении его на пористый подслоя,

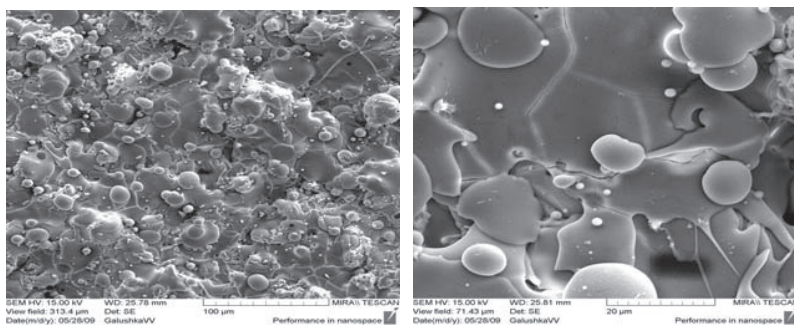
Максимальная общая пористость полученного плазменного биопокрытия (с титановым подслоем) при дистанции напыления 110 мм и дисперсности порошка  $> 100$  мкм составляет 50%.

### 1.2.3. Наноструктурирование биосовместимых материалов и покрытий внутрикостных имплантатов

Рассмотрим методы наноструктурирования биосовместимых покрытий внутрикостных имплантатов, а также приобретаемые характеристики прочности, морфологической гетерогенности, биоактивности и т.д.

#### *Перспективы применения наноструктурированных материалов и покрытий в медицине*

За последнее десятилетие наноструктурированные биокерамические покрытия для медицинских устройств не получили широкого применения, хотя процессы нанесения тонких пленок в электронной промышленности технологически отработаны и применяются в попытке производства покрытий на имплантатах.



*a*



*б*



*в*

**Рис. 1.2.22.** Морфология плазмонапыленного биопокрyтия (оптическая микроскопия): *a, б* – титановое покрытие; *в* – промежуточное гидроксиапатитовое покрытие на титановом подслое; *г, д, е* – окончательное гидроксиапатитовое покрытие. Увеличение  $\times 500$  для *a, б, г, д* и  $\times 200$  для *в* и *е*.

Эти материалы содержат большой объём дефектов (до 50%) таких, как границы зерен, межфазные границы и дислокации, что сильно влияет на их физические, химические и биологические свойства. В частности, обработка наноструктурных композитов для челюстно-лицевой и ортопедической хирургии должна предусматривать разработку структурных и поверхностных характеристик, учитывая строение кости. Например, ГА сходен с минеральной частью кости и имеет высокую биосовместимость и хорошие osteoconductive свойства. Однако низкая усталостная прочность ( $0,8-1,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) и низкая прочность на изгиб ( $<140 \text{ МПа}$ ) цельного синтетического ГА не позволяет использовать его в высоконагруженных имплантатах. Синтез наноструктурированных материалов и контроль их свойств, не достижимых ранее, открывает новые возможности применения биоматериалов, что ведет к стремительному распространению данной области медицинского материаловедения по всему миру [13–15].

В челюстно-лицевой хирургии и имплантологии особое место занимают биоактивные материалы в форме порошков, цельных и пористых блоков и, конечно же, покрытия на компактной металлической или полимерной основе. Однако для замещения утраченных бедренного, коленного и височно-нижнечелюстного суставов нужны материалы, обладающие высокими механическими характеристиками (модуль упругости, предел прочности на сжатие и др.) и свойствами биосовместимости (биоинертность и биотолерантность). В связи с этим, в настоящее время ведутся работы над созданием наноструктурированных биоматериалов и биосовместимых покрытий по следующим основным направлениям:

- создание наноструктурированных алмазоподобных покрытий на кобальтохромовых и титановых сплавах для увеличения срока службы имплантатов до 40 лет;
- создание металлокерамических наноструктур для увеличения сил сцепления керамики с металлическими нанокристаллами;
- формирование на поверхности компактной металлической основы наноструктурированного покрытия из биоактивных материалов для остеоинтеграции [16–17].

Нанотехнологии станут определяющими в таких областях медицины, как хирургия, диагностика и терапия раковых заболе-

ваний, создании биосенсоров, тканевой инженерии и генной терапии. За рубежом основное направление наноструктурных исследований уже почти полностью сместилось от изучения и применения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т.е. создания изделий и устройств с наноразмерными элементами.

Получение керамики с развитой пористой структурой, обеспечивающей образования химического и клеточного взаимодействия на границе кость–имплантат, в сочетании с высокими прочностными свойствами открывает принципиально новые возможности в эндопротезировании. Решение проблемы, связанной с получением прочной керамики с развитой пористой структурой, может быть найдено в использовании исходных порошков с размером частиц в диапазоне нескольких десятков нанометров. Как показали исследования механических свойств, прочность материалов даже с небольшим количеством упрочняющего диоксида циркония существенно превосходит прочность чистого ГА. Предел прочности при сжатии материалов с содержанием 50% вес ГА и 50 % диоксида циркония составляет 800–850 МПа.

Помимо ГА применяются и другие керамические материалы, включая кальций-фосфатные, биосовместимые стекла, ситаллы, оксиды некоторых металлов (титан, тантал, цирконий) и их композиции.

Общепринятыми решениями проблемы повышения качества биомеханической совместимости считаются:

1. Нанесение электрофизическими, химическими (электрохимическими) методами тонких покрытий на металлическую несущую основу имплантата для стимулирования врастания кости;
2. Упрочнение волокнами;
3. Морфологическая инженерия поверхности для стимулирования врастания кости. Главенствующая парадигма указывает на то, что морфология поверхности должна индуцировать образование клеток независимо от химического состава.
4. Создание необходимой микро- и нанопористости, шероховатости в нанодиапазоне, что способствует адгезии костных клеток;
5. Применение пористых биоактивных кальций-фосфатных блоков.

6. Применение пористых биоинертных, например, алюмооксидных, блоков.

7. Использование композиций биокерамики с полимерами.

Наноструктурные медицинские материалы по применению подразделяются на:

1. Нанопористые материалы для стимулирования врастания тканей и транспорта веществ;

2. Нанокристаллические материалы с новыми физическими, электрическими, оптическими и механическими свойствами;

3. Материалы, упрочненные наночастицами;

4. Наноструктурированные поверхности для повышения биосовместимости.

#### *Наноструктурирование порошковых и компактных биосовместимых материалов*

При механическом измельчении (диспергировании) исходного материала (этот метод широко применяется в порошковой металлургии) частицы не достигают нанометровых размеров [1]. Поэтому нанокристаллические порошки сложных оксидов получают механохимическим синтезом. Достижимые размеры таких частиц 30–70 нм, которые, в свою очередь, могут состоять из блоков меньших размеров. Измельчение производится в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий.

Известны способы, основанные на испарении порошковых материалов в потоках низко- или высокотемпературной плазмы, создаваемых ВЧ-, СВЧ-нагревом или электрической дугой в вакууме при пониженном давлении инертного газа. В потоке плазмы при плазмохимическом методе реализуются условия для прохождения химических реакций с формированием заданной субстанции.

Традиционными являются химические методы осаждения ультрадисперсных частиц в жидкостях. Они основаны на фазовых превращениях, сопровождающихся переохлаждением жид-

кости, пересыщением паров, перегревом твердых солей органических кислот, превышением предела растворимости.

Для создания компактных наноструктурированных материалов в настоящее время используется четыре основных способа:

1. Компактирование ультрадисперсных порошков;
2. Осаждение наночастиц на подложку;
3. Кристаллизация аморфных сплавов;
4. Интенсивная пластическая деформация (ИПД).

В первом случае применяются такие процессы порошковой металлургии, как прессование и спекание. При различных видах компактирования порошков получают наноматериалы, в основном металлы, оксиды и керамику.

Осаждением ультрадисперсных частиц на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, то есть непрерывные слои нанокристаллического материала.

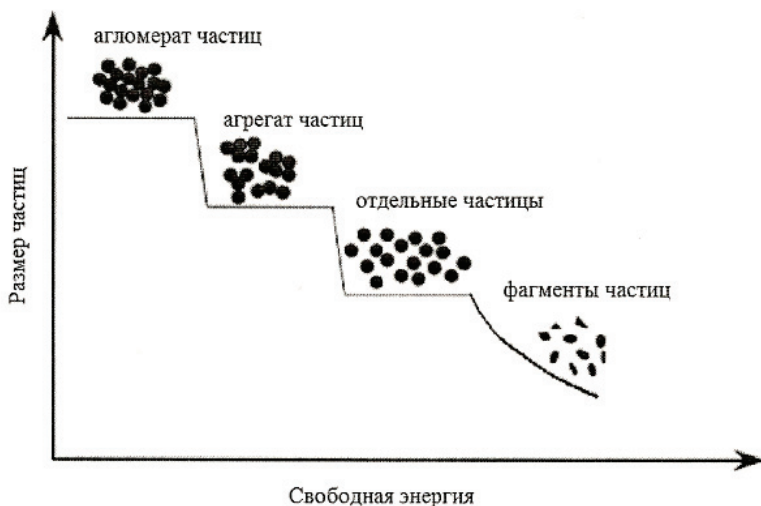
Наиболее производительным методом получения компактных нанокристаллических материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Для достижения необходимых деформаций материала используют различные методы (кручение под квазигидравлическим давлением, равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия и всесторонняя ковка). Подобный процесс позволяет получать массивные образцы материала с практически беспористой структурой, что недостижимо в других случаях. Этот метод применяют для получения субмикроструктурного титанового сплава, при этом исходным сплавом является сплав ВТ1-0.

Наноструктурированные титановые сплавы, например,  $Ti_{13}Nb_{13}Zr$ ,  $Ti_{13}Nb_{11}Zr$ ,  $Ti_6Al_4V$ , получаемые высокоэнергетическим механическим воздействием, нашли применение в ортопедии, стоматологии, в том числе, имплантологии, кардиологии (сердечные клапана, фильтры полых вен) [83]. Количество живых клеток, закрепленных на поверхности наноструктурированных титановых сплавов, в сравнении с микроструктурированными, возрастает на 25%. Наноструктурирование поверхности способствует ускоренной пролиферации клеток, васкуляризации и развиту кровеносного русла.

Получение наноматериалов с уникальными свойствами, как правило, основано на формировании тех или иных структур,

причем часто иерархических, полезные функции которых определяются не только наноуровнем, но также и другими уровнями структуры. При этом достаточно трудно ожидать, что на наноуровне возможна искусственная манипуляция отдельными нанообъектами. Этот процесс нецелесообразен, т.к. стоит больших трудозатрат. Поэтому естественным способом получения наноматериалов могут являться самосборка и самоорганизация.

Организация при самосборке контролируется, главным образом, конкуренцией различных сил взаимодействия, в основном, молекулярной природы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергии взаимодействия (рис.1.2.23).



**Рис. 1.2.23.** Зависимость свободной энергии от размера частиц

Свободная энергия составляющих материал композита частиц связана со степенью агрегации и, конечно же, размером частицы (кластера).

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны. Их условно можно разделить на химические и физические.



Конденсационный метод. Этот метод известен давно и в теоретическом плане изучен в наибольшей степени. Различают гомогенную и гетерогенную нуклеацию – зарождение зародышей (кластеров). Конденсационный метод используется в установке Глейтера, в которой получение ультрадисперсного порошка в атмосфере разреженного инертного газа совмещается с вакуумным прессованием.

Конденсируемые на поверхности охлаждаемого вращающегося цилиндра наночастицы снимаются специальным скребком и собираются в формы.

Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 6000–8000 К), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза используются хлориды металлов, металлические порошки, кремний- и металлоорганические соединения. В методах, использующих высокочастотное переменное поле, металлы нагреваются выше точки испарения высоковольтными катушками, обмотки которых находятся снаружи камеры. Затем в систему выпускается гелий, что приводит к образованию в области катушек высокотемпературной плазмы. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла, и эти комплексы диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы.

Сонохимический синтез основан на эффекте кавитации микроскопических пузырьков. При кавитации в малом объеме развиваются аномально высокое давление (до 50–100 МН/м<sup>2</sup>) и высокая температура (до 3000 К и выше), а также достигаются огромные скорости нагрева и охлаждения (до 10<sup>10</sup> К/с). В условиях кавитации пузырек становится как бы «нанореактором».

ГА с наноструктурой в виде коллоидного раствора или гелей получают химическим синтезом и воздействием температуры не выше 60 °С. Для повышения концентрации наночастиц ГА до 40% коллоидный раствор подвергают полному замораживанию. Получаемый продукт обладает повышенной проникающей способностью и биоактивностью. Геометрия наночастиц ГА харак-

теризуется формой, вытянутой до 100–200 нм, шириной 30–40 нм. Варьирование температурного воздействия при синтезе позволяет заранее предсказать концентрацию и свойства продукта. Важным обстоятельством является необходимость поддержания постоянного рН, равного  $10,5 \pm 0,5$ , и удаление осадка гидроксида кальция добавкой (подливанием) 10–20 % ортофосфорной кислоты. Также на смесь ГА можно воздействовать ультразвуковыми колебаниями с частотой 10–50 кГц в течение 1–2 часов. В способе предлагается получение спиртового коллоида наночастиц ГА с концентрацией от 5 до 40 %. Достоинство последнего способа в том, что он позволяет получать наночастицы размером 10–20 нм. Полученный раствор может быть использован для золь-гелевого нанесения покрытий медицинских, в частности, внутрикостных имплантатов. Применяются и другие разновидности химического осаждения с воздействием акустических колебаний на раствор. В данном случае частота колебаний находится в диапазоне 9–15 кГц, снижение частоты не приводит к повышению эффекта по выходу готового продукта – порошка, а увеличение может привести к местному перегреву суспензии, что отразится на фазовом составе продукта.

При пропускании через тонкие проволочки импульсов тока высокой плотности ( $10^4$ – $10^6$  А/мм<sup>2</sup>) происходит взрывное испарение металла с конденсацией его паров в виде частиц различной дисперсности. В зависимости от окружающей среды может происходить образование металлических частиц (инертные среды) или оксидных (нитридных) порошков (окислительные или азотные среды). Необходимый размер частиц и производительность процесса регулируются параметрами разрядного контура и диаметром используемой проволоки. Форма наночастиц преимущественно сферическая, распределение частиц по размерам нормально-логарифмическое.

Для получения наночастиц может использоваться лазер, работающий в импульсном режиме. Например, раствор нитрата серебра и восстановителя подают через смеситель, представляющий собой диск, вращающийся в растворе. Нитрат серебра восстанавливается в горячих областях с образованием наночастиц. На размер частиц можно влиять энергией лазерного луча и ско-

ростью вращения диска. Этот метод обладает высокой производительностью, составляющей 2–3 г/мин.

Нанопорошки кристаллического ГА с заданным размером частиц получают химическим способом, путем замещения карбоната кальция в водных растворах и последующей сушки при 800°C. Рассматриваемый способ позволяет получать нанопорошки размером 70–120 нм, которые представляют собой монокристаллический кластер. Отличие указанного метода от ранее известных в том, что ранее удавалось получать только микрочастицы (20–80 мкм), имеющие кластерную наноструктуру с размером составляющих блоков 10–700 нм. В общем, процесс проходит следующие стадии: образование наночастиц исходного кальцийсодержащего вещества, перемешивание, высокотемпературный синтез и удаление побочных продуктов реакций.

Температурные процессы при формировании нестехиометричных наноструктурированных порошков на стехиометричной металлической основе рассматриваются в патенте, описывающем способ получения наноструктур. За счет применения таких порошков производится изменение многих свойств, таких как электропроводность, диэлектрические характеристики, в частности, диэлектрическая прочность, поляризация, пьезоэлектрические и магнитострикционные характеристики, критическая величина электрического тока и магнитного потока, коэрцитивная сила, коэффициент Холла, фазовые превращения, анизотропия, адгезия, плотность, упругость, твердость, пористость, прочность, жесткость, теплопроводность, КТР, каталитические свойства, скрытая теплота и температура плавления, частотные свойства и, конечно, биосовместимость, в частности, биоактивность. Данным способом обеспечивается нанесение на металлы, сплавы, оксидные, карбидные, нитридные, боридные, сульфиды, халкогениды и силициды различных оксидов олова. Использование описанной идеи в медицине подразумевает получение порошкового материала сплава Ti–4,9Ta–11Nb–15,2Zr и его стабилизацию полимерными материалами, например, полиэтиленгликолем. Применяться этот порошок может в ортопедических и других конструкциях имплантатов как материал со сниженной токсичностью. Прочность указанных материалов будет определяться согласно хорошо известному закону Холла–Петча, связывающему ее с па-

раметрами прочности компактного микроструктурированного материала и размером нанозерен.

Как известно, многие из элементов, металлических сплавов и соединений (например, Si, Se, сплавы Fe, Ni, Al, Zr и др.) могут находиться в аморфном состоянии, т.е. характеризуются только ближним порядком при отсутствии дальнего порядка в расположении атомов. Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны и хорошо разработаны в разных вариантах: конденсация из газовой фазы, закалка из жидкого состояния, ионная имплантация, высокоэнергетическое измельчение и другие. Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10–20 нм и менее) и практически беспористые. Например, в зависимости от условий закалки из жидкого состояния можно выделить три типа наноструктур:

1) Полная кристаллизация непосредственно в процессе заковки из расплава и образование одно- или многофазной как обычной поликристаллической структуры, так и наноструктуры;

2) Кристаллизация в процессе заковки из расплава протекает не полностью и образуется аморфно-кристаллическая структура;

3) Заковка из расплава приводит к образованию аморфного состояния, которое трансформируется в наноструктуру только при последующей термической обработке.

Наноструктурированные материалы можно получить при быстром отвердевании или охлаждении расплава – спиннингование. Металл расплавляется с помощью нагревательных катушек и выдавливается через форсунку с образованием потока жидкости. Этот поток непрерывно набрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в атмосфере инертного газа. В таком процессе образуются полосы или ленты толщиной от 10 до 100 микрон.

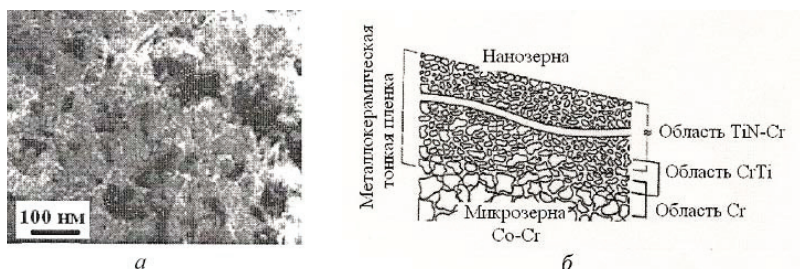
Объемноструктурированные наноматериалы в виде металлических лент получают кристаллизацией расплавленного металла, подаваемого из тигля на вращающийся барабан. Структуру и скорость охлаждения регулируют скоростью вращения барабана, направлением пропускания электрического тока и его плотностью. Конкретные параметры формирования наноструктуры в

магнитотвердом сплаве типа Nd–Fe–В следующие: скорость вращения барабана – 35 м/с, плотность тока – 5 А/мм<sup>2</sup>.

Другой способ получения наноструктурированных материалов, называемый газовой атомизацией, состоит в охлаждении расплава металла с помощью высокоскоростного потока инертного газа. При взаимодействии струи газа с металлом кинетическая энергия газа передается расплаву и образуются тонкодисперсные капли.

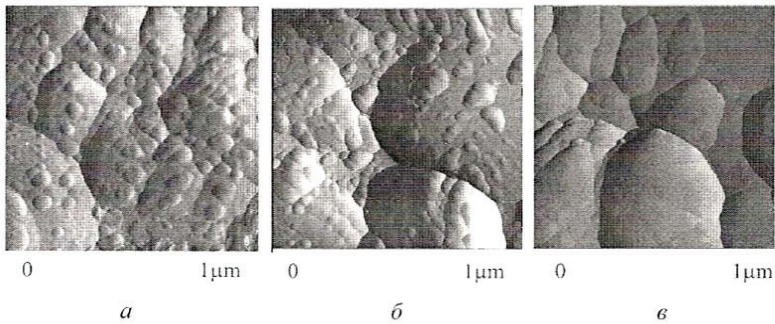
*Наноструктурирование поверхности компактных биосовместимых материалов*

Наноструктурированные алмазоподобные покрытия способны обеспечить заданные физико-механические свойства: очень высокую твёрдость (до 75 ГПа и выше), жёсткость, износостойкость, низкий коэффициент трения и биосовместимые характеристики. Эти покрытия можно получить химическим осаждением паров. Наноструктурированные пленки, выращенные с воздействием Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>, Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, Ar/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и Ar/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> плазмы, имеют размер зерна в пределах от 3 до 20 нм и шероховатость поверхности меньше 18 нм. В процессе осаждения давление реагирующих газов составляет около 100–125 мм рт.ст., температура подложки не превышает 800–850 °С. Данные покрытия на титановых сплавах (Ti–6Al–4V) применяются на имплантатах тазобедренного, коленного и височно-нижнечелюстного суставов. Однако алмазные покрытия обладают малой адгезией к нержавеющей стали и Co–Cr сплавам. Поверхностная модификация Co–Cr и Co–Cr–Mo сплавов с помощью ионно-лучевого осаждения позволяет сформировать многослойную наноструктуру с очень большой адгезией к основному материалу (рис. 1.2.24, б). Как и алмазные нанопокртия, металлокерамические плёнки имеют низкую шероховатость (< 11,5 нм) и хорошую сопротивляемость коррозии, однако их развитие и тестирование находятся на ранней стадии, а многие свойства остаются неизвестными.



**Рис. 1.2.24.** Сверхтвердые пленки: *а* – ПЭМ алмазоподобной пленки, сформированной в  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  плазме при давлении 100 мм рт.ст. и состоящей из нанокристаллов от 3 до 20 нм (Zhou D. et al. J. Appl. Phys., 1998); *б* – структура металлокерамической пленки, полученной ионно-лучевым осаждением на кобальтохромовом сплаве

Для создания поверхностных наноструктур на дентальных имплантатах из биоактивной керамики, например, ГА, используется импульсное лазерное распыление (ИЛР) (рис. 1.2.25). Типичные параметры для ИЛР: начальное давление в пределах  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст., интенсивность лазерного излучения около  $5 \text{ Дж}/\text{см}^2$ , введение смеси паров воды и аргона в процессе нанесения покрытия (для замещения потерянных ионов ОГГ в структуре) и использование подогрева основы обязательны для обеспечения роста кристаллов. Средние значения твердости и модуля упругости ( $6,1 \pm 0,4$  и  $89 \pm 6$  ГПа, при глубине 400 нм) представляют критические механические величины свойств для покрытий ГА, которые должны противостоять большим силам трения во время введения имплантата. Абляция ГА производится Nd:YAG лазером с длиной волны 1024 нм и эксимерным Ar лазером 193 нм. Основа для напыления подогревается до  $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Частота следования импульсов меняется дискретно: 5 Гц, 20 Гц и 50 Гц. Осаждение производится в среде паров воды при давлении 0,0002 мм рт.ст.

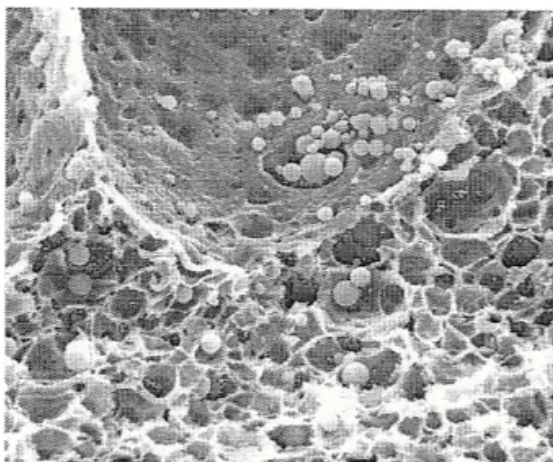


**Рис. 1.2.25.** АСМ покрытий ГА, сформированных ИЛР при различном составе атмосферы: *а* – Ar; *б* – Ar+O<sub>2</sub>; *в* – O<sub>2</sub>

В матрицу наноструктурированного ГА добавляют нанокристаллы оксида циркония (от 1,5 до 8 %), что увеличивает прочность на изгиб до 280 МПа, трещиностойкость до 2 МПа·м с одновременным уменьшением размера зерна не более 100 нм. Уменьшение зерна до нанометрового размера способствует увеличению адгезии остеобластов, пролиферации и минерализации.

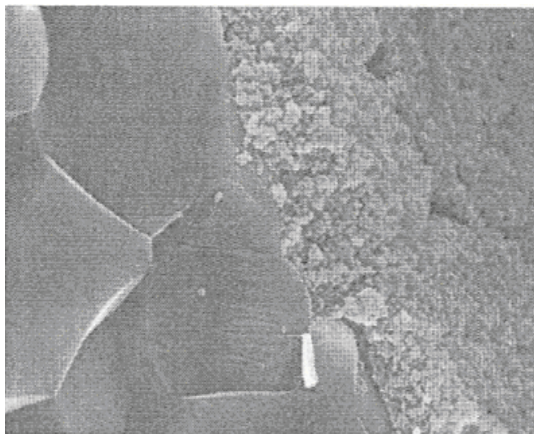
Для получения наноразмерных частиц ГА, порядка 240–257 нм разработана технология воздействия УЗ поля (мощность 10 Вт, частота 20 кГц) на исходную суспензию. На сегодняшний день одним из перспективных методов для получения ультрадисперсного состояния вещества является золь-гелевый метод, в котором образование нанокристаллической структуры ГА протекает по схеме: раствор–аморфная матрица – кристаллическая фаза. Данным методом формируется двухслойное ГА/ФГА биопокрытие на титановой основе с функциональным градиентом биологических свойств.

Проводятся исследования по направленной кристаллизации сферических частиц ГА из искусственной межтканевой жидкости (SBF) в целлюлозацетатной нано- и микропористой тонкой пленке (мембране) с целью получения гибкого, прочного конструкционного материала для замены поврежденных костных тканей. Микроструктура покрытия ГА после 7 дней в SBF характеризуется ажурным покрытием, состоящим из кристаллов новообразованного ГА. Образование такого слоя качественно свидетельствует о высокой биоактивности материала (рис. 1.2.26).



**Рис. 1.2.26.** Синтезированные частицы ГА (РЭМ,  $\times 10000$ )

Этим же способом получают высокопористую структуру биоактивных стекол (рис. 1.2.27).

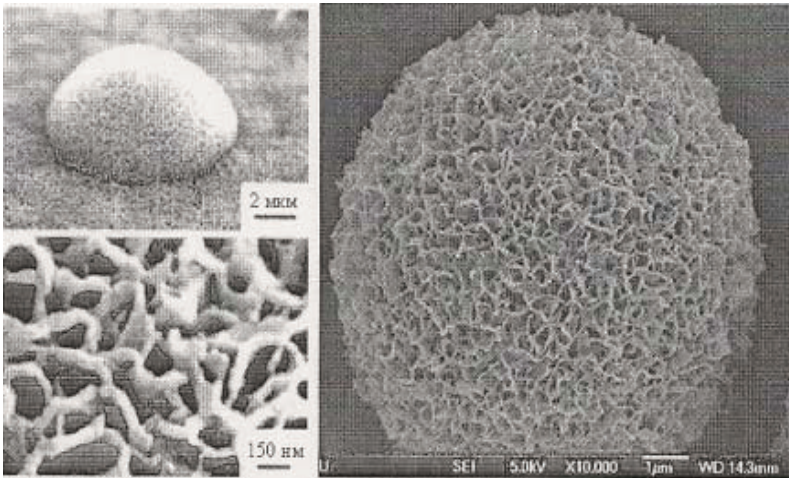


**Рис. 1.2.27.** Образование ГА на искусственном покрытии ГА (РЭМ,  $\times 50000$ )



Обработка химическими реактивами, например, титановых сплавов в растворах кислот позволяет получить нанометрические параметры шероховатости. При этом используются растворы азотной, соляной, плавиковой кислот и их смесей, а также гидроксид натрия. Обработку ведут в течение длительного промежутка времени, около 10–24 часов при температуре 60 °С. В результате получают следующие показатели рельефа:  $R_a$  – от 5,3 нм до 86,95 нм; высота неровностей – от 0,18 до 1,59 мкм.

При нанесении биоактивных кальций-фосфатных покрытий методом микродугового оксидирования возможно формирование различных структур с развитой морфологией (рис. 1.2.28). Форма поверхностных Са-Р кристаллов зависит от состава электролита, и электрофизических параметров нанесения покрытий.



**Рис. 1.2.28.** РЭМ кристаллов ГА, полученных на поверхности 6P57 покрытия после погружения в искусственную межтканевую жидкость в течение 30 дней

Возникает необходимость получения и использования гибридных ГА покрытий с лекарственными препаратами, которая связана с высокой активностью раневых инфекций при инвазивных вмешательствах, таких как установка имплантатов, травмы и т.д. Следует также отметить, что ГА является субстратом для за-

крепления и патогенных микроорганизмов. Это препятствует колонизации клеток остеобластов на поверхности покрытия имплантата [3, 8, 17].

Главная проблема повышения антимикробного действия – это недостаточная циркуляция крови в окружающих кость тканях.

Повышению биоактивности также способствует наноструктурирование ГА и совместное применение биоматериала, модифицируемого антибиотиком, стабилизированным в полимере.

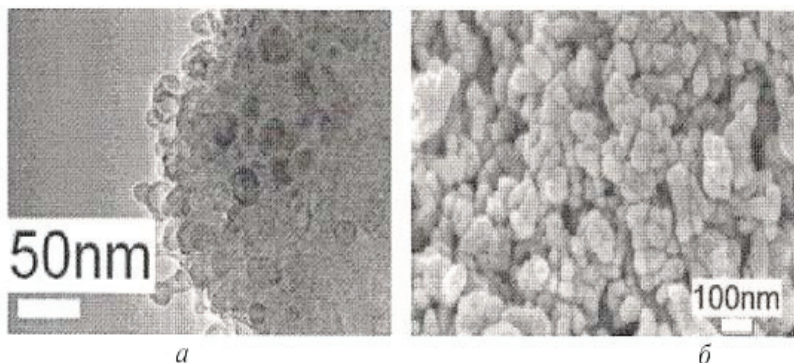


**Рис. 1.2.29.** Микродуговое оксидирование кальций-фосфатного покрытия (РЭМ,  $\times 6500$ , метка 10 мкм)

Добавка лекарственных препаратов, например, гентамицина, кларитромицина, тетрациклина, ципрофлоксацина, ибупрофена и других, может производиться не только в ГА блоки и покрытия, но и в биостекла, хитозан, Р-ТКФ, а также другие кальций-фосфатные соединения и органические полимеры.

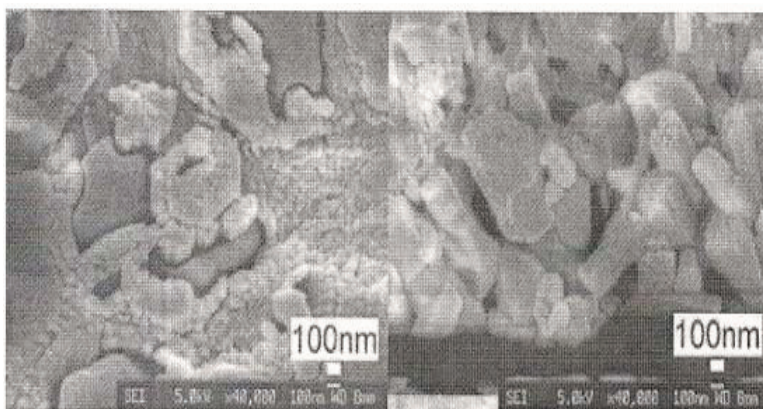
Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявили наличие у кальций-фосфатных покрытий кристаллов с размерами около 30 нм (рис. 1.2.29). Сформированные частицы ГА имеют примеси  $\alpha$ -ТКФ, СаО и ТФ, что является нежелательным, т.к. уменьшается стабильность ГА. Более того, напыленные частицы могут не содержать наночастицы исходного порошка. После термического воздействия потока

плазмы волокнистые частицы с размерами в 40 нм преобразуются в шаровидные 120–нанометровые (рис. 1.2.30).



**Рис. 1.2.30.** Структура биоактивной керамики:  
*а* – порошок ГА до напыления (ПЭМ); *б* – морфология кальций-фосфатного газотермического покрытия (РЭМ,  $\times 90000$ )

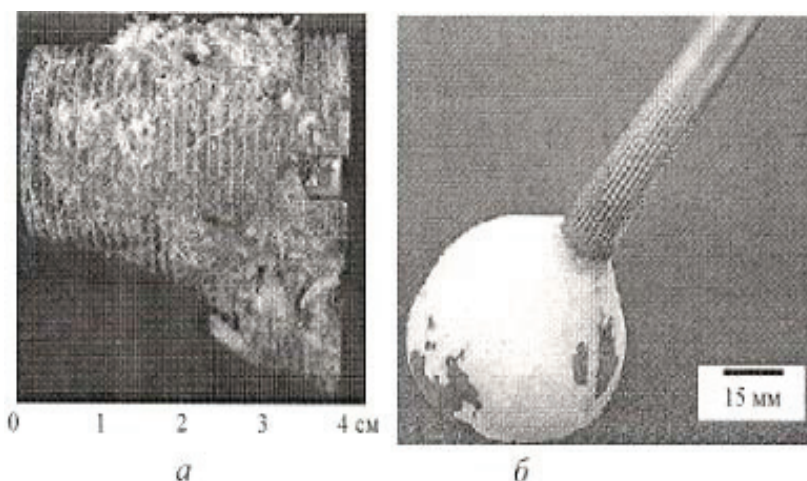
Морфология покрытия представлена, в основном, кубовидными частицами длиной менее 250 нм и толщиной до 50 нм (рис. 1.2.31).



**Рис. 1.2.31.** Кубовидная структура покрытия (РЭМ,  $\times 40000$ )

Имеются также крупные микрочастицы длиной 400–1200 нм и толщиной 80–120 нм. Условия образования таких частиц при высокоскоростном газотермическом напылении: полное проплавление частиц, быстрое охлаждение и их быстрое соударение с основой.

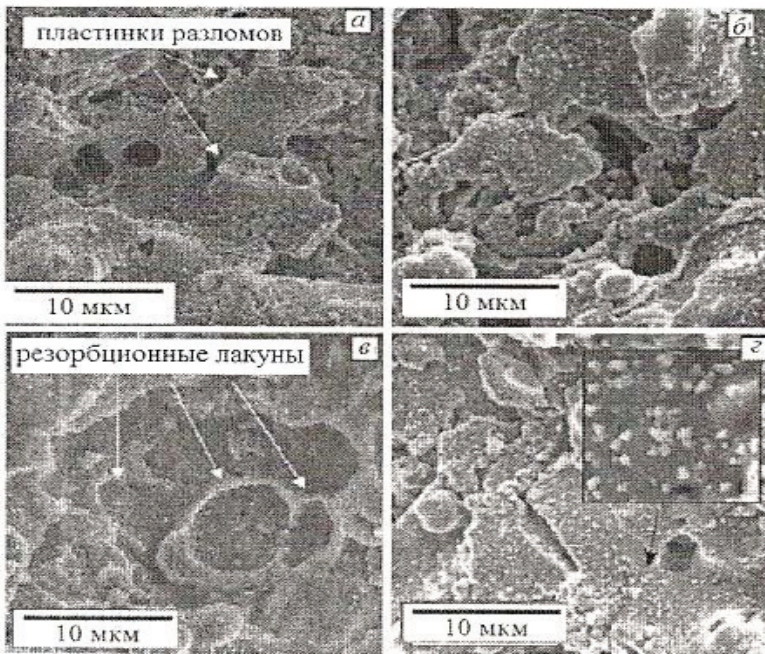
Возможные осложнения, например отторжение, чаще всего вызваны наличием АФ кальций-фосфатных покрытий (рис. 1.2.32, 1.2.33).



**Рис. 1.2.32.** Отторженные компоненты ортопедических имплантатов, с ГА покрытиями и участками костной ткани:  
*a* – очевидная втулка; *б* – чашка

Отметим, что отторжение имплантатов вызвано ускоренным растворением АФ, приводящей к снижению несущей способности ортопедических конструкций при высоких значениях нагрузки.

Газотермические покрытия, в том числе наноструктурированные, подвергаются термической обработке, например, при 600°C в течение 1 часа.

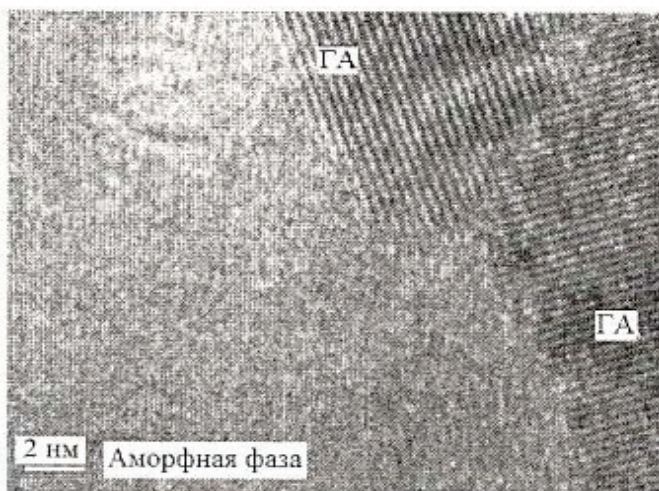


**Рис. 1.2.33.** Морфология поверхности отторженной чашки:  
*а* – пластинки разломов; *б* – области растворения; *в* – лакуны резорбции; *г* – осажденный карбонататапит

Это позволяет значительно снизить количество АФ. Ниже приведены режимы одного из способов плазменного напыления ГА на титановый сплав Ti6Al4V:

- расход плазмообразующего газа (аргон) 1,85 м<sup>3</sup>/ч;
- расход вспомогательного газа (гелий) 1,64 м<sup>3</sup>/ч;
- расход транспортирующего газа (аргон) 0,30 м<sup>3</sup>/ч;
- мощность 12 кВт;
- ток плазмотрона 600–1000А;
- скорость перемещения плазмотрона 0,25 м/с;
- дистанция напыления 80–140 мм;
- расход порошка 0,01 кг/мин.

Отличить АФ от кристаллической можно при использовании электронной микроскопии, что показано ниже на рис. 1.2.34.

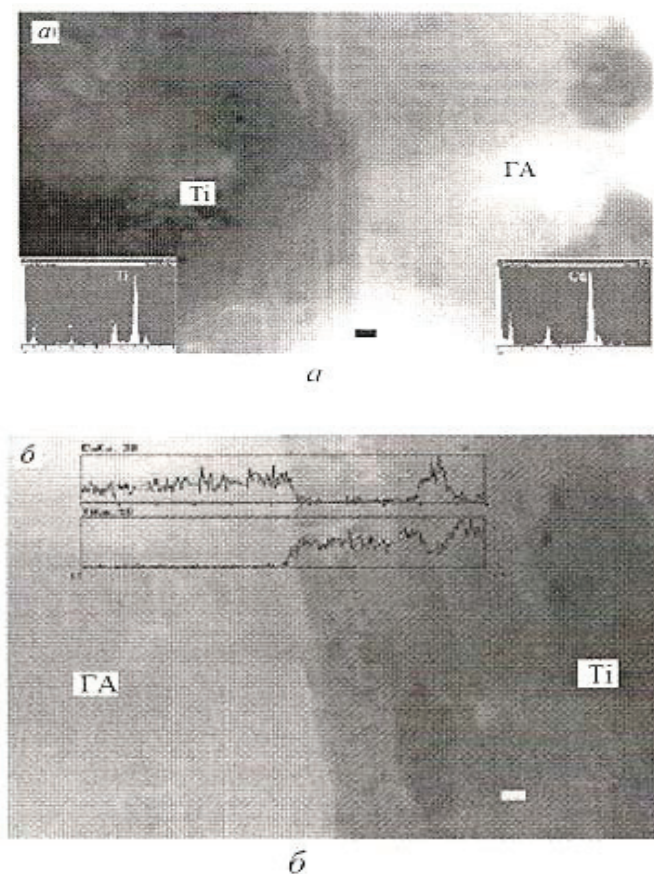


**Рис. 1.2.34.** Области аморфной и кристаллической фаз ГА (ПЭМ)

На рис. 1.2.35 *a* показаны дифрактограммы титанового сплава Ti6Al4V с ГА покрытием. На рис. 1.2.35 *б* приведены спектры излучений пограничной области (CaKa (верхний) и TiKa (нижний)).

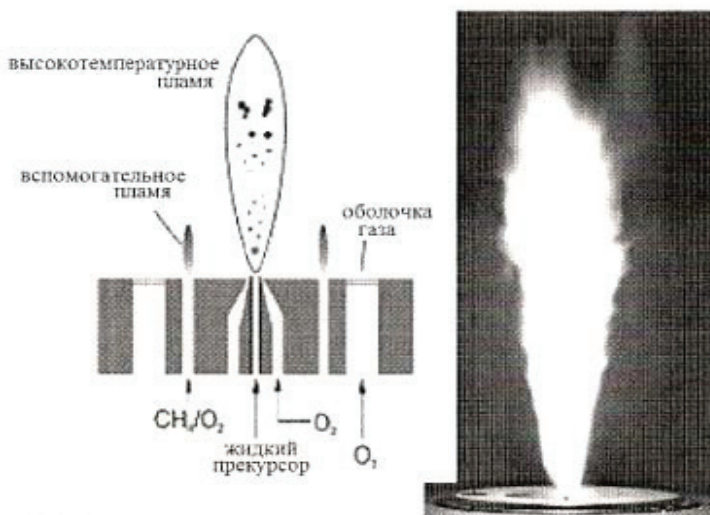
Многослойные керамические покрытия оксида алюминия, ГА и ТКФ формируются методами реактивного ионно-пучкового синтеза. Мишень распыляется в вакууме, при этом сам материал бомбардируется интенсивными ионными пучками химически активных газов. Данный метод применяется совместно с импульсной ионно-плазменной технологией, что особенно способствует повышению адгезии, плотности и скорости нанесения покрытий.

Газотермическое напыление может быть очень эффективным в получении наноструктурированных кальций-фосфатных покрытий, так, например, газопламенным методом можно получать наноструктуры фторапатита (рис. 1.2.36). Полученное кальций-фосфатное покрытие состоит из аморфных наночастиц с размерами 10–30 нм (поверхностное заполнение  $\approx 90$  пг/г).



**Рис. 1.2.35.** Электронная микроскопия граничной области титана/ГА:  
*а* – ПЭМ ( $\times 40000$ , 300 кВ, метка 100 нм); *б* – РЭМ ( $\times 40000$ , 300 кВ,  
метка 100 нм)

ГА покрытия, упрочненные углеродными нанотрубками (УНТ), формируют на аустенитной хромо-никелевой нержавеющей стали 316L (Fe–17,6% Cr–11,2% Ni–2,5% Mo–1,4% Mn–0,4% Si–0,03% C) методом лазерного поверхностного легирования. Мощность Nd:YAG лазера при обработке не превышает 2,5 кВт.

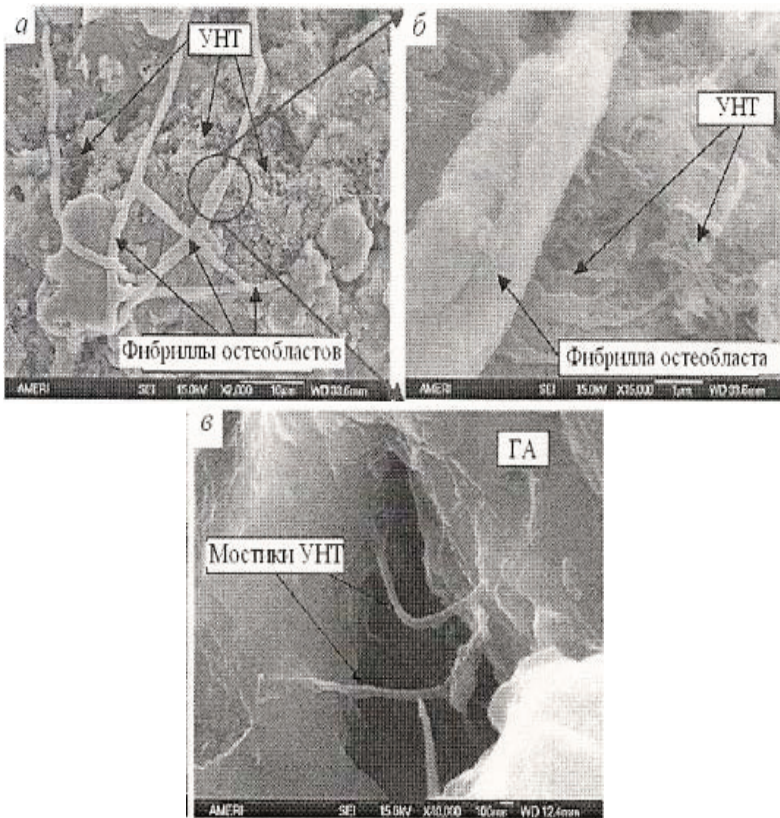


**Рис. 1.2.36.** Схема газопламенного напыления наночастиц фторapatита с использованием жидкого прекурсора и кислорода, а также кислородно-метанового вспомогательного пламени

Полученные покрытия обладают исключительно высокой коррозионной стойкостью. Наносимое пастообразное покрытие имеет массовое соотношение частей ГА 80%, представленного частицами 30–50 мкм, и УНТ 20 % с диаметром 20–40 нм и длиной 5–15 мкм. Исходные вещества перемешиваются в поливиниловом спирте. Полученная смесь наносится на основу толщиной 0,1 мм. Сканирование осуществляется со скоростью 15 мм/с при диаметре облучаемой области 4 мм. Для необходимого нагрева полученной смеси достаточная величина мощности составляет 1 кВт. Также требуется защитная атмосфера аргона с расходом 15 л/мин.

После лазерной термообработки производится травление в растворе 25 г FeCl<sub>3</sub>, 25 мл HCl в 100 мл H<sub>2</sub>O для исследования микроструктуры. Поверхность представлена разориентированными пластинами и «иглами», образующими разветвленную пористую структуру (рис. 1.2.36).





**Рис. 1.2.37.** Фибриллы остеобластов на поверхности (а, б) и фрактограммы плазмонапыленного покрытия ГА + 4% УНТ (в)

Для увеличения биомеханических свойств ГА плазменных покрытий применяется армирование многостенными углеродными нанотрубками (мУНТ). При этом трещиностойкость повышается более чем наполовину, а именно на 56 %, кристалличность на 27%, что также сопровождается улучшением биоактивных качеств покрытий в тесте на клетках остеобластов человека.

Было установлено увеличение численности клеток и их пролиферации. Оптимизированные режимы плазменного напыления следующие: ток плазмотрона – 400–700 А; мощность – 20–25 кВт; дистанция напыления – 80–120 мм; плазмообразующая смесь аргона с гелием подается под давлением 0,2–0,25 и 0,5–0,55 Па, соответственно. Как и в случае лазерного поверхностного легирования, трещиностойкость покрытий, измеряемая по методу Виккерса, для ГА с мУНТ (4 %) возросла с  $0,39 \pm 0,09$  МПа·м<sup>1/2</sup> до  $0,61 \pm 0,09$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

### Заключение

Анализ научно-технической информации свидетельствует о перспективности использования покрытий для решения задач создания высокоэффективных изделий биомедицинского назначения с заданным комплексом поверхностных характеристик. При этом для повышения качества изделий достаточно широко используются газотермические, в частности, плазменные методы нанесения покрытий.

Фазово-структурный состав плазмонапыленных покрытий, сформированных с применением дополнительных тепло-электрофизических воздействий, характеризуется большей равномерностью показателей толщины, пористости, при этом удается получить повышенные показатели морфологической гетерогенности и механических свойств. Снижение уровня энергии активации процессов взаимодействия частиц с основой перед процессом плазменного напыления покрытий имеет ряд преимуществ в сравнении с другими технологическими воздействиями при нанесении покрытий и обеспечивает эффективное улучшение параметров структуры и физико-механических свойств покрытий.

Сопоставление закономерностей влияния температуры на активность напыляемой поверхности и процессов образования газотермических покрытий обеспечило эффективное улучшение структурных параметров и физико-механических свойств электроплазменных покрытий за счет применения регулируемой тер-

мической активации поверхности основы, обуславливающей субкритическую скорость охлаждения сплэтов.

Практическая значимость рассмотренных результатов исследований заключается в том, что установленная возможность управления структурой плазмонапыленных покрытий открывает перспективы для нового направления теоретических и экспериментальных исследований по оптимизации технологии и управления свойствами покрытий. Кроме того, установлено, что формирование плазмонапыленных биокомпозиционных покрытий на внутрикостных имплантатах значительно повышает остеointegrативные процессы при вживлении в кость.

Проведенный анализ результатов исследования структуры в нанометровом масштабе показал, что за счет предварительной термической активации титановой основы образцов имплантатов и заданного дистанцией напыления тепло-кинетического воздействия на частицы напыляемого материала в плазменной струе удается придать формируемым покрытиям требуемую структуру. В этих условиях изменение среднего размера нанометровых зерен ГА покрытий характеризуется параболической зависимостью, наблюдается появление пластинчатого и волокнистого типов структур, что указывает на возможность сближения типов морфологии ГА покрытий с костными трабекулами, параллельно улучшая качества биосовместимости.

Следует подчеркнуть, что интеграция костных структур с имплантатом практически всегда определяется только в его участках, имеющих ГА покрытие. Таким образом, результаты исследований показали значительное увеличение остеointegrативных свойств имплантатов с ГА, нанесенным методом плазменного напыления.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Разъясните физико-технологическую суть процесса плазменного напыления.
2. Каковы способы транспортировки напыляемого материала в плазменную струю?
3. Опишите формы существования частиц порошка в плазменной струе.

4. Как теоретически определяется прочность сцепления частицы с подложкой?
5. Перечислите основное оборудование для плазменного напыления.
6. Опишите общую технологическую схему процесса нанесения покрытия.
7. Каковы основные характеристики внутрикостных имплантатов?
8. Назовите условия функционирования внутрикостных имплантатов.
9. Каковы основные свойства и характеристики плазмонапыленных покрытий?
10. Каковы основные способы наноструктурирования биосовместимых покрытий?

### Список литературы

1. Биосовместимые наноструктурированные гидроксиапатитовые покрытия и технология их получения плазменно-индукционным напылением / Штейнгауэр А.Б., Лясников В.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия, 2011. – № 6. – С.35-42.
2. Дентальные имплантаты и плазменное напыление в технологии их производства / А.В. Лепилин, В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, Д.А. Смирнов. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2004. – 194с.
3. Калита В.И. Особенности формирования структуры аморфно-кристаллических покрытий при плазменном напылении / В.И. Калита, Д.В. Комлев. – Физхим, 1996. – № 4. – С.43-46.
4. Калита В.И., Комнев Д.В. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой.– М.: Лидер М, 2008. – 388 с.
5. Лясников В.Н. Плазменное напыление покрытий в производстве изделий электронной техники / В.Н. Лясников, В.С. Украинский, Г.Ф. Богатырев. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1985. – 201с.
6. Лясников В.Н. Свойства плазменных титановых покрытий: Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование / В.Н. Лясников, А.А. Курдюмов. М.: ЦНИИ «Электроника», 1983.– Вып. 1 (925). – 71 с.

7. Лясников В.Н. Технология и свойства покрытий, полученных плазменным напылением и используемых в производстве изделий электронной техники // Обзоры по электронной технике. Сер.7. Технология, организация производства и оборудование. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1984. – Вып. 3 (1004). – 96 с.
8. Лясников В.Н., Протасова Н.В. Плазменное напыление в электронике и биомедицинской технике. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – 285с.
9. Лясникова А.В. Биосовместимые материалы в дентальной имплантологии / А.В. Лясникова, Г.А. Воложин. Саратов: СГТУ, 2006.
10. Материаловедение и технология металлов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин и др.; под ред. Г.П. Фетисова. 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2002. – 638 с.
11. Материалы и покрытия в медицинской практике: моногр. / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, Т.Г. Дмитриенко. – Саратов: научная книга, 2011. – 300 с.
12. Механизмы влияния ионной имплантации химически инертной примеси при создании наноразмерного состояния материалов / В.В. Перинский, И.В. Перинская, В.Н. Лясников, О.Д. Муктаров // Вестник СГТУ, 2011.– № 3(54). – С.118–123.
13. Наноинженерия. Наноразмерные локальные процессы нанесения, удаления и модифицирования материалов / Лясников В.Н., Гороховский А.В. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2009. – 55 с.
14. Нанообъекты. Свойства и применение, методы изготовления и анализа наноструктур: Учеб. пособие // Лясников В.Н., Мельникова И.П., Маренко Б.А. – Саратов: СГТУ, 2010. – 121 с.
15. Перинская И.В., Лясников В.Н. Наноструктурная модификация поверхности титановых имплантатов ионно-лучевой обработкой // Медико-экологические информационные технологии – 2009: сб. докл. 12-й Междунар. науч.-техн. конф. (г. Курск, май 2009 г.) – Курск: КГТУ, 2009.
16. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования / В.М. Таран, С.М. Лисовский,

- А.В. Лясникова, под ред. В.Н. Лясникова. – М.: Изд-во Моск. гос. техн. ун-та им. Н.Э. Баумана, 2005. – 256 с.
17. Севастьянов В.И. Биосовместимые материалы медицинского назначения // Перспективные материалы. 1995. – № 5. – С.41–55.
  18. Физическая модель усиления биоактивности гидроксиапатитовых, трикальцийфосфатных, фторогидроксиапатитовых дентальных биомедицинских имплантатов аргонно-лучевой наноразмерной обработкой / В.В. Перинский, В.Н. Лясников, И.В. Перинская // Новые перспективные материалы технологии их получения. НПМ-2010: сб. науч. тр. V Междунар. конф. (14-16 сентября 2010 г.) – Волгоград: Волгогр. Гос. техн. ун-т, 2010 – С.55–56.
  19. Электроплазменное напыление в производстве внутрикостных имплантатов / Лясников В.Н., А.В. Лепилин, К.Г. Бутовский, Пенкин Р.В., Лясникова А.В.– Саратов: Изд-во СГТУ, 2006. – 200 с.

## Глава 2. СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ТРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

**Колубаев А. В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского  
отделения РАН, Томск, Россия*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное уч-  
реждение высшего профессионального образования «Националь-  
ный исследовательский Томский политехнический университет»*



**Колубаев Александр Викторович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики упрочнения поверхности ИФПМ СО РАН, профессор кафедры физики высоких технологий в машиностроении НИ ТПУ.

Область научных интересов: физика трения, физическое материаловедение, упрочнение поверхности металлов и нанесение упрочняющих покрытий, структурные и фазовые превращения в сталях и сплавах при высокоэнергетических воздействиях и трении, разработка композиционных материалов и покрытий триботехнического назначения.

Автор и соавтор более 180 статей в научных журналах и сборниках.

**Ключевые слова:** трение, сила трения, коэффициент трения, поверхность трения, шероховатость, контактное взаимодействие, кристаллическая структура твердого тела, дефекты структуры, граничный слой, деформирование металлов, фрагментация, наноструктура, изнашивание, динамический процесс, фрикционный нагрев

### **Основные термины и определения**

(по ГОСТ 27674-88 – Трение, изнашивание и смазка. Термины и определения)

*Трибология* (tribology) – это наука о трении и процессах, сопровождающих трение. Название этой научной дисциплины образовано от греческих слов «трибос» – трение и «логос» – наука. Она рассматривает научные аспекты трения, износа и смазки в машинах; изучает внешнее и внутреннее трение твердых и жидких тел, учитывая их износ. Трибология, как научная дисциплина, охватывает экспериментальные и теоретические исследования физических, химических, биологических и других явлений, связанных с трением. Предметом изучения в трибологии является взаимодействие сопряженных поверхностей при их перемещении относительно друг друга и вытекающие отсюда задачи установление закономерностей трения и изнашивания различных материалов. Прикладными задачами по повышению износостойкости и управлению трением за счет применения новых конструкций узлов, материалов и эксплуатационных приемов занимается *триботехника*.

*Триботехника* (tribo-engineering) – это практическое применение фундаментальных законов трения. Трению всегда сопутствуют процессы изнашивания. Поэтому управление процессами трения и использование законов трения и изнашивания на практике являются главными задачами триботехники. Триботехника – техническая наука, которая использует представления трибологии при проектировании, изготовлении, испытании и эксплуатации трибологических систем.

*Внешнее трение* (external friction) – сопротивление относительно перемещению, возникающее между двумя телами в зонах соприкосновения поверхностей по касательной к ним, сопровождаемое диссипацией энергии.

*Сила трения* (friction force) – сила сопротивления при относительном перемещении одного тела по поверхности другого под действием внешней силы, тангенциально направленная к общей границе между этими телами.



*Коэффициент трения* (friction coefficient) – отношение силы трения двух тел к нормальной силе, прижимающей эти тела друг к другу.

*Поверхность трения* (friction surface) – поверхность тела, участвующая в трении.

*Скорость скольжения* (sliding velocity) – разность скоростей тел в точках касания при скольжении.

*Изнашивание* (wear process) – Процесс отделения материала с поверхности твердого тела и (или) увеличение его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела.

*Износ* (wear) – результат изнашивания, определяемый в установленных единицах.

*Износостойкость* (wear resistance) – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интенсивности изнашивания.

*Смазочный материал* (lubricant) – материал, вводимый на поверхность трения для уменьшения силы трения и (или) интенсивности изнашивания.

*Смазка* (lubrication) – действие смазочного материала, в результате которого между двумя поверхностями уменьшается сила трения и (или) интенсивность изнашивания.

*Трение скольжения* (sliding friction) – трение движения двух твердых тел, при котором скорости тел в точке касания различны по значению и (или) направлению.

*Трение качения* (rolling friction) – трение движения, при котором скорости соприкасающихся тел одинаковы по значению и направлению, по крайней мере, в одной точке зоны контакта.

*Триботехническая система* (tribotechnical system) – сложная термодинамическая система, образуемая из нескольких трибосопряжений и узлов трения, а также промежуточной среды и части окружающей среды, в которой происходит преобразование

энергии механической (механического движения) в другие виды (тепло, колебания и др.) и передача преобразованной энергии тепла.

### Введение

Трение твердых тел представляет собой сложный процесс, включающий тепловые эффекты, макро- и микропластическую деформации, квазиупругое взаимодействие контактирующих поверхностей, внутреннее и внешнее трение, схватывание за временные промежутки – значительно меньшие, чем позволяет диффузия, поверхностные волны, возбуждаемые ударными воздействиями, автоколебания, изнашивание и многие другие явления. Такое многообразие факторов, связанных с трением, не позволяет охватить все стороны данного процесса одновременно. Поэтому в науке о трении сформировался определенный подход к познанию данного сложного явления, основанный на последовательном изучении отдельных сторон явлений, возникающих при трении сопряженных твердых тел, с последующим объединением и анализом их во взаимосвязи [1].

К середине XX в. в фундаментальной науке о внешнем трении наиболее систематизированными были исследования Н.П. Петрова [2] по теории гидродинамической смазки, за которую Императорская Академия Наук в 1884 г. удостоила его Ломоносовской премии, В.Д. Кузнецова [1], М.М. Хрушова [3], И.В. Крагельского [4], Ф.П. Боудена и Д. Тейбора [5], которые разработали основы теории внешнего трения. В 1966 г. наука о явлениях, закономерностях и процессах трения получила название «трибология», которое впервые употребил П. Джост [6] в докладе специальной комиссии министерства образования и науки Великобритании. В это время в исследованиях трения выделились основные приоритетные направления:

– экспериментальное и теоретическое изучение возможных моделей трения с целью выяснения природы возникновения силы, препятствующей относительному смещению двух поверхностей, поскольку она определяет энергетические потери при работе механизмов;

– исследование эволюции структуры приповерхностных объемов, сопровождающейся отделением частиц износа, что позволило подойти к проблемам трения и изнашивания с материаловедческих позиций;

– разработка технологических методов управления параметрами трения и изнашивания; диагностика и испытание узлов трения.

В последние годы трибология развивается на основе представлений о иерархической системе в которой установлена общность событий, происходящих на нано-, мезо- и макромасштабных уровнях. Добавим к этому, что последовательность событий при трении подчиняется принципам самоорганизации на всех масштабных уровнях.

В исследованиях эволюции структуры основное предпочтение отдается изучению микроструктур слоев трения и частиц износа, кинетике пластического деформирования и разрушения поверхности, природы сил трения и механизмов изнашивания [7]. Основное внимание при этом уделяется вопросам стойкости материалов к изнашиванию, снижению энергетических затрат на трение. В науке о трении выработались критерии, согласно которым высокая износостойкость обеспечивается стабильностью структуры поверхностных слоев контактирующих твердых тел. Если не рассматривать гидродинамическое трение, то такие свойства твердого тела могут быть достигнуты как за счет увеличения твердости самого материала или его поверхностного слоя, так и за счет формирования наноразмерных пластичных слоев на сопряженных поверхностях. В последнем случае пластичный слой почти полностью гасит внешние напряжения, препятствует деградации основного материала и обеспечивает минимальный коэффициент трения. Действительно, это подтвердило открытие Д.Н. Гаркуновым безызносного трения, когда при трении медных сплавов обнаружилось явление избирательного переноса меди из сплава с образованием тонкого пластичного слоя на поверхности [8].

Безызносное трение является одной из разновидностей общей закономерности трения и изнашивания, которая заключается в том, что для любой пары трения возможно существование таких диапазонов нагрузок и скоростей, когда показатели трения (ко-

ээффициент трения, износ) стабильны и значительно ниже, чем вне этих диапазонов. Эта закономерность обусловлена принципом структурно-энергетической приспособляемости материалов при трении, состоящей в том, что при нормальном трении в зоне контакта образуются вторичные структуры, наиболее эффективно рассеивающие подводимую к сопряжению энергию. Образование вторичных структур создает определенные физико-химические свойства поверхности и равновесную шероховатость, характеризующую основной уровень механической составляющей силы трения.

Еще один аспект, на который необходимо обратить внимание при изучении трибологии, это вредные последствия, связанные с трением и изнашиванием. Прежде всего, отметим энергетические потери, связанные с затратами на преодоление силы трения. Огромны потери машин и механизмов при изнашивании материалов в узлах трения. Существуют проблемы с экологической безопасностью на предприятиях, обусловленные износом различных деталей промышленного оборудования: уплотнений, подшипников, валов и т.д.

Отметим, что трибология занимает промежуточное место между фундаментальными науками и техническими. Трибология непосредственно связана с основными научными направлениями прикладного машиностроения, без нее невозможно решение конструкторских и технологических задач конкретного производства.

В данной работе автор не стремился рассмотреть все вопросы трибологии. Предпочтение отдается материаловедческим аспектам трения и износа. Изложение ведется с использованием современных достижений физики прочности и пластичности, физического материаловедения и механики разрушения. В ряде разделов использованы результаты научных исследований, проводимых в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН.

## 2.1. Некоторые страницы истории трибологии

С трением человек сталкивается ежечасно и повсеместно. Это сложное и многообразное явление имеет место в простых случаях и простых действиях, поэтому наука издавна стремилась решать различные частные задачи трения с целью распространить это частное решение на все многообразие явлений трения [9–14]. Вместе с практическими решениями (рис. 2.1–2.3), направленными на преодоление сил трения, появились первичные научные работы по трибологии. Первые научные изыскания в области трения твердых тел обнаружены в записях Леонардо да Винчи, датированных второй половиной XV века. В них гениальный ученый показал, что сопротивление трению, возникающее при контакте тела с поверхностью другого тела, пропорционально силе прижатия, направлено против направления движения и не зависит от площади контакта соприкасающихся поверхностей. Но, к сожалению, работы Леонардо да Винчи не были опубликованы.

Только в конце 18 века ученые Г. Амонтон и Ш.О. Кулон ввели новую физическую постоянную – коэффициент трения ( $k$ ). После этого была выведена формула для силы трения [15]:

$$F_{mp} = k \cdot N, \quad (2.1.1)$$

где  $N$  – сила реакции опоры, равная силе, действующей со стороны тела на поверхность. Если тело находится на горизонтальной поверхности, то  $N$  равно силе тяжести.

Обычно последствия трения негативны. Приблизительные оценки показывают, что потери материальных ресурсов в промышленности развитых стран вследствие трения и износа составляют 4–5% национального дохода. Это обусловлено тем, что незначительный по массе износ приводит к снятию с эксплуатации всего агрегата. Например, незначительный износ опорных подшипников турбоагрегата вызывает недопустимые вибрации турбины, что требует ее остановки и ремонта. Другим примером может служить износ опорных подшипников бурового долота, в результате чего требуется его замена, на которую может уйти продолжительное время, обусловленное подъемом и разбором буровой колонны.

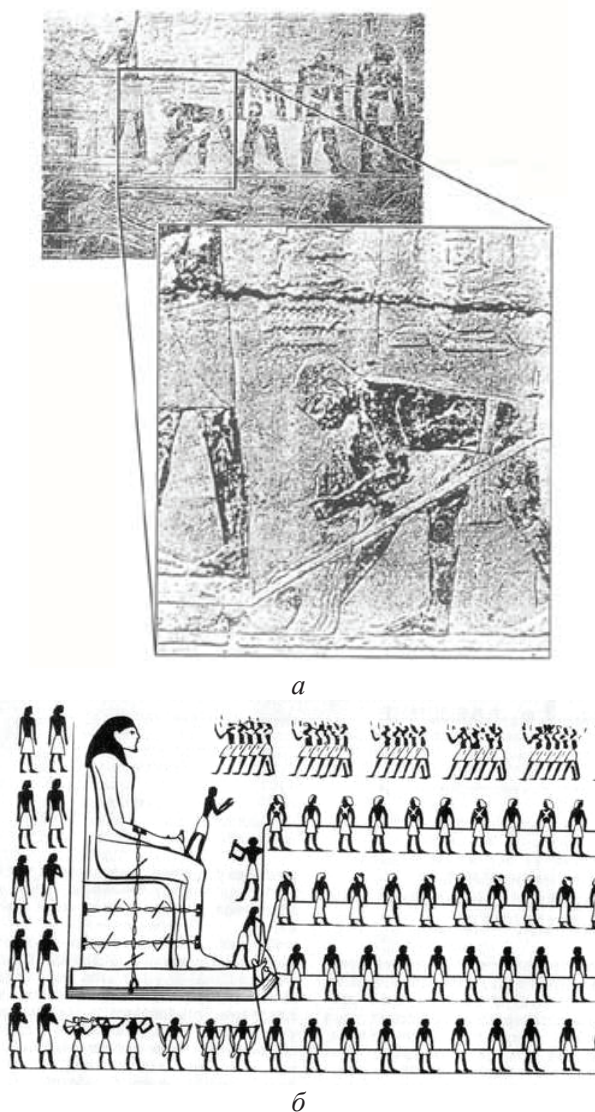
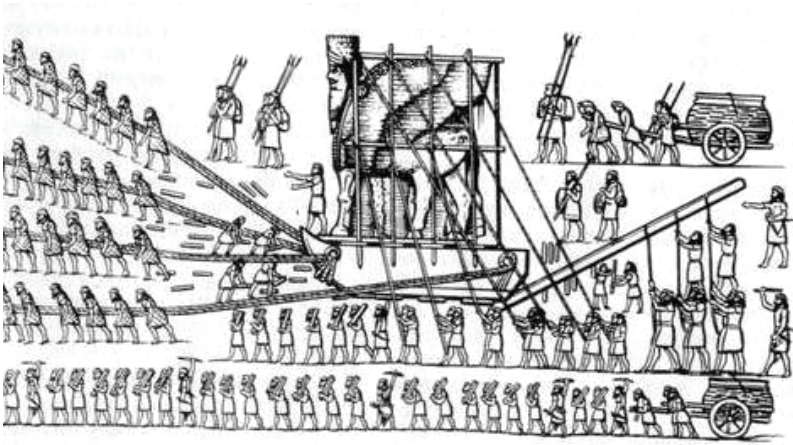


Рис. 2.1.1. Применение смазки для уменьшения силы трения при перемещении статуи



**Рис. 2.1.2.** Применение бревен в качестве катков при перемещении статуи



**Рис. 2.1.3.** Применение колеса

Трение приводит к потерям энергии, перегреву механизмов, снижению передаваемых усилий, повышенному расходу горючего и других материалов. В конце 20 века для снижения трения и износа в мире в год расходовали более 100 млн. т. смазочных материалов. При смазке эти материалы подвергаются старению и подлежат замене. Отработанные смазочные материалы представляют серьезную опасность для окружающей среды.

В то же время трение играет и положительную роль. Без трения невозможна работа многих механических передач, а работа фрикционных вариаторов, ременных передач, фрикционных тормозов и муфт сцепления целиком основана на использовании сил трения. Во всем мире идет борьба за увеличение коэффициента трения колесного транспорта с основанием (автострадой, рельсами), которое повышает тяговую способность и увеличивает эффективность торможения.

В 1964 г. министр образования и науки Великобритании лорд Ф. Боуден признал необходимым проанализировать состояние техники, образования и исследований в области трения в Великобритании. Была создана рабочая группа специалистов под руководством проф. Н.П. Джоста. Результаты ее работ были оглашены в марте 1966 г. в виде отчета, в котором впервые в истории оценено значение смазки в узлах трения.

По оценкам этого отчета путем улучшения смазочного хозяйства Великобритания могла снизить потери и получить прибыль в полмиллиарда фунтов стерлингов в год. Было отмечено, что причиной столь значительных потерь являлся низкий уровень теоретических и практических знаний и отсутствие специалистов в области трибологии. Было предложено организовать изучение трибологии на всех уровнях. Рабочая группа рекомендовала кроме решения вопросов обучения создать специальные институты, занимающиеся трибологическими исследованиями, изменить статус техников и инженеров-смазчиков, повысить оплату, ввести более высокие квалификационные группы и звание триболога.

В России основы науки о трении и изнашивании были заложены в период организации Российской академии наук. Великий ученый М.В. Ломоносов (1711–1765) сконструировал прибор для исследования сцеплений между частицами тел «долгим стиранием», который явился прототипом современных приборов для определения износостойкости материалов. М. В. Ломоносов является основоположником теории изнашивания материалов и экспериментальных исследований в этой области, он связал понятие о прочности с представлениями о силах связи между частицами. Занимаясь подбором материалов для опор часовых механизмов,



М.В. Ломоносов указал на целесообразность применения для этой цели стекла.

Крупный вклад в науку о трении внес Л. Эйлер (1707–1783). Выведенные им зависимости о трении гибкой нерастяжимой нити, перекинутой через шкив, до сих пор применяют во всем мире при расчете сил трения в элементах с гибкой связью.

Мировую известность получили работы Н.П. Петрова (1836–1920) по теории смазки подшипников. Над проблемой смазки работали Н.Е. Жуковский (1847–1921) и С.А. Чаплыгин (1869–1942), математически разработавшие вопрос о теории смазочного слоя (за границей над гидродинамической теорией смазки работали О. Рейнольдс (1842–1912), Р. Штрибек (1861–1950) и др.).

Следует отметить, что в 1880–1881 годах Д.И. Менделеев разработал научные основы производства смазочных масел из мазута тяжелых кавказских нефтей.

Новым этапом в развитии гидродинамической теории смазки является эластогидродинамика, изучающая движение жидкости в зазоре с учетом упругих деформаций твердых тел, между которыми происходит это движение [16]. Теория родилась в нашей стране в 1939 г. (А. М. Эртель) и получила дальнейшее развитие как у нас (А.Н. Грубин, 1947; А.И. Петрусевич, 1951; Д.С. Коднир, 1963), так и в Англии (Д. Даусон, 1966). Сейчас приложение этой теории расширилось в связи с применением подшипников из материалов с низким модулем упругости (полимеры, резина). В ряде случаев эластичные подшипники оказались значительно эффективнее обычных жестких подшипников. Это позволило предложить специальные конструкции опор с подрессоренными элементами, искусственные упругие материалы для опор. А.Ф. Аксеновым и А.М. Мхитаряном (1970) были выполнены интересные работы по развитию гидродинамической теории смазки

В первой половине 20 века широко развернулись работы в области триботехники. Появились работы, в которых заметная роль в существовании силы трения отводилась молекулярному взаимодействию. Ряд авторов предложили биномиальный закон трения [17], содержащий механическую составляющую взаимодействия поверхностей и межмолекулярное взаимодействие. Большое влияние на развитие представлений о молекулярном

механизме процесса внешнего трения оказали работы Б.В. Дерягина, предложившего в 1934 году свой вариант двухчленного закона трения [18]:

$$F_{mp} = f_{mp}(N + P_0S), \quad (2.1.2)$$

где  $P_0S$  – дополнительная к  $N$  сила, вызванная межмолекулярным взаимодействием трущихся тел. В этом законе отражена взаимосвязь трения и сил притяжения между телами. Теория Б.В. Дерягина оказала большое влияние на все последующие попытки создания теории современной трибологии.

Первый обзор о развитии учения о трении и изнашивании в нашей стране был выполнен в 1947 году профессором Ленинградского политехнического института А.К. Зайцевым в книге «Основы учения о трении, износе и смазке машин» [10]. В 1956 году И.В. Крагельский и В.С. Щедров опубликовали монографию «Развитие науки о трении» [11], в которой отмечают, что трение представляет собой сложную совокупность многих физических явлений, и раскрывают путь развития научной мысли в этом направлении с XVI века до 40-х годов XX столетия. Монография о трении без смазочного материала написана указанными авторами по первоисточникам с глубоким анализом русских и зарубежных работ и получила признание во многих странах. В 1957 году в сборнике «Теоретические основы конструирования машин» М.М. Хрущев дал обзор о «Развитии учения об износостойкости деталей машин». Позже об истории развития трибологии были написаны монографии Д. Даусона [12], В. Бартца (1988), а также интересная книга И. Буяновского, И. Фукса и Л. Багдасарова [13].

На протяжении всей истории трибологии большое значение в исследованиях трения и изнашивания придавалось повышению износостойкости и снижению коэффициентов трения в трибосопряжениях. В недалеком прошлом была получена возможность значительного улучшения фрикционно-износных характеристик некоторых пар трения при граничной смазке за счет реализации эффекта избирательного переноса, открытого Д.Н. Гаркуновым и И.В. Крагельским в 1965 году [8]. Следует отметить еще две работы отечественных трибологов, также удостоенных дипломами за открытия: эффекта аномально низкого трения при бомбардировке ядрами гелия некоторых материалов (А.А. Силин, М.А.

Тальрозе, Е.А. Духовский и др.) и явления водородного изнашивания (А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов). Б.И. Костецкий и его ученики в 1976 году в книге «Поверхностная прочность материалов при трении» [19] обобщили работы по изучению процессов трения и поверхностного разрушения, а также по вопросам образования вторичных структур при трении в условиях граничной смазки.

Значимость этого вида трения в новой технике весьма велика, так как для машин, работающих в жестких условиях, не удастся обеспечить устойчивости гидродинамического трения [20]. Известно, что при граничном трении возникает интенсивный износ и задиры, однако этот вопрос изучен далеко недостаточно. За последнее время разработки проблем граничного трения существенно продвинулась вперед. Этому, в частности, способствовало развитие учения о реальных площадях касания твердых тел (с учетом их шероховатости и волнистости), что позволило ввести в теорию понятие об удельной силе трения, которое является здесь столь же существенным, как и понятие напряжения (нагрузка на единицу площади) в учении о прочности материалов. Учение о реальных площадях касания, возникшее в Институте машиноведения, было развито Н.Б. Демкиным [21]. Оно оказалось полезным не только для задач трибологии, но также для расчета электропроводности контактов, теплопроводности и жесткости стыков (Э.В. Рыжов, 1966). Исследования показали, что наиболее важной характеристикой является отношение высоты единичной неровности к ее радиусу (а отнюдь не сама высота таких неровностей) [22].

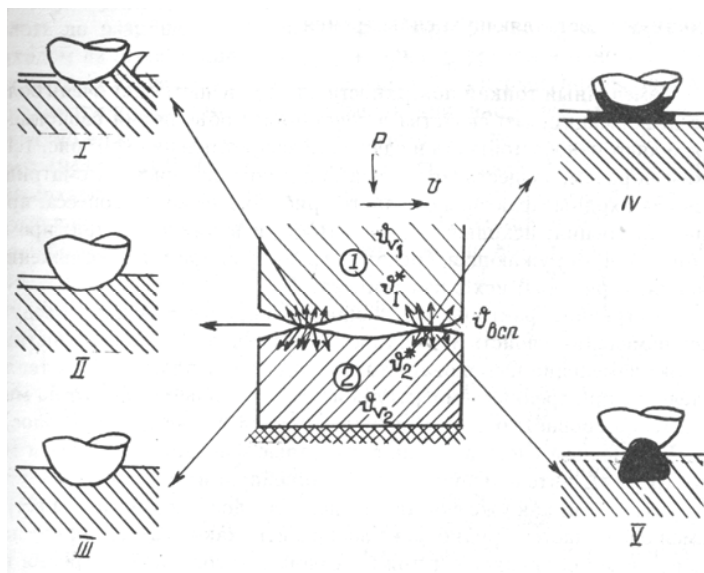
Заметный вклад в теорию трения внес А.С. Ахматов, в книге которого «Молекулярная физика граничного трения» [23] излагаются основы трения при граничной смазке. В данном труде убедительно показано, что граничные слои, состоящие из адсорбированных молекул газов и жидкостей, оказывают существенное влияние не только на процесс трения, но и обуславливают эволюцию структуры поверхностей сопряженных деталей.

В течение многих лет выдвигались и обосновывались различные гипотезы и модели трения. Однако оказалось, что познать в известном смысле сложное и сверхсложное явление, каковым

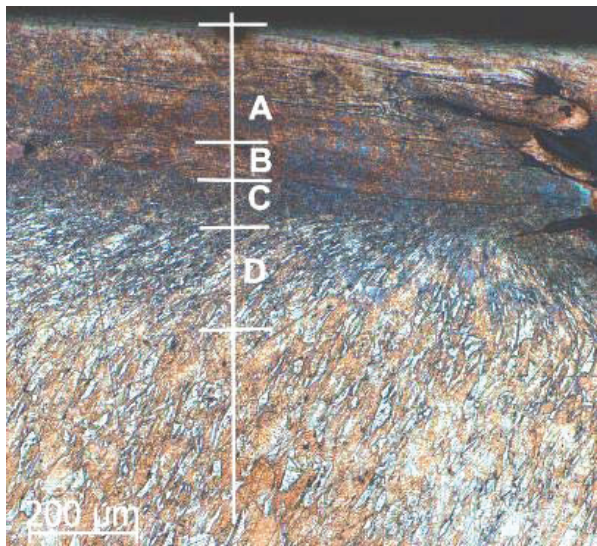
является трение, – это значит разумно упростить его, сохраняя все необходимые и достаточные факторы.

Анализ результатов исследований процессов трения, опыт эксплуатации трибологических систем позволил И.В. Крагельскому (1908–1989) сформулировать и рассмотреть три последовательных и взаимосвязанных этапа процесса трения, а именно [24]:

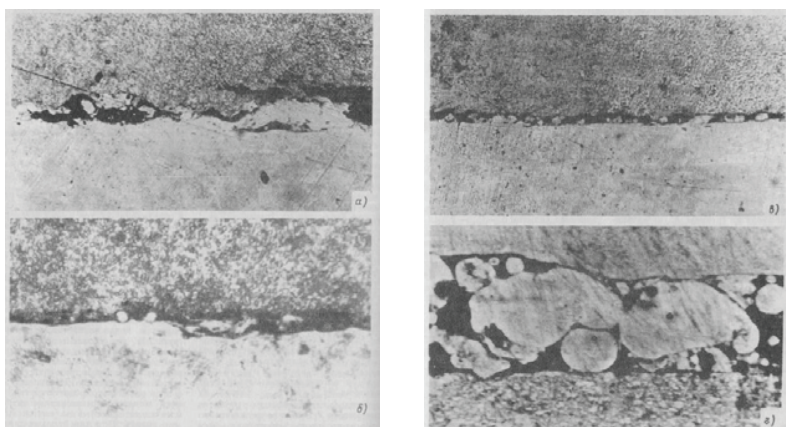
- взаимодействие поверхностей с учетом влияния среды (на рис. 2.1.4 изображено пять видов фрикционного взаимодействия);
- изменение микроструктуры поверхностных слоев в результате взаимодействия (рис. 2.1.5);
- разрушение поверхностей вследствие двух предыдущих этапов (рис. 2.1.6).



**Рис. 2.1.4.** Виды фрикционного взаимодействия: I – срез материала; II – пластическое отгеснение; III – упругое отгеснение; IV, V – схватывание



**Рис. 2.1.5.** Микроструктура зон пластической деформации медного образца после трения в режиме сухого трения: А – зона пластической деформации; В – зона фрагментации; С – зона турбулентного течения; D – зона вязкого течения нанокристаллического материала



**Рис. 2.1.6.** Поперечное сечение двух сопряженных деталей узла трения. Видны разрушения поверхностей и образование частиц износа

Определяющим в данной цепочке является взаимодействие поверхностей, так как от его интенсивности зависит протекание последующих этапов. Восстановление характера взаимодействий на основании знаний о структуре поверхности и кинетике ее трансформации в процессе трения имеет первостепенное значение для научного познания, а также в связи с большим прикладным значением исследований в области трибологии.

Следует отметить, что эволюция структуры материала в случаях, когда она обусловлена объемными или поверхностными процессами, происходит по-разному. При трении это связано с характером контактирования, которое является локальным, дискретным, что приводит к необходимости учета неоднородности структуры поверхностных слоев твердых тел. Отсюда неизбежно привлечения представлений о структурных уровнях пластической деформации [25]. А так как контактирование двух поверхностей происходит на мезоскопическом уровне, то он является основным уровнем, определяющим локализацию напряжений и деформаций.

В общем виде картина трения такова. Высокие фактические давления на дискретных пятнах касания (рис. 2.1.4) в сочетании со скольжением обуславливают повышение температуры в зоне контакта и приводят к существенным изменениям структуры поверхностного слоя материала. При этом возникают механические и температурные напряжения в микро- и макро объемах, которые способствуют протеканию химических процессов и активизируют взаимную диффузию.

Измененный тонкий поверхностный слой испытывает очень большие деформации (см. рис. 2.1.5), его свойства в сочетании с объемными свойствами определяют износостойкость и сдвиговые сопротивления. Таким образом, существует группа факторов, которые рассматриваются как входные факторы сложного трибологического процесса: природа пар трения; исходная шероховатость и волнистость тел; промежуточная и окружающая среда; нагрузка; скорость (скольжения, качения, вращения); исходная температура.

Внутренние факторы, создающиеся в процессе трения, следующие: изменение свойств поверхностных слоев тел и поверхностных пленок; изменение шероховатости и волнистости по-

верхности; тепловыделение при трении (температура и температурный градиент на микро- и мезоуровне); разрушение поверхностей в зоне трения (рис. 2.1.6). Характер микроскопического разрушения в поверхностном слое качественно отличается от характера объемного разрушения. Это отличие обусловлено в основном тем, что граница раздела поверхностного слоя с окружающей средой является сильнейшим источником воздействия на глубинные слои.

Особо следует отметить влияние фрикционного нагрева на физико-механические характеристики, состав и строение слоев трения [26]. С изменением температуры меняются субструктура, микроструктура и физико-механические свойства материала, а, следовательно, и его износостойкость. Кроме того, из-за разности коэффициентов термического расширения составляющих твердое тело фаз, повышение температуры приводит к возникновению микротрещин и хрупкому разрушению слоя трения. Весьма распространенным при фрикционном нагреве является образование вторичных структур, в том числе, окисных. В конечном счете, получают выходные факторы: силу (или момент) трения; интенсивность износа (линейную и массовую) (рис. 2.1.7).

## **2.2. Структура твердого тела**

Изучение законов трения и изнашивания твердых тел невозможно без понимания процессов, происходящих в материалах под действием внешних факторов, связанных с трением. К твердым материалам относятся металлы и их сплавы, древесина, пластмассы, резина, картон, бумага, стекло и др. Наибольшее применение в узлах трения находят металлы и их сплавы. Поэтому рассмотрение вопросов трения и изнашивания начнем с анализа структуры и свойств металлов и сплавов.

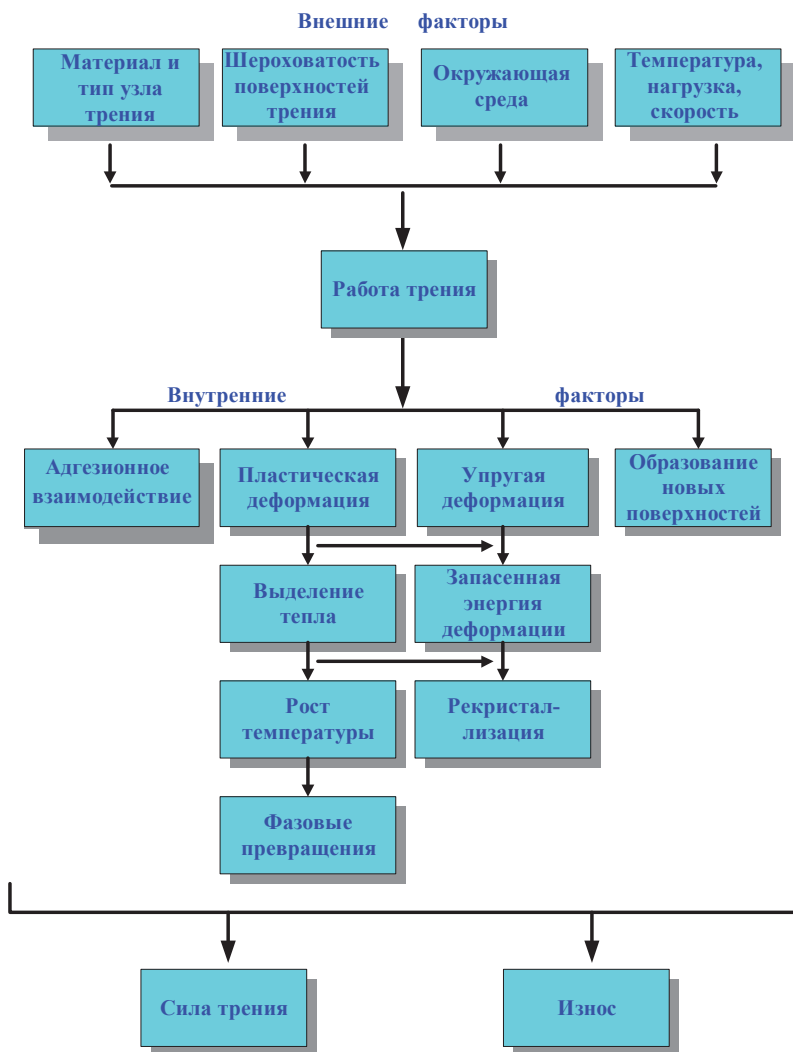
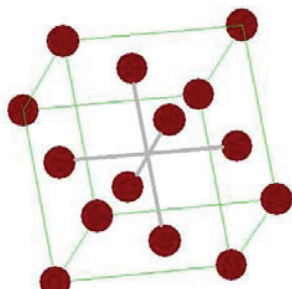


Рис. 2.1.7. Группы факторов, определяющие силу трения и износ

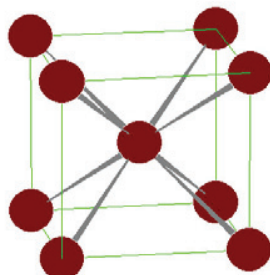


## 2.2.1. Строение металлов

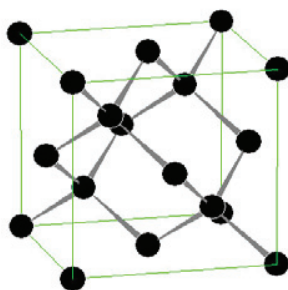
Металлами называются вещества, обладающие высокой электрической проводимостью и теплопроводностью; пластичностью, твердостью, прочностью и другими характерными свойствами [27]. В твердом состоянии они имеют кристаллическое строение – атомы располагаются в пространстве в строго определенном порядке и образуют пространственную кристаллическую решетку [28]. Наименьший структурный элемент кристаллической решетки, который при многократном повторении в пространстве воспроизводит решетку, называется элементарной кристаллической ячейкой рис. 2.2.1.



ГЦК решетка (Cu)



ОЦК решетка (Fe)



Решетка алмаза

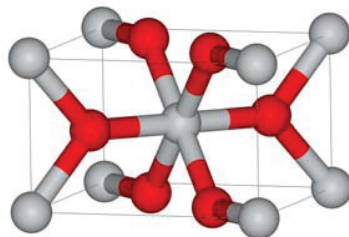
Рутил ( $\text{TiO}_2$ )

Рис. 2.2.1. Схемы элементарных ячеек

Тип кристаллической структуры материала и совокупность его свойств определяются взаимодействием атомов, основой которого является электростатическое взаимодействие. Кроме электростатических сил между атомами действуют электродинамические, магнитные и обменные силы. В общем случае взаимодействия двух изолированных атомов потенциальная энергия ( $U$ ) одного атома в поле другого атома может быть представлена в виде ряда:

$$U = \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \dots + \frac{c_n}{r^n} . \quad (2.2.1)$$

Значения коэффициентов  $c_1$ ,  $c_2$  и т.д. зависят от величин зарядов и координат, которые указывают на положение зарядов в пространстве. Так как между атомами действуют силы притяжения и отталкивания, то коэффициенты имеют разные знаки. В простейших случаях ограничиваются двумя слагаемыми, один из которых определяет притяжение, другой – отталкивание:

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} , \quad (2.2.2)$$

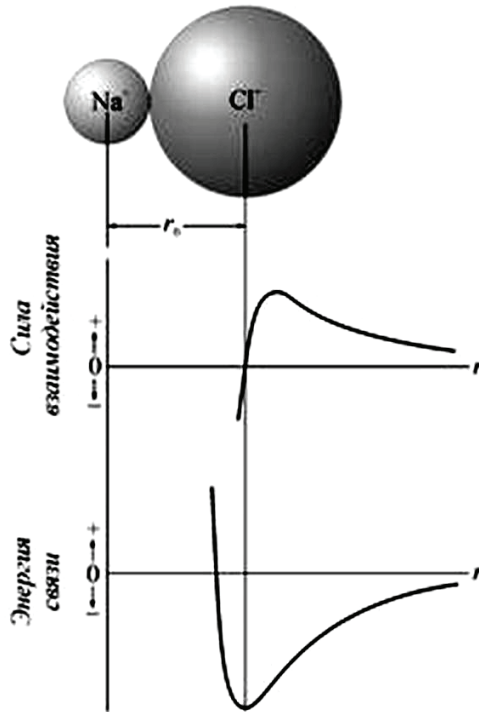
где  $A$ ,  $B$ ,  $m$ ,  $n$  – коэффициенты. Формула взаимодействия между двумя атомами получается дифференцированием выражения (2.2.2):

$$\frac{\partial U}{\partial r} = f = \frac{mA}{r^{m+1}} - \frac{nB}{r^{n+1}} . \quad (2.2.3)$$

На рис. 2.2.2 показаны потенциальная энергия и сила взаимодействия двух атомов в зависимости от расстояния между атомами.

Отметим, что сила взаимодействия между атомами в зависимости от их природы может быть ковалентной, ионной, молекулярной, металлической, водородной. Тип связи, возникающий между атомами в кристалле, определяется их электронным строением [29]. Атомы сближаются на определенное расстояние, которое обеспечивает кристаллу термодинамическую стабильность. В таблице 2.2.1 приведены значения энергии связи, необходимой для разделения твердого тела на отдельные нейтральные атомы, для некоторых металлов. Видно, что имеет место существ-

венное отличие в значениях энергии связи для разных элементов. Для большинства случаев с увеличением энергии связи растут температура плавления, модуль упругости, энергия активации самодиффузии, а, например, коэффициент линейного расширения уменьшается. Характерным для кристаллов является анизотропия их свойств, которая обусловлена разным взаимодействием атомов в различных кристаллографических направлениях.



**Рис. 2.2.2.** Потенциальная энергия и сила взаимодействия Na и Cl в зависимости от расстояния между ними ([http://dssp.petrstu.ru/files/tutorial/ftt/Part2/part2\\_2.htm](http://dssp.petrstu.ru/files/tutorial/ftt/Part2/part2_2.htm))

Таблица 2.2.1.

Значения энергий химической связи для некоторых элементов, эВ/ат

Sc 3,93	Ti 4,855	V 5,30	Cr 4,10	Mn 2,98	Ni 4,435	Cu 3,50	Zn 1,35	Fe 2,29	Co 4,387
Y 4,387	Zr 6,316	Nb 7,47	Mo 6,81	Tc –	Pd 3,936	Ag 2,96	Cd 1,16	Ru 6,615	Rh 5,752
La 4,491	Hf 6,35	Ta 8,089	W 8,66	Re 8,10	Pt 5,852	Au 3,78	Hg 0,694	Os –	Ir 6,93

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных наличием дефектов, которые нарушают правильное расположение атомов в пространстве [30, 31]. Дефекты могут быть точечными (рис. 2.2.3), линейными (рис. 2.2.4), поверхностными (рис. 2.2.5) и объемными (рис. 2.2.6).

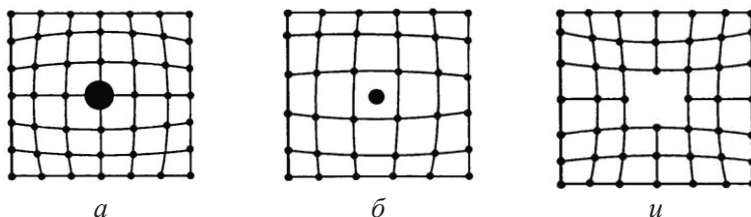


Рис. 2.2.3. Точечные дефекты: *a* – примесь замещения, *б* – примесь внедрения, *в* – вакансия ([http://www.physbook.ru/images/3/35/lmg\\_T-55-001.jpg](http://www.physbook.ru/images/3/35/lmg_T-55-001.jpg))

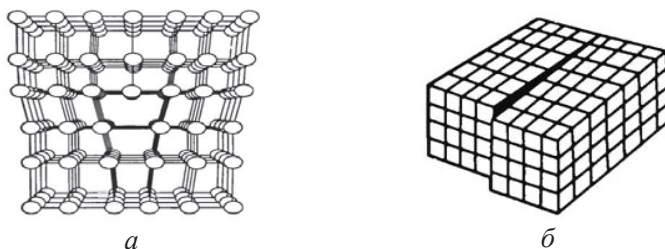
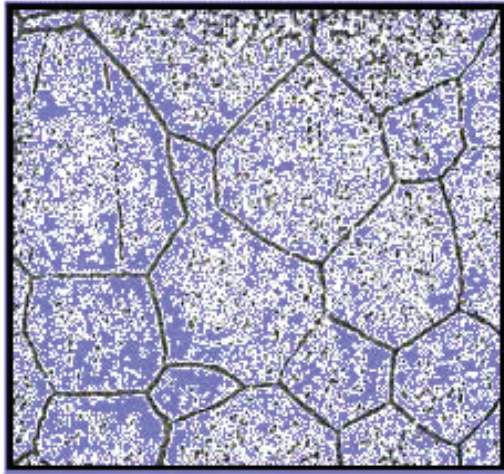


Рис. 2.2.4. Линейные дефекты: *a* – краевая дислокация ([http://www.physbook.ru/images/f/f5/lmg\\_T-55-002.jpg](http://www.physbook.ru/images/f/f5/lmg_T-55-002.jpg)), *б* – винтовая дислокация ([http://www.physbook.ru/images/a/a7/lmg\\_T-55-003.jpg](http://www.physbook.ru/images/a/a7/lmg_T-55-003.jpg))



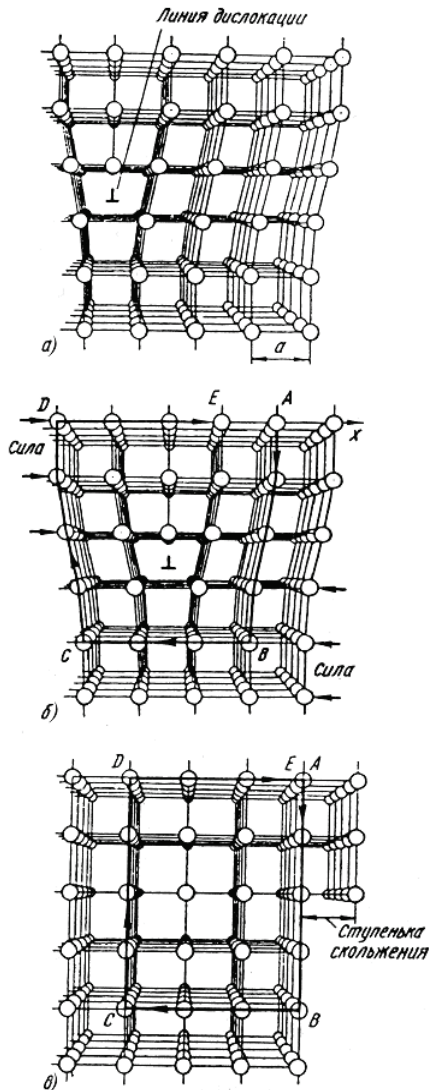
**Рис. 2.2.5.** Поверхностные дефекты (границы кристаллитов)  
(<http://solidbase.karelia.ru/edu/X-rays/Элучебник/Структура/I.htm>)



**Рис. 2.2.6.** Объемные дефекты (поры)

Размеры точечных дефектов близки к размерам атомов. Точечные дефекты образуются в процессе кристаллизации под воздействием тепловых, механических, электрических воздействий, а также при облучении нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами. Особую роль в поведении твердых тел играют вакансии, которые, в первую очередь, образуются в результате теплового движения атомов. При комнатной температуре концентрация вакансий сравнительно невелика, но резко повышается при нагреве, особенно вблизи температуры плавления ( $C \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ ). Точечные дефекты не закреплены в определенных объемах металла, они непрерывно перемещаются в кристаллической решетке в результате диффузии. Присутствие вакансий объясняет возможность диффузии – перемещения атомов на расстояния, превышающие средние межатомные расстояния для данного металла. Перемещение атомов осуществляется путем обмена местами с вакансиями.

Линейные дефекты представляют собой нарушения регулярности решетки вдоль линии. Поперечные размеры линейного дефекта не превышают одного или нескольких межатомных расстояний, а длина достигает размеров кристалла. Дислокации образуются при кристаллизации металлов, а также в ходе пластической деформации и фазовых превращений. Плотность дислокаций  $\rho = \Sigma l / V$  может достигать большой величины. Для отожженных металлов плотность дислокаций составляет величину  $10^8 - 10^5 \text{ м}^{-2}$ , после холодной деформации она увеличивается до  $10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Наличие дислокаций в кристаллах приводит к тому, что их реальная прочность оказывается значительно ниже теоретически рассчитанной. Это обусловлено тем, что деформация кристалла происходит не путем одновременного смещения целых атомных плоскостей с разрывом всех межатомных связей, а в результате постепенного перемещения дислокаций, когда разрыв и восстановление связей происходит одновременно лишь у небольшого количества пар атомов. Влияние дислокаций на процесс пластической деформации на примере краевых дислокаций показано на рис. 2.2.7. Пластический сдвиг является следствием постепенного перемещения дислокаций в плоскости сдвига. Распространение скольжения по плоскости скольжения происходит последовательно.



**Рис. 2.2.7.** Схема пластического деформирования кристалла, происходящего путем последовательного перемещения дислокации в простой кубической решетке

(<http://www.naukaspb.ru/spravochniki/Demo%20Metall/>)

Каждый элементарный акт перемещения дислокации из одного положения в другое совершается путем разрыва лишь одной вертикальной атомной плоскости. Для перемещения дислокаций требуется значительно меньшее усилие, чем для жесткого смещения одной части кристалла относительно другой в плоскости сдвига. При движении дислокации вдоль направления сдвига через весь кристалл происходит смещение верхней и нижней его частей лишь на одно межатомное расстояние. В результате перемещения дислокация выходит на поверхность кристалла и исчезает. На поверхности остается ступенька скольжения.

Таким образом, причиной низкой прочности реальных металлов является наличие в структуре материала дислокаций и других несовершенств кристаллического строения. Получение бездислокационных кристаллов приводит к резкому повышению прочности материалов (рис. 2.2.8), которая близка к теоретической. При ограниченной плотности дислокаций и других дефектов в кристаллической решетке процесс сдвига происходит тем легче, чем больше дислокаций находится в объеме металла.

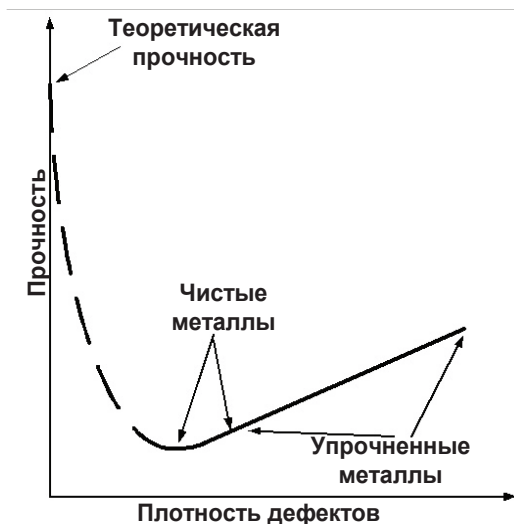


Рис. 2.2.8. Зависимость прочности кристалла от плотности дефектов



К поверхностным дефектам в кристаллах относятся внутренние границы, которые разделяют зерна, образованные в процессе кристаллизации твердого тела из расплава (рис. 2.2.5). Такое твердое тело называют поликристаллическим.

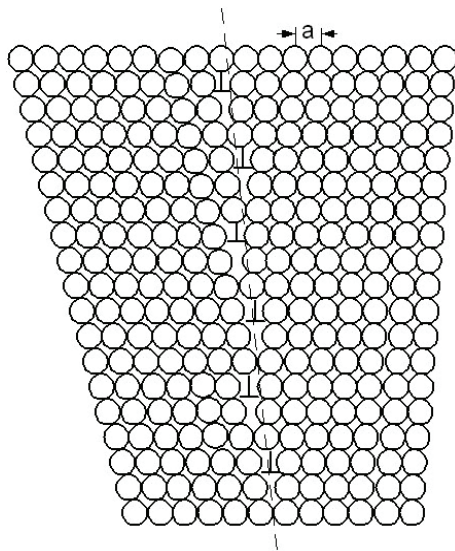
Границы являются основным дефектом в металлах. На границах между зернами атомы не имеют правильного расположения. Существует переходная область шириной несколько атомных диаметров, в которой решетка одного зерна переходит в решетку другого зерна с иной ориентацией. Строение переходного слоя (границы) способствует скоплению в нем дислокаций, так как при переходе через границу плоскость скольжения не сохраняется неизменной. Нарушение правильности расположения атомов способствует тому, что на границах зерен повышена концентрация тех примесей, которые понижают поверхностную энергию.

В свою очередь, зерна в поликристаллах не являются монолитными, а состоят из отдельных субзерен, которые повернуты относительно друг друга на малый угол. Субзерна являются многогранниками, которые содержат незначительное количество дислокаций, образованных в результате деформации. Субзерна различаются по типу, строению и плотности дислокаций.

Субзерна разделены между собой малоугловыми и большеугловыми границами, которые имеют дислокационное строение. Малоугловую границу можно представить с помощью ряда параллельных краевых дислокаций (рис. 2.2.9). Образование субзерен с малоугловыми дислокациями называется полигонизацией. Структура большеугловых границ более сложная. Субграницы образованы определенными системами дислокаций.

В зависимости от того, какой материал и какое воздействие на него оказывает окружающая среда, расположение дислокаций будет различным. Если металл мало деформирован, то местом скопления дислокаций являются плоскости скольжения. Если же металлы подвергаются сильной деформации, то дислокации образуют ячеистые субструктуры, у которых плотные дислокационные границы (стенки) чередуются со слабо заполненным дислокациями пространством. К таким субструктурам относятся следующие: ячеистые разориентированные и неразориентирован-

ные, ячеисто-сетчатые разориентированные и неориентированные, блочная, фрагментированная и субзеренная.



**Рис. 2.2.9.** Малоугловая граница, образованная краевыми дислокациями. Пунктиром обозначена граница между субзернами

Субструктуры различаются строением границ, которые могут состоять из одного или нескольких слоев дислокаций, из равного или неравного числа дислокаций разных знаков или только из дислокаций одного знака.

Объемные дефекты – нарушения структуры, представляющие собой поры, включения группировок частиц другой фазы, кристаллические и жидкие включения, трещины и т.п.

Поры и трещины крайне нежелательны для материала, поскольку изменяют практически все его физические свойства, причем наиболее значительно ухудшают прочность и пластичность изделий. Объяснить зарождение трещин и пор на атомном уровне можно на основе представлений о пластической деформации, вызванной движением дислокаций. Микропоры могут также образоваться путем формирования локальных скоплений вакансий с последующей конденсацией их в поры. Вакансионно-

му пересыщению кристаллической решетки способствуют большая пластическая деформация, радиационное облучение, закалка и т. п.

Следует отметить, что образование дефектов – это реакция кристаллов на внешние воздействия. Чтобы скомпенсировать это влияние, сохраняя свое физическое и термодинамическое состояние, кристалл усложняет свою структуру, что при определенных уровнях воздействия оказывается более выгодным, чем полное разрушение связей или аморфизация вещества.

### 2.2.2. Неметаллические твердые тела

Неметаллические твердые тела [32] объединяет то, что они гораздо хуже проводят электричество, чем металлы. Кроме того, неметаллы отличаются от металлов по своим физико-механическим свойствам. Например, углерод в форме графита – хороший проводник тепла и электричества, но, в отличие от металлов, хрупкий и не куется. Неметаллы могут существовать в различных модификациях, отличающихся своим строением. Так, углерод известен в виде графита, алмаза и других форм, фосфор – в белой, красной, чёрной и других формах.

Модификации, имеющие молекулярное строение – обычно легкоплавкие, летучие, хорошо растворяются в неполярных органических растворителях: белый фосфор P<sub>4</sub>, жёлтый мышьяк As<sub>4</sub>, рибическая сера S<sub>8</sub>, красный селен Se<sub>8</sub>.

Более прочны немоллекулярные модификации. В серых селене и теллуре система химических связей распространяется в одном пространственном измерении ( $D = 1$ ), в графите, чёрном фосфоре и сером мышьяке в двух измерениях ( $D = 2$ ), в алмазе, кремнии и боре в трех ( $D = 3$ ). Увеличение  $D$  способствует снижению химической активности. Химическая связь в простых неметаллах: ковалентная, так как их атомы обладают высокой электроотрицательностью. Электроны соседних атомов создают общую электронную пару, а в пространстве между ядрами создаётся область повышенной электронной плотности.

Наибольшее распространение в узлах трения получил графит. Его высокая теплостойкость и химическая стойкость (при комнатной температуре практически ко всем химическим реагентам),

низкая плотность, биологическая совместимость, позволяют достаточно широко применять углерод в качестве подшипников скольжения. Благодаря низкому коэффициенту трения без смазки по металлам ( $< 0,2$ ), который может быть снижен до  $0,05$ , графит является широко распространенным антифрикционным материалом. Природа смазочной способности графита объясняется слоистым строением (рис. 2.2.10), что обеспечивает легкое скольжение слоев друг по другу.

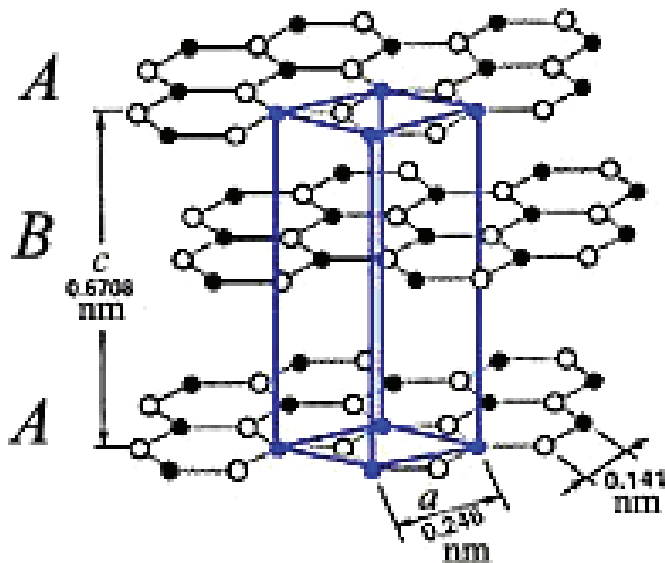


Рис. 2.2.10. Слоистое строение графита

В последние годы в теории углеродных материалов получили развитие представления, в основе которых лежит явление адсорбции атомов и молекул из окружающей среды к базисным поверхностям углерода и локализации их на участках фактического контакта. В результате легкой миграции адсорбированных атомов снижаются силы трения.

Антифрикционные углеродные материалы изготавливают из непрокаленного нефтяного кокса, каменноугольного пека с до-

бавкой природного графита. Для получения плотного непроницаемого антифрикционного материала применяют пропитку его металлами. Углеродные антифрикционные материалы химически стойки во многих агрессивных газовых и жидких средах. Они стойки почти во всех кислотах (до температуры кипения кислоты), в растворах солей, во всех органических растворителях и ограниченно стойки в концентрированных растворах едких щелочей.

В настоящее время в машиностроении большое распространение получили детали из полимерных материалов [33], которые применяются в качестве антифрикционных в нагруженных узлах машин. Полимеры – это неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, получаемые путём многократного повторения различных групп атомов, называемых «мономерными звеньями», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями (рис. 2.2.11).

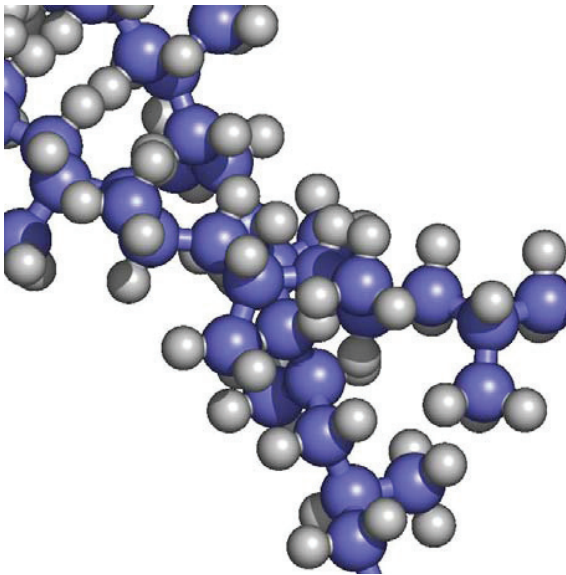


Рис. 2.2.11. Цепочки молекул полипропилена

В качестве антифрикционных полимерные материалы применяются в подшипниках и в парах поступательного движения благодаря многим преимуществам: достаточной износостойкости и невысокому коэффициенту трения в некотором диапазоне скоростей и нагрузок; хорошей прирабатываемости; коррозионной стойкости к наиболее агрессивным средам; способности некоторых пластиков к самосмазыванию, причем, при таких низких температурах, когда масла и смазочные материалы не применяются; малой плотности (в 5–8 раз ниже стали, меди и свинца и в 3–4 раза ниже плотности титана); низкой стоимости; слабой чувствительности к ударам; бесшумности в работе.

Применение полимеров (пластмасс) в качестве подшипникового материала существенно экономит цветные металлы и снижает эксплуатационные расходы. В зависимости от эксплуатационных условий пластмассы в узлах трения могут работать при смазке минеральными маслами, эмульсией, пластичными смазочными материалами, водой, а некоторые из них – и без смазки. Пластмассы характеризуются вязкоупругим поведением под нагрузкой. Поэтому их механические свойства оценивают по результатам испытаний на растяжение, сжатие, удар и др. Все виды пластмасс имеют низкие модули упругости, которые в 100–1000 раз меньше, чем у металлов.

Основными положительными особенностями пластмасс являются высокая устойчивость к агрессивным средам и атмосферным условиям, низкий удельный вес изделий, высокие диэлектрические и теплоизоляционные свойства. По физико-механическим свойствам при обычной температуре пластмассы можно подразделить на конструкционные, фрикционные, антифрикционные, электроизоляционные, тепло- и звукоизоляционные, декоративные и др.

При конструировании деталей из пластмасс следует учитывать, что их свойства будут определять надежность и долговечность работы. Необходимо учитывать и то, что со временем пластмассы стареют, и их исходные свойства становятся весьма условными. При длительном нагружении пластмассы склонны к ползучести. Поэтому такие понятия, как предел текучести, предел прочности, являются для пластмасс весьма условными. В этом случае нельзя планировать прочностные свойства, не учи-

тывая времени, в течение которого деталь должна работать. Вот почему, проектируя детали из пластмасс, необходимо руководствоваться следующими соображениями:

1. Силовые нагрузки должны действовать на наиболее прочные сечения и по возможности кратковременно.
2. В конструкциях не допускается значительная разностенность (не более 1:3 при литье и 1:6 при прессовании).
3. При изготовлении деталей из пластмасс необходимо учитывать их ограниченную жесткость, для повышения которой следует предусмотреть ребра жесткости или арматуру.
4. Проектировать из пластмассы можно только такие детали, которые будут работать в оптимальном для данной пластмассы температурном режиме с учетом возможного влияния нагружения на термические характеристики
5. Пластмассы не могут быть использованы для изготовления деталей, которые работают с большой нагрузкой и от которых требуется повышенная точность.

Сегодня область использования пластмасс в качестве конструкционных материалов весьма обширна. Это автомобилестроение, самолетостроение, станкостроение, сельхозмашиностроение и многие другие отрасли.

Среди твердых материалов, широко применяемых в узлах трения, следует выделить композиционные материалы и керамики [34]. Их получают спеканием при нагреве изделий, отформованных из порошков. Исходными материалами для получения керамики служат глины, полевой шпат, тальк, окислы бария, титана, циркония, ниобия, а также карбиды, силициды, нитриды, бориды. Композиционные материалы спекают из порошков разнородных материалов с целью придания изделиям необходимого комплекса свойств. При спекании исходные вещества взаимодействуют друг с другом, образуя кристаллические фазы. Спеченные материалы при технологическом процессе всегда содержат микропоры, которые снижают прочностные свойства изделий, но положительно влияют на триботехнические характеристики.

В керамике кристаллическая фаза представляет собой кристаллы размером 20–30 мкм и выше. В зависимости от исходного состава они могут быть окислами, твердыми растворами или соединениями окислов. При спекании керамики может образовыв-

ваться аморфная фаза, которая представляет собой стекло, по химическому составу отличающееся от кристаллов. Исходные материалы для получения керамики имеют практически неограниченную сырьевую базу. Основное преимущество керамики заключается в ее более высокой жаропрочности по сравнению с металлами. Она почти неподвержена старению и не дает остаточных деформаций под действием механических нагрузок. К недостаткам следует отнести ее хрупкость и большую усадку до 25% при спекании, и это затрудняет получать точные размеры изделий. Спеченная керамика очень твердая, режется с трудом и только абразивами.

Керамика обладает хорошими электрическими свойствами, химической стойкостью, водостойкостью. В настоящее время керамика находит применение в двигателестроении, атомной энергетике, металлургии, в химической, электротехнической промышленности и других отраслях. Можно привести конкретные области применения и преимущества этих материалов:

- нагреватели для электропечей (обеспечивают рабочую температуру свыше 2000 °С);
- штамповый инструмент (повышение износостойкости в 5–10 раз);
- безвольфрамовые твердые сплавы и керамические вставки для режущего инструментов (повышение производительности металлообработки и 100% экономии вольфрама);
- огнеупоры для футеровки плавильных печей;
- детали для двигателей (повышение КПД двигателя и снижение расхода топлива до 30%);
- жаропрочные детали для газовых турбин (снижает расход топлива до 20%, значительно уменьшает вес турбины).

Сегодня получение тугоплавких керамических материалов производится прямым восстановлением, плазмохимическим синтезом и СВС (методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). СВС основан на том, что при взаимодействии исходных веществ в процессе экзотермической реакции достигаются высокие температуры, резко ускоряющие диффузионные процессы. Методом СВС получено около трехсот новых материалов: карбид тантала с температурой плавления 4000°С, нитрид кремния и многие другие.



### 2.2.3. Триботехнические материалы [34–36]

Надежность и долговечность в значительной степени зависят от свойств материалов и правильности их выбора для заданных условий работы узла трения. При выборе материалов для трибосистемы необходимо учитывать способность их к совместимости. Под совместимостью материалов трибосистем (деталей узлов трения) понимают способность обеспечить оптимальное состояние в заданном диапазоне условий работы по определенным критериям. Такими критериями могут быть: критическая температура, температура перехода в смешанный режим трения, предельная нагрузка переходного режима, предельная нагрузка образования задира, коэффициент нагруженности и т.п. При хорошей совместимости обеспечиваются малый коэффициент трения, незначительный износ и длительная работа трибосистемы без повреждения трущихся поверхностей.

Многообразие конструкций узлов трения (трибосистем) и условий их работы в машинах и приборах не позволяет рекомендовать какой-то универсальный материал, обеспечивающий высокую надежность различных технических устройств. Основными факторами, которые должны учитываться в первую очередь при выборе материалов, являются нагрузочные характеристики (контактное давление, скорость скольжения), заданный технический ресурс (общая продолжительность работы узла трения в часах), температурные условия эксплуатации, условия смазки (наличие и вид смазочного материала), характер окружающей среды (атмосферный воздух или инертный газ и их влажность, вакуум), требования к моменту (коэффициенту) трения.

Дополнительно могут учитываться технические и экономические возможности использования материала, ограничения по массе узла трения, радиационная стойкость материала, особые требования и ограничения по условиям применения трибосистемы, например ограничения по испаряемости материала в вакууме, которая может приводить к загрязнению находящихся рядом оптических или других систем.

Для обеспечения названных разнообразных технических требований и условий эксплуатации материалы трибосистем должны удовлетворять определенным требованиям. Одним из главных

требований к материалу пары трения является достаточная износостойкость в заданных условиях работы, которая характеризуется интенсивностью изнашивания - отношением величины линейного износа к пути трения:  $J_h = U_h / L$ . Износостойкость материалов по интенсивности изнашивания делится на классы (таблица 2.2.2).

Таблица 2.2.2.

**Классы износостойкости материалов**

Класс	Lg $J_h$ min	Lg $J_h$ max	Класс	Lg $J_h$ min	Lg $J_h$ max
0	-13	-12	V	-8	-7
I	-12	-11	VI	-7	-6
II	-11	-10	VII	-6	-5
III	-10	-9	VIII	-5	-4
IV	-9	-8	IX	-4	-3

Для каждого класса характерны определенные виды контактного взаимодействия поверхностей трения: для классов 0-VI – упругое взаимодействие (упругое и упруго-пластическое); для классов VII, VIII – пластическое; для класса IX – микрорезание. Отсюда следует, что при проектировании узла трения и выборе материала необходимо стремиться к обеспечению упругого взаимодействия поверхностей трения, при котором интенсивность изнашивания значительно меньше, чем при пластическом.

Следующим важным требованием к материалам деталей узлов трения являются высокие характеристики механических свойств: предела прочности ( $\sigma_b$ ), предела упругости ( $\sigma_n$ ), предела текучести ( $\sigma_t$ ), относительного удлинения и сужения ( $\epsilon$ ,  $\psi$ ). Предел прочности определяет несущую способность узла, а предел упругости и предел текучести характеризуют предельное значение контактных напряжений для упругих деформаций при фрикционном взаимодействии. Относительное удлинение и относительное сужение – это, как известно, показатели пластичности, играющие большую роль в механизме фрикционного взаимодействия.

К важным требованиям к свойствам материалов пары трения относятся твердость и микротвердость материала. При абразив-

ном изнашивании эти характеристики определяют износостойкость пары трения. Твердость материала прямо влияет на величину внедрения микронеровностей сопряженной поверхности, т.е. на величину деформации при контактном взаимодействии, а, следовательно, и на вид деформации (упругая или пластическая). В то же время величина деформации зависит от модуля упругости ( $E$ ) – важнейшей характеристики упругих свойств металлов. Большинство деталей машин, в том числе, детали узлов трения (подшипников качения и скольжения, зубчатых зацеплений и т.д.), работают при циклически действующей нагрузке. Циклическое нагружение испытывают поверхностные слои трущихся деталей вследствие дискретности контактного взаимодействия микронеровностей поверхностей. В условиях циклического нагружения каждый материал разрушается после определенного числа циклов нагружения при действующих напряжениях ниже предела текучести. В материаловедении это явление называется «усталостью», а в качестве характеристики материала, работающего в условиях циклического нагружения, используется предел выносливости – максимальное напряжение при действии которого не происходит усталостного разрушения после произвольно большого числа циклов нагружения. К материалам деталей узлов трения, рассчитываемых на большой ресурс работы, предъявляются определенные требования по пределу выносливости во избежание усталостного разрушения до выработки заданного ресурса.

Материалы деталей узлов трения должны обладать необходимыми теплофизическими свойствами: хорошей тепло- и температуропроводностью, достаточно высокой теплоемкостью и стабильными коэффициентами линейного и объемного температурного расширения. Теплофизические свойства обеспечивают отвод и рассеивание тепла, генерируемого в зоне трения, предохраняя детали узлов трения от чрезмерного нагрева, способного вызвать ухудшение механических и триботехнических свойств материалов.

Естественно, что промышленность не располагает материалами, которые имели бы одинаково высокие характеристики всех перечисленных свойств. Кроме того, в определенных условиях трения первостепенное значение имеют те или иные из приве-

денных требований, в таких случаях для удовлетворения специальных требований создаются новые композиционные материалы с заранее заданными свойствами.

**Черные металлы и сплавы.** Металлы до последнего времени были основным материалом, используемым для деталей узлов трения. Это объясняется тем, что они, как правило, больше других материалов удовлетворяют разнообразным условиям эксплуатации узлов трения и техническим требованиям к свойствам материалов. Металлы обладают такими качествами, как прочность и пластичность, высокая твердость и теплопроводность, способность образовывать различные виды соединений с одним или несколькими элементами, приобретая новые важные свойства. В зависимости от химической природы элементов и условий, в которых находится система, металлы могут образовывать между собой, а также с неметаллами твердые растворы, эвтектические смеси и химические соединения.

Износостойкость сталей и чугунов зависит от их структуры. Каждая из структурных составляющих обладает различными свойствами, которые следует учитывать при выборе технологии обработки стали или чугуна, предназначенных для различных узлов трения.

С увеличением содержания углерода, как правило, повышаются твердость и износостойкость сплавов. Важными характеристиками, связанными с триботехническими свойствами материала, являются тип кристаллической решетки, число и характер распределения ее дефектов, анизотропия свойств кристаллов.

Эффективными методами повышения износостойкости и механических свойств сталей и чугунов являются термическая и химико-термическая обработка (цементация, азотирование, нитроцементация, цианирование, сульфидирование, борирование), легирование хромом, никелем, марганцем, вольфрамом, молибденом, ванадием. Применение названных методов позволяет существенно изменять структуру, а следовательно, и свойства сплавов, особенно свойства поверхностных слоев, в желаемом направлении.

При разработке новых металлических материалов целесообразно создавать структуры, содержащие твердые частицы, рас-

пределенные в сравнительно мягкой основе. Такими частицами могут быть карбиды железа, карбиды легирующих элементов и сложные карбиды. Наличие в структуре твердых частиц позволяет локализовать схватывание на малых участках поверхности, избежать заедания и снизить интенсивность изнашивания. Для деталей, имеющих твердость выше HRC 50, оптимальной является структура отпущенного мартенсита. При твердости ниже HRC 50 лучшей износостойкостью обладает сталь со структурой игольчатого троостита. Технологический процесс термообработки и соответственно выбор структуры стали должны разрабатываться так, чтобы в металле наряду с прочностью обеспечивался запас пластичности, благодаря чему повышается ее сопротивление пластической деформации и местному усталостному разрушению.

Рассмотрим основные типы сталей, наиболее широко применяемые в узлах трения.

*Углеродистые конструкционные стали* высокой прочности и с высокими упругими свойствами содержат углерод от 0,6 до 0,8%. После закалки и отпуска детали из этих сталей могут работать в условиях трения при высоких статических и вибрационных нагрузках (опоры валов, направляющие, кулачковые механизмы и т.д.). Положительная особенность углеродистых сталей - достаточно высокий комплекс

Например, сталь 70 имеет предел прочности  $\sigma_b = 730$  МПа, предел текучести  $\sigma_t = 430$  МПа. Углеродистые стали обладают также хорошими технологическими свойствами (обрабатываемость резанием, свариваемость, штампуемость). Эти стали не являются дефицитными, они недороги.

Основной недостаток углеродистых сталей - малая прокаливаемость, поэтому высокие механические свойства после упрочняющей термической обработки получаются только в деталях малых сечений в относительно неглубоком поверхностном слое крупных деталей.

*Легируемые стали.* В термически обработанном состоянии эти стали имеют высокий предел текучести и высокую твердость, что обеспечивает их высокую износостойкость в разнообразных условиях эксплуатации. Упрочнение от действия дисперсных частиц упрочняющей фазы достигается за счет подбора состава

стали и оптимальной термической или химико-термической обработки.

Упрочняющими фазами в сталях могут быть карбиды разного состава: нитриды, карбонитриды, интерметаллиды, чистые металлы, малорастворимые в железе (например, чистая медь). Наиболее эффективное упрочнение достигается такими фазами, которые способны растворяться в твердом растворе (например, в аустените при нагреве), а затем выделяться из него в мелкодисперсном состоянии и сохраняться при температурах технологической обработки и использования изделия. К эффективным упрочнителям относятся VC, VN, NbC, NbN, MoC и комплексные фазы на их основе. Оптимальное упрочнение от твердых дисперсных частиц достигается при условии, когда эти частицы достаточно малы и когда расстояние между ними в твердом растворе мало. Обеспечивается это соответствующим подбором легирующих элементов и режимов термической обработки (закалка и высокий отпуск, закалка и низкий отпуск), позволяющих получить структуру с высокими механическими и триботехническими характеристиками.

Цементируемые стали наиболее широко используют для изготовления шестерен, подшипников скольжения, золотниковых прецизионных пар гидроаппаратуры и других высокоответственных деталей пар трения. Зубья шестерен работают в тяжелых условиях трения качения со скольжением и подвержены усталостному осповидному износу, известному под названием "питтинг". Этот вид износа является следствием возникновения усталостных микротрещин от циклического действия нагрузки. Высокая твердость в поверхностном слое стали (например, 18X2H4BA, применяемой для изготовления шестерен топливных авиационных насосов) после цементации и термообработки повышает усталостную прочность зубьев и существенно увеличивает срок службы шестерен. Чем выше твердость поверхностного слоя и предел текучести сердцевины зуба, тем выше контактная выносливость и общая усталостная прочность и износостойкость зубьев шестерен. Для избежания поломки зубьев шестерен сердцевина зуба должна иметь твердость в пределах 30-40 HRC.

В целях получения требуемых механических и триботехнических свойств деталей из малоуглеродистых и легированных ста-

лей их можно подвергать цианированию или нитроцементации. В условиях массового производства нитроцементация малоуглеродистых сталей и карбонитрирование легированных сталей имеют преимущество перед простой цементацией. Применение нитроцементации углеродистых сталей обеспечивает лучшую прокаливаемость поверхностного слоя, что позволяет получить высокую твердость и износостойкость деталей при закалке в масле, в то время как цементованный слой при закалке в масле имеет более низкую твердость переходных структур (троостит, сорбит).

Карбонитрирование применяют для сложнолегированных хромо-никельмолибденовых, хромомарганцево-молибденовых сталей. Для карбонитрирования хорошо подходит сталь 25ХГМТ, дополнительно легированная титаном. Эта сталь обладает высокими технологическими свойствами и успешно заменяет хромо-никелевые цементируемые стали.

Сталь 25ХГМТ стала основным материалом для изготовления шестерен в автотракторной промышленности, упрочняемых карбонитрированием или закалкой. Для повышения усталостной прочности карбонитрированных деталей в ряде случаев применяется дробеструйный наклеп поверхностного слоя. Прочность и износостойкость деталей при этом повышается за счет образования сжимающих напряжений и структурных изменений в поверхностном слое, которые проявляются в уменьшении количества остаточного аустенита.

Особую группу износостойких сталей составляют шарикоподшипниковые стали, содержащие около 1% углерода и от 0,6 до 1,5% хрома: сталь ШХ6 (0,6% Cr), ШХ9 (0,9% Cr), ШХ15 (1,5% Cr) и др. При легировании хромом в шарикоподшипниковых сталях достигается повышение прокаливаемости и износостойкости. К этим сталям предъявляются повышенные требования по чистоте от неметаллических включений, которые могут быть очагами зарождения усталостных дефектов при длительной работе подшипника. Твердость сталей после закалки и низкого отпуска (150-200°C) составляет 61-66 HRC.

В условиях трения и изнашивания, сопровождаемых большими удельными динамическими нагрузками, высокой износостойкостью отличается высокомарганцовистая сталь марки Г13. Эта сталь имеет в своем составе 1,0-1,4% углерода и 12,7-14%

марганца, обладает аустенитной структурой и относительно невысокой твердостью (200–250 НВ). В процессе эксплуатации, когда на деталь узла трения действуют высокие нагрузки, которые вызывают в материале деформацию и напряжения, превосходящие предел текучести, происходит интенсивное наклепывание стали Г13 и увеличение твердости и износостойкости. После наклепа сталь сохраняет высокую ударную вязкость. Благодаря этим свойствам сталь Г13 широко используется для изготовления корпусов шаровых мельниц, щек камнедробилок, крестовин рельсов, гусеничных траков, козырьков землечерпалок и т.д. Необходимо отметить, что склонность к интенсивному наклепу является характерной особенностью сталей аустенитного класса, поэтому их широко используют для изготовления деталей, работающих в условиях трения с динамическими, ударными воздействиями сопряженных деталей или рабочего тела (среды).

В качестве износостойкого сплава используют также графитизированную сталь. Такая сталь имеет в своем составе повышенное содержание углерода (1,3–1,7%) и кремния (0,75–1,25%). Благодаря этому, часть углерода в стали выделяется в виде графита. В отличие от чугуна, графитизированная сталь обладает способностью пластически деформироваться, в закаленном состоянии она имеет высокую прочность ( $\sigma_v = 800$  МПа), твердость и износостойкость. Графитизированную сталь применяют при изготовлении штампов, калибров, валов и т.п.

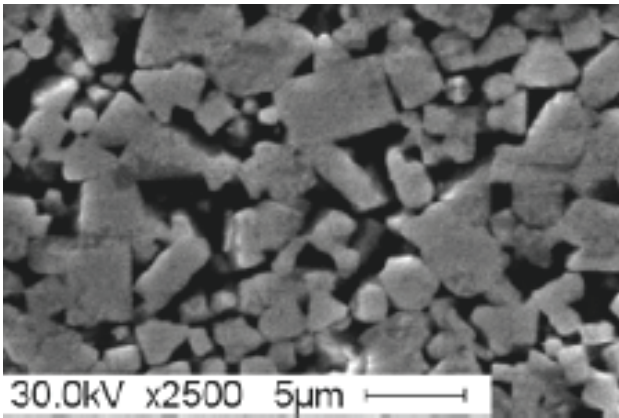
Наряду с высокоуглеродистыми и легированными сталями в качестве износостойких материалов применяют чугун различных марок. Решающее влияние на триботехнические свойства чугуна оказывают включения графита и фосфидная эвтектика чугуна, которые определяются структурой, зависящей от состава сплава, условий охлаждения литья и термической обработки. Износостойкость чугуна зависит также от содержания перлита: увеличение перлита в структуре до 30% повышает износостойкость чугуна.

*Твердые сплавы* используют в качестве трущихся элементов узлов трения и режущего инструмента. Они состоят из твердых карбидов и связующей фазы, изготавливаются методами порошковой металлургии.



Отличительная особенность твердых сплавов – их высокая твердость (87–92 HRA) при достаточно высокой прочности ( $\sigma_v > 2500$  МПа), которая приближается к прочности инструментальных сталей. Твердость и прочность зависят от состава твердых сплавов и, прежде всего, от количества связующей фазы (кобальта) и величины зерен карбидов. Твердые сплавы отличаются очень высокой износо- и теплостойкостью.

Основные виды твердых сплавов: группа ВК (WC + Co) (рис. 2.2.12), группа ТК (WC–TiC–Co), группа ТТК (WC–TiC–TaC–Co). Наиболее распространенными сплавами группы ВК являются сплавы марок ВК3, ВК6, ВК8, ВК20, где число показывает содержание кобальта в процентах (остальное WC). Сплавы с малым количеством кобальта обладают повышенной твердостью и износостойкостью. Износостойкость твердых сплавов сохраняется высокой при нагреве до 800–1000°C.



**Рис. 2.2.12.** Твердый сплав «карбид вольфрама – кобальт» ВК10

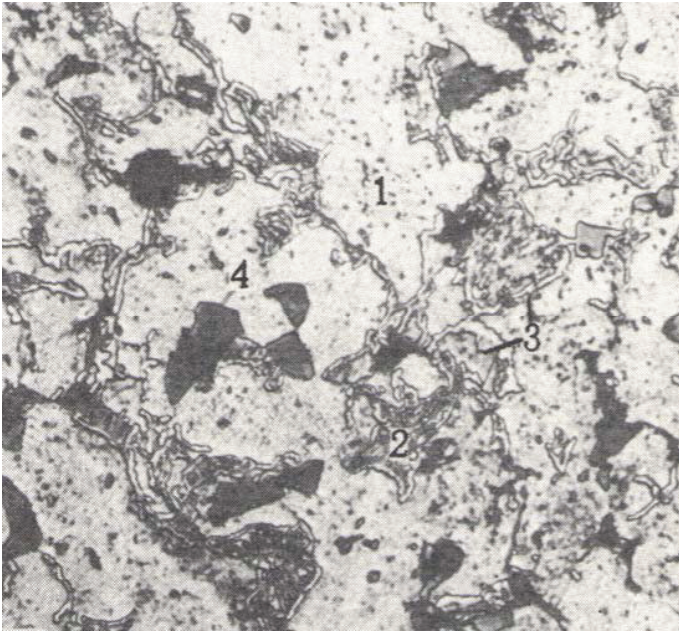
*Пористые антифрикционные материалы* [37] используют для изготовления деталей узлов трения методом прессования с последующим спеканием из порошков на железной и медной основе. В качестве обязательных добавок к ним применяют порошки самосмазывающихся материалов: графита, дисульфида молибдена, нитрида бора и др. Присутствие графита в спеченном

железе обеспечивает хорошие смазывающие свойства материала, наличие регулируемой пористости позволяет успешно применять жидкие смазывающие вещества, которые заполняют поры и, по мере изнашивания металла, выдавливаются на поверхность сопряжения. Пористые материалы имеют преимущества перед компактными при ограниченной подаче смазки в зону сопряжения. Кроме того, подобного типа структура предохраняет антифрикционный сплав от разрушения при заедании и сухом трении.

Обычно пористые антифрикционные материалы перед использованием в узлах трения пропитывают жидким смазочным материалом. Детали из таких материалов применяют в парах трения при недостаточной смазке или при недопустимости применения системы смазывания. В процессе работы такой трибосистемы с повышением температуры масло автоматически выделяется (объем пор 1,5–30% объема детали) и поступает в зону фактического контакта. Эти пары трения устойчиво работают и в условиях обильной смазки.

Спеченные из порошков пористые детали узлов трения обладают хорошими прочностными и антифрикционными свойствами и находят широкое применение. Железографитовые спеченные материалы (ЖГр-1; ЖГр-3 и др.) (рис. 2.2.13) используют при удельных нагрузках до 600 МПа, скорости скольжения 6 м/с и температуре до 150°C. Коэффициент трения в этих условиях составляет 0,04–0,06. При меньших нагрузках скорости скольжения могут достигать 20-30 м/с.

Существенно улучшить физико-механические и триботехнические свойства спеченных материалов на основе железа можно путем пропитки пористого железного каркаса сплавами цветных металлов – медью, бронзой, латунью. Пропитка проводится в защитной среде или в вакууме. Расплав проникает в матрицу под действием капиллярных сил, растекаясь по открытым порам и межчастичным границам. В результате пропитки удастся получить практически беспористый материал, имеющий достаточно высокую прочность и теплопроводность из-за высокого содержания меди или медного сплава.



**Рис. 2.2.13.** Материал ЖГр0,5Д2,5К0,5 на основе порошка железа, легированный порошками меди и серы. 1 – феррит; 2 – пластинчатый перлит; 3 – цементит; 4 – сульфиды железа и меди

**Цветные сплавы.** Цветные металлы и сплавы на их основе в настоящее время являются основным антифрикционным материалом для смазываемых подшипников скольжения. Общая классификация антифрикционных цветных сплавов приведена на рис. 2.2.14.

*Баббиты* – это мягкие антифрикционные сплавы на оловянной, свинцовой, алюминиевой и цинковой основах, в которых равномерно распределены твердые кристаллы (кристаллы – фазы SnSb или кристаллы сурьмы, иглы меди). Баббиты отличаются низкой твердостью (13–23 НВ), невысокой температурой плавления (340–500°C, алюминиевые бронзы – 630–750°C), отлично прирабатываются и имеют низкий коэффициент трения со ста-

лю, хорошо удерживают граничную масляную пленку. Мягкая и пластичная основа баббита при трении в подшипнике изнашивается быстрее, чем вкрапленные в нее твердые кристаллы других фаз, в результате шейка вала при вращении скользит по этим твердым кристаллам. При этом уменьшается площадь фактического касания трущихся поверхностей, что, в свою очередь, снижает коэффициент трения и облегчает поступление смазки в зону трения. Благодаря хорошей прирабатываемости баббитов все неточности поверхностей трения вследствие механической обработки или установки деталей при сборке в процессе обкатки подшипников быстро устраняются.



Рис. 2.2.14. Классификация антифрикционных сплавов

*Сплавы на медной основе* так же широко применяются в качестве антифрикционных материалов. Различаются две группы медных сплавов: латуни – сплавы на основе меди с цинком и бронзы – сплавы на основе меди с другими (кроме цинка) элементами.

Практическое применение имеют латуни с содержанием цинка до 45%. В качестве антифрикционных материалов применяются латуни кремнистые (ЛКС80-3-3 – содержание кремния 2,5–4%), марганцовистые (ЛМЦ58-2-2 – содержание марганца до 2,5%), алюминивно-железистые (ЛАЖ60-1-1Л – содержание алю-

миния до 1,5%, железа до 1,5%). Из антифрикционных латуней изготавливают втулки, подшипники, арматуру.

*Бронзы*, применяемые для изготовления подшипников скольжения, делятся на оловянные, алюминиевые и свинцовые.

Алюминиевые бронзы с оптимальными свойствами содержат 3–8% алюминия. Увеличение содержания алюминия до 10–11% ведет к значительному повышению прочности и понижению пластичности вследствие появления в структуре  $\gamma$ -фазы.

Детали из алюминиевых бронз изготавливают литьем, обработкой давлением и резанием. Это, как правило, относительно мелкие, но ответственные детали типа шестерен, втулок, фланцев.

Свинцовистую бронзу (БрС30) используют как высококачественный антифрикционный материал, имеющий высокую прочность и температуростойкость ( $T_{пл.} = 1050–1100^\circ\text{C}$ ). Антифрикционные свойства свинцовистой бронзы несколько хуже, чем, например, баббитов, но она обладает повышенными прочностными характеристиками и более тугоплавка.

*Алюминиевые подшипниковые сплавы* в последние годы получили широкое распространение. В качестве антифрикционных материалов они имеют ряд положительных особенностей:

1. высокая теплопроводность обуславливает лучшую сохранность смазочных материалов в узле трения;
2. низкий модуль упругости создает хорошие условия работы машин с повышенным прогибом вала;
3. относительно высокая прочность алюминиевых сплавов обеспечивает несущую способность и усталостную прочность подшипника;
4. широкий диапазон возможного легирования позволяет создавать подшипники для различных условий работы;
5. хорошая технологичность позволяет изготавливать подшипники методами литья, прессования, прокатки и т.д.;
6. низкая плотность и высокая коррозионная стойкость сплавов благоприятны для работы в масляных средах.

В настоящее время созданы разнообразные по химическому составу алюминиевые подшипниковые сплавы. Основными компонентами сплавов являются Sn, Cu, Ni, Si. В своей структуре они имеют мягкую пластичную основу металла (алюминия) с

включениями твердых структурных составляющих (фазы  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{AlSb}$  и др.).

Введение в сплавы элементов с низкой температурой плавления (Pb, Cd) или добавка графита обеспечивает повышение сопротивления к схватыванию алюминиевых сплавов при сухом или граничном трении. Цинк и магний, имеющие повышенную растворимость в алюминии, вводятся для повышения прочности и нагрузочной способности материала.

Подшипники из алюминиевых сплавов применяются в тракторной промышленности, тепловозостроении и других отраслях. Из алюминиевых сплавов изготавливают как монометаллические детали (втулки, шарниры и др.), так и биметаллические подшипники на стальной подложке.

*Цинковые сплавы*, издавна используемые в качестве антифрикционных материалов, не получили достаточно широкого распространения, в то же время они обладают рядом ценных свойств, которые позволяют применять их во многих случаях взамен бронз и баббитов.

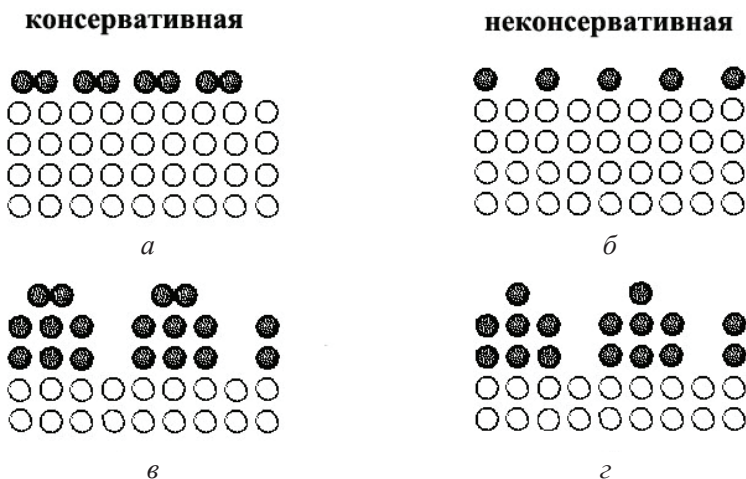
### 2.3. Особенности контактирования и трения твердых тел

#### 2.3.1. Структура поверхности твердого тела

Представим, что бесконечный кристалл раскололи вдоль определенной кристаллографической плоскости. В результате образования поверхности связи между атомами разрываются, электронные пары распадаются, а высвободившиеся электроны стремятся образовать новые связи. При этом равновесная структура верхнего атомного слоя должна отличаться от соответствующей атомной плоскости в объеме – изменяется порядок расположения атомов и происходит, так называемая, реконструкция [38]. В плоскости поверхности соседние атомы будут образовывать дополнительные связи между собой, сближаясь друг с другом и удаляясь от соседних атомов. В зависимости от того, сохранилось ли неизменным число атомов в верхнем слое (или слоях), любую реконструкцию можно отнести к одному из двух типов – консервативной или неконсервативной. При консервативной реконструкции число атомов на поверхности сохраняется, а проис-

ходит лишь их смещение из равновесных положений в объеме (рис. 2.3.1, *а, в*). При неконсервативной реконструкции число атомов в реконструируемом слое отличается от объема (рис. 2.3.1, *б, г*).

### Реконструкция



**Рис. 2.3.1.** Схематическое изображение различных типов реконструкции: *а, в* – консервативная реконструкция; *б, г* – неконсервативная реконструкция

В то же время происходит еще один процесс перестройки – релаксация поверхности [38], которая подразделяется на нормальную и тангенциальную (латеральную). Нормальная релаксация характеризуется смещением верхнего слоя атомов внутрь кристалла. Следующий слой также смещается внутрь. Смещение последующих слоев осуществляется до тех пор, пока силы, действующие на атомы сверху и снизу, не уравновесятся (рис. 2.3.2, *а*). Дополняет нормальную релаксацию тангенциальная, связанная с однородным смещением верхнего слоя атомов параллельно поверхности (рис. 2.3.2, *б*).

Таким образом, на поверхности образуется новая сверхструктура. Поэтому следует рассматривать поверхность не как геомет-

рическую плоскость, а как трехмерную поверхностную фазу, свойства которой отличны от объемных. На рис. 2.3.3 показана реконструкция и релаксация поверхностного слоя, которая охватывает два слоя атомов.

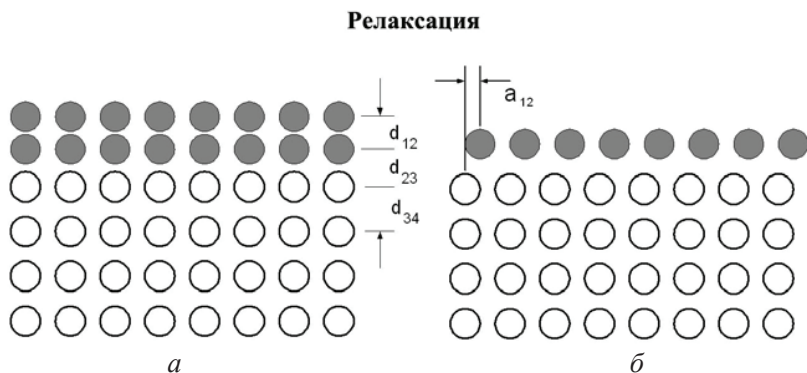


Рис. 2.3.4.2. Нормальная (а) и тангенциальная релаксация (б)

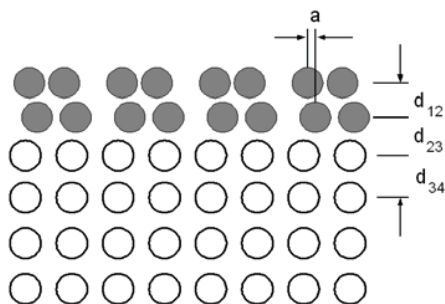
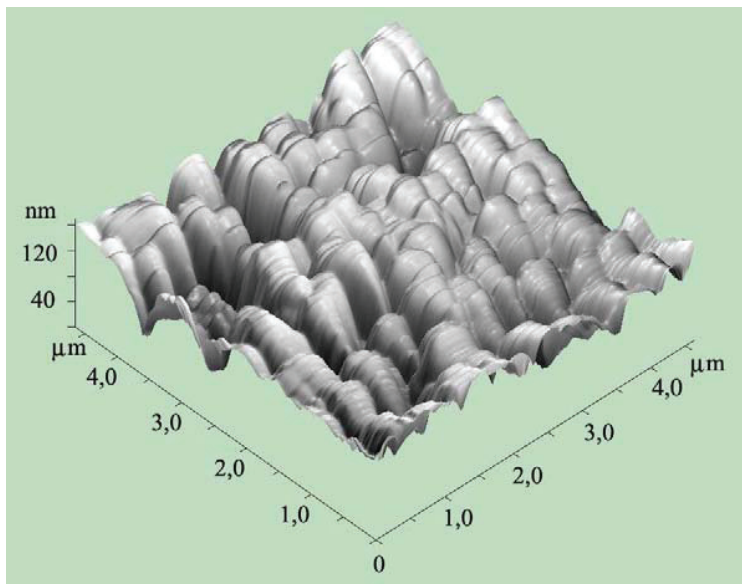


Рис. 2.3.3. Реконструкция и релаксация поверхности

На самом деле, модифицированная структура поверхностного слоя может охватывать значительно большее количество атомов и характеризоваться не только сближением или удалением атомов друг от друга, но и образованием кристаллической структуры с другой симметрией. Кроме того, имеет место геометрическая и структурная неоднородность поверхности, связанная с выходом на поверхность граней кристаллитов. Ее также создают



выходы дислокаций и других макроскопических дефектов, возникающих в процессе образования поверхности при тех или иных воздействиях (рис. 2.3.4).



**Рис. 2.3.4.** Участок полированной поверхности феррито-перлитной стали

Процессы реконструкции и релаксации поверхности, прежде всего, связаны с уменьшением поверхностной энергии за счет перераспределения поверхностной плотности зарядов. Однако смещение атомов приводит к возникновению механических напряжений, что увеличивает свободную энергию поверхности. Результат конкуренции двух этих тенденций и приводит к формированию реальной поверхности твердого тела. Реконструкция и релаксация поверхности обуславливает образование слоя, который в трибологии называется *переходным слоем*.

Еще одним процессом, связанным с наличием нескомпенсированных связей у поверхностных атомов, является осаждение на поверхности молекул окружающей среды (*адсорбция*), что сни-

жает запас поверхностной энергии и энтропии. Уменьшение энтропии связано с потерей молекулами адсорбированного слоя степеней свободы. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией. Различают адсорбцию физическую и химическую. *Физическая адсорбция* связана с притяжением инородных молекул за счет сил Ван-дер-Ваальса. *Хемосорбция* вызвана действием валентных связей. Поверхность в разных точках имеет разную поверхностную энергию. Микродефекты обладают повышенной адсорбционной активностью. За счет физической адсорбции на поверхности молекулы газов и воды оседают в первую очередь на активных участках – центрах адсорбции. Сорбированные молекулы вступают в химическую реакцию с материалом. Так протекает окисление поверхностей, вызывающее коррозию. Образуется *окисная пленка*. Сорбированная влага и температура стимулируют процесс окисления. Рост окисной пленки сначала происходит быстро, затем замедляется. Пленки различают по толщине: тонкие (толщина до 40 нм), средние (до 500 нм), толстые – видимые (толщиной более 500 нм). Окислы бывают мягкими и рыхлыми, например, у меди, железа и его сплавов (ржавчина). Твердые и сплошные пленки образуются на алюминии, благородных металлах. Свойства окисных пленок обычно существенно отличаются от свойств материала основы. Наиболее важными являются коэффициент теплового расширения, хрупкость, соотношение адгезионной и когезионной прочности. Из-за различия в свойствах пленки могут растрескиваться и отслаиваться, что существенно влияет на изнашивание при трении.

Процессы адсорбции являются первым этапом образования физической поверхности раздела – модифицированного поверхностного слоя, состоящего из молекул обеих соприкасающихся фаз. Такой слой получил название *граничного слоя*. Его образование связано в одних случаях с миграцией поверхностных атомов внутрь твердой фазы, диффузией и адсорбцией вдоль капилляров, диффузией вдоль границ кристаллических зерен и образованием твердых растворов. В других случаях (например, при образовании окисной пленки) преобладают процессы диффузии ионов металла через продукт реакции и химическое взаимодействие на границе твердая фаза – газ. В третьих случаях реализуются оба механизма одновременно.

Между граничным и переходным слоями не всегда существует определенная поверхность раздела, так как молекулы граничных слоев способны проникать в переходные слои и в глубь твердой фазы основного материала. Адсорбционный граничный слой изменяет свободную энергию жидкой или твердой поверхности, а переходные слои способны изменять распределение зарядов в молекулах граничного слоя (поляризовать), осуществлять их изомерные превращения и вызывать другие изменения. Таким образом, свойства *граничных слоев* тесно связаны со свойствами *переходных слоев*.

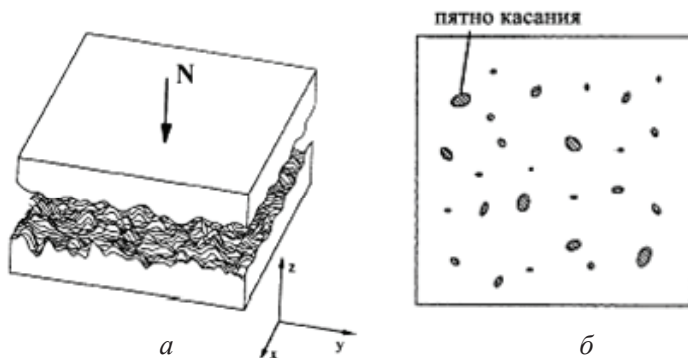
### 2.3.2. Контактное шероховатых поверхностей

В основе современного подхода к рассмотрению процесса трения заложено представление о *контактировании* двух трущихся поверхностей в *пятнах касания*. Оно используется при анализе механизмов трения и изнашивания, контактной жесткости, реологических характеристик контакта, упругих и неупругих взаимодействий, адгезии при трении. Данное представление о локализации взаимодействия поверхностей в пятнах касания лежит в основе теоретических моделей трения.

В понятие *контактирования* входит соприкосновение поверхностей, изначально имеющих неидеальный рельеф, который обусловлен как способом изготовления деталей, так и процессами релаксации и реконструкции поверхностей (рис. 2.3.5, *а*). Как правило, пятна фактического касания формируются при контакте вершин неровностей. Полная площадь фактического контакта состоит из множества таких микроконтактных зон (рис. 2.3.5, *б*).

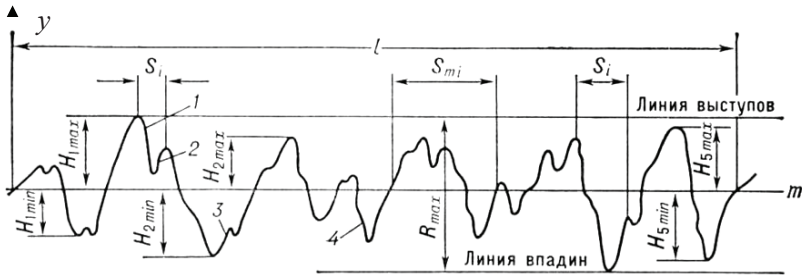
На поверхности могут присутствовать макроскопические и микроскопические неровности (рис. 2.3.6). Отклонения от идеальной формы поверхности, которые имеют масштаб  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  м, считаются макроскопическими и характеризуются как *волнистость* поверхности. Микроскопические неровности, представляющие собой *шероховатость*, имеют масштаб  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  м. Волнистость представляет собой совокупность периодически повторяющихся возвышений и впадин с взаимным расстоянием, значительно большим, чем у неровностей, образующих шероховатость. Такой подход к разделению шероховатости и волнистости

является сложившимся в процессе изучения неровностей под влиянием развития техники измерений. Однако он является весьма условным.



**Рис. 2.3.6.** Схематическое изображение участка волнистой поверхности детали после шлифования в разрезе

Шероховатость и волнистость поверхности наряду с точностью формы служат основными характеристиками качества изделия. От них в значительной степени зависит износ трущихся поверхностей, а, следовательно, и качество. Шероховатость нормируется по ГОСТ 25142—82. На рис. 2.3.7 представлены основные характеристики шероховатости.



**Рис. 2.3.7.** Характеристики шероховатости.  $l$  – базовая длина;  $m$  – средняя линия профиля;  $H_{i \min}$  – глубина впадины;  $H_{i \max}$  – высота выступа;  $S_i$  – расстояние между соседними выступами;  $R_{\max}$  – расстояние между линией выступов профиля и линией впадин профиля в пределах базовой длины

Микронеоднородности поверхности играют большую роль в таких физических явлениях как трение, износ и адгезия. Они оказывают также существенное влияние на качество уплотнений, электрических и тепловых контактов, самоклеющихся слоев. Если два тела с шероховатыми поверхностями прижать друг к другу, то реальная площадь контакта при малых силах прижатия будет намного меньше «кажущейся». Величина «действительной» площади контакта определяет, например, электрическое и тепловое сопротивление между телами. Величина площади контакта и максимальные напряжения, в свою очередь, определяют величину частиц износа и, тем самым, скорость износа контактирующих поверхностей. Величина реальной области контакта является ключевым фактором и для процессов трения. Микроскопический механизм возникновения силы трения можно представить себе как результат возникновения и разрушения связей между контактирующими поверхностями. Их прочность, а значит и сила трения, должны быть согласно этим представлениям приблизительно пропорциональны реальной площади контакта.

Наиболее часто для оценки качества обработки поверхности изделия применяют параметр  $R_a$  – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля шероховатостей от средней линии в пределах базовой длины  $l$ :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \cong \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|. \quad (2.3.1)$$

В формуле (2.3.1.)  $l$  – базовая длина, в пределах которой находится достаточно представительное число микронеровностей с точки зрения статистики;  $y$  – расстояние точки профиля от средней линии (рис. 2.3.7),  $n$  – число точек профиля, в которых измерено  $y$ . Положение средней линии  $m$  находится из соображения о том, что она делит площадь профиля пополам  $\int_0^l y dx = 0$ .

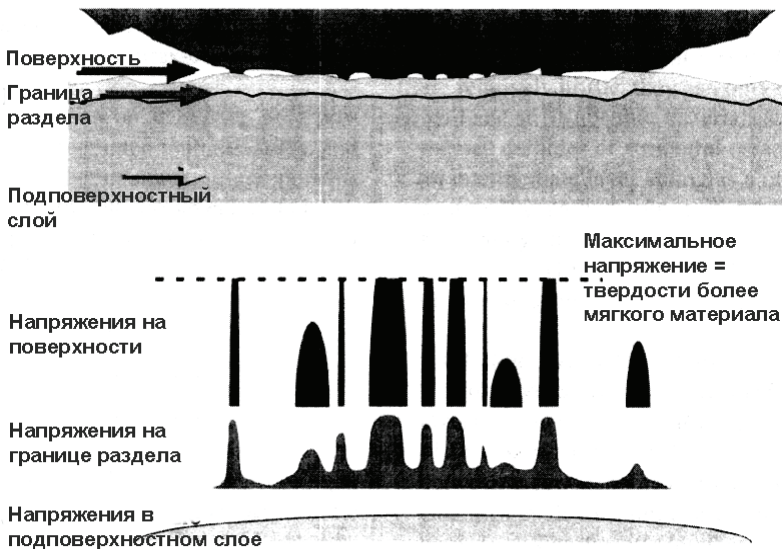
Широко используется также параметр  $R_z$ , который характеризует среднее расстояние между пятью высшими вершинами выступов и пятью низшими точками впадин:

$$R_z = \frac{1}{5} \left( \sum_{i=1}^5 |H_{i \max}| + \sum_{i=1}^5 |H_{i \min}| \right). \quad (2.3.2)$$

При моделировании шероховатой поверхности распределение выступов и впадин микронеровностей задают по какому-либо вероятностному закону. Сравнительный анализ использованных при моделировании законов распределения показывает, что наилучшие результаты дают биномиальное и нормальное распределения [21]. Считается, что высоты распределены по нормальному закону в определенном интервале  $\Delta H$ , соответствующем описываемой шероховатости, а центр распределения совпадает со средним значением высоты микронеровностей  $H_{cp}$  для данной шероховатости.

Величина фактической площади касания, а также размер и форма единичных пятен контакта существенно влияют на процессы трения и изнашивания, так как определяют напряженно деформированное состояние в поверхностных слоях взаимодействующих твердых тел. Расстояние между пятнами контакта и их размер влияют на толщину слоя материала с неоднородным распределением напряжений и деформаций. Ввиду стохастичности микрорельефа в этом слое случайным образом происходят пульсации напряжений большой амплитуды. Как видно из рис. 4.5,б, контакт шероховатых поверхностей осуществляется по отдель-

ным, наиболее выступающим неровностям [39]. Вследствие этого распределение давления на контактной поверхности является неоднородным. Приблизительно на половине пятен касания его величина достигает твердости более мягкого из контактирующих материалов. На некотором расстоянии от поверхности на границе раздела основного материала с поверхностным слоем напряжения существенно снижаются и остаются упругими под всеми пятнами касания. С удалением от поверхности напряжения постепенно выравниваются, и на некоторой глубине их распределение становится практически однородным (рис. 2.3.8).



**Рис. 2.3.8.** Схематическое изображение экспериментально полученных эпюр нормальных давлений в контакте двух шероховатых поверхностей, одна из которых имеет покрытие

Из материала, рассмотренного выше, следует, что задача об определении реальной площади касания, размеров формирующихся пятен контакта, напряжений и деформаций в поверхностном слое при контакте шероховатых поверхностей является чрез-

вычайно важной в трибологии. Инструментарий решения контактных задач достаточно развит и разнообразен – от аналитических и расчетных континуальных методов, до статистических и фрактальных подходов.

Классическая механика контактных взаимодействий связана, прежде всего, с именем Генриха Герца (1857–1894). Заметный вклад в теорию контакта шероховатых поверхностей внесли Гринвуд и Вилльямсон (1966) и Пирссон (2002), которые показали, что действительная площадь контакта шероховатых поверхностей в грубом приближении пропорциональна нормальной силе, в то время как характеристики отдельного микроконтакта (давление, размер микроконтакта) слабо зависят от нагрузки. При контакте между плоскостью со случайно распределённой шероховатостью и упругим полупространством фактическая площадь контакта определяется следующим выражением [40]:

$$A_r = k \frac{N}{E^* \cdot h'} \quad (2.3.3)$$

При этом  $A_r$  – фактическая площадь касания,  $N$  – нормальная нагрузка,  $E^*$  – модуль упругости,  $h'$  – среднее квадратичное значение неровности плоскости и  $k \approx 2$ . Среднее давление в пятне контакта будет равно  $\sigma = N/A_r = 1/2 E^* h'$ . Если это давление больше твердости материала  $HB$ , то микронеровности деформируются пластически. В этом случае для оценки фактической площади контакта применяется формула, которая дает достаточно правильные результаты для металлических материалов со средней шероховатостью поверхности [5]:

$$A_r = \frac{N}{HB} \quad , \quad (2.3.4)$$

где  $HB$  – твердость по Бринеллю.

Из общих соображений ясно, что фактическое давление приблизительно равно пределу текучести, практически не зависит от приложенной нагрузки и поэтому протекание различных процессов на контакте в большей мере определяется не номинальным давлением, а микрогеометрией контактирующих поверхностей и механическими свойствами поверхностных слоев, которые опре-



деляют величину фактической площади касания. С увеличением номинального давления площадь фактического контакта растет в основном за счет вступления в контакт новых неровностей. При этом средняя площадь контакта единичной неровности остается практически постоянной [21, 22, 41].

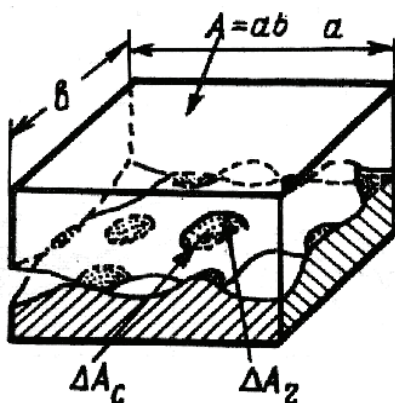
Добавим к вышеизложенному, что, согласно молекулярно-механической теории трения [42], процесс трения представляется как результат двух взаимосвязанных процессов: деформации контактирующих микронеровностей поверхностей и молекулярного взаимодействия материалов на пятнах фактического касания. Силы молекулярного взаимодействия, действующие в зоне фактического контакта, оказывают сопротивление относительному смещению поверхностей и тем самым влияют на силу трения. Изложенные представления перекликаются с двухчленным законом Б.В. Дерягина (2.1.2), описывая его в терминах различных составляющих силы трения

$$f_{mp} = \frac{F}{N} = \frac{F_a + F_d}{N} = f_a + f_d, \quad (2.3.5)$$

где  $f_{mp}$  – коэффициент трения;  $F$  – суммарная сила трения;  $N$  – нагрузка;  $F_a$  – адгезионная составляющая силы трения;  $F_d$  – деформационная составляющая силы трения, зависящая от адгезионной. При упругом контакте микронеровностей контактирующих поверхностей деформационной составляющей можно пренебречь.

### 2.3.3. Трение твердых тел

Процесс трения с позиций механики можно представить себе как последовательность непродолжительных по времени воздействий на участки фактического касания поверхностей, включающих нормальное давление и сдвиговую деформацию. Точки фактического контакта сосредотачиваются в определенных областях поверхности, образующих контурные площадки (рис. 2.3.9). Наличие контурной площади объясняется волнистостью поверхности.



**Рис. 2.3.9.** Схема контактирования поверхностей.  $A$  – номинальная площадь контакта;  $\Delta A_c$  – контурная площадь;  $\Delta A_r$  – фактическая площадь контакта.

При реальных удельных нагрузках порядка 10 МПа на выступающих микроучастках неровностей поверхности, в том числе, определяемых микрошероховатостью, развиваются давления, приводящие к пластическому деформированию, срезу и смятию микронеровностей. Поскольку в действительности фактическая площадь касания приблизительно составляет 1–2 % от номинальной [43], на микроучастках касания поверхностей при трении, размеры которых без учета микрошероховатости составляют несколько микрон [44], развиваются давления порядка  $10^3$ – $10^4$  МПа [45]. Такие давления, приближающиеся к твердости материала, относятся к разряду высоких и в сочетании со сдвиговыми деформациями приводят к явлениям, которые при объемном деформировании происходят лишь в областях, где имеются внутренние концентраторы напряжений [46]. В частности, в поверхностном слое протекает гомогенная пластическая деформация, ориентированная вдоль направления перемещения твердых тел. И даже тогда, когда напряжения в пятнах касания не достигают предела текучести материала, повторяющиеся воздействия приводят к накоплению деформации в слое под поверхностью трения, образованию микротрещин и разрушению данного слоя. Этот процесс носит характер многоциклового усталостного развития деформации.

Далее будет показано, что образование деформированного приповерхностного слоя может быть связано с механическими и тепловыми переменными возбуждениями. Такие возбуждения возникают всегда, когда коэффициент трения имеет ниспадающую зависимость от скорости скольжения при увеличении последней [47]. Процесс трения при этом сопровождается высокочастотными фрикционными автоколебаниями, а на поверхности трения и в некотором приповерхностном слое материала имеют место колебания температуры и механических напряжений, вызывающие деградацию структуры материала. В этом случае напряжения, локализованные в пятнах касания, сравнимы с напряжением текучести материала.

Возможны и другие причины возбуждения высокочастотных упругих колебаний, которые способны, по нашему мнению, вызвать деформирование материала на значительном расстоянии от поверхности. С позиции механики процесс трения скольжения представляет собой последовательность непродолжительных по времени взаимодействий сопряженных поверхностей на участках фактического касания, обусловленных шероховатостью.

При реальных удельных нагрузках порядка нескольких МПа на выступающих микроучастках неровностей поверхности развиваются давления, приводящие к пластическому деформированию, срезу и смятию этих микронеровностей. При этом нарушается устойчивость относительного перемещения образца и контртела, что обуславливает возбуждение упругих колебаний. Действительно, в работе [48] путем моделирования процесса трения было показано, что при пластическом сдвиге материала в пятне касания в системе генерируются упругие колебания с частотой, которая является собственной для трибосопряжения.

То же должно происходить и при отрыве частицы износа. Каждый акт пластического сдвига (отрыв частицы износа) ведет к зарождению в нижележащем материале упругой волны сдвига (рис. 2.3.10), которая распространяется вглубь со скоростью, соответствующей скорости поперечной звуковой волны.

Теоретически пластический сдвиг выступа на поверхности трения возможен при относительно небольших нагрузках в трибосопряжении, так как собственно в пятне касания напряжения значительно выше средних. В связи с этим упругие колебания

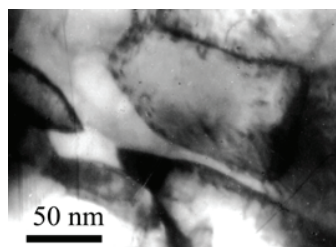
деталей трения наблюдаются всегда, они присутствуют в виде вибраций узла трения, либо проявляются в форме повторяющихся звуковых или ультразвуковых сигналов. По динамике процесса трения, структуре деформированного поверхностного слоя, строению и форме отделяющихся частиц износа можно судить о характере взаимодействия в сопряжении, прогнозировать его работоспособность и рекомендовать эффективные способы защиты поверхности от интенсивного изнашивания

Следует отметить, что структурные изменения в поверхностном слое материала при трении скольжения заключаются, главным образом, в глубоком его деформировании вне зависимости от уровня напряжений. От величины напряжений в пятнах касания зависит лишь толщина деформированного слоя, в котором затухают динамические возбуждения.

В случае пластичных металлов и сплавов, развитие деформации при трении следует общеизвестным закономерностям развития дислокационной субструктуры. При этом степень деформирования приповерхностных слоев может быть настолько велика, что в результате формируется фрагментированная структура, состоящая из элементов нанокристаллических размеров (рис. 2.3.11). При этом твердость материала может как возрастать, так и снижаться.



**Рис. 2.3.10.** Генерация упругих колебаний при трении



**Рис. 2.3.11.** Формирование нанокристаллической структуры сплава 36НХТЮ в процессе трения

Рассматривая трение пластичных металлов, можно сказать, что в отсутствие эффективной смазки сила трения обусловлена

преимущественно адгезионной составляющей. В этом случае работу силы трения можно приравнять работе пластической деформации в деформируемом объеме. Таким образом, ее можно оценить, зная зависимость сдвиговой деформации от напряжения.

Рассматривая процесс деформирования поверхностного слоя при трении, нельзя обойти вниманием изнашивание материала. Согласно усталостной теории [15] износ рассматривается как поверхностное диспергирование в результате многократного деформирования микронеровностей поверхностей, приводящее к упрочнению и усталостному разрушению. Наличие граничного слоя смазки или насыщение поверхности атомами из окружающей среды интенсифицируют этот процесс, облегчают пластическое деформирование. Материал на поверхности трения переходит в активированное состояние, которое и определяет поверхностное разрушение. Таким образом, поверхностная прочность не может быть прямо связана с объемными свойствами исходного материала. Она зависит от свойств вторичных структур, образующихся из исходного материала путем изменения его структуры и взаимодействия со средой. Кроме того, при контактировании двух твердых тел в результате адгезионного взаимодействия поверхностных атомов образуются «мостики сварки». Если при трении данное взаимодействие превышает когезионную прочность материала, то имеет место разрушение поверхностного слоя менее прочного материала в области контакта. Процесс образования мостиков сварки и их разрушение представляет собой наиболее опасный вид разрушения поверхностного слоя при трении – адгезионный износ [49]. Как правило, этот тип изнашивания ограничивает область применения материалов независимо от их конструкционной прочности.

В работах Боудена и Тейбора [5] предложена модель, в которой срез мостика сварки на реальном пятне контакта приводит к переносу материала с одной поверхности на другую и обуславливает изнашивание. Однако эта модель не согласуется с экспериментальными результатами. Во-первых, использование ее расчетов приводит к завышению данных по фрикционным характеристикам. Во-вторых, в результате физико-химических исследований установлено, что поверхность реального металла покрыта

прочными адсорбированными и хемосорбированными пленками, разрушение которых маловероятно на пятнах контакта при стационарном режиме трения. Данная модель может быть справедлива, в основном, в таких случаях, как трение в вакууме или при нагрузках, приводящих к схватыванию поверхностей.

В работе [50] исследовали изнашивание меди и регистрацию АЭ сигналов при отделении частиц износа. Рассмотрены особенности формирования и накопления трещин в поверхностном слое. Трещины накапливаются под поверхностью, формируют субслои и при определенной их концентрации возможен сдвиг всего слоя. Таким образом, изнашивание протекает неравномерно во времени, т.е. сначала происходит накопление начальных трещин, а потом отделение частиц.

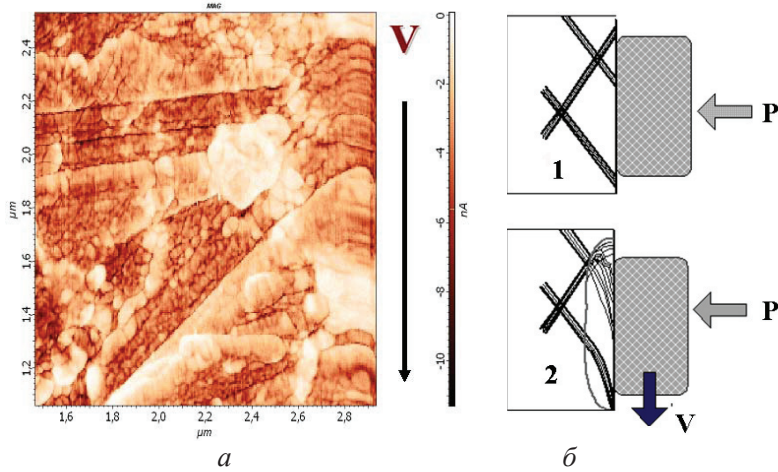
Несмотря на многочисленные различия в характере изнашивания металлов и сплавов, существуют общие закономерности, предшествующие формированию частиц износа:

1. При трении в поверхностном слое твердого тела развивается процесс деформирования, который осуществляется путем скольжения по многим кристаллографическим плоскостям (рис. 2.3.12);
2. В результате множественного скольжения образуется высокодисперсная структура (рис. 2.3.13);
3. Элементы данной субструктуры участвуют при трении в недислокационном проскальзывании относительно друг друга, осуществляя трансляционное и вихревое движение (рис. 2.3.14);
4. Результатом процесса, отмеченного в п.3, является образование микротрещин по границам мезовихрей, а также на границе раздела ультрадисперсного слоя и основного материала с последующим отделением фрагментов слоя (рис. 2.3.15).

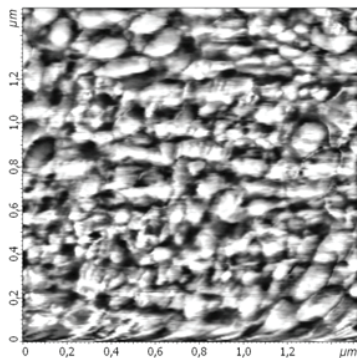
Таким образом, чем быстрее образуется слой с фрагментированной структурой и чем он толще, тем выше скорость изнашивания. Отсутствие одного из перечисленных этапов должно изменить процесс трения и, следовательно, характер изнашивания.

В качестве примера иного механизма изнашивания приведем результаты исследований процесса трения стали Гадфильда (110Г13Л) [51]. Авторы работы [52] обратили внимание на то, что сдвиги внутри зерна, о которых можно судить по следам

скольжения, в большинстве своем принадлежат одной системе скольжения. Они сделали вывод, что скольжение в одной системе плоскостей подавляет скольжение во всех остальных системах. Причем действие в каждом зерне единственной системы скольжения сильно затрудняет аккомодацию сдвигов в смежных зернах, что приводит к интенсивному упрочнению стали Гадфильда.



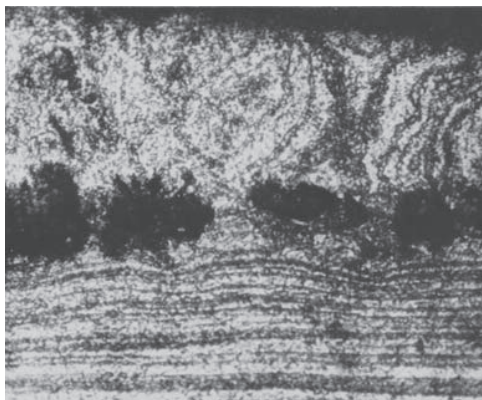
**Рис. 2.3.12.** Скольжения внутри зерен поликристалла меди (а) и схема образования поверхностного слоя (б) при трении



**Рис. 2.3.13.** Формирование высокодисперсных фрагментов при трении



**Рис. 2.3.14.** Массоперенос в поверхностном слое при трении



**Рис. 2.3.15.** Образование полостей по границам мезовихрей в поверхностном слое

Частичная аккомодация все же происходит за счет разворота зерен, о чем свидетельствует образование рельефа на торцевой поверхности втулки. В работе [52] отмечается, что даже при больших деформациях новые системы скольжения не появляются. Двойникование также осуществляется в одной плоскости.

Из изложенного выше следует, что отсутствие множественного скольжения препятствует фрагментации поверхностного слоя материала, которая осуществляется при деформировании под действием контактных воздействий при трении и, как следствие, препятствует образованию частиц износа.

Фрагментированная структура все же образуется на поверхности в результате окисления металла. Окислы, разрушаясь под действием внешней нагрузки, перемешиваются с металлом, формируя нанокристаллический слой, разрушение которого обуславливает износ. Толщина нанокристаллического поверхностного слоя у стали Гадфильда в процессе трения не превышает 3–5 мкм. У других материалов фрагментированный слой оказывается значительно толще из-за возможности деформирования зерен путем множественного скольжения в сочетании с окислением. Это и объясняет более высокую износостойкость стали Гадфильда по сравнению с другими материалами.



Приведенные рассуждения подтверждают и результаты электронномикроскопических исследований структуры частиц износа [51]. Частицы износа состоят из смеси оксидов и  $\gamma$ -фазы железа. Образование крупных плоских частиц износа, которые присутствуют в продуктах изнашивания, также обязано особенностям деформирования стали Гадфильда. В отсутствие аккомодации путем пластического течения по смежным плоскостям разрушение поликристалла происходит по границам за счет зернограничного проскальзывания с отделением крупных фрагментов.

#### 2.3.4. О механизме формирования структуры в предельно деформированном состоянии [53]

Выше было показано, что вблизи поверхности трения возникает тонкий поверхностный слой, имеющий структуру, существенно отличающуюся от структуры материала основы. Данная структура, состоящая из мелкодисперсных фрагментов материала образца (0,01–0,1 мкм) с отдельными включениями материала контртела, в конечном счете, не зависит от ее исходного состояния и соответствует предельно возможному деформированному состоянию. Кроме того, структура фрагментированного слоя характеризуется наличием сильных азимутальных разориентировок, которые достигают нескольких десятков градусов.

Формирование фрагментированной структуры с размером составляющих порядка 0,01–0,1 мкм характерно для всех видов пластической деформации, будь то деформация поверхностных слоев при трении, прокатка, деформация по схеме «давление+сдвиг» в камере Бриджмена или активная одноосная деформация. Дальнейшая пластическая деформация не приводит к еще большему измельчению субструктуры, что позволяет говорить о существовании характерного параметра, определяющего минимально возможный размер фрагментов. Ниже мы покажем, что эта длина является фундаментальной характеристикой материала, определяемой только параметром решетки, модулем сдвига и так называемым напряжением трения недислокационной природы [54], т.е. напряжением, которое необходимо создать в идеальном кристалле для того, чтобы начать движение прямолинейной дислокации.

Формирование дислокационных субструктур начинается уже на начальных стадиях пластической деформации при таких плотностях дислокаций, когда средние силы взаимодействия соседних дислокаций меньше сил внутреннего трения. При достижении плотностью дислокаций  $\rho$  критического значения, при котором силы междислокационного взаимодействия сравниваются с силами трения, последние перестают удерживать дислокации в энергетически невыгодных положениях и начинает формироваться дислокационная структура, определяемая минимизацией энергии дислокационного ансамбля и, следовательно, не зависящая от его предыстории. Определим характерный параметр длины, управляющий этим процессом.

Величина проекции силы взаимодействия параллельных дислокаций на плоскость их скольжения равна [55]

$$f = \frac{\mu b^2}{2\pi r} \cos \varphi \quad (2.3.6)$$

для винтовых и

$$f = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)r} \cos \varphi \cos 2\varphi \quad (2.3.7)$$

для краевых дислокаций. В (2.3.6) и (2.3.7)  $\mu$  – модуль сдвига,  $b$  – величина вектора Бюргерса единичной дислокации,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $r$  – расстояние между дислокациями,  $\varphi$  – угол между вектором Бюргерса и радиусом-вектором, соединяющим дислокации. Среднеквадратичные (усредненные по углам) значения этих сил равны, соответственно,  $\frac{\mu b^2}{2\pi r \sqrt{2}}$  и  $\frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)r}$ . При характерном значении коэффициента Пуассона  $\nu = 0,3$  получаем для обоих видов дислокаций практически одинаковое значение средней силы

$$(f) \approx \frac{\mu b^2}{2\pi r \sqrt{2}}. \quad (2.3.8)$$

Спонтанная перестройка дислокационной системы начинается при выполнении условия

$$(f) = \sigma_F b, \quad (2.3.9)$$

где  $\sigma_F$  – напряжение трения недислокационной природы. Из (2.3.8) и (2.3.9) для критического расстояния между дислокациями имеем:

$$r_{cr}^{(1)} = \frac{\mu b}{2\pi\sqrt{2}\sigma_F}. \quad (2.3.10)$$

Это расстояние достигается при средней скалярной плотности дислокаций

$$\rho_{cr}^{(1)} = 1/(r_{cr}^{(1)})^2 = \frac{8\pi^2\sigma_F}{\mu^2 b^2}. \quad (2.3.11)$$

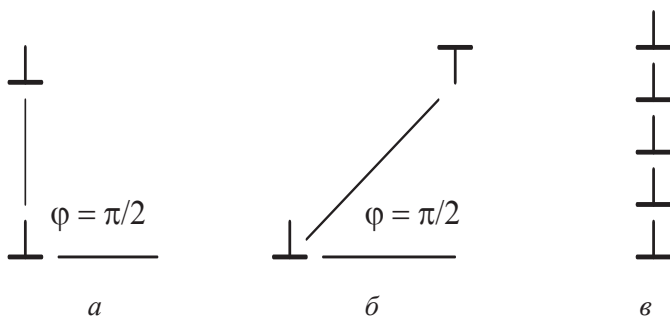
К сожалению, исчерпывающей информации о характере дислокационной структуры и стадиях ее развития в различных сплавах нет. Поэтому для иллюстрации изложенной модели формирования субструктуры воспользуемся данными для сплавов  $Ni_3Fe$ , последовательность смены субструктур в которых подробно исследована в [54, 56]. Для этих сплавов в неупорядоченном состоянии имеем  $\sigma_F = 4 \cdot 10^7$  Па,  $\mu = 7,5 \cdot 10^{10}$  Па,  $b = 3,5 \cdot 10^{-10}$  м, откуда

$$\rho_{cr}^{(1)} = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2} = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}, \quad (2.3.12)$$

что соответствует среднему расстоянию между дислокациями  $r = 0,07$  мкм.

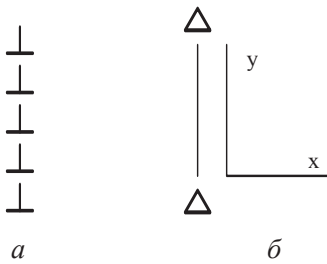
Характер формирующейся структуры проще всего проиллюстрировать на примере краевых дислокаций. Известно, что параллельные краевые дислокации с одинаковыми и с противоположными векторами Бюргера имеют равновесные конфигурации, изображенные, соответственно, на рис. 2.3.16,*а* и 2.3.16,*б*. Дислокации противоположного знака, образующие дипольные конфигурации ( $\delta$ ), со временем аннигилируют путем переползания и в этом смысле не образуют стабильной структуры. Накопление же краевых дислокаций одного знака в конфигурациях типа (*а*) приводит к формированию «дислокационных стенок» – стабильных низкоэнергетических конфигураций (рис. 2.3.16,*в*), представляющих собой малоугловые границы разориентации (рис. 2.2.9). Таким образом, при достижении плотностью дисло-

каций критического значения (2.3.11) в материале начинается спонтанное перераспределение дислокаций в малоугловые границы разориентации. Отметим, что оценка (2.3.12) для неупорядоченных сплавов  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  практически точно совпадает с экспериментально наблюдаемой критической плотностью дислокаций, при которой в неупорядоченных сплавах  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  начинается формирование субструктуры с разориентировками [56].



**Рис. 2.3.16.** Равновесные конфигурации краевых дислокаций с одинаковыми (*а*) и противоположными (*б*) векторами Бюргерса. Малоугловая граница разориентации, образованная дислокациями (*в*)

Принципиально важным моментом является то, что на первом этапе развития неустойчивости дислокационной системы могут сформироваться только «дислокационные стенки» конечной длины, определяемой флуктуационными характеристиками исходного дислокационного ансамбля. Известно, что полубесконечная дислокационная стенка может трактоваться как частичная дисклинация, ось которой совпадает с границей стенки [57]. Соответственно, конечная дислокационная стенка представляет собой дисклинационный диполь (рис. 2.3.17, *а, б*). Таким образом, результатом развития неустойчивости дислокационного ансамбля является формирование дисклинационного ансамбля, схематически изображенного на рис. 2.3.18, *а*. При этом на линии, связывающей дисклинации диполя (направление  $x$  на рис. 2.3.17, *б*), происходит скачок ориентации кристаллической решетки. В то же время, при движении в направлении  $y$  ориентация решетки изменяется плавно.

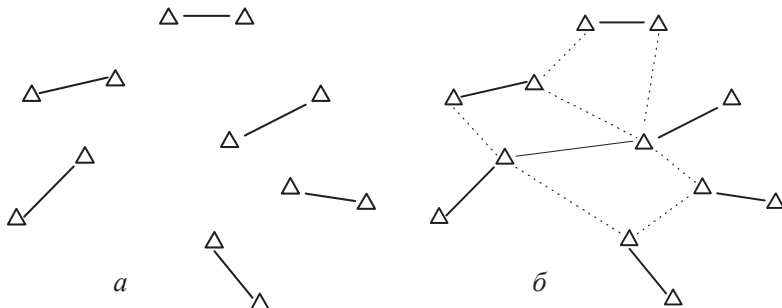


**Рис. 2.3.17.** Малоугловая граница разориентации (а) и ее представление в виде дисклинационного диполя (б).

Описанную дисклинационную структуру, следовательно, можно отнести к «субструктуре с непрерывными и дискретными разориентировками» по классификации [56].

Изложенный механизм формирования фрагментированных структур позволяет объяснить только формирование границ наклона и клиновых дисклинаций (в случае «оборванных границ»), поскольку устойчивость таких границ обусловлена низкой энергией краевых дислокаций, выстроившихся в стенки. Формирование границ, состоящих из винтовых дислокаций, является, как отмечалось в [58], одним из важных и нерешенных вопросов теории дисклинационных структур.

Поскольку подвижность дисклинаций в кристаллах крайне мала [57], понижение энергии дисклинационного ансамбля может произойти только в результате «достройки» недостающих в структуре малоугловых границ разориентации (рис. 2.3.18, а), как это показано на рис. 2.3.18,б штриховыми линиями.



**Рис. 2.3.18.** Дисклинационная структура, образующаяся в результате развития неустойчивости дислокационного ансамбля (а) и ее перестройка во фрагментированную структуру (б)

Ввиду случайного расположения дисклинаций, количество дислокаций, необходимых для такой достройки, равно количеству дислокаций, образующих исходную дисклинационную структуру. Это означает, что формирование фрагментированной субструктуры с дискретными разориентировками закончится при достижении плотностью дислокаций значения

$$\rho_{cr}^{(2)} = 2\rho_{cr}^{(1)}, \quad (2.3.13)$$

что находится в полном соответствии с экспериментальными результатами [56]. Соответственно,

$$r_{cr}^{(2)} = \frac{\mu b}{4\pi\sigma_F}. \quad (2.3.14)$$

Характеристическая длина (2.3.14) определяет не только предельный масштаб фрагментированной субструктуры, но и минимальную величину частицы износа.

## 2.4. Динамические процессы при трении

В процессе трения в поверхностных слоях взаимодействующих тел наблюдаются существенные изменения как механических, так и физико-химических характеристик. В общем случае при этом имеют место высокие температуры, которые обуславливают трибохимические превращения на поверхностях трения, а силовые взаимодействия вызывают интенсивное деформирование поверхностных слоев и их разрушение в процессе изнашивания. Как правило, предполагается, что работа трибосопряжения носит стационарный характер, определяемый постоянством во времени всех интенсивных параметров. Однако наличие шероховатости контактирующих поверхностей, вызывающее кратковременное локальное взаимодействие в пятнах касания, а также схватывание поверхностей и температурные вспышки в микроконтактах требуют рассмотрения динамического аспекта проблемы трения.

Рассмотрим ситуацию, когда тепловые и механические воздействия на поверхность материала при трении не являются ста-

ционарными, а носят последовательность коротких «ударов», имеющих случайные длительность и интервал следования. Возможность применения такого подхода к анализу взаимодействий при трении может быть обоснована сходством сформировавшихся вторичных структур после импульсного воздействия и трения [59]. После ударного воздействия возникают хорошо развитые прослойки белой зоны с высокой твердостью, по структуре сходные с белыми слоями, образованными в результате трения. Осуществляются фазовые и структурные превращения, происходит измельчение исходного зерна. Имеются и существенные различия данных процессов, которые заключаются в том, что изменение структуры в результате удара зависит от исходного состояния материала, тогда как при трении установившаяся структура практически не зависит от предыстории. По-видимому, это и другие несоответствия импульсного воздействия и трения обусловлены многократностью «ударов» при трении, что способствует достижению равновесного состояния, определяемого условиями трения.

При незначительных контактных нагрузках при изнашивании в основе нестационарного воздействия лежит стохастическое взаимодействие микронеоднородностей поверхности, которое, в зависимости от сочетания внешних воздействий, параметров изнашивания и упругопластической податливости элементов трибосопряжения, может перейти в автоколебательное состояние [60]. Такое изменение динамического поведения системы сопровождается изменением частоты внешнего воздействия на поверхность трения от нескольких десятков МГц при взаимодействии микровыступов, до десятков кГц в случае автоколебаний, когда трение сопровождается схватыванием [61]. При автоколебательном процессе изменение параметров трибосистемы, таких как состав, скорость трущихся поверхностей, величина контактных нагрузок, влияет, в основном, на уровень амплитуды акустической эмиссии, практически не изменяя его частотного состава, который зависит от линейных размеров пары трения.

Для возбуждения фрикционных автоколебаний необходима падающая зависимость коэффициента трения от скорости скольжения [60]. Причем, при  $df/dv \approx 0$  будут существовать гармонические автоколебания, затухающие при небольшом демпфировании

нии. При  $df/dv \ll 0$  возможны релаксационные колебания при малой жесткости системы или гармонические – при большой. Боуден Ф. и Тейбор Д. [5] отмечают большую роль адгезионного схватывания в развитии фрикционных автоколебаний, возрастание амплитуды которых с изменением скорости скольжения объясняется увеличением времени существования адгезионных мостиков сварки. Даже при идеально жесткой фрикционной системе в результате упругих деформаций микронеровностей поверхностей возможны автоколебания.

Таким образом, процесс трения нельзя считать стационарным, причем, нестационарность взаимодействия поверхностей трения носит фактически макроскопический характер. Поэтому можно описывать процессы, протекающие при трении, без явного учета влияния неоднородностей, моделируя лишь специфику внешнего воздействия при трении наложением нестационарных граничных условий. Нулевые фурье-компоненты физических величин, характеризующие это воздействие (напряжения, температуру и т.д.) и дающие средние по времени значения данных величин, будут восприниматься макроскопически как постоянное напряжение, стационарное поле температуры и т.д. Такие поля не имеют особенностей, позволяющих считать, что существует некоторый поверхностный слой, который отличается по своей структуре от нижележащего материала. Компоненты с ненулевыми частотами, как показано ниже, экспоненциально затухают в глубь материала, определяя тем самым его свойства.

Рассмотрим два основных вида воздействия на поверхность материала: тепловое и механическое [62].

#### 2.4.1. Переменное тепловое воздействие на поверхность трения

При трении металлов с умеренными скоростями скольжения источниками тепла на поверхности трения являются вершины микронеоднородностей, которые с некоторой частотой  $\nu$  взаимодействуют друг с другом. Рассмотрим распространение тепла от поверхности в глубь материала. Чтобы не усложнять анализ учетом всех источников, которые распределены случайным образом



по поверхности и во времени, рассмотрим плоский источник тепла. Тепловой поток направим по оси  $Z$ .

Динамика температурного поля в данном случае определяется уравнением температуропроводности

$$T = \alpha \cdot \Delta T, \quad (2.4.1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности,  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Решение данного уравнения будем искать в виде

$$T(Z, t) = \{C_1 e^{iKZ} + C_2 e^{-iKZ}\} e^{-i\omega t}, \quad (2.4.2)$$

где  $K$  – волновой вектор распространяющегося в среде теплового возмущения. Подставляя (2.4.2) в (2.4.1), получим

$$\alpha K^2 \{C_1 e^{iKZ} + C_2 e^{-iKZ}\} e^{-i\omega t} = i\omega \{C_1 e^{iKZ} + C_2 e^{-iKZ}\} e^{-i\omega t}. \quad (2.4.3)$$

Из этого выражения находим волновой вектор, который имеет вид:

$$K = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} (1 + i).$$

Величина, обратная мнимой части волнового вектора, связана с глубиной  $l_T$  проникновения возмущения в глубь материала

$$l_T = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (2.4.4)$$

Подставляя частоту, которая соответствует режиму трения с образованием и разрывом мостиков сварки,  $\nu \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$  [61] и значение температуропроводности металлов  $\alpha \approx 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  [63] в формулу (2.4.4), найдем толщину «температурного поверхностного слоя»  $l_T \approx 20\text{--}40 \text{ мкм}$ , что хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемой толщиной поверхностного слоя образцов размером  $\sim 1 \text{ см}$ , образованного при трении в режиме схватывания.

### 2.4.2. Механическое динамическое воздействие на поверхность трения

Рассмотрим механическое возбуждение поверхности при трении. Как было оговорено ранее, предметом нашего рассмотрения является нестационарный режим трения, который может быть связан либо с взаимодействием выступов шероховатости на поверхностях трения, либо схватыванием с образованием мостиков сварки. В последнем случае материал, прилегающий к данному микроконтакту, увлекается контртелом, деформируется до тех пор, пока напряжения не достигнут величины адгезионного или когезионного взаимодействия. При достижении такого напряжения происходит отрыв контртела и релаксация напряжений за времена, определяемые упругопластическими свойствами материала.

Таким образом, динамический процесс можно представить как импульсное стохастическое воздействие на контактирующие поверхности, которое при достаточной интенсивности приводит к автоколебаниям трущихся тел. Частота колебаний определяется собственной частотой «резонатора» – трибосистемы в целом. При характерном размере трибосистемы порядка 1 см для частоты получаем оценку  $\nu \sim 10^5$  Гц, что, действительно, является характерной частотой акустической эмиссии при трении [64].

В разделе 2.3.3 было отмечено, что напряжения на микроконтактах превосходят приложенные примерно на 2–3 порядка. При таких высоких напряжениях поверхностный слой ведет себя как вязкая жидкость с некоторым эффективным коэффициентом динамической вязкости, которая движется между параллельными твердыми пластинами. В этом случае полные смещения описываются уравнением Навье-Стокса:

$$\rho \ddot{U} = B \nabla \operatorname{div} U + \eta \left( \Delta \dot{U} + \nabla \operatorname{div} \dot{U} \right), \quad (2.4.5)$$

где  $B$  – модуль объемного сжатия. «Продольные» смещения (удовлетворяющие условию  $\operatorname{rot} U = 0$ ) дают волну объемного сжатия, а «поперечные» смещения, удовлетворяющие условию

$\operatorname{div}U = 0$ , описывают сдвиговое вязкое течение, которое соответствует уравнению

$$\rho \dot{V} = \eta \Delta V, \quad (2.4.6)$$

где  $V = U$  – скорость течения.

Считая пластическое течение ламинарным, будем искать решение уравнения 2.4.6) в виде:

$$V = \{A_1 e^{iKz} + A_2 e^{-iKz}\} e^{-i\omega t}, \quad (2.4.7)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – константы,  $K$  – волновой вектор.

После подстановки (2.4.7) в (2.4.6) получим соотношение для волнового вектора:

$$K = \sqrt{\frac{\rho\omega}{2\eta}} \cdot (1+i). \quad (2.4.8)$$

Также как и в случае теплового воздействия величина, обратная мнимой части волнового вектора, связана с глубиной проникновения механического возмущения в глубь материала  $l_U$ :

$$l_U = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}. \quad (2.4.9)$$

Сравнить теоретически рассчитанную глубину проникновения возмущения с экспериментально полученной толщиной слоя трения не представляется возможным из-за отсутствия данных о параметре  $\eta$ . Можно оценить величину коэффициента вязкости, подставив в (2.4.9) значение  $l_U = 40$  мкм, полученное при трении образцов из стали 36НХТЮ [65]. При частотах, соответствующих трению с образованием мостиков сварки  $\sim 10^5$  Гц, получим коэффициент вязкости:

$$\eta \sim 10^2 \text{ Па}\cdot\text{с}. \quad (2.4.10)$$

Такое крайне низкое значение вязкости для твердого тела нельзя объяснить ни движением дислокаций, ни объемной диффузией. Можно сравнить данный коэффициент с вязкостью, наблюдаемой при высокотемпературной ползучести металлов с

ультрамелким зерном [66]. В этом случае деформация обусловлена межзеренным проскальзыванием за счет зернограницной диффузии и скорость деформации пропорциональна  $d^{-3}$ .

### 2.4.3. Моделирование деформационных процессов в поверхностном слое упруго-пластичного материала при трении

В работах [67,68] предложена одномерная динамическая модель взаимодействия микровыступа образца и микровыступа контртела, которая позволяет описывать сдвиговую деформацию материала вдоль направления скольжения. Главной отличительной особенностью модели является то, что она позволяет учитывать возможные изменения механических свойств материала в результате пластического деформирования и фрикционного нагрева (рис. 2.4.1).

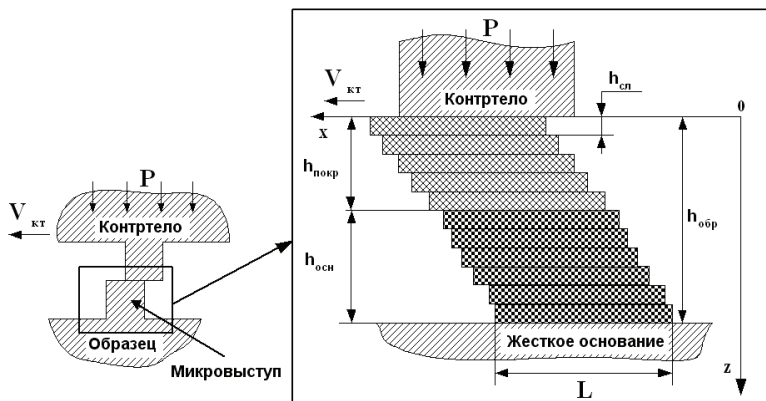


Рис. 2.4.1. Моделируемая система

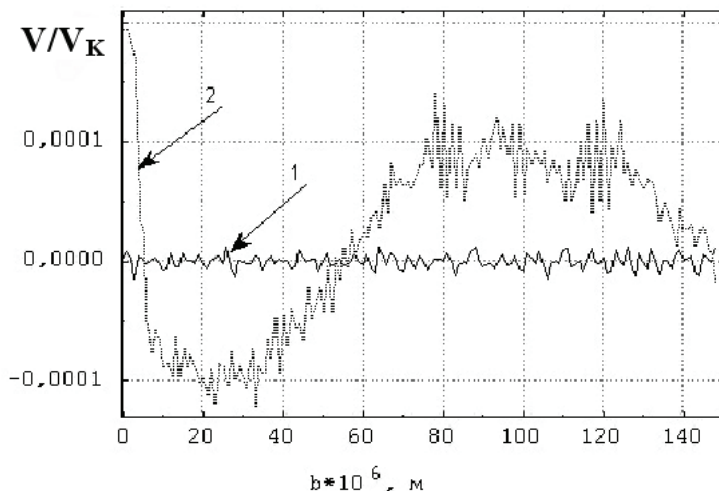
Отклик системы на внешнее воздействие определяется в модели свойствами слоев, составляющих микровыступ и законами взаимодействия между ними. Такой подход дает возможность описывать и произвольно задавать градиент свойств в материале микровыступа, а также «конструировать» микровыступ из не-

скольких материалов с различными свойствами. В процессе моделирования решали также одномерную тепловую задачу и на каждом шаге вычисления деформации находили распределение температуры по высоте микровыступа. Найденная таким образом температура использовалась для расчета свойств материала и модификации закона взаимодействия для каждой пары слоев с учетом предыстории деформирования. Таким образом, модель позволяет в процессе расчета одновременно учитывать два конкурирующих процесса – деформационное упрочнение материала и его разупрочнение за счет фрикционного нагрева, а также необратимую пластическую деформацию.

Моделирование упруго-пластичного однородного материала показало, что в начальный момент времени под действием силы трения образец деформируется упруго, дальнейшее скольжение приводит к выделению тепла на поверхности трения, в результате чего материал вблизи контакта нагревается. Это сопровождается снижением упругих свойств - (разупрочнением) материала приповерхностного слоя. Однако в начальное время температура не успевает значительно повыситься, поэтому степень разупрочнения оказывается недостаточной для начала пластической деформации. Кривая 1 на рис. 2.4.2 представляет поле скоростей системы в некоторый момент времени, когда деформация еще остается упругой. Пластическая деформация на данной стадии расчета отсутствует, так как подъем температуры не привел к существенному изменению механических свойств материала. В это время в системе наблюдаются квазипериодические колебания с частотой порядка нескольких мегагерц. Колебания возникают вследствие различий механических свойств поверхностных слоев, обусловленных градиентом температуры. Кроме того, на их характер оказывает влияние начальное смещение образца, уравновешивающее силу трения.

Повышение температуры до некоторой критической величины, когда тангенциальные напряжения, обусловленные трением, достигают напряжения текучести, вызывает пластический сдвиг поверхностных слоев. По мере прогрева образца в пластическую деформацию вовлекаются все большее количество приповерхностных слоев. Интересен в этом случае динамический отклик системы. Пластическая деформация «запускает» в систе-

ме колебания, частота которых значительно ниже частоты, наблюдавшейся при упругом деформировании (рис. 2.4.2 2, кривая 2).



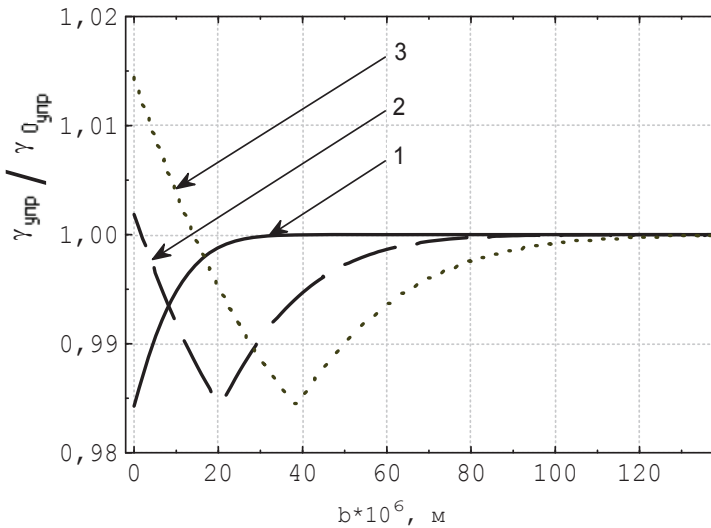
**Рис. 2.4.2.** Отношение скоростей смещения слоев образца  $V$  к скорости контртела  $V_K$  ( $b$  – расстояние до поверхности трения): 1 – до начала пластического деформирования; 2 – при величине пластической деформации на поверхности  $\approx 0,06\%$

Эти колебания не постоянны, так как пластический сдвиг в поверхностном слое идет не непрерывно, а скачкообразно. Каждый новый акт пластической деформации ведет к зарождению в нижележащем материале упругой волны сдвига, которая распространяется вглубь со скоростью, соответствующей скорости поперечной звуковой волны. Далее образованная упругая сдвиговая волна продолжает непрерывно двигаться по объему материала, периодически отражаясь от жесткого основания и от поверхности, пока не затухнет. Интерференция всех инициированных пластическими сдвигами волн дает картину, показанную кривой 2 на рис. 2.4.2. Частота наблюдаемых колебаний оказалась равной собственной частоте колебаний трибосистемы. Такой процесс

возбуждения упругих волн повторяется каждый раз, когда на поверхности имеет место пластический сдвиг.

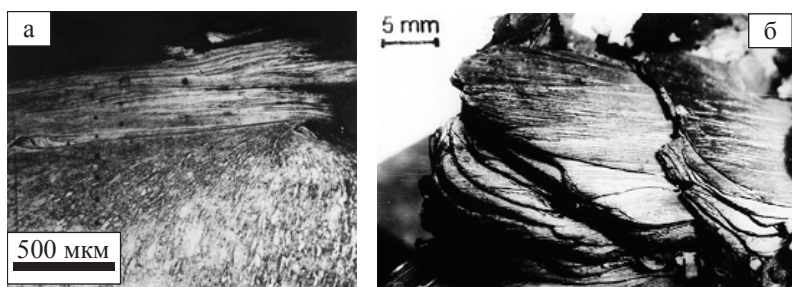
Экспериментально колебания такого типа наблюдаются в виде вибраций узла трения, либо проявляются в форме повторяющихся звуковых сигналов. Изучение ультразвуковой акустической эмиссии показывает, что снижение частоты акустического излучения также связано с началом пластической деформации.

Другим проявлением повышения температуры приповерхностных слоев является нелинейная зависимость предела текучести материала от глубины. При моделировании она определялась по величине текущего значения максимальной упругой деформации  $\gamma_{упр}$ , которая пропорциональна пределу текучести. На рис. 2.4.3 показано, как изменяется отношение текущего значения максимальной упругой деформации к ее начальному значению при удалении от поверхности.



**Рис. 2.4.3.** Отношение текущего значения величины максимальной упругой деформации  $\gamma_{упр}$  к ее начальному значению в образце  $\gamma_{0упр}$  в различные моменты времени: 1 –  $1,6 \cdot 10^{-4}$ с; 2 –  $1 \cdot 10^{-4}$ с; 3 –  $2 \cdot 10^{-4}$ с

Подобный характер поведения  $\gamma_{\text{упр}}$  вызван наклепом материала при пластическом деформировании. С одной стороны, нагретые и пластически недеформированные слои разупрочняются, с другой, имеет место упрочнение вышележащих слоев. Минимальное значение отношения  $\gamma_{\text{упр}}/\gamma_{0\text{упр}}$  обусловлено упруго-пластическими свойствами материала и предельной температурой, выше которой сила трения вызывает пластическую деформацию в поверхностных слоях. На рис. 2.4.4, *а* показан сдвиг относительно толстого слоя меди на образце-колодке в результате резкого изменения (повышения) нагрузки при трении. Подобный же эффект сдвига металла колеса имеет место при экстренном торможении ж/д состава. На рис. 2.4.4, *б* показано наслоение металла на тормозной колодке железнодорожного вагона, выдавленного с железнодорожного колеса в результате аварийного торможения.



**Рис. 2.4.4.** Сдвиг поверхностных слоев металла при резком увеличении нормальной нагрузки в процессе трения. *а* – медный образец; *б* – слои металла ж/д колеса на тормозной колодке

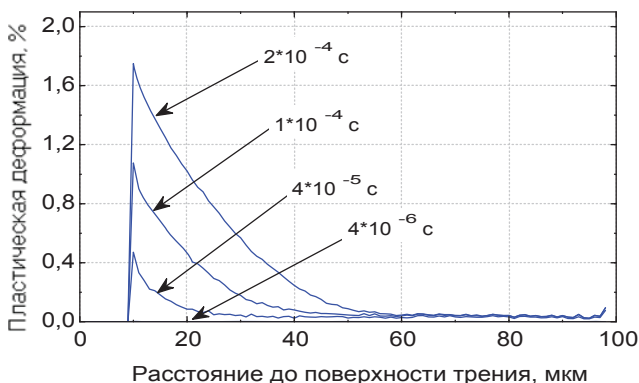
Объяснение показанным на рис. 2.4.4 явлениям вытекает из рис. 2.4.3. При резком повышении нагрузки (например, экстренном торможении) происходит увеличение напряжений в деформированном слое. Так как на некоторой глубине предел текучести материала снизился при нагреве в процессе предварительного трения, то возможен сдвиг всех приповерхностных слоев относительно основного материала, что и наблюдается на рис. 2.4.4.



#### 2.4.4. Особенности деформирования материалов с покрытиями при трении

Моделирование процесса трения упруго-пластичного материала с твердым покрытием [70] показало, что особую роль в поведении двухслойной композиции играет деградация структуры материала подложки, свойства которого соответствовали свойствам аустенитной стали. Расчеты проводили в предположении, что между материалом основы и покрытием существует идеальный контакт. Материал покрытия считался идеально упругим с модулем сдвига в два раза большим, чем модуль сдвига материала основы. Моделирование проводили для покрытия, имеющего толщину 2–50 мкм. Уменьшение модуля сдвига и предела текучести с ростом температуры задавали линейным законом, для построения которого использовали табличные данные. В расчетах учитывали накопление деформации в результате сдвига слоев относительно друг друга.

На рис. 2.4.5 приведены результаты расчета деформирования упруго-пластичного материала под покрытием при толщине покрытия 10 мкм. Скорость скольжения – 0,1 м/с, давление в пятне контакта – 200 МПа. Для иллюстрации показана деформация в разные моменты времени.



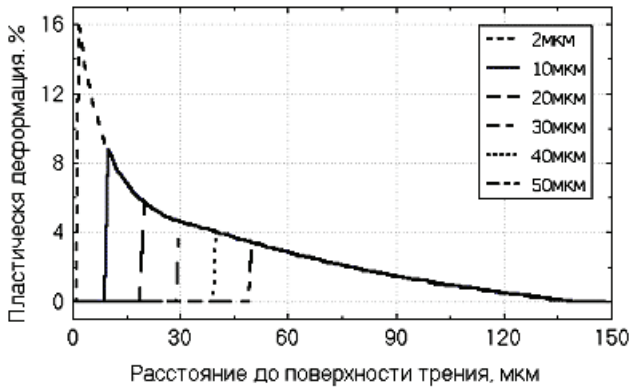
**Рис. 2.4.5.** Пластическая деформация в подповерхностном слое при трении материала с покрытием (10 мкм), рассчитанная в разные моменты времени

С течением времени из-за выделения тепла в пятне контакта возрастает температура, что приводит к разупрочнению материала основы. Когда предел текучести материала подложки на границе «покрытие – основа» становится ниже действующего напряжения, в тонком подслое под покрытием начинается и интенсивно развивается пластический сдвиг (рис. 2.4.5,  $t = 4 \cdot 10^{-5}$  с), сопровождающийся деформационным упрочнением. Следует отметить, что нарастание пластического сдвига происходит не монотонно, а скачкообразно в моменты локального повышения напряжения вызванного прохождением через границу раздела упругой сдвиговой волны, о чем говорилось выше. С течением времени деформация основы существенно возрастает. Кроме того, толщина вовлеченного в пластическую деформацию подслоя также увеличивается от 10 до 50 мкм. Максимум деформации достигается на границе раздела с покрытием.

Для исследования влияния толщины твердого покрытия на поведение трибосистемы в модели, был проведен расчет деформации при трении микровыступа с покрытиями толщиной от 2 до 50 мкм. На рис. 2.4.6 приведены результаты расчетов деформации, соответствующей моменту времени  $2 \cdot 10^{-4}$  с, при скорости скольжения 0,1 м/с. Хорошо видно, что характер и величина распределения пластических сдвигов в областях, прилегающих к покрытию, существенно различаются. При толщине покрытия 2 мкм материал интенсивно пластифицируется в подслое под покрытием. Максимум деформации достигается на границе раздела, далее величина пластической деформации монотонно убывает до глубины, приблизительно равной 40 мкм. В образце с покрытием толщиной 50 мкм максимум деформации также наблюдается на границе раздела, но в этом случае пластическая деформация на порядок меньше по величине и менее локализована, что обеспечивает существенно меньшие напряжения в материале основы и лучшую диссипацию энергии, подведенной к системе трения.

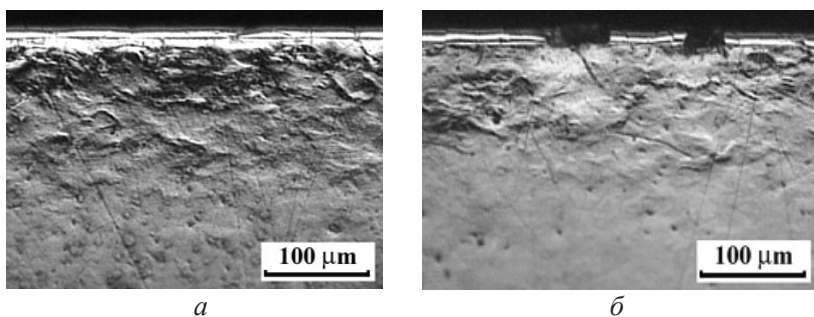
Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, представленными в работе [4], из которых следует, что поведение модифицированного слоя при трении зависит от его толщины. Тонкое покрытие катастрофически изнашивается вследствие интенсивной пластической деформации материала основы, толстое – изнашивается постепенно до тех пор, пока его

толщина обеспечивает сохранение несущей способности слоя за счет снижения уровня напряжений и температуры в подслое. Увеличение прочностных свойств подложки будет уменьшать ее пластическую деформацию при трении, и замедлять скорость накопления в ней дефектов и зарождения микротрещин.



**Рис. 2.4.6.** Зависимость пластической деформации при трении от толщины покрытия после 10 циклов контактирования для пятна контакта 200 мкм

Особенности разрушения покрытий в результате трения скольжения подтверждаются металлографическими исследованиями боковой поверхности образцов с покрытиями, выполненными в ИФПМ СО РАН. На рис. 2.4.7 *а, б* показана предварительно полированная боковая поверхность образца с электролитическим покрытием  $\text{Cr}$  после испытаний на трение в разные моменты времени испытаний. Ярко выраженный рельеф под покрытием обусловлен деформированием. Как было показано выше, при трении возбуждаются упругие колебания и в глубь среды распространяется волна напряжений. Наличие на поверхности твердого покрытия практически не вызывает ее затухания, поэтому материал подложки на границе раздела будет испытывать высокие нагрузки. В результате из-за несоответствия деформаций упрочненного слоя и основы формируются локальные напряжения, величина которых изменяется вдоль границы.



**Рис. 2.4.7.** Последовательное разрушение Cr-покрытия из-за пластической деформации материала подложки

Зоны повышенных напряжений являются источниками деформационных дефектов – дислокаций, мезополос и трещин. Если уровень напряжений на границе раздела «покрытие-основа» превосходит уровень когезионной прочности покрытия, происходит его растрескивание. Причем релаксация концентраторов напряжений происходит путем распространения трещины от границы раздела по направлению к поверхности покрытия.

*При написании данной главы были использованы результаты исследований сотрудников Института физики прочности и материаловедения СО РАН: Попова В.Л., Тарасова С.Ю., Сизовой О.В., Рубцова В.Е., Колубаева Е.А., полученные при выполнении проекта № III.20.2.4 «Изучение механизмов трения и эволюции структуры поверхностных слоев металлов, сплавов и композиционных материалов в различных условиях фрикционного контакта на основе многоуровневого подхода» Программы III.20.2 фундаментальных исследований СО РАН и гранта РФФИ № 10-08-00629-а.*

### Контрольные вопросы

1. Возникновение трибологии и триботехники.
2. Актуальные задачи трибологии и триботехники.
3. Терминология в трибологии.
4. Дефекты кристаллического строения твердого тела.
5. Триботехнические материалы.
6. Структура поверхности твердого тела. Переходный и граничный слои.
7. Контакт шероховатых поверхностей.
8. Номинальная, контурная и фактическая площади контакта. Фактическая площадь при упругом и пластическом контактах.
9. Сила и коэффициент трения. Законы трения. Представление о механизме трения и теориях трения (механическая, молекулярная, молекулярно-механическая теории).
10. Механические автоколебания при сухом трении.
11. Теплообразование при нестационарном режиме трения. Температурная вспышка. Эффективная глубина проникновения тепловых потоков в глубь материала при сухом трении.
12. Влияние температуры на процессы, протекающие в поверхностных слоях материалов при трении.
13. Формирование структуры поверхностного слоя при трении и процессы, приводящие к их разрушению.
14. Особенности разрушения твердых покрытий при трении.

### Список литературы

1. В.Д. Кузнецов. Физика твердого тела, Т.4. – Томск: Красное знамя, 1947. – 539 с.
2. П. Петров. Трение в машинах и влияние на него смазывающей жидкости // Инженерный журнал, 1883.
3. М.М. Хрущов, М.А. Бабичев. Абразивное изнашивание. – М.: Наука, 1970. – 252 с.

4. И.В. Крагельский. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.
5. Ф. Боуден, Д. Тейбор. Трение и смазка твердых тел. - М.: Машгиз, 1968. – 151 с.
6. П. Джост. Трибология – рождение понятия // Трение и износ, 2006. – Т.27, №2. – С. 129-131.
7. Л.И. Тушинский, Ю.П. Потеряев. Проблемы материаловедения в трибологии. - Новосибирск: Изд. НЭТИ, 1991. – 64с.
8. Д.Н. Гаркунов, А.А. Поляков. О механизме избирательного переноса при трении меди и медных сплавов в среде глицерина // Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. – М.: Наука, 1968. – С. 63-72.
9. Справочник по триботехнике. В 3 т. Том 1. Теоретические основы / под общ. ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 1989. – 400 с.
10. А.К. Зайцев. Основы учения о трении, износе и смазке машин / Ч. 1. - М.; Л.: Машгиз: Ленинградское отделение, 1947. – 256 с.
11. И.В. Крагельский, В.С. Щедров. Развитие науки о трении. Сухое трение. – М.: Изд. Академии наук СССР, 1956. – 235 с.
12. D. Dowson. History on tribology. – London-NY, 2001. – 806 p.
13. И.А. Буяновский, И.Г. Фукс, Л.Н. Багдасаров. Очерки по истории трибологии (с древнейших времен до XX века). – М.: Нефть и газ, 1998. – 108 с.
14. А. А. Силин. Трение и его роль в развитии техники. – М.: Наука, 1983.
15. Основы трибологии (трение, износ, смазка) / А. В. Чичинадзе, Э. Д. Браун, Н. А. Буше и др.; Под общ. ред. А. В. Чичинадзе: Учебник для технических вузов. – 2- изд., переработ. и доп. – М.: Машиностроение, 2001. – 664 с.
16. М.М. Хрущов. К истории создания контактно-гидродинамической теории смазки // Трение и износ. – 1996. – Т. 17, № 5. – С. 703-706.
17. И.В. Крагельский, И.Э. Виноградова. Коэффициенты трения / Справочное пособие. – М.: МАШГИЗ, 1962. – 220 с.

18. Б.В. Дерягин. Что такое трение? – М.: Изд. АН СССР, 1963. – 232 с.
19. Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов, Л.И. Бершадский, В.А. Ляшко, Н.Б. Костецкая, М.Ф. Сагач. Поверхностная прочность материалов при трении / Под ред. Б.И. Костецкого. – К.: Техника, 1976. – 292 с.
20. Д.Н. Гаркунов, А.А. Поляков. Повышение износостойкости деталей конструкций самолетов. Издание 2-е, переработанное и дополненное. М.: Машиностроение, 1974. – 200с.
21. Н.Б. Демкин. Контактное трение шероховатых поверхностей. М.: Наука, 1970. – 228 с.
22. Н.Б. Демкин, Э.В. Рыжов. Качество поверхности и контакт деталей машин. М.: Машиностроение, 1981. – 244 с.
23. А.С. Ахматов. Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
24. И.В. Крагельский. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. – 475 с.
25. В.Е. Панин, А.В. Колубаев, А.И. Слосман и др. Износ в парах трения как задача физической мезомеханики // Физическая мезомеханика, 2000. – Т.3, № 1. – С. 67–74.
26. Современная трибология: Итоги и перспективы / Отв.ред. К.В. Фролов. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 480 с.
27. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. Физика металлов: атомное строение металлов и сплавов: [учебник]. – М.: Атомиздат, 1978. – 351 с.
28. Д.М. Васильев. Кристаллография: Учебник для вузов. - 4-е изд., испр. – СПб: изд-во СПбГПУ, 2003. – 474 с.
29. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – 3-е изд., перераб. и доп. В 3-х т. Т. 1 Атомное строение металлов и сплавов: Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1987.– 640 с.
30. И.И. Новиков. Дефекты кристаллического строения. – М.: Металлургия, 1983. – 231 с.
31. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. / Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
32. Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. Материаловедение. М.:

- «Машиностроение», 1994. – 510 с.
33. Ю.А. Михайлин. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
  34. Н.Е. Денисова, В.А. Шорин, И.Н. Гонтарь, Н.И. Волчихина, Н.С. Шорина. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учеб. Пособие / Под общей редакцией Н.Е. Денисовой. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 249 с.
  35. В.Я. Жарков. Триботехническое материаловедение: учеб. пособие. – Брянск: БГТУ, 2005. – 159 с.
  36. Г.И. Сильман, О.А. Горленко. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учебник для вузов. М.: Машиностроение-1, 2006. – 349 с.
  37. В.Д. Зозуля. Эксплуатационные свойства порошковых подшипников. – Киев: Наук. Думка, 1989. – 288 с.
  38. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Каятама. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. – 490 с.
  39. Hogmark S., Jacobson S., Larsson M. Design and evaluation of tribological coatings // *Wear*, 2000. – Vol.246, № 1–2. – P. 20–33.
  40. Popov, Valentin L.: *Contact Mechanics and Friction. Physical Principles and Applications*. – Springer-Verlag, 2010 – 362 p.
  41. В.Е. Рубцов, С.Г. Псахье, А.В. Колубаев. Изучение особенностей формирования контакта шероховатых поверхностей на основе метода частиц // *Письма в ЖТФ*, 1998. – Т. 24, №5. – С. 28-32
  42. Б.И. Костецкий. Трение, смазка и износ в машинах. К.: Техника, 1970. – 396 с.
  43. Д. Гаркунов, Г. Польцер. Анализ изнашивания и избирательного переноса при трении // *Эффект безызносности и триботехнологии*, 1992. – №1. – С.9-11.
  44. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. Кн. 1 / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. - М.: Машиностроение, 1978. – 400с.
  45. Г.П. Шпеньков. Электрофизические явления и процессы переноса при контактных взаимодействиях твердых тел / Докт. Дисс. – Минск, 1989.



46. В.Е. Панин. Методология физической мезомеханики как основа построения моделей в компьютерном конструировании материалов // Изв. вузов. Физика, 1995. – № 11. – С.6–25.
47. Крагельский И.В., Гитис Н.В. Фрикционные автоколебания. М.: Наука, 1987.– 181 с.
48. Рубцов В.Е., Колубаев А.В. // ЖТФ, 2004. – Т.74, В.11. – С.63–69.
49. Д.Бакли. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии.– М.: Машиностроение, 1986.– 359с.
50. В.П. Булатов, Ю.П. Козырев, В.И. Тулаев, Ю.А. Фадин Кинетика разрушения поверхности при трении без смазочного материала //Трение и Износ, 2003.– Т.22, №1.– С.17-20.
51. А.В. Колубаев, Е.А. Колубаев, О.В. Сизова, Е.А. Алешина, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. Об особенностях наноиндентирования поверхностного слоя стали Гадфильда после испытаний на трение // Деформация и разрушение материалов, 2007. – № 10. – С. 22-27.
52. М.А.Штремель, И.А.Коваленко. О механизме упрочнения стали Гадфильда // ФММ, 1987. – Т. 63. – 172–180.
53. В.Л. Попов, А.В. Колубаев. Характерный параметр длины, определяющий формирование субструктуры при больших пластических деформациях // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22. – В. 13. – С. 37-42.
54. Л.Е.Попов, Н.А.Конева, И.В.Терешко. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.
55. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
56. Н.А.Конева, Э.В.Козлов. Физическая природа стадийности пластической деформации // Изв. вузов. Физика, 1990. – №2. – С.89–106.
57. В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов. Континуальная теория дефектов. – Л.: Изд. ЛГУ, 1986. – 228с.
58. В.И.Владимиров, А.Е.Романов. Дисклинации в кристаллах. –Л.: Наука, 1986. – 224 с.

59. Л.С.Палатник, Т.М.Равицкая, Е.Л.Островская. Структура и динамическая долговечность сталей в условиях тяжелого нагружения.– Челябинск: Metallurgy, 1988. – 160с.
60. И.В.Крагельский, Н.В.Гитис. Фрикционные автоколебания. – М.:Наука, 1987.– 181с.
61. В.М.Власов, Н.В.Мельниченко, Е.С.Рейзер. Диагностика методом акустической эмиссии процессов разрушения мостиков схватывания при трении сталей без смазочного материала// Трение и износ. – №2.– С.257–261.
62. А.В. Колубаев, В.Л. Попов, О.В. Сизова, С.Ю. Тарасов. Особенности структуры поверхностных слоев металлов при трении с высокими нагрузками // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т./ под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т.1. – С.265–275.
63. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейликова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.– 1232 с.
64. А.И. Свириденко, Н.И. Мышкин, Т.Ф. Калмыкова, О.В. Холодилов. Акустические и электрические методы в триботехнике / Под ред. В.В. Белого. – Минск: Наука и техника, 1987. – 280 с.
65. С.Ю. Тарасов, А.В. Колубаев. Структура поверхностных слоев трения сплава 36НХТЮ // Изв. вузов. Физика, 1991. – В. 8. – С.9–12.
66. Ж.П. Пуарье. Высокотемпературная ползучесть кристаллических тел / Пер. с франц. – М.: Metallurgy, 1982. – 272 с.
67. В.Е. Рубцов, А.В. Колубаев. Исследование сдвиговой пластической деформации в поверхностном слое при трении. Результаты моделирования. Часть I. Описание модели // Трение и износ, 2007. – Т. 28, № 1. – С. 64–76.
68. В.Е. Рубцов, А.В. Колубаев. Исследование сдвиговой пластической деформации в поверхностном слое при трении. Результаты моделирования. Часть II. Влияние параметров трения // Трение и износ, 2007. – Т. 28, № 2. – С. 169–177.
69. Д.Е. Буторин. Связь дислокационных механизмов упрочнения с показателями прочности, трещиностойкости и изно-

- состойкости углеродистых сталей. Дис. ... канд. техн. наук.  
– Новосибирск: НГТУ, 2002. –200 с.
70. А.В. Белый, В.А. Кукареко, В.Е. Рубцов, А.В. Колубаев  
Сдвиговая пластическая деформация и износостойкость  
ионно-модифицированных материалов с твердыми слоями  
// Физическая мезомеханика, 2002. – Т. 5, № 1. – С. 51–57.

### Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПРИНЦИПИАЛЬНО НОВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Викарчук А.А., Романов А.Е.**

*Тольяттинский государственный университет,  
Тольятти, Россия*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия*

*Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*

**Викарчук Анатолий Алексеевич**  
– доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика», начальник лаборатории «Нанокатализаторы и функциональные наноматериалы» в Тольяттинском государственном университете (ТГУ).



Викарчук А.А. – основатель Физико-технического института и ряда кафедр ТГУ, специализирующихся в области физики, материаловедения и нанотехнологий. Им создан ряд современных научных центров и лабораторий, в частности: атомно-силовой микроскопии, электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного анализа, новых материалов и покрытий, НОЦ «Материаловедение и нанотехнологии».

Викарчук А.А. является организатором международных конференций, школ и научных форумов по физическому материаловедению. Он известен в научном мире как крупный специалист в области физических методов исследования структур и свойств металлов, сплавов и композиционных материалов в виде пленок, фольг и покрытий. По этому на-

правлению им опубликовано более 300 научных работ и получено более 20 патентов. Викарчук А.А. является автором новой технологии выращивания металлических нано- и микрообъектов с пентагональной симметрией и создания из них готовых изделий, в частности, нанокатализаторов.



**Романов Алексей Евгеньевич** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник сектора теории твердого тела Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, научный руководитель Лаборатории нанокатализаторов и функциональных материалов в Тольяттинском государственном университете, профессор Национального исследовательского университета информации

и оптики в Санкт-Петербурге и Тартуского университета (Эстония). Работал в исследовательских научных центрах Европы и США.

Романов А.Е. стоял у истоков развития теории дисклинаций в СССР. Его ученики успешно работают во многих университетах и лабораториях России и всего мира. Романов А.Е. – автор более 350 научных статей в области физики прочности и пластичности, физики твердого тела, физики и техники полупроводников и механики наноматериалов, обладатель патентов в области светодиодных технологий, организатор международных конференций.

**Ключевые слова:** нанокатализатор, химические технологии, нефтепереработка, микро- и наночастицы, нитевидные кристаллы – вискеры, икосаэдрические малые частицы (ИМЧ), дисклинационные модели ИМЧ.

### **Основные термины и определения**

*Вискеры* – нитевидные кристаллы (*whiskers*) – протяженные кристаллические объекты с совершенной кристаллической структурой и наноразмером поперечного сечения.

*Дисклинация* (*disclination*) – линейный дефектов ротационного типа в упорядоченной среде, в том числе, в малой кристаллической частице.

*Икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) (icosahedral small particles (ISP))* – малые (нано- и микро-) кристаллические частицы, имеющие морфологию правильного икосаэдра.

*Каталитические химические технологии (catalytic chemical technologies)* – технологии производства различных веществ с использованием каталитических химических реакций, например, метанола и аммиака.

*Нанокатализатор (nanocatalyst)* – катализатор с характерным размером составляющих компонентов от 10 до 500 нм.

*Развитая поверхность (developed surface)* – поверхность большой площади, возникающая в специфических нанобъектах.

*Специфические нанобъекты (specific nanoobjects)* – наночастицы и нитевидные нанокристаллы (нановискеры), полученные электролитическим осаждением металлов и подвергнутые последующей специальной обработке.

*Частичная дисклинация (partial disclination)* – дисклинация, имеющая мощность (вектор ротации), не отвечающую ротационной симметрии кристалла.

## Введение

Катализаторы на основе металлов широко применяются в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей промышленности [1–9]. Катализаторы – вещества, ускоряющие химические реакции, но не входящие в состав продуктов реакции. По оценкам экспертов, 90% продукции химической промышленности производится с использованием катализаторов [3, 6]. Объем катализаторов, выпускаемых в мире, составляет 800 тысяч тонн в год!

Важнейшей характеристикой катализаторов является величина удельной поверхности, позволяющая контролировать эффективность каталитических реакций. В настоящее время наиболее перспективными являются катализаторы с характерным наноразмером составляющих компонент, что позволяет добиваться необычайно развитой поверхности. Разработке и анализу свойств принципиально новых нанокатализаторов на основе неблагородных металлов посвящена данная глава.

### 3.1. Области применения катализаторов

Перечислим наиболее важные для экономики страны области, где используются катализаторы.

#### 3.1.1. Производство метанола

В настоящее время годовой объем производства метанола в мире достиг 40 миллионов тонн, из них 4 миллиона тонн выпускается в России [5, 7]. Выпускают его, в основном, десять предприятий: ОАО «Мегафракс», ООО «Сибметехим», ОАО «Тольяттиазот», ОАО «НАК "Азот"», ОАО «Акрон», ОАО «Невинномысский Азот», ОАО «Щекиноазот», ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов», ЗАО «УралМетанолГрупп», ОАО «Востокгазпром». Метанол является сырьем для получения таких продуктов как формальдегид (50% от всего выпуска), синтетический каучук (11%), метиламин (9%). Его используют при производстве уксусной кислоты, поливинилхлоридных, карбомидных и ионообменных смол, формалина, уротропина, различных кра-

сителей, растворителей, ядохимикатов (хлорофоса и карбофоса) и других химических продуктов. Он используется как вещество, препятствующее образованию гидратных пробок при добыче и транспортировке газа. Крупнейшие потребители метанола в России – это ОАО «Нижекамскнефтехим», ООО «Тольяттикаучук», ОАО «Газпром». За рубежом ключевыми потребителями Российского метанола являются Финляндия, Украина, Словакия, Китай, Корея, Тайвань и др. В связи с этим существует огромная потребность (порядка 2 тысяч тонн) в эффективных катализаторах для производства метанола, причем, на долгие годы вперед [6, 7]. В настоящее время катализаторы для производства метанола, в основном (на 90%), закупаются за рубежом, их общая стоимость достигает 2 миллиарда рублей в год.

При производстве метанола катализаторы требуются на этапе получения синтез-газа (катализаторы на основе никеля) и на этапе получения из конвертированной смеси водорода и оксидов углерода метанола (катализаторы на основе меди). На первом этапе в реакторах для конверсии углеводородов с целью уменьшения аэродинамического сопротивления используют катализаторы в форме цилиндров, шаров со сквозными каналами [5, 8, 9] диаметром 10–16 мм, изготовленные из глинозема, содержащего до 25 масс.% никеля. На этапе синтеза метанола используют медьсодержащие катализаторы в виде таблеток или шаров диаметром примерно 5 мм, имеющие следующий химический состав (масс. %): CuO – 64; ZnO – 24; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12 [5, 7, 10]. Например, на ОАО «Тольяттиазот» объем лишь одной загрузки импортных медьсодержащих катализаторов в реактор для синтеза метанола составляет 90 м<sup>3</sup>, а ее стоимость достигает 100 млн. рублей [10–13].

Мировыми лидерами в производстве катализаторов синтеза метанола являются такие крупные и всемирно известные компании, как «Johnson Matthey» – Великобритания, «Sud-Chemie» AG – Германия, «Haldor Topsoe» – Дания. Катализаторы синтеза метанола, предлагаемые этими компаниями, охватывают почти весь мировой рынок [5–7].

Считается, что катализаторы компании «Johnson Matthey» серии Katalco-51 являются наиболее эффективными, они нашли широкое применение в мировой практике синтеза метанола. Но-



вейшими катализаторами на основе меди являются Katalco-51-8 и Katalco-51-9. В их состав помимо обычного носителя  $ZnO-Al_2O_3$  входит и оксид магния ( $MgO$ ), способствующий образованию дисперсных кристаллов при приготовлении катализатора и такому их распределению по поверхности носителя, чтобы высокая активность поверхности меди сохранялась все время службы катализатора, которое составляет 3–4 года. Такие катализаторы изготавливаются в форме шариков диаметром порядка 5 мм. Из-за этого они имеют малую удельную поверхность, низкую прочность, их нельзя регенерировать. Кроме того, эти катализаторы весьма дорогие, они запатентованы и делают отечественные предприятия импортнозависимыми.

### 3.1.2. Производство аммиака

Мировое производство аммиака достигло 120 миллионов тонн в год (в том числе, в России 18 миллионов тонн). При этом на выпуск аммиака с производительностью 1000 тонн в день требуется 100 тонн катализаторов [14, 15]. Аммиак используется для получения большого числа различных азотосодержащих соединений, таких как: азотная кислота, карбамид, аммофос и др. При производстве аммиака используются катализаторы на основе никеля (при получении из природного газа синтез-газа), а на втором этапе промышленного синтеза аммиака широкое применение находят катализаторы на основе железа [14–18]. Железный катализатор работает при сравнительно низких температурах (450–600 °C), обеспечивает высокую степень превращения исходного сырья в аммиак, имеет развитую пористую структуру, устойчив к каталитическим ядам, а также доступен и имеет низкую стоимость. Каталитическую активность в отношении реакции синтеза аммиака, кроме железа, проявляют осмий, молибден, вольфрам и другие металлы, имеющие незаполненные электронные оболочки.

Среди ведущих зарубежных фирм, производителей катализаторов синтеза аммиака, можно перечислить фирмы: «Imperial Chemical Industries», «M.W. Kellogg Company», «Haldor Topsoe» и «Ammonia Casale» [14, 15]. Также катализаторы синтеза аммиака выпускают такие известные фирмы как «BASF», «United

Catalyst» (США), «Hors Hydro AS» (Норвегия), «Beyond petroleum» (Великобритания) [14].

### 3.1.3. Нефтепереработка

Ежегодно в России добывается порядка 500 миллионов тонн нефти. Примерно половина добытой нефти подвергается переработке [19]. На любом среднестатистическом нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) порядка 90% технологических процессов – химические; из них 83% – каталитические, в основном (90%), на твердых катализаторах. При переработке нефти (гидроочистке, каталитическом риформинге, каталитическом крекинге, гидрокрекинге, изомеризации дистиллятов) используются катализаторы [20–22]. Например, каталитический крекинг в США занимает 35% от объема переработки нефти, в то время как в России такая переработка нефти занимает лишь 6,6%, хотя именно она обеспечивает выпуск качественных бензина и дизельного топлива [19, 23]. Приоритетным направлением решения проблем нефтепереработки является разработка и создание новых эффективных катализаторов для основных каталитических процессов [23].

При каталитической переработке нефти и нефтепродуктов чаще всего используются комплексные алюмоникельмолебденовые катализаторы и катализаторы на основе Pt, Pd, Ni, Cu, Ag, Cr [20–22].

В качестве носителей металлических катализаторов при переработке нефти и нефтепродуктов чаще всего используются окись алюминия и алюмосиликаты [20–22]. Носитель должен обладать пористой структурой, высокой удельной поверхностью, механической прочностью и термической стабильностью [20, 22].

### 3.1.4. Каталитическая очистка газовых выбросов и нейтрализация выхлопных автомобильных газов

Промышленные предприятия, тепловые электростанции, автомобильный транспорт являются источниками выбросов в атмосферу оксидов серы, азота и углерода [24–27]. Ежегодно в мире выбрасывается в атмосферу более 700 миллионов тонн вредных веществ [26]. Каталитическая очистка газов от токсических при-

месей является наиболее эффективной и распространенной. В качестве активных компонентов катализатора используют один или несколько металлов, как правило, платиновой группы [24, 25].

При газоочистке, где время контакта мало, а скорость протока газов велика, наиболее оправдано применение блочных катализаторов [24]. Блочные катализаторы с развитой структурой обладают рядом уникальных свойств: высокая однородность геометрической структуры, максимальное соотношение поверхности к объему, низкое гидравлическое сопротивление, высокая механическая прочность и термостабильность [24]. Такие катализаторы широко используют в практике для газовой очистки. Их выпускают известные в мире фирмы: «Corning», «Engelhard» (США), «Siemens», «Degussa», «BASF» (Германия); «NGK» (Япония); «Haldor Topsoe» (Дания) и др. Однако экономически целесообразно использовать для очистки газов неблагородные металлы, в частности, никель и медь [24]. Так, в работе [24] показано, что медь-никелевые катализаторы, нанесенные на нержавеющую пористую сталь ФКС-5 проявляют высокую активность в процессах комплексной очистки газов от оксидов углерода и оксидов азота, степень превращения оксидов достигает 90%. К сожалению, большим недостатком такого катализатора является малая удельная поверхность (порядка нескольких м<sup>2</sup>/г).

### 3.1.5. Утилизация попутных нефтяных газов

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – смесь газов, состоящая, в основном, из метана, этана, пропана, бутана и изобутана, содержащая растворенные в ней высокомолекулярные жидкости. ПНГ является ценным углеводородным сырьем, выделяющимся в процессе добычи и переработки нефти, который из-за сложности его переработки сжигают в факелах непосредственно на месторождениях [28]. Объемы ежегодно добываемого, перерабатываемого и сжигаемого ПНГ оцениваются в 25 миллиардов кубометров. В 2009 году крупнейшие нефтедобывающие компании России сожгли в факелах более 20 миллиардов кубометров попутных нефтяных газов, что составляет 80% от объема его добычи. С 2012 г. появилось требование правительства РФ о 95% утилиза-

ции и переработке нефтедобывающими организациями попутного нефтяного газа [29, 30].

Одним из путей решения этой проблемы является переработка ПНГ в метанол и синтетическую нефть [28, 31]. Для этого используют специальные установки, работающие на никелевых катализаторах [28].

### 3.2. Виды катализаторов и способы их получения

Как было показано в предыдущем разделе, катализаторы на основе металлов широко используются в промышленности и экологии. В частности, катализаторы на основе никеля применяются при производстве из природного газа синтез-газа, который необходим для получения метанола и аммиака. Никелевые катализаторы используют при переработке попутных нефтяных газов (ПНГ) в метанол и синтетическую нефть, а также при производстве высококачественных бензина и дизельного топлива [8, 12, 22, 28, 33].

Медьсодержащие катализаторы широко используются [5, 6, 8–10] при производстве метанола и другой химической продукции, в частности, в процессе окисления пропилена, этилена и метанола [33].





Вышесказанное предопределило выбор объектов исследования – катализаторы на основе никеля и меди.

Традиционно в России и за рубежом для создания носителей катализаторов используют пористую керамику или оксидную основу, на которую различными способами (компактирование, диффузионное насыщение, нанесение из суспензии, химическое осаждение, плазменное напыление, пропитка, электрогидравлический удар и др.) наносят активные металлы и их оксиды. Затем для их восстановления, формирования каталитически активных центров, их закрепления на носителе проводится отжиг.

В качестве примера в таблице 3.1. приведены сравнительные характеристики существующих катализаторов на основе никеля, применяемых для паровой конверсии метана [8, 32].

Таблица 3.1.

**Сравнительные характеристики отечественных и зарубежных катализаторов паровой конверсии метана**

Наименование показателей	Значение показателей			
	«Johnson Matthey» (Великобритания)	«Sud Chemie» (Германия)	«Haldor Topsoe» (Дания)	НИАП-катализатор
Производитель	«Johnson Matthey» (Великобритания)	«Sud Chemie» (Германия)	«Haldor Topsoe» (Дания)	НИАП-катализатор
Внешний вид				
Содержание, NiO, масс. %	12-14	12-14	12-14	11-12
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	0.95	0.92	0.91	1.01
Порозность слоя, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0.57	0.56	0.57	0.52
Поверхность слоя, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	480	380	355	425
Относительный перепад давления в реакторе	1.00	1.05	1.25	1.05

Эти катализаторы получают по технологиям соосаждения, смешения, нанесения. В качестве носителя, как правило, используется пористая окись алюминия. Как показал анализ, используемые на сегодня технологии изготовления катализаторов порождают массу недостатков:

- малая удельная поверхность;
- слабая адгезия металла и основы;
- неоднородность структуры и фазового состава;
- низкая механическая прочность;
- плохая регенерация;

- низкая термическая стабильность;
- плохой теплообмен и контакт катализатора с газом;
- большое гидродинамическое сопротивление;
- большой объем загрузки катализаторов и соответственно габаритов реакторов.

Получение нанокатализаторов из обычных металлических частиц, имеющих наноразмеры и удельную поверхность (не более  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) также не целесообразно по экономическим и по технологическим причинам. Катализатор в виде слоя из наночастиц обладает огромным гидростатическим сопротивлением, он подвержен воспламенению, кроме того, требуются специальные фильтры для задержки и отделения наночастиц от реагентов [3].

Перспективными здесь могут стать нанокатализаторы на основе частиц с развитой поверхностью из благородных металлов и их оксидов, нанесенные на носители в виде сеток, лент, спиралей из нержавеющей стали; они более термостабильны, прочны, легко регенерируются, удобны в эксплуатации и занимают меньше пространства. Они должны иметь высокую удельную поверхность, пористую структуру, их можно регенерировать и многократно использовать, они должны сочетать в себе высокую прочность с антикоррозионными свойствами, стойкость к истиранию с электропроводностью и селективностью, иметь высокую газопроницаемость и термостабильность функциональных характеристик [23, 24].

### **3.3. Новый подход к нанокатализаторам с развитой поверхностью**

Данный раздел направлен на обсуждение методов создания из металлических пентагональных микро- и нанобъектов [34–42], принципиально новых катализаторов, у которых перечисленных недостатков практически нет, а удельная поверхность достигает значений  $200\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Необходимо, чтобы такие нанокатализаторы были хорошо закреплены на сетчатом носителе. В этом случае они не будут уноситься потоками технологических жидкостей или газов и могут быть легко и многократно регенерированы [44, 45]. Особая сетчатая структура носителя, развитая поверхность частиц на нем обеспечивает хорошие условия для

массо-теплообмена и более эффективное использование поверхности катализатора при проведении химических реакций. Аналогов таких катализаторов в мире пока не существует, и это – проблема, лимитирующая экономику и расширение каталитических производств. Разработка технологии, получение, исследование и внедрение в производство предлагаемых нанокатализаторов позволят резко уменьшить размеры каталитического реактора и стоимость его загрузки катализаторами, уменьшат импортную зависимость страны.

В качестве катализаторов мы не используем ни таблетки, как в стандартных катализаторах (миллиметровых размеров), ни наночастицы, как в нанокатализаторах (размером меньше 100 нм), а предлагаем необычные микрочастицы-«ежи» (размером 1–10 мкм), размещенные и закрепленные на сетчатом носителе, обладающие осями симметрии 5-го порядка, на поверхности которых сформированы нанопоры и нановискеры, а внутри – полости (таблица 3.2).

Полученная продукция в виде микрочастиц с нановискерами и нанопорами на поверхности и микрочастиц с внутренней полостью, окружённой наноразмерной оболочкой, относится к специфическим нанообъектам по трём признакам [40–45]:

- они имеют характерный диаметр меньше 100 нм (нановискеры, нанопоры, нанооболочки);
- имеют долю поверхностных атомов более 1%;
- свойства этих частиц резко отличаются от свойств обычных микро- и макрочастиц и кристаллов, имеющих тот же химический состав.

Нанокатализаторы обладают на несколько порядков более высокой газопроницаемостью, удельной поверхностью и низким уровнем гидростатического сопротивления. Объем загрузки катализатора в реакторах уменьшается в десятки раз, соответственно резко уменьшается и стоимость загрузки. Уникальная сетчатоячеистая структура носителя, развитая поверхность частиц на нем обеспечит лучшие условия массо-, теплообмена и более эффективное использование поверхности катализатора [44].

Таблица 3.2

**Сравнительная характеристика  
аналогов и новых нанокатализаторов**

Характеристики	Аналог 1	Аналог 2	Нанокатализатор
Форма	Шар, цилиндр	Шар, таблетка	Микрочастицы – «ежи»
Размер	5 – 15 мм	5 мм	5 – 15 мкм
Носитель	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Стальная сетка
Активный металл	5 – 25% (Ni)	50 – 60% (Cu)	5 – 25 % (Cu, Ni)
Удельная поверхность (м <sup>2</sup> /г)	30 – 50	80–100	200 – 300
Особенности	Сквозные каналы (1 – 2 мм)	Пористая структура	Нановискеры (25 – 100 нм)
Внешний вид			

Металлические нанокатализаторы и нанопористые материалы на сетках можно многократно регенерировать. Они сочетают высокую прочность с хорошей адгезией к носителю, обладают антикоррозионными свойствами, устойчивостью к истиранию, термической стабильностью и высокой селективностью. Эту продукцию можно использовать не только при производстве метанола, аммиака, утилизации попутных нефтяных газов, но и применять для загрузки каталитических систем очистки газовых выбросов, а нанопористые материалы использовать при создании адсорбционных фильтров.

Сравнительные характеристики аналогов и новых катализаторов указаны в таблице 3.2.



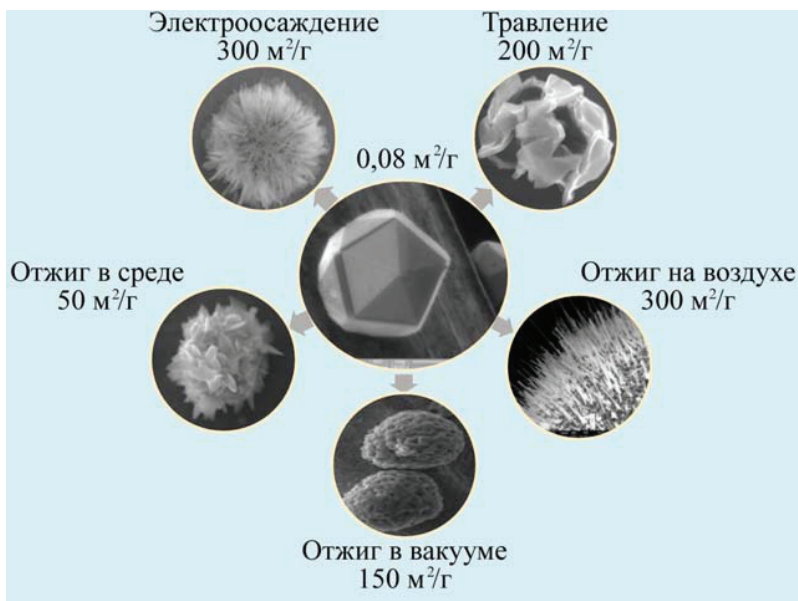
Новизна подхода состоит в том, что принципиально новые нанокатализаторы с развитой поверхностью предлагается получать из икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) на основе ГЦК-металлов, имеющих, шесть осей симметрии пятого порядка и содержащих уже в исходном состоянии высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа (таблица 3.2). Именно специфика этих частиц (особая огранка, наличие в них осей симметрии пятого порядка, дисклинаций, большая запасенная энергия) способствует образованию в них полостей в процессе отжига, а на их поверхности – вискеро́в, нанопор, специфического рельефа [34–36,40,43,44].

Сами частицы и слои из них предполагается выращивать методом электроосаждения металла на металлический сетчатый носитель из раствора электролита. Затем для получения развитой поверхности микрочастиц проводится специальная термообработка или (и) химическое травление, при которых частицы окисляются, теряют огранку, на их поверхности растут вискеры и образуются нанопоры, а внутри – полости [43, 44]. Удельная поверхность микрочастиц, нанесённых на носители, увеличивается в тысячи раз (рис. 3.1).

Основная идея подхода, заключается в том, чтобы большую упругую энергию запасенную в объеме ИМЧ в процессе электрокристаллизации, в виде дисклинационных дефектов, целенаправленно превратить в поверхностную, то есть создать из икосаэдрических малых частиц, имеющих удельную поверхность  $0,05 \text{ м}^2/\text{г}$ , нано- и микрообъекты с развитой поверхностью (до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При этом процесс изготовления нанокатализаторов осуществляется на недорогом, простом и надежном оборудовании, обеспечивающем выполнение двух основных технологических операций:

— выращивание методом электроосаждения металла из раствора электролита на носителях в виде стальной или титановой сетки ИМЧ микронных размеров, обладающих большим запасом упругой энергии (рис. 3.1).

— проведение отжига с целью закрепления частиц и формирования на их поверхности нанопор и вискеро́в (плотность  $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Удельная поверхность частиц-«ежей» при этом возрастает на 4 порядка (от  $0,05$  до  $200-300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (рис. 3.1).



**Рис. 3.1.** Способы получения из ИМЧ нано- и микрообъектов с развитой поверхностью

#### **3.4. Теоретические основы увеличения удельной поверхности пентагональных малых частиц**

В физике твердого тела к настоящему времени установлено, что размер исследуемого физического объекта является важным параметром, определяющим его свойства (так называемый, размерный эффект). Отличие свойств малых частиц от свойств массивных образцов было замечено уже давно и используется в самых разнообразных технических приложениях очень широкого спектра. Порошки из малых частиц работают в качестве катализаторов несравненно лучше, чем массивные образцы из тех же материалов. [34, 45, 46, 47].

### 3.4.1. Пентагональная симметрия в нано- и микрочастицах

Одним из проявлений размерного эффекта в малых частицах является возникновение в них осей симметрии пятого порядка, запрещённых классическими законами кристаллографии. В настоящее время пятерная симметрия обнаружена практически у всех ГЦК-металлов [34, 48, 49, 50].

Образование атомных кластеров – наночастиц с пентагональной симметрией энергетически выгодно [34, 46, 47] в наноразмерном диапазоне (рис. 3.2).

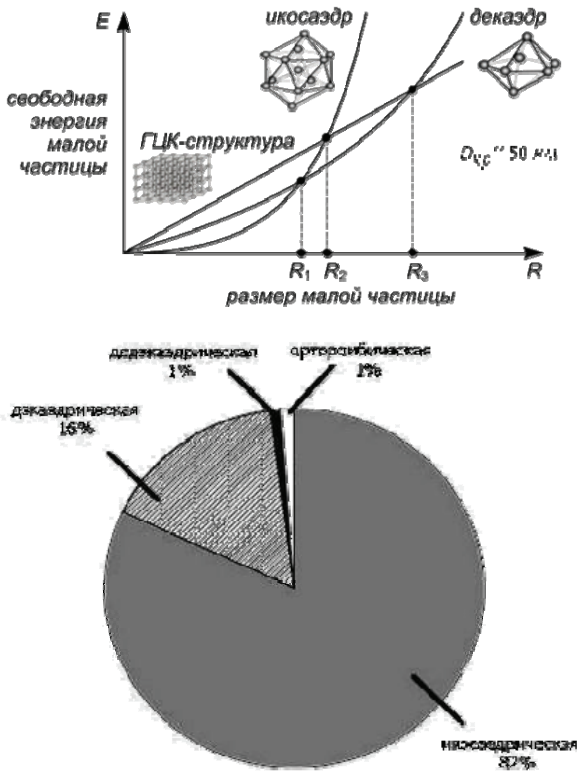


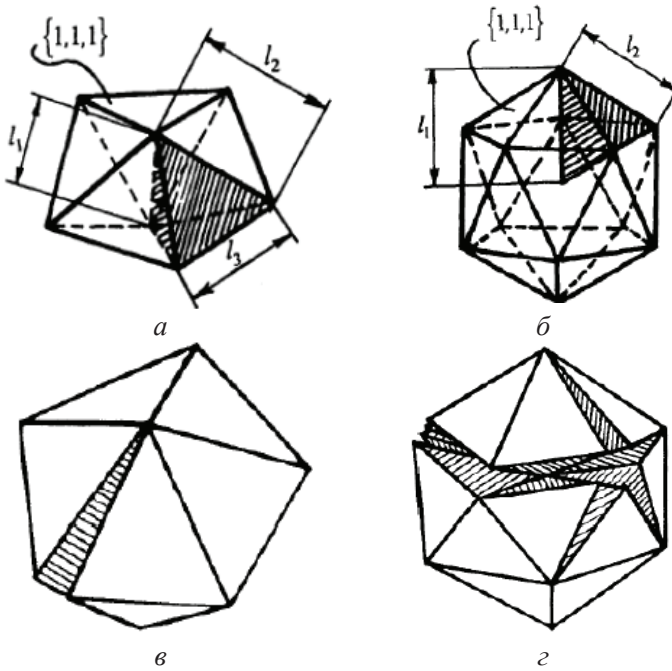
Рис. 3.2. Энергетическая выгодность образования пентагональных частиц в наноразмерном диапазоне [46, 47].

Кристаллы с пятерной симметрией обладают специфическими свойствами: в них нарушен дальний порядок; имеется высокая концентрация двойниковых границ раздела; запрещено трансляционное скольжение дислокаций; четко выражена текстура и, соответственно, анизотропия свойств [34, 51–58]. Ожидается, что покрытия, пленки и порошки из таких кристаллов, в силу специфических особенностей их строения, будут обладать уникальными свойствами. Поэтому изучение пентагональных частиц, кристаллов, покрытий, пленок и порошков, состоящих из них, сейчас весьма актуально для развития теории твёрдого тела и для решения практических вопросов по созданию новых конструкционных материалов.

Основные (базовые) типы габитуса малых пентагональных частиц (ПЧ) с осями симметрии пятого порядка изображены на рис. 3.3.

Во-первых, это декаэдрические частицы (рис. 3.3*а*), вторых, икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) (рис. 3.3*б*). Повидимому, декаэдрические наночастицы являются исходной формой для ИМЧ. Для веществ с квазикристаллической структурой обнаружены также малые частицы, обладающие габитусом пентагонального додекаэдра [52]. Как правило, икосаэдрическая структура характерна для частиц размером от 1 до 100 нм [46, 56]. Этот тип частиц получен использованием различных методов выращивания, таких как паровое осаждение, коллоидный и электрохимические методы. [34, 46, 47, 56].

Обычно размер ПЧ составляет десятки и сотни ангстрем. Такие наночастицы являются достаточно совершенными, т.е. могут содержать минимально возможное число внутренних дефектов. При большем размере совершенство наночастиц нарушается. Однако показано, что ПЧ могут иметь диаметр десятки микрометров [34, 35, 46, 47]. Рост пентагональных частиц до микрометров обусловлен реализацией в частице различных релаксационных процессов [39, 59, 60]. Рассмотрим подробнее особенности строения декаэдрических и икосаэдрических частиц металлов, имеющих микроразмеры и специфическую огранку, как правило, наночастицы с икосаэдрическим или декаэдрическим расположением атомов имеют пентагональную электронограмму и форму близкую к сферической, без четкой огранки [34].



**Рис. 3.3.** Основные формы пентагональных частиц: декаэдр (а) и икосаэдр (б) [51]. Дефицит телесного угла в наночастицах, сконструированных из правильных тетраэдров: декаэдр с вертикальной щелью (в); икосаэдр со сложной конфигурацией щели (г)

Кристаллографический анализ показывает [34, 35, 43], что внешние грани микроскопических декаэдрических и икосаэдрических частиц являются плотноупакованными плоскостями типа (111) ГЦК решетки, что при малых размерах частиц способствует образованию пентагональной симметрии (рис. 3.1, рис. 3.3).

Это позволяет выдвинуть весьма простую идею о структуре ПЧ. Было показано, что декаэдрическая частица может быть составлена из пяти, а икосаэдрическая – из двадцати слабо искаженных монокристаллических областей тетраэдрической формы (рис. 3.3). Отдельный тетраэдр является плотноупакованным элементом ГЦК структуры. Тетраэдры стыкуются друг с другом по границам типа (111), которые превращаются внутри наноча-

стицы в двойниковые границы. Из-за этого такие частицы иногда называют множественно сдвойникованными частицами.

Хорошо известно, что трехмерное пространство не может быть плотно упаковано правильными тетраэдрами с длиной ребра  $l$  [52]. Поэтому для декаэдрической частицы (рис. 3.3а) возможны два типа соотношений между длинами ребер  $l_1, l_2, l_3$  входящих в неё тетраэдров:

$$1) \quad l_1 = l_2, \quad l_3 = \sqrt{3} \, l_2 \sin \pi/5 \approx 1,02l_2, \quad (l_1 < l_3);$$

$$2) \quad l_2 = l_3, \quad l_1 = l_2 \sqrt{3 - \text{ctg}^2 \pi/5} \approx 1,05l_2, \quad (l_1 > l_3).$$

Аналогично, расстояние от центра икосаэдра до его вершины (рис. 3.3б) меньше длины ребра  $l_2$ , принадлежащего его поверхности ( $l_2 \approx 1,05 \cdot l_1$ ). Таким образом, при укладке правильных тетраэдров в структуру декаэдра или икосаэдра возникает дефицит телесного угла – незаполненная веществом щель (рис. 3.3в, г). В случае декаэдрической частицы дефицит телесного угла  $\beta_D$  равен:

$$\beta_D = 4\pi - 20 \arcsin \sqrt{\frac{1}{3}} \approx 0,08\pi.$$

Для ИМЧ – он в шесть раз больше:

$$\beta_I = 6\beta_D \approx 0,49\pi.$$

Для образования компактной наночастицы необходимо устранение этого дефицита, что, однако, связано с увеличением внутренней энергии частицы.

Декаэдрическая частица имеет 7 вершин, 15 ребер и 10 граней, одну ось пятого порядка, перпендикулярную ей зеркальную плоскость симметрии и пять других зеркальных плоскостей, содержащих эту ось.

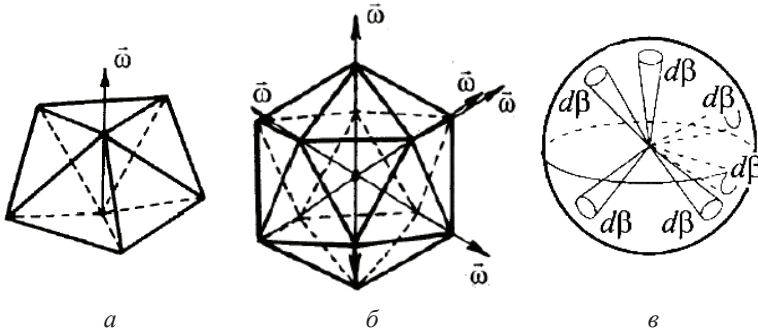
При полном заполнении атомных слоёв в декаэдрической наночастице её структура становится наиболее стабильной, когда число атомов в таких «магических» частицах

$N_D = \frac{n}{6}(10n^2 + 15n + 17)$ , где  $n$  – номер оболочки, что составляет ряд: 7, 29, 76, 158, 285 и т.д. Объемная плотность декаэдрической частице несколько ниже объемной плотности ГЦК решетки.

ИМЧ имеет 12 вершин, 20 граней и 30 ребер, 6 осей пятого порядка, проходящих через вершины, десять осей третьего по-

рядка, проходящих через центры граней, 15 зеркальных плоскостей симметрии, перпендикулярно пересекающих ребра. В рамках оболочечной модели «магические» кластеры содержат атомов, что составляет ряд: 13, 55, 147, 309, 561 и т.д. [53]. Объемная плотность ИМЧ довольно низка и составляет  $\approx 0,69$ . Численные расчеты [52, 54] показывают, что центральная часть ИМЧ весьма уплотнена: радиальные межатомные расстояния сжаты, а тангенциальные межатомные расстояния в периферийной части ИМЧ, наоборот, растянуты.

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал по свойствам и структуре декаэдрических и икосаэдрических частиц, наблюдению в них дефектов и неоднородной упругой деформации [34, 35, 44, 59]. Имеется несколько моделей структуры таких частиц, но, по всей видимости, самой продуктивной из них оказывается дисклинационная [51, 57, 59] (рис. 3.4).



**Рис. 3.4.** Дисклинационные модели: *a* – декаэдрической частицы; *б* – икосаэдрической частицы; *в* – дисклинационная модель Маркса–Иоффе

Для декаэдрической частицы дефицит угла ликвидируется введением в частицу положительной клиновидной дисклинации мощностью  $\omega = \beta_D / 2 \approx 7^\circ 20'$ . Икосаэдрическая наночастица имеет шесть таких дисклинаций общей мощностью  $\omega_1 = 0,49\pi$ , проходящих как показано на рис. 3.4б.

В рамках континуальной модели, мы можем считать икосаэдрическую частицу сферической, но вести расчет с таким количеством дефектов в системе не представляется удобным, что приводит к идее об использовании другой модели т. н. дисклинации Маркса–Иоффе [55]. Она представляет собой дисклинацию особого типа, равномерно распределенную по объему сферы (рис. 3.4 в).

Деформации в икосаэдрической частице могут быть вычислены [55], когда мы заменяем частицу упругой сферой, имеющей тот же недостающий объем (около 12%), но равномерно распределенный на весь сфероид (рис. 3.4 в). Это эквивалентно угловому усреднению деформаций и может быть представлено как множество тонких радиальных конусов, стягивающих каждый бесконечно малый телесный угол в центр и заполняющими равномерно весь объем. Далее эти конусы стискиваются внешними силами (сохраняя прежнюю длину) до тех пор, пока они не соприкоснутся и «склеятся» вместе (рис. 3.4 в).

Упругая энергия дисклинации Маркса–Иоффе, находящейся в малой частице, радиусом  $R$ , вычисляется по формуле [55]:

$$E_{\chi} = \frac{8\pi(1+\pi)}{27(1-\pi)} G\chi^2 R^3,$$

где  $\chi$  – деформация, отвечающая дефициту телесного угла и связанная с мощностью дисклинации соотношением

$$\chi = \frac{\beta_l}{8\pi}.$$

#### 3.4.2. Физические принципы трансформации накопленной энергии ИМЧ

Как видно, энергия сильно зависит от размера частицы и мощности дисклинации. Отсюда вытекает основная идея подхода – превратить запасенную в объеме ИМЧ упругую энергию в энергию поверхностную. Здесь возможно несколько сценариев:

На первом этапе методом электроосаждения выращивают ИМЧ с частичной дисклинацией, обладающих большим запасом объемной упругой энергии, которую в последующем целена-



правленно превращают в поверхностную (рис. 3.1). Энергия запасается в процессе электрокристаллизации в виде высокоэнергетических дефектов, находящихся в объеме ИМЧ: частичной дисклинации Маркса–Йоффе мощностью  $\beta = 0,49\pi$ , а также в виде оборванных двойниковых и деформационных границ, двойниковых вставок и дислокаций (рис. 3.5, рис. 3.6)

Затем развитую поверхность (десятки и сотни  $\text{м}^2/\text{г}$ ) у икосаэдрических частиц формируют в виде нанопор, нановискеров, внутренних полостей, ступенек, окисных пленок, специфического рельефа и др. Основными способами формирования развитой поверхности для ИМЧ являются: химическое травление (вытравливание материала с искаженной кристаллической решеткой внутри частицы), электроосаждение покрытий слоёв с развитой поверхностью на поверхности ИМЧ; отжиг ИМЧ на воздухе в специальной атмосфере или вакууме (рис. 3.1). Так травление ИМЧ меди, имеющих размеры 10 мкм и удельную поверхность  $0,08 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 3.1) привело к увеличению поверхности до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Формирование при отжиге и плохом вакууме губчатой нанопористой морфологии также может увеличить удельную поверхность ИМЧ на порядки (рис. 3.1).

Самый эффективный способ увеличения удельной поверхности – это термообработка ИМЧ при определенных режимах в соответствующей атмосфере. Например, этим способом удалось увеличить удельную поверхность микрочастиц размером в 10 мкм, имеющих исходную удельную поверхность  $0,05\text{--}0,08 \text{ м}^2/\text{г}$  на 3–4 порядка. При этом концентрация нановискеров диаметром меньше 100 нм и длиной несколько мкм на поверхности микронной икосаэдрической частицы достигала  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис. 3.1).

### 3.5. Новые технологические способы получения нано- и микрообъектов с развитой поверхностью

В этой части главы представлены результаты экспериментов, связанных с исследованием особенностей структуры ИМЧ, нано- и микрообъектов и материалов с развитой поверхностью. Частицы, слои из которых имеют пористую структуру и высокоразвитую поверхность, закреплены на металлическом сетчатом носителе. Такие материалы могут использоваться в качестве нанокатализаторов, например, в процессе производства метанола или при очистке газовых выбросов от токсических загрязнений.

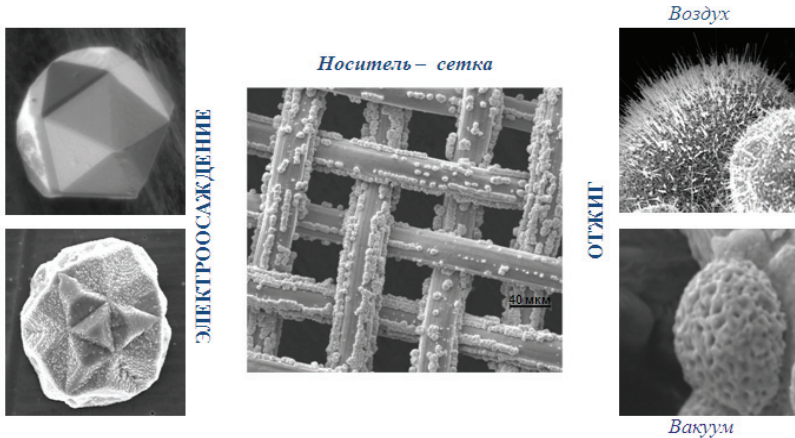
Механизмы формирования пористой структуры и развитой поверхности в икосаэдрических малых частицах в процессе отжига и химического травления рассмотрим на примере меди.

#### 3.5.1. Методика получения ИМЧ с развитой поверхностью

Медные икосаэдрические малые частицы получали по авторской методике [36, 45, 46]. Для электролиза использовался сернокислый медный электролит, анод из электролитической меди, а в качестве подложки – сетчатый носитель из нержавеющей стали типа 12Х18Н10Т с размером ячейки 40 мкм и диаметром проволоки 30 мкм. Электролиз осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при низких перепадах напряжений 70–120 мВ.

Икосаэдрические малые частицы выращивали на сетчатом носителе до размеров 10–15 мкм, затем частицы отжигали в вакуумной печи с остаточным давлением  $10^{-5}$  мм. рт. ст. при температурах 100–850 °С с шагом 50° и временем выдержки до 2 часов. Отжиг на воздухе осуществлялся в более узком диапазоне температур 100–600 °С. Таким образом, процесс получения объектов с развитой поверхностью осуществлялся за счет реализации двух технологических операций: выращивание методом электроосаждения ИМЧ на сетчатом носителе и превращение их путем термообработки в объекты с нанопорами и нановискерами на поверхности (рис. 3.5.)

Для исследования влияния температурных полей на структуру икосаэдрических малых частиц использовали сканирующую дифференциальную калориметрию, просвечивающую растровую электронную, а также атомно-силовую микроскопию.



**Рис. 3.5.** Комбинированная технология получения объектов с развитой поверхностью. Основные технологические операции: электроосаждение + отжиг.

### 3.5.2. Эксперименты по исследованию структуры ИМЧ и её эволюции в температурных полях

Особенности структуры икосаэдрических малых частиц меди, полученных методом электроосаждения, на которых удастся сформировать развитую поверхность, детально изучены в работах [34–36, 40, 43, 44]. Согласно этим работам, совершенная икосаэдрическая частица имеет 20 граней, шесть осей симметрии пятого порядка, проходящих через вершины, десять осей третьего порядка, проходящих через центры граней, 15 зеркальных плоскостей симметрии (рис. 3.1, рис. 3.3, рис. 3.6). Все грани икосаэдрических частиц принадлежат одному семейству  $\{111\}$ .

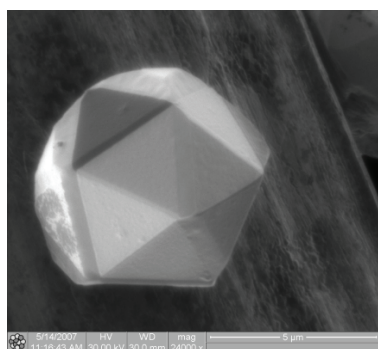
В икосаэдрических малых частицах атомы вблизи плоскостей двойникования расположены в узлах ГПУ-решетки, отдель-

ные сектора икосаэдра имеют локальную ГЦК-решетку, а пентагональная симметрия частицы обусловлена наличием в ней дефекта дисклинационного типа (рис. 3.1), а именно частичной клиновой дисклинации. Электронограмма от центра частицы имеет пентагональную симметрию. Параметр плотности упаковки такой икосаэдрической структуры существенно зависит от размера частицы и варьируется от 0,63 (хаотическая упаковка) до 0,74 (ГЦК-решетка).

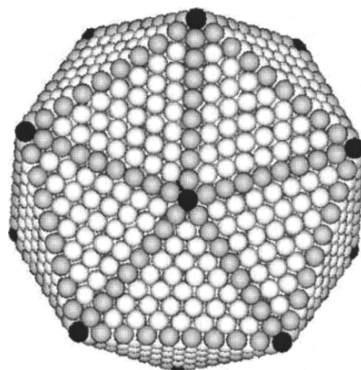
Устойчивость ИМЧ в области малых размеров связана с выигрышем в поверхностной энергии. Расчеты показывают [46–51, 56, 57], что при размерах  $d \approx 100$  нм существование ИМЧ энергетически уже невыгодно. Однако, на практике (рис. 3.1, 3.2, 3.5) ИМЧ вырастают до десятков микрометров [35, 44]. Это объясняется тем, что в процессе роста или отжига ИМЧ в ней реализуется целый ряд релаксационных процессов (рис. 3.2а), связанных с появлением внутри и на поверхности ИМЧ дислокаций, частичных дисклинаций, двойниковых вставок, полостей, нанопор, вискеров и т.д. [39, 51, 57, 59].

Проведенные ранее исследования [34–36, 43, 44], позволяют нам утверждать, что ИМЧ меди в виде бакеболов и звездчатых многогранников вырастают в процессе электрокристаллизации из икосаэдрических зародышей до микронных размеров, содержат двойниковые границы, обрывающиеся в центре частицы (рис. 3.6 б–г), и содержат также двойниковые прослойки и вставки (рис. 3.6 в).

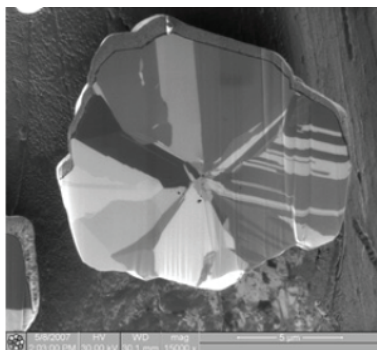
Известно, что термообработка способствует реализации различных релаксационных механизмов, которые могут приводить к изменению структуры и морфологии частиц. Нами установлено, что при отжиге в вакууме вплоть до температур 500°C (в зависимости от размера) видимых изменений морфологии поверхности ИМЧ не наблюдается и сохраняется четкая огранка (рис. 3.6 а). Начиная с температур 500–600°C ИМЧ теряют четкую огранку и приобретают сфероидальную форму (рис. 3.7б). На их поверхности образуются нанопоры, а внутри – полости (рис. 3.7 г).



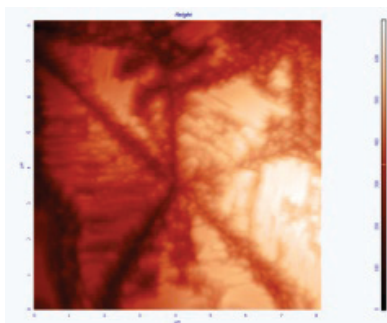
*a*



*б*



*в*



*г*

**Рис. 3.6.** Икосаэдрическая малая частица (ИМЧ) (*a*); компьютерная модель (*б*); разрез частицы с помощью ионной пушки (*в*); АСМ с микрошлифа вершины ИМЧ (*г*)

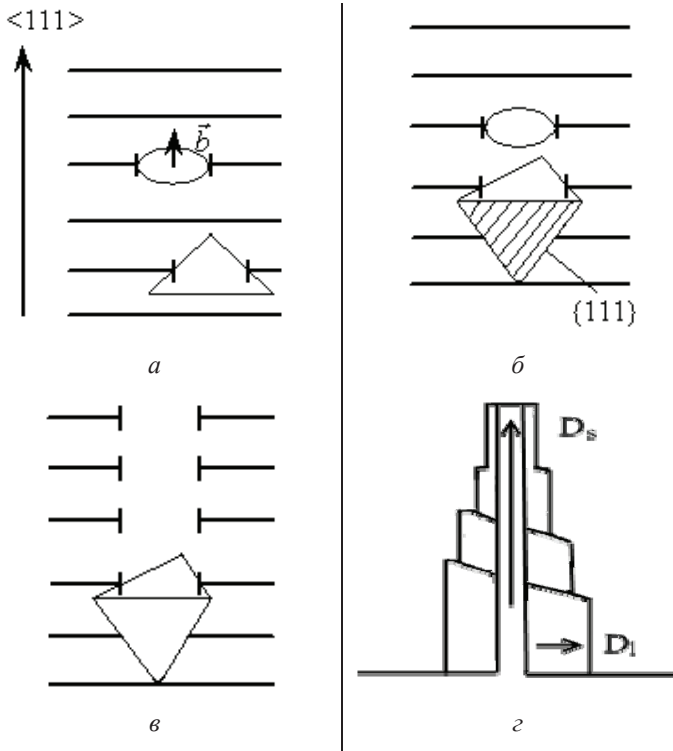
Отжиг в вакууме при более высоких температурах (более  $900^{\circ}\text{C}$ ) приводит к полному испарению электролитического осадка меди.

При отжиге этих же частиц на воздухе структура начинает меняться уже при температура  $350^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.7*a*).



Как указывалось выше, ИМЧ состоит из ГЦК-секторов, ограниченных специфическими плоскостями  $\{111\}$  (рис. 3.3 *a, б*), их основания обеспечивают огранку частицы.

При наличии высокой концентрации неравновесных вакансий ( $C_v = 10^{-4}$ ), которые образуются в процессе электроосаждения и последующего отжига икосаэдрических частиц электролитической меди, они собираются в диски, расположенные в плоскостях плотной упаковки  $\{111\}$  (рис. 3.8 *a*).



**Рис. 3.8.** Схемы образования в плоскостях  $\{111\}$  при отжиге вакансионных петель (*a*); тетраэдров дефекта упаковки (*б*) и радиальных пористых каналов (*в*). Схема роста на поверхности частиц нановискеров (*г*).

Поскольку при отжиге имеется постоянно действующий источник, а значит и избыток вакансий, то диск растет в ширину, поглощая вакансии по периметру, это реализуется переполнением краевой дислокации. Энергия окаймляющей дислокации будет минимальна, если круговая петля превратится в плоский треугольник – дефект упаковки (рис. 3.8а). Периметр этого слоя (дефекта вычитания) ограничивает частичная дислокация Франка, ее вектор Бюргерса  $\mathbf{b} = 1/3 \langle 111 \rangle$  направлен перпендикулярно плоскости дефекта (рис. 3.8а). При концентрации вакансий  $C_v = 10^{-4}$  плотность дислокационных петель, при их размерах  $R \approx 50b$ , может достичь значений порядка [45]:

$$\rho = \frac{C_v}{Rb} = 10^9 \text{ см}^{-2}.$$

Поскольку процесс образования вакансионных дисков происходит в ГЦК секторах медных частиц, имеющих форму перевернутых треугольных пирамид (рис. 3.3, 3.6), в условиях, когда на вакансии и дислокации действует упругое дальнедействующее поле напряжений от дисклинации, находящейся в центре частицы (рис. 3.б,в), то из плоского дефекта образование за счет скольжения частичных дислокаций по плоскостям  $\{111\}$  объёмного тетраэдра дефекта упаковки (рис. 3.8 б,в).

Образование тетраэдров дефектов упаковки путем скольжения частичных дислокаций по плоскостям  $\{111\}$  закончится, когда все грани тетраэдра будут покрыты дефектами упаковки, параллельными граням ГЦК секторов в ИМЧ (рис. 3.8б).

При одинаковом количестве вакансий образование тетраэдров энергетически выгоднее, чем образование плоских дефектов упаковки [61], если  $E_{sf} < 0,13G \frac{b}{L}$ , где  $L$  – длина ребра тетраэдра.

Это означает, что в ИМЧ меди из рождающихся вакансий могут образовываться в процессе электрокристаллизации или отжига тетраэдры дефектов упаковки с длиной ребра  $L$  не более 0,1 мкм.

В условиях, когда источник неравновесных вакансий действует постоянно, дислокационные петли, окаймляющие диск вакансий, в поле напряжений дисклинации имеют возможность неконсервативно перемещаться в плоскостях  $\{111\}$ , перпендикулярных радиусу частицы (рис. 3.8а,б). Петлям энергетически вы-

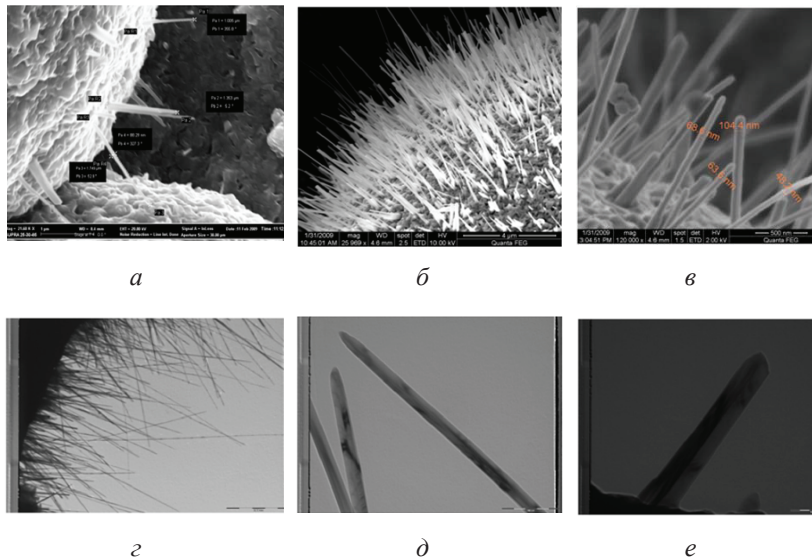


годно разместиться друг под другом и образовать пористые каналы, начинающиеся на тетраэдре дефекта упаковки (рис. 3.7а, 3.8б).

Таким образом, при отжиге ИМЧ, под действием поля дисклинации, вакансионные петли располагаются в плоскостях  $\{111\}$  параллельно граням поверхности частицы друг под другом, так, чтобы вектора частичных дислокаций совпадали. При этом образуются радиально направленные нанопоры, выходящие на поверхность ИМЧ и заканчивающиеся на тетраэдрических дефектах упаковки (рис. 3.7, 3.8в.). Размеры пор определяются размерами основания тетраэдра, т.е. их диаметры не превышают 0,1 мкм, причем все они примерно одинаковы. Радиальные поры пентагональной формы формируются так же вдоль линий частичных дисклинаций, расположенных в ИМЧ на 6-ти осях симметрии 5-го порядка (рис. 3.4, 3.6). Так на поверхности ИМЧ образуется после отжига развитая сетка нанопор (рис. 3.7 б,в), их поверхностная плотность достигает  $10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Вначале, когда частица еще сохраняет огранку, поры, выходящие на поверхность  $\{111\}$ , имеют треугольную форму. При повышении температуры отжига они приобретают цилиндрическую форму и являются транспортными каналами, по которым атомы металла могут диффундировать из объема на поверхность, при этом в частице формируется внутренняя полость (рис. 3.7г). В случае когда отжиг проводили в атмосфере воздуха, на поверхности икосаэдрических малых частиц при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  наблюдалось образование вискероов (рис. 3.9в). На медных ИМЧ вискероы росли при температурах начиная с  $400^\circ\text{C}$  (рис. 3.9в). Мы считаем, необходимым условием их появления является атмосфера, наличие дисклинаций и пористых каналов. После нагрева до  $450^\circ\text{C}$  частица теряет огранку и на ее поверхности появлялись редкие цилиндрические вискероы до 1–2 мкм в длину и диаметром до 50 до 100 нм (рис. 3.9а), а также многочисленные выступы, ступеньки, нанопоры. Во второй период (уже примерно через 15 минут выдержки при  $450^\circ\text{C}$ ) вискероы увеличивались до 6–7 мкм (рис. 3.9б), их плотность достигала  $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ . В третий период (выдержка при  $450^\circ\text{C}$  более 30 минут) вискероы достигали максимальной длинны  $\sim 10\text{--}15$  мкм (рис. 3.9в,д), их число доходило до  $10^9\text{--}10^{10} \text{ см}^{-2}$ . При более высоких температурах ( $\approx 600^\circ\text{C}$ )

зарождение и рост вискеро́в на поверхности прекращается, возможно, они расплавляются. Известно, что температура плавления у нанобъектов значительно ниже, чем в массивных материалах [45, 56].



**Рис. 3.9.** Кинетика роста вискеро́в в процессе отжига

Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения, показывает, что большинство вискеро́в представляют собой практически идеальные цилиндры с небольшой конусностью (рис. 3.4а–в) с диаметром менее 100 нм. Исследования сравнительно крупных (более 100 нм) вискеро́в при высоких увеличениях показывают, что они имеют огранку в форме пятиугольного полиэдра, т.е. обладают пентагональной симметрией (рис. 3.9е). Вискеро́в, имеющие пентагональную форму, вероятно, растут на выходах дисклинации из ИМЧ. Энергия дисклинации при таких диаметрах крайне мала [51, 58] и поэтому наличие дисклинации в вискеро́в с пентагональной симметрией энергетически оправдано. Мы считаем, что на нанопорах, выходящих на поверхность, могут расти на воздухе цилиндрические вискеро́в из окиси меди, в

то время как на частичных дисклинациях, расположенных вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , вис커ры приобретают пентагональную симметрию.

Просвечивающая электронная микроскопия подтверждает данные сканирующей о практически идеальной форме цилиндрических вискеро́в с заостренной вершиной (рис. 3.9*з-е*). Кроме того, при высоких увеличениях (рис. 3.9*д*) видно, что структура таких вискеро́в практически не имеет дефектов, поскольку при таком малом диаметре (менее 30 нм) их образование становится энергетически не выгодно. Для изучения структуры вискеро́в, были сняты электронограммы от одиночных кристаллов и проведен их энергодисперсионный анализ (рентгеноспектральный микроанализ). Полученные результаты исследования структуры и химического состава вискеро́в позволяют предположить, что исследуемые вискеры представляют собой нитевидные монокристаллы оксида меди  $\text{CuO}$  с практически бездефектной структурой и игольчатой вершиной.

Таким образом, если отжиг ИМЧ производится на воздухе, то на их поверхности растут вискеры из окиси меди (рис. 3.9), если в вакууме, то образуются только нанопоры (рис. 3.7). Причем на нанопорах, мы считаем, могут расти цилиндрические вискеры, в то время как на частичных дисклинациях, расположенных вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , вискеры приобретают пентагональную симметрию. Выходы дисклинаций и радиальные пористые каналы обеспечивают на поверхности дефектные места, необходимые для роста вискеро́в.

В данном случае, для образования окиси меди катионы металла поставляются с помощью направленной диффузии по дефектам изнутри частицы. Диффузия катионов металла, в температурном и силовом поле, к кончику уса, поддерживающая его рост осуществляется по ядру частичной дисклинации или нанопористым каналам, а затем путем поверхностной диффузии вниз за пределы усов, пока он на ступени не соединится с окисляющим ионом (рис. 3.8*з*).

Напряжения, создаваемые дальнедействующим полем точечной дисклинации в ИМЧ, вызывают направленные интенсивные транспортные потоки атомов по дефектам и пористым каналам, поставку строительного материала к центрам зарождения с

последующим ростом вискеро́в, а высокая температура обеспечивает рекристаллизационные процессы и потерю огранки частицей (рис. 3.7, 3.9). Оценки показывают, что при температурах порядка 400–500°C это вполне реально. Так как CuO вискеро́в растут на поверхности икосаэдрических частиц меди, грани которых до отжига имели индексы {111}, то их направления роста будут близки и сонаправлены. Сами нанопоры и пористые каналы образуются из неравновесных вакансий имеющихся в электролитической меди или генерируемых в процессе отжига крайне неравновесной структуры ИМЧ.

Таким образом, образование каналов, полостей и рост вискеро́в в температурном поле стимулируется мощным источником – дисклинацией, находящейся в ИМЧ. При этом сравнительно крупные вискеро́в, имеющие пентагональную огранку, образуются и растут на дисклинациях типа  $\langle 110 \rangle$ . Их значительно меньше и они не совпадают по направления с «лесом» цилиндрических вискеро́в, выросших на нанопорах, расположенных перпендикулярно граням {111} ИМЧ.

### **3.6. Методика и практика получения нанокатализаторов на основе меди**

Методика получения нанокатализаторов на основе меди включает следующие технологические операции:

1. Выбор сетчатого носителя: сетка из нержавеющей стали с ячейками 40–100 мкм, диаметр проволоки 20–30 мкм.

2. Подготовка носителя под электроосаждение: промывка, очистка, обеззараживание.

3. Выращивание в сернокислом электролите меднения на сетчатом носителе икосаэдрических частиц до размеров 5–15 мкм. Режим электроосаждения: потенциостатический (пере-напряжение 70–120 мВ).

4. Термообработка икосаэдрических частиц, нанесенных на сетчатый носитель на воздухе: нагрев со скоростью 10–20 град/мин и выдержка 1–3 часа при температурах 400–500°C.

5. Контроль качества покрытия. Определение удельной поверхности.

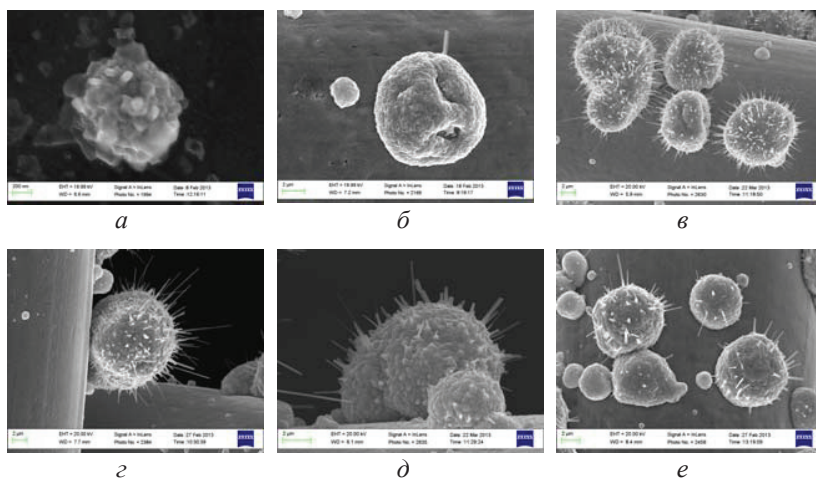
Можно также выращивать нановискеры на поверхности ИМЧ меди без предварительного нагрева путем помещения медных частиц в печь, уже нагретую до заданной температуры. Эти режимы представлены в таблице 3.3. Данные эксперименты показали, что массовое образование вискеро́в на поверхности медных частиц при их отжиге происходит при температуре 400°C и времени выдержке в печи в течение 4 часов. На рис. 3.10 представлены одиночно расположенные на сетчатом образце медные частицы с вискерами, а на рис. 3.11 – скопления близкорасположенных медных частиц после отжига, напоминающие «лес» вискеро́в.

Т а б л и ц а 3.3

**Режимы термообработки медных частиц,  
помещенных в нагретую до заданной температуры печь**

№	Температура отжига	Выдержка при заданной температуре	Размеры вискеро́в		Количество вискеро́в на 1 см <sup>2</sup>
			Длина <i>l</i>	Диаметр <i>d</i>	
1	350°C	4 часа	–	–	–
2	400°C	2 часа	–	–	–
3	400°C	3 часа	3-4 мкм	80-250 нм	10 <sup>7</sup>
4	400°C	4 часа	4-6 мкм	40-100 нм	10 <sup>8</sup>
5	400°C	5 часов	4-6 мкм	100-150 нм	10 <sup>7</sup>
6	400°C	5,5 часов	2-5 мкм	120-300 нм	10 <sup>7</sup>
7	500°C	1 ч.	–	–	–

Для расчета удельной поверхности материала сначала находили количество вискеро́в на поверхности одной частицы и определяли удельную поверхность одного вискеро́ва. Подобный расчет проводился для пяти наблюдаемых частиц. Затем усредненная величина пересчитывалась на площадь поверхности в  $1 \text{ см}^2$ .



**Рис. 3.10.** Образцы медных частиц после отжига в печи, нагретой до температуры:  $T = 350^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 3 часов (а);  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки 2 часа (б);  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки 3 часа (в);  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки 4 часа (г);  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки 5 часов (д);  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки 5,5 часов (е)

В местах сетчатого образца, покрытого скоплениями медных частиц, после отжига плотность вискеро́в даже превышает их количество на одиночных медных частицах при тех же режимах отжига. Эта плотность становится максимальной и достигает  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  при температуре отжига  $400^\circ\text{C}$  и времени выдержки 4 часа.

Как видно по данным измерений, приведенным в таблицах 3.1 и 3.2, и на рис. 3.12, размеры вискеро́в находятся в широких интервалах и существенно зависят от температуры и времени отжига. Например, при двухчасовой выдержке в печи при температуре  $400^\circ\text{C}$  вискеро́вы еще практически не образуются (см. таблицу

3.3), при 3-х часовой – их образуется достаточно много, но только небольшая их часть имеет диаметр, лежащий в нанодиапазоне. При четырехчасовой выдержке в печи плотность вискероувеличивается на порядок, при этом сужается интервал, в котором находятся диаметры вискероувеличения, большая часть вискероувеличения имеет размеры, не превышающие 100 нм. При увеличении времени отжига еще на 1 час образуются, как правило, вискероувеличения, с размерами, превышающими нанодиапазон. При дальнейшем увеличении времени выдержки до 5,5 часов количество вискероувеличения уменьшается, а их диаметр еще более увеличивается. Таким образом, варьируя режимы электролиза можно вырастить на сетчатом носителе медные микрочастицы, имеющие ГЦК-решетку или икосаэдрическое расположение атомов, затем проводится при определенных температурах отжиг на воздухе с целью получения нанокатализаторов с развитой поверхностью (сотни м<sup>2</sup>/г) в виде нановискероувеличений, нанопор и специфического рельефа (рис. 3.5, рис. 3.11).

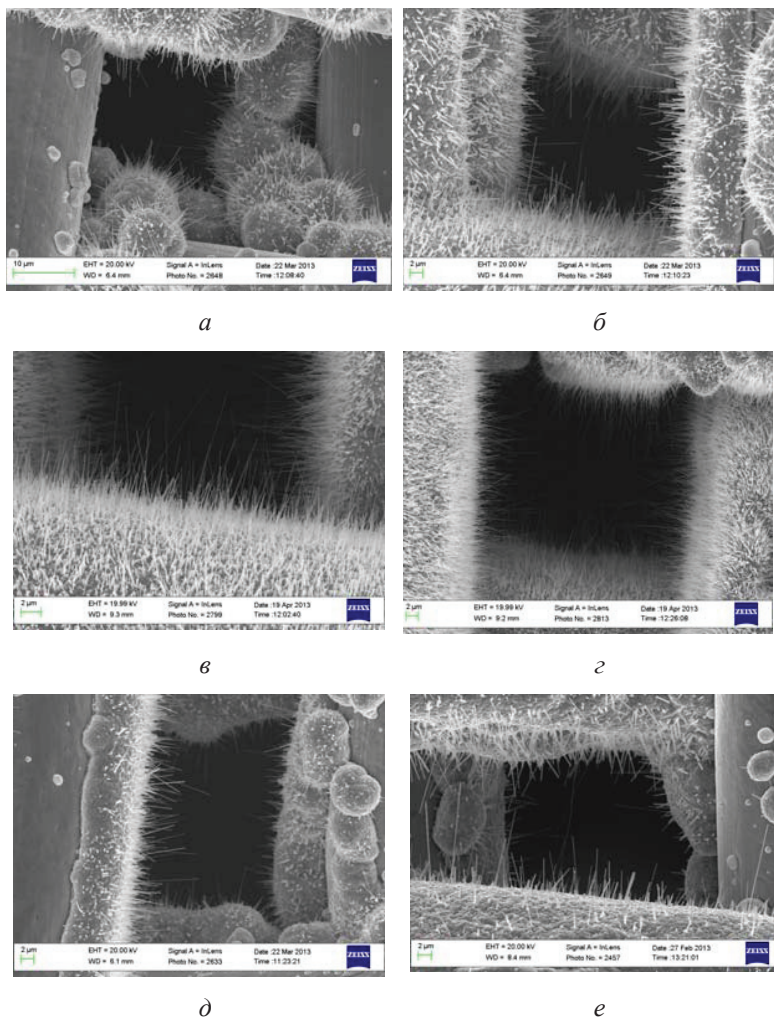
Полученные принципиально новые нанокатализаторы на основе меди могут использоваться не только для синтеза метанола, но и для получения разнообразной химической продукции, в частности:

- в процессах окисления пропилена в акролеин, этилена в глиоксаль, окисление метанола, изопрופןбензола, глубокого окисления предельных углеводородов и неполного окисления нижних непредельных углеводородов;

- в процессах дегидрирования спиртов в простые эфиры (дипропиловый, диметилловый, диэтиловый) и получения формальдегида, ацетона, стирола, винилтолуола, бутанола, алкенов;

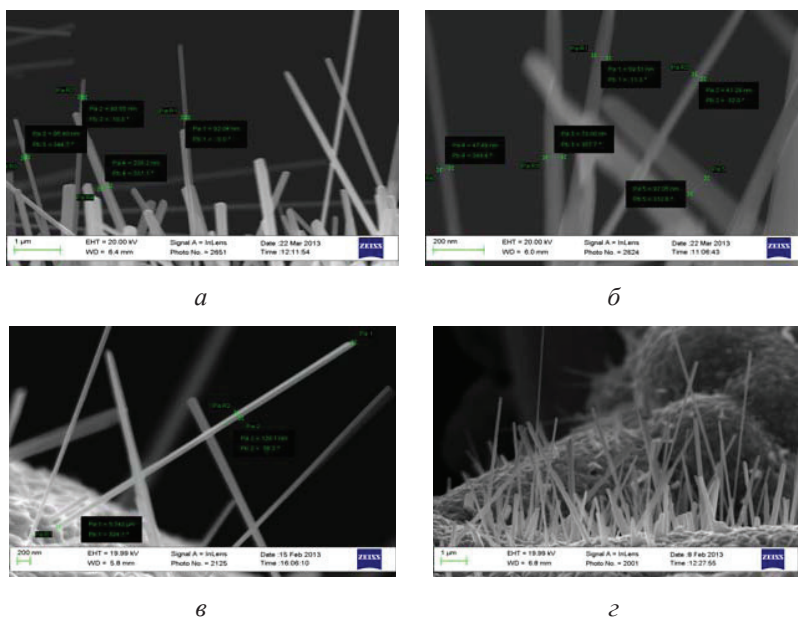
- в процессе синтеза метилформиата, каучука, фталоцианина меди, синтеза из попутных газов (метана, пропана, этана) дешёвых углеводородов;

- в процессах полимеризации ацетиленов, изомеризации дихлорбутена, крекинга нефтяных фракций и расщепления молекул полихлорированных бифенилов и т.п.



**Рис. 3.11** Образцы сеток с медными частицами после отжига в печи, нагретой до температуры  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки: 3 часа (*a*), 4 часа (*б*, *в*); 5 часов (*д*) и 5,5 часов (*e*)





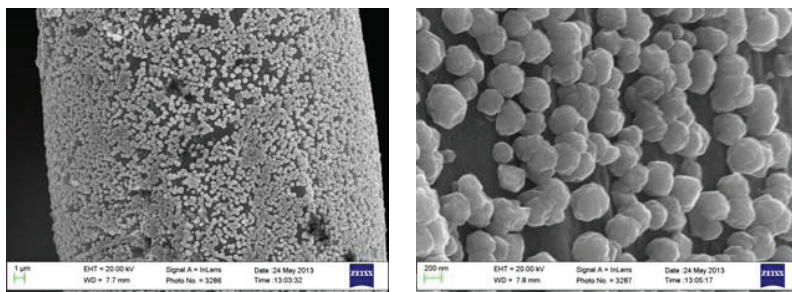
**Рис. 3.12.** Вискеры, полученные после отжига медных частиц в печи, нагретой до температуры  $T = 400^\circ\text{C}$  и времени выдержки: 3 часа (а); 4 часа (б); 5 часов (в) и 6 часов (г).

### 3.7. Проблемы и перспективы получения нанокатализаторов на основе никеля

В настоящее время для очистки газов все большее распространение получают гранулированные и монолитные многокомпонентные каталитические системы, содержащие активные металлы на различных носителях. В качестве активного компонента используют один или несколько металлов, таких как Mn, Fe, Cr, V, Mo, Co, Ce, Ni, W, Cu, Sn, Au, Pt, Pd, Rh и Ir.

Выше мы рассмотрели нанокатализаторы на основе меди, нанесенные на сетчатый носитель. Однако не меньший интерес для процесса очистки газовых выбросов представляют также катализаторы на основе никеля. Поэтому ниже представлены результаты, связанные с созданием и исследованием образцов с

развитой поверхностью на основе никелевых частиц и покрытий. Для получения таких нанокатализаторов также применяется метод электроосаждения из раствора электролита. Нами использовался электролит следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 330 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 45 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 40 г/л, вода дистиллированная в пересчете на 500 мл электролита. Использовались реактивы марки ХЧ. Никель осаждали на подложки, изготовленные из микросетки (с размером ячейки 40 мкм и диаметром проволоки 30 мкм) из нержавеющей стали в потенциостатическом (от –100 до –600 мВ относительно никелевого электрода сравнения) и в гальваностатическом (от 0,4 до 1 А/дм<sup>2</sup>) режимах с разным временем осаждения. При этом вариации с перенапряжением и временем электроосаждения позволили уже на данном этапе (т.е. до применения термообработки) получить образцы с мелкодисперсным никелем (размер частиц никеля от 100 до 400 нм). Подобные образцы благодаря своей мелкодисперсной структуре предположительно обладают высокой каталитической активностью. Фото этих образцов представлены на рис. 3.13.



**Рис. 3.13.** Частицы никеля, электроосажденные на проволоку диаметром 30 мкм из нержавеющей стали (перенапряжение – 300 мВ, время осаждения 47 часов).

Как правило, никелевые катализаторы используют для получения синтез-газа из природного или попутного нефтяного газа. Они работают при сравнительно высоких температурах (800–900 °С), поэтому слои из отдельных никелевых нано- и микрочастиц или сплошные покрытия, нанесенные методом электроосаждения на сетчатый носитель из нержавеющей стали (рис. 3.13)

подвергали отжигу в воздушной атмосфере в интервале от 500 до 1150 °С. Режимы электроосаждения и отжига указаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4

**Режимы получения и отжига никелевых частиц и покрытий**

$T, ^\circ\text{C}$	Время нагрева до заданной $T$	Время выдержки при $T$	Остывание	Режим электроосаждения*:	Образец
800°C	80 мин.	1 ч.	на воздухе	$j = -1 \text{ A/дм}^2$ $t = 10 \text{ минут}$	Рис. 3.14а
800°C	80 мин.	2 ч.	на воздухе	$\eta = -300 \text{ mV}$ $t = 47 \text{ часов}$	Рис. 3.14б
600°C	-	2 ч.	на воздухе	$j = -1 \text{ A/дм}^2$ $t = 10 \text{ минут}$	Рис. 3.14в
700°C	70 мин.	2 ч.	в печи	$\eta = -700 \text{ mV}$ $t = 15 \text{ минут}$	Рис. 3.14г

\*  $j$  – плотность тока,  $\eta$  – напряжение,  $t$  – время осаждения

Изучались морфология поверхности и фазовый состав слоев и покрытий до и после отжига (рис. 3.14). Исследования проводились с целью формирования развитой поверхности у никелевых слоев и покрытий и создание на их основе нанокатализаторов аналогичных нанокатализаторам на основе меди (рис. 3.11).

Были получены и исследованы четыре вида образцов:

- монослой из отдельных наночастиц никеля размером меньше 200 нм (рис. 3.13, рис. 3.14а);
- многослойное покрытие из отдельных наночастиц и кристаллов никеля (рис. 3.14б);
- поликристаллические мелкодисперсные никелевые покрытия толщиной меньше 5 мкм (рис. 3.14в);
- мелкокристаллическое никелевое покрытие толщиной 10 мкм (рис. 3.14г).

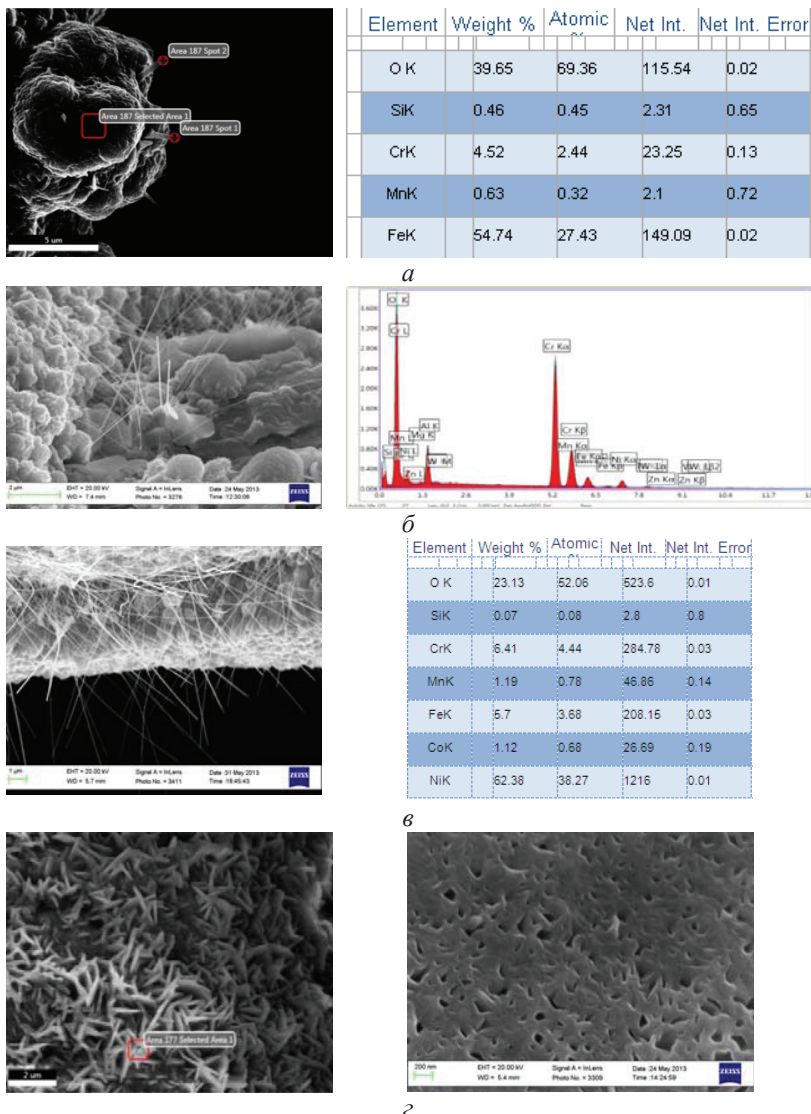


Рис. 3.14. Образцы с развитой поверхностью, достигнутой вследствие варьирования режимов термообработки (режимы указаны в таблице 3.4)

Анализ полученных экспериментальных данных (таблица 3.4 и рис. 3.14) позволил сделать следующие выводы:

– Отдельные наночастицы никеля, нанесенные на нержавеющую сталь (рис. X.11) после отжига при температурах 700–800 °С собираются в агрегаты (рис. 3.14а), на которых изредка наблюдаются вис커ры из окиси никеля. На рентгенограммах также фиксируется образование при отжиге неоднородных слоев оксидов железа, хрома и марганца, входящих в состав сетчатого носителя. Эти наблюдения позволяют заключить, что из отдельных наночастиц никеля, нанесенных на сетчатый носитель создать нанокатализаторы с развитой поверхностью невозможно из-за процессов агрегатирования. Выход здесь может быть найден путем нанесения на подложку перед электроосаждением никеля нанопористых оксидных слоев, например, путем аллютирования нержавеющей стали.

– При нанесении неоднородных слоев из наночастиц и последующего их отжига образуются пористые никелевые покрытия с развитым рельефом, содержащим в локальных областях вис커ры оксидов хрома, кремния и железа (рис. 3.14б), т.е. металлов, входящих в состав носителя. При отжиге таких слоев отдельные агрегаты соединяются перешейками и образуют пространственную пористую структуру.

– Нанесение на нержавеющую сталь сплошного мелкокристаллического покрытия с размером частиц менее 5 мкм (рис. 3.14в) и последующий его отжиг приводят к появлению не только оксидов никеля, но и большого разнообразия вискерообразных металлов, входящих в состав подложки. Поэтому рекомендуется наносить покрытия толщиной порядка 10 мкм (рис. 3.14г). При этом варьированием режимов электроосаждения и отжига можно получить на металлическом сетчатом носителе слои и покрытия, имеющие весьма развитую поверхность (десятки м<sup>2</sup>/г), состоящую в основном из окиси никеля, в виде усов и вискерообразных или нанопор (рис. 3.14з).

Однако описанные технологические приемы не позволяют на данном этапе получать никелевые нанокатализаторы со столь же высокой удельной поверхностью, как и для меди. Работа в этом направлении продолжается и уже имеются определенные успехи. Например, с помощью оригинального метода, разрабо-

танного авторами данной главы, может быть получен комплексный никель-медный катализатор с развитой поверхностью и высокой каталитической активностью. Для создания таких нанокатализаторов никель наносится на предварительно сформированную развитую поверхность носителя с высокой концентрации нановискеров из меди (рис. 3.11). Полученные образцы нанокатализаторов были испытаны на модельных смесях, содержащих 1,5% (об.) оксида азота и 2% оксида углерода. Объемная скорость потока была порядка  $800 \text{ ч}^{-1}$ , испытание проводилось при температуре  $350^\circ\text{C}$ , было показано, что монооксид углерода восстанавливается полностью (на 100%), а оксид азота лишь на 80%. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что разработанные нами нанокатализаторы на основе меди и никеля, нанесенные на сетчатый носитель из нержавеющей стали, являются весьма перспективными для комплексной очистки от газовых выбросов для оксида азота и углерода.

### Заключение

В настоящей главе рассмотрены физические принципы разработки принципиально новых нанокатализаторов на основе благородных металлов, например, никеля и меди.

Показано, что важнейшей характеристикой катализаторов является величина удельной поверхности, позволяющая контролировать эффективность каталитических реакций. В случае нанокатализаторов удельная поверхность может быть увеличена на несколько порядков, что позволяет во много раз усилить их каталитическую активность.

Представлены методики получения нанокатализаторов на основе благородных металлов, включающие процессы электроосаждения исходного металлического материала и последующей обработки, нацеленной на образования различных наноструктур с развитой поверхностью. Возникновение наноструктур, например, нитевидных кристаллов – вискероов, обусловлено релаксационными процессами и химическими реакциями окисления, происходящими в электроосажденных металлических покрытиях, полученных в экстремально неравновесных условиях. В частности, в таких релаксационных процессах важную роль иг-

рают микро- и нанообъекты с пентагональной симметрией – пентагональные стержни и икосаэдрические малые частицы (ИМЧ).

Кроме того, в данной главе обсуждены широкие возможности использования нанокатализаторов в химической промышленности и при решении экологических проблем. Например, рассмотрено применение катализаторов при производстве метанола, аммиака, в нефтепереработке и нейтрализации вредных газовых выбросов.

*Авторы благодарны за поддержку, полученную в рамках гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.В25.31.0011.*

### **Контрольные вопросы**

1. Что представляют собой катализаторы, их назначение?
2. Назовите основные области применения катализаторов.
3. Какие катализаторы чаще всего используются в промышленности и экологии?
4. Как обычно получают катализаторы?
5. Каковы основные недостатки существующих катализаторов?
6. В чем существенные отличия предлагаемых нанокатализаторов от существующих аналогов?
7. Почему не нашли широкого применения катализаторы из слоя наночастиц?
8. Какие характеристики важны для эффективной работы катализаторов?
9. Какова основная идея данного подхода?
10. В чем новизна предлагаемого подхода к созданию нанокатализаторов?
11. Какие основные технологические операции необходимы для получения принципиально новых нанокатализаторов?

12. Какие преимущества имеют предлагаемые катализаторы по сравнению с аналогами?
13. Какие существуют базовые формы малых частиц с пентагональной симметрией?
14. Назовите основные характеристики, присущие икосаэдрическим и декаэдрическим частицам.
15. Почему икосаэдрические и декаэдрические частицы ограничены в размерах?
16. В чем сущность дисклинационной модели ИМЧ?
17. Какие существуют способы увеличения удельной поверхности ИМЧ?
18. Какие объекты относятся к специфическим нанообъектам? В чем их специфика?
19. Как устроена ИМЧ? В особенности ее структуры?
20. Какие дефекты кристаллического строения наиболее характерны для икосаэдрических частиц?
21. Что входит в понятие «развитая поверхность нано- и микрообъектов»?
22. Какие изменения в структуре и морфологии поверхности ИМЧ наблюдаются в процессе их отжига?
23. Объясните механизм образования нанопор внутри и на поверхности ИМЧ при их отжиге.
24. Как растут вискеры на поверхности ИМЧ? Какие у вискероидов размеры, формы, химический состав?
25. При каких технологических условиях концентрация вискероидов на поверхности ИМЧ достигает максимального значения?
26. Что собой представляют новые нанокатализаторы на основе меди?
27. В чем трудности получения нанокатализаторов с развитой поверхностью на основе никеля?



### Список литературы

1. Боресков Г.К., Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. – 324с.
2. Романовский Б.В., Современный катализ: наука или искусство // Соровский образовательный журнал, 2000. – №9. – С. 43-48.
3. Еремин В.В. Нанокатализ // Издательский дом «Первое сентября»: [http://him.1september.ru/view\\_article.php?id=200902202](http://him.1september.ru/view_article.php?id=200902202) .
4. Панченко Т.М., Лебедев В.П., Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. – 592с.
5. Сазонов И.В., Катализаторы в синтезе метанола // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ, 2010. – № 2. – С. 117-122.
6. Обзор рынка промышленных катализаторов в России // Компания «Инфолайн»: [http://www.infomine.ru/files/catalog/171/file\\_171.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/171/file_171.pdf)
7. Обзор производства метанола в СНГ // Международный деловой журнал «Евразийский химический рынок»: <http://www.chemmarket.info/ru/home/article/623/7>
8. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Российский Химический Журнал, 2000. – Т. XLIV, №1. – С. 71-76.
9. Караваев М.Н., Мастеров А.П., Производство метанола. – М: Химия, 1973. – 160с.
10. Патент РФ №2331625 от 20.08.2008 г. Бюллетень №23. Способ получения метанола.
11. Патент на полезную модель РФ №44066. Опубликовано 27.05.2002 г. Бюллетень №6 Реактор синтеза метанола.
12. Патент на изобретение RU №2357919. МПК C01B 3/38, B01J 35/08. Бюлл. №16.10.06.2009 Способ получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья.
13. Патент на изобретение RU №2331625. МПК C 07 C 31/04, C 07 C 29/151. Бюлл.23. 20.08.2008. Способ получения метанола.

14. Обзор рынка аммиака в СНГ / Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. – М., 2011. – 216с.
15. Производство аммиака// База знаний - глобальная сеть рефератов:  
[http://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0b65625a2bc78b5d53b88521316c27\\_0.html](http://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0b65625a2bc78b5d53b88521316c27_0.html)
16. Тюкаева А.И., // Химическая промышленность за рубежом, 1987. – №12. – С.1-50.
17. Семенов В.П., Производство аммиака. – М.: Химия, 1985. – 365с.
18. Ведерников М.И., Производство аммиака их природного газа. – М.: Химия, 1970. – 350с.
19. Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979. – 344с.
20. Токабе К., Катализаторы и каталитические процессы. – М.: Техника, 1993. – 350с.
21. Смидович Е.В., Технология переработки нефти и газа. – М.: Мир, 1994. – 322с
22. Галиев Р.Г., Некоторые проблемы нефтепереработки в России. Новые технологии и катализаторы нефтепереработки // Экспозиция «нефть-газ» – Набережные Челны: Изд. Дом «Экспозиция», 2007. – №14 (34). – С.16-18.
23. Землянская И.А., Проблемы и перспективы российской нефтеперерабатывающей отрасли // Вестник волгоградского государственного университета, серия №3. Экономика. Экология, 2009. – №1 (14). – С.111-114.
24. Кузьмина Р.И., Иванова Ю.В., Севостьянов В.П. Влияние электрогидравлического удара на активность алюмоникель-медных катализаторов восстановления NO оксидом углерода (II) // Теоретическая и экспериментальная химия, 2003. – Т. 39, № 4. – С. 252-254.
25. Попова Н.М., Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – Алма-Ата: Наука, 1991. – 176с.
26. Носков А.С., Пай З.П., Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. – Новосибирск: С.О. РАН, ГПИТБ, 1996. – 156с.

27. Балацкий О.Ф., Халдеев В.Т., Мельник Л.Г., Братский Ю.Н., Меньшикова А.Н., Повышение экономической эффективности предприятий химической промышленности в связи со снижением текучести кадров после сооружения установок санитарной очистки газов // Промышленная и санитарная очистка газов : отраслевой научно-технический сборник. – М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1973. – № 4. – С. 31-32.
28. Инновационные технологии переработки и использования попутного нефтяного газа. Сб. материалов / Под ред. В.М. Бузника. – Изд. Совет Федерации, 2010. – 174 с.
29. Постановление Правительства Р.Ф. от 8.01.2009г. №7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» // Правовая система нового поколения «Референт»: <http://www.referent.ru/1/208687>.
30. Постановление Правительства РФ от 08.11.2012 г. №1148 «Об особенностях исчисления платы за выбросы загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа» // Правовая система нового поколения «Референт»: <http://www.referent.ru/1/206142>.
31. Мановян А.К., Технологии первичной переработки нефти и природного газа. – 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
32. Hartmann V.L., Obysov A.V., Dulnev A.V., Afanas'ev S.V., New basic shape of natural gas reforming reactors // XIX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-19", 2011. Austria, Vienna – P. 102-105.
33. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В., Афанасьев С.В., Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов // Катализ в промышленности, 2012. – №3. – С. 57-61.
34. Викарчук А.А., Ясников И.С., Структурообразование в наночастицах и кристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. – Тольятти: Изд-во Тольяттинского государственного университета, 2006. – 206 с.
35. Викарчук А.А., Воленко А.П., Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутрен-

- него строения // Физика твердого тела, 2005. – Т.45. – № 2. – С. 339-344.
36. Ясников И.С., Викарчук А.А., Довженко О.А., Талалова Е.А., К вопросу о механизмах роста нитевидных кристаллов в процессе электроосаждения меди // Материаловедение, 2005. – №10 (101). – С. 28-32.
  37. Викарчук А.А., Ясников И.С., Фазовые переходы в малых частицах, формирующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов // Физика твёрдого тела, 2007. – Т. 49, № 1. – С. 3-7.
  38. Ясников И.С., Викарчук А.А., Довженко О.А., Денисова Д.А., Цыбускина И.И., Образование и формоизменение полости в пентагональных микротрубках в процессе их эволюции при электрокристаллизации меди // Материаловедение, 2007. – №3 (118). – С. 47-51.
  39. Ясников И.С., Викарчук А.А., Механизмы релаксации упругих напряжений в процессе роста наночастиц и микрокристаллов с дисклинационными дефектами при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Металловедение и термическая обработка металлов, 2007. – №3 (621). – С.13–16.
  40. Ясников И.С., Викарчук А.А., Денисова Д.А., Грызунова Н.Н., Цыбускина И. И., Получение наноструктурных объектов с пентагональной симметрией методом электроосаждения // Журнал технической физики, 2007. – Т. 77, № 10. – С. 81-84.
  41. Ясников И.С., Викарчук А.А., Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла // Письма в Журнал технической физики. – М: МАИК "Наука", 2007. – Т. 33, № 19. – С. 24-31.
  42. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Власенкова Е.Ю., Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок// Известия Самарского научного центра РАН, 2008. – № 6. – С. 44-49.
  43. Меретуков М. А., Цепин М. А., Воробьев С. А., Сырков А. Г., Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы. – М.: Изд-во: Руда и металлы, 2005 – 126с.

44. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Чернохаева Е.Ю., Довженко О.А., Физические основы технологии получения из икосаэдрических малых частиц металлов нано- и микрообъектов с развитой поверхностью // *Наноинженерия*, 2013. – №4 (22). – С. 3-8.
45. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Особенности эволюции структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц меди в процессе отжига // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2013. – Т. 97, № 10. – С. 682-686.
46. Ogawa S., Ino S., Formation of multiply-twinned particles on alkali halide crystals by vacuum evaporation and their structures // *Journal of Crystal Growth*, 1972. – Vol. 13/14. – P. 48-56.
47. Ino S., Ogawa S., Multiply twinned particles at earlier stages of gold film formation on alkali halide crystals // *Journal of The Physical Society of Japan*, 1967. – Vol. 22. – No. 4. – P. 1365-1374.
48. Yacaman M.J, Ascencio J.A., Liu H.B., Torresday J.G., Structure shape and stability of nanometric particles // *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2001. – Vol. 19., No. 4. – P. 1091-1109.
49. Ino S., Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum 2. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum // *Journal of The Physical Society of Japan*, 1966. – Vol. 21, No 2. – P. 346-354.
50. Kimoto K., Nishida I., Multiply-twinned particles of fcc metals produced by condensation in argon at low pressures // *Journal of The Physical Society of Japan*, 1967. – Vol. 22, No 3. – P. 940-952.
51. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е., Пентагональная симметрия и дисклинации в малых частицах // *Дисклинации и ротационная деформация твердых тел: Сб. научных трудов/ Ред.: В.И. Владимиров. – Л.: Изд-во Физико-технического института*, 1988. – С. 47-82.
52. Miao B., Yang G., Wang S., Pentagonal dodecahedron formation by quasi-crystal micrograins // *Applied Physics Letters*, 1987. - Vol. 121, No 6. – P. 283-285.
53. Saito Y., Yatsuya S., Michama K., Uyeda R., Multiply-twinned

- particles of germanium – A supplement to “Formation of ultrafine particles by gas-evaporation technique. V” // Japanese Journal of Applied Physics, 1978. – Vol. 17, No 6. – P. 1149-1150.
54. Julg A., Benard M., Bourg M., Gillet M., Gillet E., Adaptation of molecular-orbital method to study crystalline-structure and shape of a monovalent metal: application to lithium // Physical Review B., 1974. – Vol. 9, No 8. – P. 3248-3256.
  55. Bagley B.G., A dense packing of hard spheres with five-fold symmetry // Nature, 1965. – Vol. 208. – P. 674-675.
  56. Горностырев Ю.Н., Корькин И.Н., Кацельсон М.И., Трефилов А.Ф., Эволюция атомной структуры металлических кластеров при нагреве и охлаждении // Физика металлов и металловедение, 2003. – Т. 96, №2. – С.19-29.
  57. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Наука, 1987. – 224с.
  58. Romanov A.E., Kolesnikova A.L., Application of disclination concept to solid structures // Progress in Materials Science, 2009. – Vol. 54, No 6. – P. 740-769.
  59. Gryaznov V.G., Heydenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // Crystal Research and Technology, 1999. – Vol. 34. – No 9. – P. 1091-1119.
  60. Romanov A.E., Vikarchuk A.A., Kolesnikova A.L., Dorogin L.M., Kink I., Aifantis E.C., Structural transformations in nano- and microobjects triggered by disclinations // Journal of Materials Research, 2012. – Vol. 27, No 3. – P. 545-551.
  61. Штремель М.А., Прочность сплавов, Ч.1.: Дефекты решетки. – М.: Изд-во МИСИС, 1999. – 384с.

## Глава 4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПАНОРАМНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА ИЗОБРАЖЕНИЯ ТНХОМЕТ

**Казаков А.А., Киселев Д.В.**

*Санкт-Петербургский государственный политехнический  
университет, Санкт-Петербург, Россия*



**Казаков Александр Анатольевич** – выпускник ЛПИ им. Калинина, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой металлургических технологий ФГБОУ ВПО «СПбГПУ». Автор более 150 печатных работ. Область научных интересов: управление процессами фазо- и структурообразования при получении стали и сплавов, термодинамическое моделирование, количественная металлография, металлургическая экспертиза.



**Киселев Даниил Владимирович** – выпускник СПбГПУ, инженер кафедры металлургических технологий ФГБОУ ВПО «СПбГПУ». Область научных интересов: количественная металлография, стереология, алгоритмы и структуры данных, анализ изображений.

**Ключевые слова:** структурная неоднородность, полосчатость, анизотропия структуры, бейнит речной морфологии, ликвационная полоса, неметаллические включения, структура–свойства.

### **Основные термины и определения**

*Феррит* (ferrite) – твердый раствор углерода и легирующих элементов в  $\alpha$ -железе с ОЦК-решеткой.

*Бейнит* (bainite) – структурная составляющая стали, образующаяся в результате распада аустенита при температурах ниже перлитного превращения, но выше температуры начала образования мартенсита. Бейнит состоит из смеси частиц пересыщенного углеродом феррита и карбидов железа.

*Вторая фаза* (second phase) – условный термин, введенный для простоты описания эталонных шкал. Под второй фазой понимается собственно бейнит, другие продукты промежуточного распада аустенита и отличные по цвету от ферритной матрицы.

*Полосчатость* (banding) описывает характер взаимного расположения элементов структуры низколегированных трубных сталей, в частности, степень разделения структурных составляющих на отдельные четко выраженные слои, образовавшиеся вытягиванием областей микросегрегации вдоль оси деформации.

*Ориентировка* (orientation) структуры является характеристикой вытянутости вдоль оси деформации отдельных ее элементов (феррита или второй фазы) и не отражает объединение отдельных элементов структуры в полосы. Ориентировка может выражаться также некоторой общей направленностью структуры вдоль линии прокатки, но без разделения на четкие слои.

*Стереология* (stereology) – наука о количественной интерпретации трехмерной структуры материалов на основе информации, полученной на двухмерных изображениях.

*Панорама* (panorama) – несколько смежных полей зрения, прецизионно склеенных друг с другом.

*Уровень серого* (grayscale level) – значение на яркостной шкале, состоящей из 256 ступеней, от чистого белого до сплошного черного.

*Порог дискриминации* (discrimination threshold) – значение уровня серого, по которому производится бинаризация изобра-



жения (перевод изображения из градаций серого в черно-белое) для определения границ фазовых и структурных составляющих.

*Фликер-метод* (flicker-method) – метод мерцания путем многократного переключения между реальным изображением структуры и распознанным изображением для правильного назначения границ порога дискриминации.

*Объемная доля* (volume fraction) – содержание фазы или структурной составляющей, выраженное занятой ею долей объема сплава.

*Химическое травление* (chemical etching) – процесс обработки полированной поверхности шлифа реактивом, при котором поверхность шлифа растворяется или покрывается тонким слоем продуктов травления.

*Бейнит речной морфологии* (lath morphology bainite) – представляет собой пакетную структуру, состоящую из однонаправлено расположенных кристаллитов в форме рек.

*Межфазная граница* (interphase boundary) – граница между кристаллами, принадлежащими разным фазам.

*Поляризованный свет* (polarized light) – свет, получаемый в искусственных условиях при прохождении светового пучка через поляризатор. Поляризованный свет отличается от естественного света ориентированностью световых волн, колебания которых происходят в одной плоскости.

*Оптическое окрашивание* (optical coloring) – метод выявления структуры металла, при котором травленные образцы исследуются с помощью поляризованного света.

*Ликвационная полоса* (central line segregation) – химическая и структурная неоднородность в осевой зоне листа, наследуемая от зональной ликвации. Металлографически выявляется, как темная полоса или группа полос продуктов промежуточного превращения аустенита, обладающих повышенной твердостью.

*Неметаллические включения* (non-metallic inclusions) – химические соединения на основе металлов и металлоидов.

*Эндогенные неметаллические включения* (endogenous non-metallic inclusions) – неметаллические включения, образовавшиеся в жидкой и затвердевающей стали из растворенных в ней реагентов, в том числе, продукты раскисления.

*Экзогенные неметаллические включения* (exogenous non-metallic inclusions) – неметаллические включения, привнесенные в сталь извне в ходе металлургического передела, в том числе, включения огнеупоров и шлака.

*Сульфиды* (sulfides) – химические соединения металлов с серой.

*Оксиды* (oxides) – химические соединения металлов с кислородом.

*Силикаты* (silicates) – химические соединения на основе  $\text{SiO}_2$ .

*Включения кислородной группы* (oxide inclusions) – все кислородсодержащие неметаллические включения, включая оксиды и силикаты.

*ОС – оксиды строчечные* (stringer oxides) – глобулярные включения, выстроенные в строчки.

*СХ – силикаты хрупкие* (brittle silicates) – вытянутые включения с изрезанной границей либо раздробленные на отдельные фрагменты.

*СП – силикаты пластичные* (ductile silicates) – вытянутые включения с гладкой границей.

*ОТ – оксиды точечные* (dot oxides) – мелкие глобулярные включения.

*СН – силикаты недеформирующиеся* (non-deformable silicates) – крупные единичные включения глобулярной формы.

*Пора* (pore) – несплошность в металле.

*Параметр вытянутости* (elongation parameter) – рассчитан, как частное от деления максимального и минимального диаметра по Фере.

## Введение

Сегодня при производстве труб для магистральных трубопроводов основными характеристиками, по которым производят приемо-сдаточные испытания штрипса, являются механические свойства: прочность на растяжение, ударная вязкость, ИПГ, измеренные при комнатных и низких климатических температурах. Структура учитывается факультативно размером зерна по ГОСТ 5639 и полосчатостью по ГОСТ 5640. Металлургическое качество оценивается содержанием неметаллических включений по ГОСТ 1778-70. Отметим, что все стандарты относятся к состоянию технологии 60–70-х годов прошлого века. Более того, ни полосчатость, ни содержание неметаллических включений при современном состоянии технологии производства трубных сталей не являются лимитирующим фактором, определяющим их потребительские свойства. Сегодня полосчатость актуальна только для феррито-перлитых сталей низких категорий прочности. С внедрением системы ускоренного охлаждения после чистовой прокатки формируется не феррито-перлитная, а феррито-бейнитная или бейнитная структура, поэтому структурная полосчатость в таких сталях практически отсутствует, а дисперсность структуры характеризуется не столько размером зерна феррита, который практически невозможно выделить в феррито-бейнитных сталях, сколько дисперсностью и морфологией элемента структуры с учетом всех ее составляющих. Эффективно проведенная внепечная обработка позволяет снизить содержание включений ниже второго балла по ГОСТ 1778-70 или до тысячных долей в объемных процентах по ASTM E 1245. Такое низкое содержание неметаллических включений не оказывает негативного влияния на свойства стали. Напротив, дисперсные, равномерно распределенные неметаллические включения являются основой «оксидной металлургии», разработанной Nippon Steel [1]. Именно на таких включениях, как на подложках, образуется игольчатый феррит, обеспечивающий наилучшее сочетание прочности и вязкости разрушения сталей. Таким образом, набор структурных характеристик, используемых в настоящее время для приемо-сдаточных испытаний трубных сталей, устарел и не может характеризовать потребительские свойства штрипса.

Более того, механические свойства, определенные даже на полнотолщинных образцах, не в полной мере характеризуют потребительские свойства стали. При этих испытаниях результат зависит от места пробоотбора, а значит, от особенностей структуры штрипса, наследуемой от сляба с учетом влияния технологии контролируемой прокатки. Учитывая, что современная технология не обеспечивает изотропную структуру, одинаковую по площади и толщине листа, «разброс» значений при механических испытаниях может быть значительным. Это означает, что результаты приемо-сдаточных испытаний не могут быть использованы для обобщения опыта и установления значимых взаимосвязей «структура-свойства», так как непонятно к какой структуре эти свойства относятся: свойства определяют на одних образцах, а структуру – на других. Только структура непосредственно под поверхностью разрушения, адекватно «оцифрованная» по представительной площади, может быть использована для установления взаимосвязи «структура–свойства».

Известно, что структура стали определяет ее свойства. Поэтому, если правильно «оцифровать» структуру с помощью современных методов количественной металлографии, то именно структура, а не механические свойства, сможет более объективно характеризовать потребительские свойства штрипса. Безусловно, для такого прогноза свойств по структуре необходима обширная база данных «структура–свойства».

Вопрос о целесообразности использования структуры, как выходной характеристики, позволяющей оценить потребительские свойства штрипса, уже не является дискуссионным. Известно [2], что новый толстолистовой стан введен в эксплуатацию на заводе компании Xiangtan Iron and Steel. На стане можно производить порядка 2 млн. т. толстолистого проката до 4,8 м. Наряду с обычным сортаментом, на двухклетьевом стане можно прокатывать высокопрочный лист класса X80. Концерн Siemens спроектировал и поставил все основные узлы стана, включая черновую и чистовую клетки с КИП и автоматикой. Этот стан впервые оснащен так называемым монитором микроструктуры, изначально разработанным Siemens для станов горячей прокатки, который позволяет прогнозировать механические свойства лис-

тового проката и даже частично отказаться от соответствующих испытаний.

Покажем, как современные методы анализа изображений можно использовать для оценки металлургического качества и всех форм структурной неоднородности современных трубных сталей. «Оцифрованные» таким образом изображения могут быть использованы для поиска взаимосвязи «структура-свойства».

#### **4.1. Методика количественной оценки микроструктурной полосчатости**

Для оценки структуры сталей и сплавов в большинстве российских стандартов используются визуальные методы сравнения с помощью эталонных шкал. Аналогичные зарубежные стандарты, наряду с качественным описанием структуры, в том числе, с помощью эталонов, часто содержат количественное описание параметров структуры, полученное с помощью стереологических измерений. Примером таких стандартов могут быть, соответственно, ГОСТ 5640–68 и ASTM E 1268. Несмотря на то, что стереология, как наука, была впервые в мире разработана С.А.Салтыковым более 50 лет назад [3], сегодня Россия отстает от передовых стран Запада по использованию количественной металлографии для описания структуры материалов. Необходимость скорейшего развития отечественной количественной металлографии обоснована, по меньшей мере, двумя причинами. Во-первых, оценка качества структуры, основанная на стереологических измерениях, однозначно более объективная и точная по сравнению с визуальным методом сравнения с эталонами. Во-вторых, сегодня при интеграции России в мировую экономику необходимо преодолеть проблемы совместимости отечественных и зарубежных стандартов при взаимных поставках металлопродукции и проведении связанного с этим входного и выходного контроля металла.

Методика количественной оценки с помощью автоматического анализа изображений микроструктурной полосчатости низколегированных трубных сталей в соответствии с ГОСТ 5640–68 разработана и внедрена на десятках предприятий [4, 5]. Методика

предназначена для оценки микроструктурной полосчатости в листовом и рулонном прокате трубных сталей феррито-бейнитного класса и сталей с тремя и более структурными составляющими с помощью баллов соответствующей шкалы, построенной по принципу возрастания количества полос второй фазы с учетом их сплошности и степени вытянутости ферритного зерна. Балл назначается на основе стереологических параметров, найденных методом направленных секущих с помощью автоматического анализатора изображений.

Для простоты описания процедуры анализа изображений введем понятие «вторая фаза», под которой понимается собственно бейнит и другие продукты промежуточного распада аустенита, отличные по цвету от ферритной матрицы.

Полосчатость описывает характер взаимного расположения элементов структуры (феррита и второй фазы) низколегированных трубных сталей, точнее, степень разделения этих структурных составляющих на отдельные четко выраженные слои, образовавшиеся вытягиванием областей микросегрегации вдоль оси деформации. На образование полосчатой структуры влияет металлургическая наследственность сляба, а именно, сегрегация примесей по его сечению, а также такие технологические факторы, как температура конца горячей деформации, степень обжатия при горячей деформации и другие.

Микроструктурная полосчатость является следствием дендритной ликвации и зависит от состава стали, особенно углерода, скорости кристаллизации и режимов дальнейшей горячей обработки стали. Сегрегация, лежащая в основе микроструктурной полосчатости ограничена размерами дендритной ячейки, поэтому достаточно равномерно распределена по объему листа и может быть оценена стереологическими методами.

Заметим, что в ГОСТ 5640–68 сравнение исследуемой микроструктуры стали с эталонами производится при увеличении  $\times 100$ , а анализ вытянутости ферритного зерна, предполагает использование увеличения  $\times 500$ . Такой анализ возможен только при последовательном исследовании образца при двух увеличениях. В рамках классической металлографии невозможно в окуляры микроскопа при увеличении  $\times 500$  увидеть площадь, доступную для исследований при увеличении  $\times 100$ . Классические

металлографические исследования это всегда компромисс между изучаемой площадью и разрешением. Современными методами количественной металлографии с использованием анализатора изображения Thixomet® можно произвести одновременно оценку и полосчатости и вытянутости ферритного зерна, проводя измерения при одном увеличении  $\times 500$ , а необходимую площадь, соответствующую размеру поля зрения при увеличении  $\times 100$ , последовательно собрать прецизионной склейкой «на лету» смежных полей зрения: пока предметный столик перемещается на соседнее поле зрения, предыдущее поле «пиксель в пиксель» стыкуется к полю, захваченному накануне. Так формируется панорамное изображение структуры сколь угодно большой площади, но с высоким разрешением.

#### 4.1.1. Анализ стереологических параметров для оценки полосчатости структур

Воспользуемся предложенными С.А. Салтыковым стереологическими параметрами для оценки полосчатости структур [3]. Вычисление этих параметров основано на методе направленных секущих:

$$1) \frac{\bar{N}_{L\perp}}{\bar{N}_{L\parallel}}, \text{ где } \bar{N}_{L\parallel} - \text{среднее количество частиц второй фазы,}$$

пересеченных секущими, параллельными оси деформации на единицу длины секущей,  $\bar{N}_{L\perp}$  – среднее количество частиц второй фазы, пересеченных секущими, перпендикулярными оси деформации на единицу длины секущей.

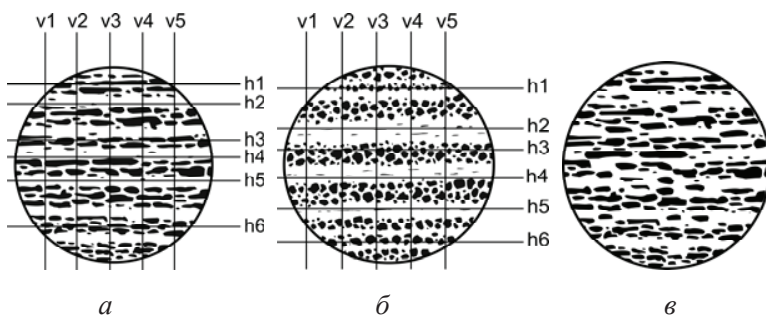
$$2) \frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}, \text{ где } \sigma_{NL\parallel} - \text{среднее квадратичное отклонение коли-}$$

чества частиц второй фазы, пересеченных секущими, параллельными оси деформации,  $\sigma_{NL\perp}$  – среднее квадратичное отклонение количества частиц второй фазы, пересеченных секущими, перпендикулярными оси деформации.

3)  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}}$ , где  $\sigma_{NL\parallel}$  – среднее квадратичное отклонение доли

второй фазы на секущих, параллельных оси деформации,  $\sigma_{NL\perp}$  – среднее квадратичное отклонение доли второй фазы на секущих, перпендикулярных оси деформации.

Проанализируем работоспособность этих параметров на трех структурах, две из которых (рис. 4.1 а–б) заимствованы из книги Салтыкова С.А. [3], а третья (рис. 4.1 в) синтезирована из первой (рис. 4.1 а).



**Рис. 4.1.** Синтезированные структуры для анализа стереологических коэффициентов оценки полосчатости методом направленных секущих

Синтезированная структура получена перераспределением второй фазы в ферритной матрице так, что полосчатость исходной структуры значительно снижена, а анизотропия отдельных зерен второй фазы осталась прежней.

Коэффициент  $\frac{\overline{N}_{L\perp}}{\overline{N}_{L\parallel}}$ , названный в стандарте ASTM E 1268

коэффициентом анизотропии, на самом деле описывает лишь вытянутость отдельных ее элементов (феррита или второй фазы) вдоль оси деформации и не отражает ни ориентировки структуры в целом, ни объединения отдельных элементов структуры в полосы.

Ориентировка может выражаться некоторой общей направленностью структуры вдоль линии прокатки без ее разделения на



четкие слои, но для описания общей направленности служит коэффициент  $\frac{\sigma_{V L \parallel}}{\sigma_{V L \perp}}$ , к анализу которого мы вернемся ниже.

Покажем, что коэффициент  $\frac{\overline{N_{L \perp}}}{\overline{N_{L \parallel}}}$  может быть использован для оценки вытянутости частиц второй фазы вдоль оси деформации и не отражает характера взаимного расположения элементов структуры, поэтому не способен описать ее полосчатость. Для этого сравним структуры 1а и 1в, которые имеют примерно одинаковые значения  $\frac{\overline{N_{L \perp}}}{\overline{N_{L \parallel}}} = 3,21$  и 3,30, при этом они абсолютно различны с точки зрения полосчатости: структура 1в имеет достаточно равномерное распределение частиц второй фазы, а структура 1а отличается значительной полосчатостью. Напротив, для структуры 1б коэффициент  $\frac{\overline{N_{L \perp}}}{\overline{N_{L \parallel}}}$  имеет существенно более низкое значение, чем для структуры 1в (1,25 против 3,30), однако структура 1б имеет явно выраженную полосчатость.

Как и предполагалось ранее, коэффициент  $\frac{\overline{N_{L \perp}}}{\overline{N_{L \parallel}}}$  характеризует только вытянутость частиц второй фазы, которая практически одинакова у структур 1а и 1в и значительно меньше у структуры 1б, состоящей из равноосных частиц второй фазы.

В связи с приведенным анализом понятно, что невозможно описать полосчатость структуры в соответствии с ГОСТ 5640-68, используя для этого коэффициент  $\frac{\overline{N_{L \perp}}}{\overline{N_{L \parallel}}}$ , названный в ASTM E 1268-01, как параметр анизотропии (рис. 4.2). Действительно, в американском стандарте полосчатость структуры характеризуется только ее словесным описанием.

Полосчатость описывает характер взаимного расположения элементов структуры (феррита или второй фазы), точнее, степень разделения этих структурных составляющих на отдельные слои, ориентированные вдоль оси деформации, поэтому только критере-

рии  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$  и  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}}$ , характеризующие отклонения от среднего, соответственно, количества пересечений и доли второй фазы при измерениях вдоль и поперек оси деформации могут быть рассмотрены, как возможные коэффициенты полосчатости.

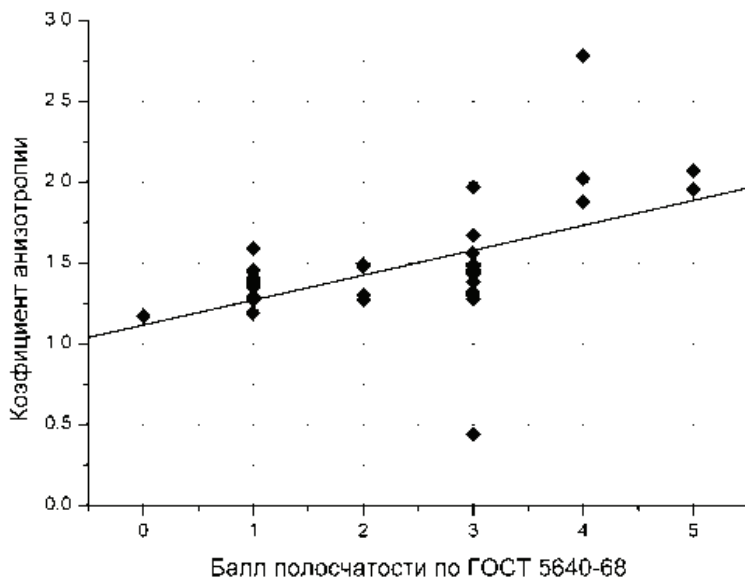


Рис. 4.2. Параметр анизотропии рассчитанный для микроструктур с разным баллом по ГОСТ 5640

Рассмотрим коэффициент  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$ . На рис. 4.1б показано полосчатое расположение равноосных частиц второй фазы. Количество пересечений с секущими, параллельными оси деформации колеблется от значений, близких к 0, на секущих, проходящих по полосам феррита (h2, h4, h5) до больших значений на секущих, проходящих по зернам второй фазы (h1, h3, h6), т.е. среднее квадратичное отклонение на секущих, направленных вдоль оси деформации, будет велико. Напротив, количество пересечений с

секущими, перпендикулярными оси деформации, будет примерно одинаковым на всех секущих ( $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5$ ), потому среднее квадратичное отклонение будет мало. В этом случае мы получим большое значение коэффициента  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$ , характеризующее

эту структуру, как полосчатую. Коэффициент  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$  будет близок

к 1 для структур с однородным расположением частиц второй фазы и будет тем больше, чем более неравномерное их расположение на секущих, направленных вдоль оси деформации. Анализ показал, что коэффициент  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$  дает хорошие результаты в

оценке полосчатости, если частицы второй фазы равноосные. В случае вытянутых частиц количество пересечений по обеим осям вдоль и поперек оси деформации будет колебаться незначительно,

поэтому чувствительность коэффициента  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$  для оценки

полосчатости на таких структурах будет заметно хуже, чем на структурах с равноосными частицами второй фазы. Например, структура 1а с вытянутыми частицами второй фазы, как и структура 1б с равноосными частицами второй фазы имеет ярко выраженную полосчатость, однако ее коэффициент  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}}$  вдвое

меньше. У структуры 1в коэффициент  $\frac{\sigma_{NL\parallel}}{\sigma_{NL\perp}} = 1$ , однако ее труд-

но назвать изотропной.

Учитывая вышеприведенный анализ, можно предположить, что только коэффициент  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}}$ , основанный на измерениях доли

второй фазы на направленных секущих вдоль и поперек оси деформации, будет однозначно характеризовать полосчатость структуры вне зависимости от морфологии частиц второй фазы. Действительно, этот коэффициент закономерно снижается от первой структуры к третьей: 6,73; 4,32; 3,72. Проверим его рабо-

ту на фотоэталопах ГОСТ 5640-68, тогда получим:  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}} = 1,33;$   
1,62; 2,58; 2,82; 3,17 и 4,25, соответственно, для баллов 0, 1, 2, 3,  
4 и 5.

Таким образом, выбран коэффициент  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}}$ , как единственный из известных, который адекватно описывает полосчатость второй фазы и не зависит от вытянутости составляющих этой фазы вдоль оси деформации. Назовем его коэффициентом полосчатости.

Таким образом, методика расчета коэффициентов полосчатости и анизотропии основана на статистически точных математических соотношениях, известных из стереологии и реализованных в автоматических анализаторах изображений.

#### 4.1.2. Дерево решений для назначения балла

Рассчитанные коэффициенты полосчатости и анизотропии могут быть использованы для оценки структурной полосчатости баллами соответствующих шкал, построенных по принципу возрастания количества полос второй фазы с учетом их сплошности и степени вытянутости ферритного зерна [6].

Дерево решений, используемое при назначении балла, приведено на рис. 4.3.

За основу для назначения балла выбран параметр полосчатости, предельные значения которого возрастают от 0-го балла ( $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}} < k1$ ) до 5-го балла ( $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}} \geq k5$ ).

В структурах, соответствующих 0-му и части 1-го балла, полосчатость и общая направленность структуры отсутствует, поэтому они объединены одним и тем же предельным значением параметра  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}} < k1$ .

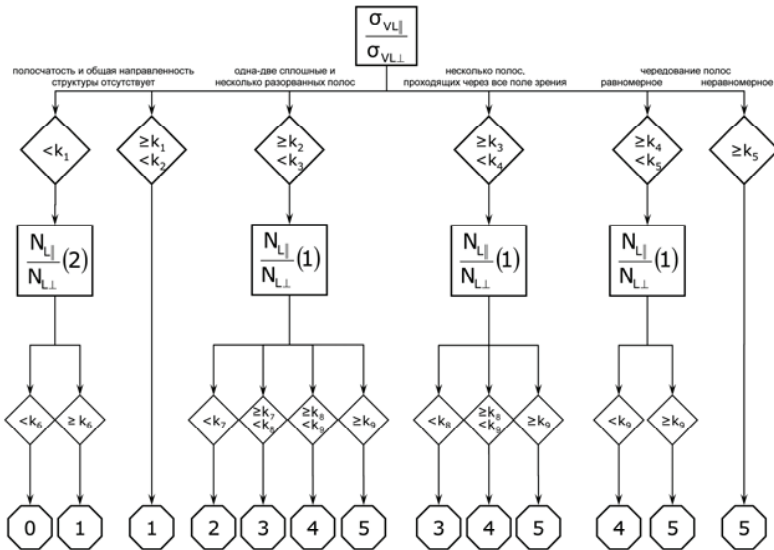


Рис. 4.3 Дерево решений для назначения балла полосчатости.

Если в таких структурах вытянутость второй фазы вдоль линии прокатки:  $\frac{\bar{N}_{L\perp}}{N_{L\parallel}}(2) \geq k_6$ , то они относятся к 1-му баллу (на рис. 4.4 такая структура показана звездочкой). Другим признаком 1-го балла служит общая направленность структуры в целом при отсутствии полос:  $k_2 > \frac{\sigma_{V_{L\parallel}}}{\sigma_{V_{L\perp}}} \geq k_1$ .

Структуры, соответствующие баллам от 2 до 5, отличаются друг от друга коэффициентом полосчатости, что выражается следующими неравенствами:

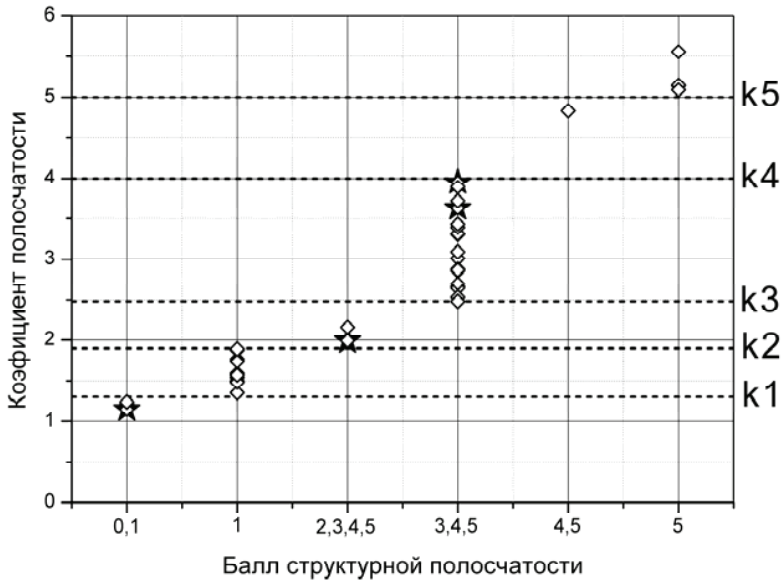
$k_3 > \frac{\sigma_{V_{L\parallel}}}{\sigma_{V_{L\perp}}} \geq k_2$  – одна-две сплошные и несколько разорванных полос (2 балл);

$k4 > \frac{\sigma_{V_{L\parallel}}}{\sigma_{V_{L\perp}}} \geq k3$  – несколько полос, проходящих через все поле зрения (3 балл);

$k5 > \frac{\sigma_{V_{L\parallel}}}{\sigma_{V_{L\perp}}} \geq k4$  – равномерное чередование полос (4 балл);

$\frac{\sigma_{V_{L\parallel}}}{\sigma_{V_{L\perp}}} \geq k5$  – неравномерное чередование полос (5 балл);

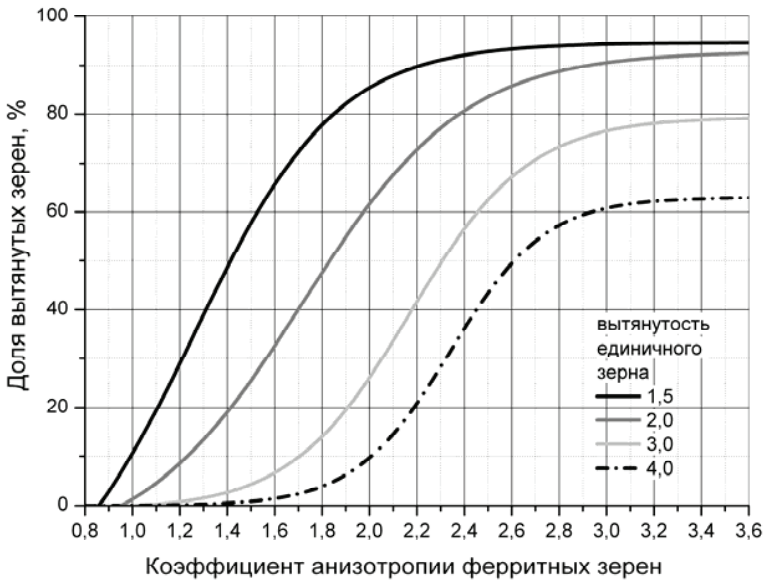
На рис. 4.4 показаны результаты работы алгоритма по распознаванию реальных структур в соответствии с вышеописанным алгоритмом.



**Рис. 4.4.** Результаты распознавания реальных структур с использованием коэффициента полосчатости

После такой оценки структуры по коэффициенту полосчатости следует проверить анизотропию ферритного зерна. Предельная доля вытянутого ферритного зерна, оцененная соответ-

вующим значением коэффициента анизотропии  $\frac{\bar{N}_{L\perp}}{\bar{N}_{L\parallel}}(1)$ , повышается от  $k7$  для 2-го до  $k9$  для 4-го балла. В зависимости от того, какое зерно считается вытянутым, коэффициент анизотропии ферритного зерна связан с процентом вытянутых зерен в исследуемой структуре следующим соотношением (рис. 4.5).



**Рис. 4.5.** Влияние доли вытянутых зерен на коэффициент анизотропии ферритных зерен (для разных определений «вытянутого зерна»)

Переназначение балла производят, если в исследуемой структуре коэффициент анизотропии ферритного зерна превышает предельное значение, допустимое для соответствующего балла (некоторые такие структуры на рис. 4.4 обозначены звездочками):

$$k8 > \frac{\bar{N}_{L\perp}}{\bar{N}_{L\parallel}}(1) \geq k7 - 3 \text{ балл};$$

$$k9 > \frac{\overline{N}_{L\perp}}{\overline{N}_{L\parallel}}(1) \geq k8 \quad - 4 \text{ балл};$$

$$\frac{\overline{N}_{L\perp}}{\overline{N}_{L\parallel}}(1) \geq k9 - 5 \text{ балл.}$$

Предельные значения коэффициентов полосчатости, а также анизотропии ферритного зерна и второй фазы для соответствующих баллов от нулевого до пятого получены методом экспертных оценок.

#### 4.1.3. Подготовка образцов к исследованиям

Пробоотбор производят в соответствии с ГОСТ 5640-68. Для выявления микроструктуры рекомендуется применять реактив Маршалла. Реактив состоит из двух частей. Часть А: 5мл концентрированной  $H_2SO_4$  + 8 граммов кристаллов щавелевой кислоты +100 мл  $H_2O$ ; часть В: 30% раствор перекиси водорода  $H_2O_2$ . Эти части перемешиваются в соотношении А:В = 1:1 непосредственно перед травлением. Реактив наносят на поверхность шлифа, протирая его поверхность ватным тампоном в течение нескольких секунд. После этого остатки реактива и продукты взаимодействия смывают потоком воды и просушивают под феном. Использование свежеприготовленного реактива допускается только в течение одного рабочего дня. Такая методика обеспечивает надежный и воспроизводимый результат травления границ ферритного зерна наряду с травлением карбидов (цементита) второй фазы на образцах с разной структурой, в том числе, с разной степенью деформации ферритного зерна. После такого травления распознавание структуры с помощью анализатора изображений не представляет затруднений.

#### 4.1.4. Реализация методики с помощью анализатора изображения Thixomet

Разработанная методика реализована в анализаторе изображения Thixomet и используется на десятках предприятий.



Весь цикл измерений состоит из следующих действий:

- визуальный поиск участка шлифа с наибольшим баллом через окуляры микроскопа при увеличении  $\times 100$  и установка объектива с более высоким увеличением;
- изготовление панорамы участка шлифа с наибольшим баллом, найденным при визуальном поиске;
- детектирование второй фазы и границ ферритного зерна;
- тонкая настройка распознавания границ второй фазы и ферритного зерна;
- расчет коэффициентов полосчатости и коэффициентов анизотропии;
- назначение балла полосчатости в соответствии с деревом решений (рис. 4.4).

Далее снова устанавливается объектив  $\times 10$ , предметный столик микроскопа переводится на следующий участок шлифа с максимальным баллом и вышеназванный цикл измерений при повышенном увеличении микроскопа повторяется. Как только в трех местах образца, характеризующих наибольшую структурную полосчатость, будет найдено одинаковое значение максимального балла, измерения прекращаются и назначается установленный в этих трех местах балл полосчатости исследуемого образца.

Поиск максимального балла, встречающегося не менее чем в трех участках шлифа, производится оператором визуально в окулярах микроскопа при увеличении  $\times 100$ . Для правильной идентификации второй фазы и границ ферритного зерна измерения проводят при увеличении в 4–5 раза большем, чем  $\times 100$ , поэтому программное обеспечение обеспечивает построение квадратной или прямоугольной панорамы площадью не менее  $0,5 \text{ мм}^2$  на участках шлифа с максимальным баллом.

Шлиф следует установить на предметном столике так, чтобы направление линии прокатки на экране монитора было бы горизонтально. В противном случае следует задать это направление с помощью специального инструмента, имеющегося в анализаторе изображений. При задании линии прокатки необходимо учитывать направление полос или вытянутость отдельных элементов структуры для структур, не содержащих полос.

Если на панораме имеются «растравы» вокруг неметаллических включений или другие дефекты подготовки поверхности шлифа, не относящиеся к полосчатости структуры, то допускается их вырезать из панорамы с помощью специального инструмента, имеющегося в анализаторе изображений, при этом оставшаяся для измерений площадь панорамы не должна быть меньше  $0,5 \text{ мм}^2$ .

Для точной установки порога дискриминации, позволяющей правильно распознать структуру, следует использовать фликер-метод, состоящий в попеременном переключении между реальным и распознанным изображением с детектированной второй фазой и границами ферритных зерен. При этом допускаются такие настройки, при которых вторая фаза детектируется наилучшим образом даже при частичном окрашивании границ ферритного зерна. Алгоритм распознавания учитывает возможность такого окрашивания и не принимает во внимание частично окрашенные границы ферритного зерна при распознавании границ второй фазы. Анализатор изображения имеет возможность одновременной работы с несколькими порогами дискриминации для одновременного раздельного детектирования в одном и том же поле зрения второй фазы и границ ферритных зерен.

#### 4.1.5. Погрешность измерений

Неправильная вырезка образца, приводящая к отклонению плоскости шлифа от оси деформации приведет к ошибкам измерений. Необходимо исключить разориентировки более чем на  $5^\circ$ .

Для классификации структур между баллами 0-м и 1-м используется параметр анизотропии второй фазы  $\frac{\overline{N}_{L\perp}}{\overline{N}_{L\parallel}}(2)$ , а правильность определения этого параметра зависит от того, насколько верно установлены пороги диапазонов дискриминации при детектировании второй фазы на гистограмме по градациям серого. Например, при передетектировании второй фазы из-за слияния соседних частиц вытянутость увеличивается, что может привести к назначению завышенного балла.

Для правильной оценки параметра анизотропии  $\frac{\overline{N}_{L\perp}}{\overline{N}_{L\parallel}}$  (2) необходимо правильно указать направление линии прокатки, при этом рекомендуется выбирать для анализа такие места на шлифе, где направление полос сохраняло бы плоско-параллельный характер на всей исследуемой панораме. Необходимо избегать оценки расходящихся или сходящихся полос.

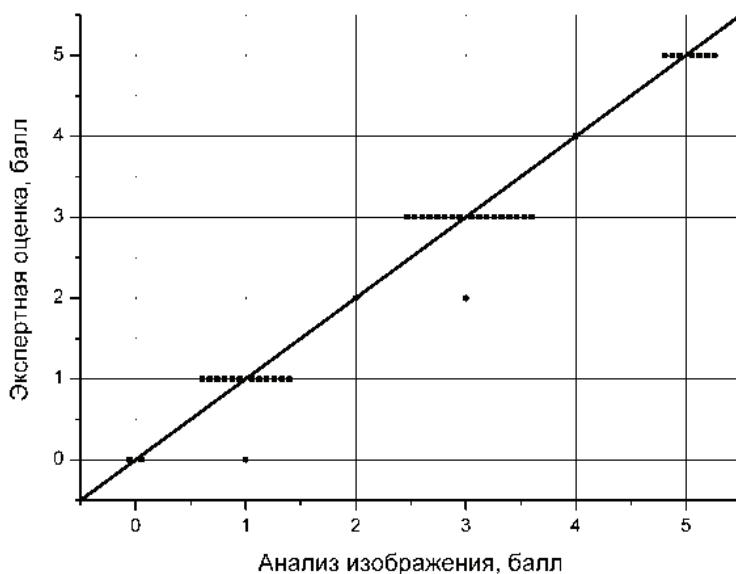
Для оценки доли деформированных зерен в ферритных полосах используется параметр анизотропии ферритного зерна  $\frac{\overline{N}_{L\perp}}{\overline{N}_{L\parallel}}$  (1), а правильность расчета этого параметра определяется тем, насколько верно распознаны границы ферритного зерна, что зависит от соответствующих установок порогов дискриминации, а также настроек алгоритма восстановления плохо протравленных границ. Следует использовать такие установки вышеназванных инструментов анализа изображений, при которых большинство плохо протравленных границ ферритного зерна восстановлено и распознано, но при этом не появились артефакты, приводящие к необоснованному искусственному делению зерен.

Метрологические характеристики анализатора изображения Thixomet, оцененные относительной погрешностью измерений соответствующих коэффициентов при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , составляют:

для полосчатости	не более 8%;
для анизотропии второй фазы	не более 2%;
для анизотропии ферритного зерна	не более 2%.

Эти характеристики получены оценкой 60 различных структур, относящихся к разным баллам структурной полосчатости, при всех возможных сочетаниях параметров настройки методики: установок порогов дискриминации второй фазы и границ ферритного зерна, настроек алгоритма восстановления плохо протравленных границ и наклона линии прокатки.

Результаты сличения балла полосчатости, полученного методом экспертных оценок, и результатов измерений, произведенных с помощью анализатора изображения Thixomet, показывают их хорошую сходимость (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Результаты сличения балла полосчатости, полученного анализатором изображения Thixomet и методом экспертных оценок

На рис. 4.7 приведен внешний вид интерфейса анализатора изображения Thixomet при оценке микроструктурной полосчатости.

#### 4.2. Метод количественной оценки анизотропии структуры

Современные трубные стали получают с использованием технологии термомеханической обработки, которая предусматривает применение в конце чистой прокатки эффективных систем ускоренного охлаждения. Листовой прокат в этом случае имеет практически полностью бейнитную структуру, и микроструктурная полосчатость в них отсутствует. Тем не менее, в таких сталях можно наблюдать анизотропию собственно бейнитной структуры.

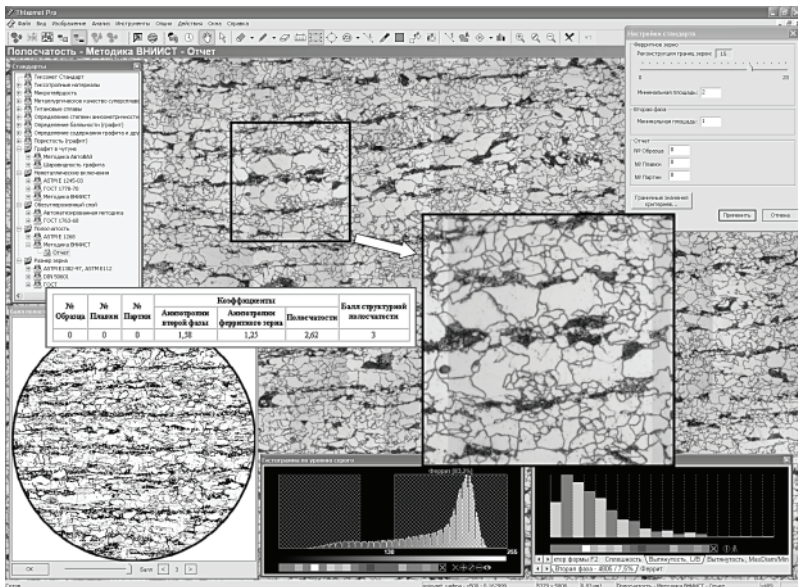


Рис. 4.7. Внешний вид интерфейса программного обеспечения Thixomet при оценке полосчатости

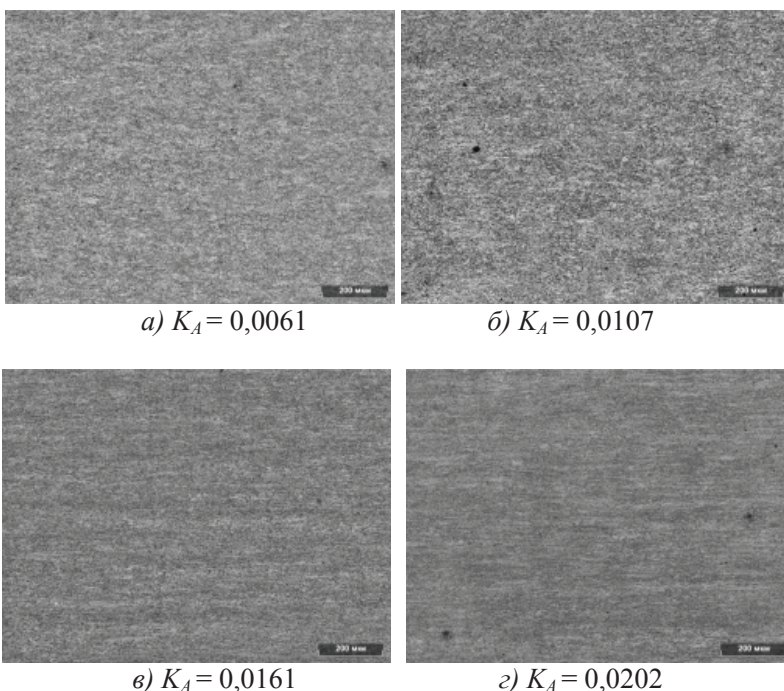
Стереологические методы, которые использовали для оценки феррито-перлитных и феррито-бейнитных структур, неприменимы для описания сложной морфологии бейнита, поэтому для этого случая был разработан метод оценки анизотропии бейнита, основанный на текстурном анализе изображений [7].

Текстурный анализ заключается в выделении количественных признаков, которые полностью или частично характеризуют данное изображение или его фрагмент. Найдем такой признак, который однозначно бы характеризовал анизотропию микроструктуры, то есть наличие и выраженность приоритетного направления микроструктуры. Для поиска текстурных признаков изображения рассчитаем матрицы совместной встречаемости уровней серого  $P_{d,\alpha}$ , элементы которых представляют собой условную вероятность  $P(i, j)$  возникновения пикселя с уровнем яркости  $i$  на расстоянии  $d$  в направлении  $\alpha$  от пикселя с уровнем яркости  $j$ . Далее вычисляются количественные параметры, опи-

сывающие вид этих матриц. Одним из таких параметров является “обратная разность” или гомогенность [7]:

$$H_{d,\alpha} = \sum_i \sum_j \frac{P_{d,\alpha}(i,j)}{1+|i-j|}$$

Данный параметр характеризует рассеяние матрицы  $\mathbf{P}(i,j)$  относительно главной диагонали, которое, в свою очередь, отражает размер зерна или грубость текстуры. Очевидно, что для изображений анизотропных структур грубость текстуры сильно отличается в одном из направлений, а, значит, отличается и признак гомогенности.



**Рис. 4.8.** Микроструктуры с различными значениями коэффициента анизотропии: а, б – поперечное направление; в, г – продольное направление

Итак, вычисление коэффициента анизотропии состоит в следующем. Строят несколько матриц  $\mathbf{P}$  для разных направлений  $\alpha$ , на основе каждой матрицы вычисляется признак гомогенности. Коэффициент анизотропии вычисляется, как среднеквадратичное отклонение значений  $H_{d,\alpha}$  вычисленных для разных направлений:

$$K_A = \sigma_{H_{d,\alpha}}$$

При использовании методов текстурного анализа нет необходимости в выделении элементов микроструктуры, что позволяет оценивать микроструктуры сложной морфологии и повышает объективность оценки. Определенный с помощью этого метода коэффициент однозначно характеризует анизотропию микроструктуры сталей бейнитного класса. На рис. 4.8 представлены изображения микроструктур с различными значениями коэффициента анизотропии.

### **4.3. Методика количественной оценки бейнита речной морфологии**

Как показали исследования, среди разнообразных морфологических форм наличие областей бейнита речной морфологии, вытянутых в направлении прокатки, понижает уровень механических свойств листовой стали в поперечном направлении [8]. Разработана и защищена патентом РФ методика пленочного травления с последующим анализом в поляризованном свете [9], позволяющая с помощью анализатора изображений однозначно выделять блоки бейнита такой морфологии и проводить измерения их объемного содержания и протяженности продольных межфазных границ, во многом определяющих механические свойства трубных сталей этого класса. Данная методика состоит из следующих этапов:

1. Подготовка поверхности шлифа по методике шлифоподготовки горячекатаного листа из сталей феррито-бейнитного и бейнитного классов для количественных металлографических исследований [10].

Шлифование и полирование образцов производилось на станке Buehler Phoenix 4000 с использованием следующих рас-

ходных материалов: шлифовальные бумаги – Buehler CarbiMet № 320 и 600, алмазные пасты – Metadi2, суспензии – Metadi и MasterMet2.

- мокрая шлифовка на абразивной бумаге № 320 в течение 30–40 секунд при скорости вращения круга 150 об/мин с нагрузкой 16–20 кг;
- мокрая шлифовка на абразивной бумаге № 600 в течение 30–40 секунд при скорости вращения круга 150 об/мин с нагрузкой 16–20 кг;
- грубая полировка на ткани UltraPad с использованием алмазных паст Metadi 6 или 9 мкм; параметры полирования: скорость 100–125 об/мин, нагрузка 14–16 кг при вращении головы и барабана в одном направлении, время 3 мин.
- промежуточная полировка на круге из нетканого материала TechMet с использованием алмазных паст Metadi2 (3 мкм) и добавлением в процессе полирования жидкости Metadi Fluid; параметры полирования: скорость 100 об/мин, нагрузка 12–15 кг, при вращении головы и барабана в разных направлениях, время 3,5 мин.
- окончательная полировка на ворсистой ткани MicroCloth с использованием суспензии окиси алюминия Micropolish II с размером частиц 0,05 мкм; параметры полирования: скорость 50 об/мин, нагрузка 11–14 кг при вращении головы и барабана в разных направлениях, время 4–4,5 мин.

2. Цветное пленочное травление для получения оптического эффекта при использовании поляризованного света [9]. Шлиф после полирования слегка подтравливают 3% раствором азотной кислоты, хорошо обезжиривают поверхность спиртом, высушивают и травят 10% водным раствором тиосульфата натрия методом погружения в течение приблизительно 20 секунд. Продолжительность травления зависит от свойств образца. Стали с низким содержанием углерода требуют более длительного травления, чем стали с повышенным содержанием углерода. После установления оптимального времени травления лучше не прерывать процесс для наблюдения промежуточного результата: при непрерывном травлении получается лучший результат. После



промывки в спирте образцы высушиваются в умеренно сильном потоке холодного воздуха.

3. Анализ изображений феррито-бейнитной микроструктуры. Количественный анализ структурных составляющих проводили на моторизованном оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT, оснащенный анализатором изображений Thixomet. Разработана методика автоматического количественного анализа феррито-бейнитных микроструктур. Суть этой методики состоит в следующем:

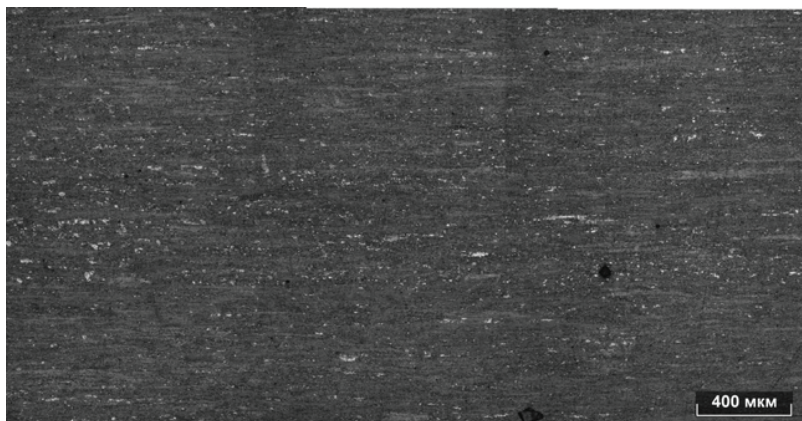
3.1. Построение панорамного изображения необходимой площади при требуемом увеличении травленной структуры с использованием поляризованного света (рис. 4.9 *а, б*). Оптимальными являются увеличения от  $\times 100$  до  $\times 500$ , при этом следует учитывать, что контрастность изображения в поляризованном свете падает с повышением увеличения;

3.2. Проведение количественного анализа выделяющихся при предложенном способе травления областей верхнего бейнита речной морфологии в режиме «автоматических измерений» с использованием соответствующего модуля анализатора изображений Thixomet (рис. 4.10 *а, б*).

3.3. Количественные параметры элементов структуры, оцененные количеством и размером бейнитных областей речной морфологией, вытянутых в направлении прокатки (рис. 4.12), можно использовать для оценки их влияния на свойства штрипса.

Исследования показали, что неоднородность структуры и протяженность продольных межфазных границ оказывают негативное влияние на характер разрушения при ИПГ, а именно приводит к образованию расслоев. В феррито-перлитных сталях такими границами являются границы между ферритом и протяженными перлитными колониями, вытянутыми в направлении прокатки, а в бейнитных сталях – границы между вытянутыми кристаллами бейнита речной морфологии и другими структурными составляющими [8].

Расслоения на изломе образцов после ИПГ практически отсутствуют, если структура однородна и не содержит протяженных межфазных границ (рис. 4.12). Чем больше коэффициент анизотропии и протяженнее межфазные границы, тем больше расслоев образуется на изломе образцов после ИПГ (рис. 4.11).

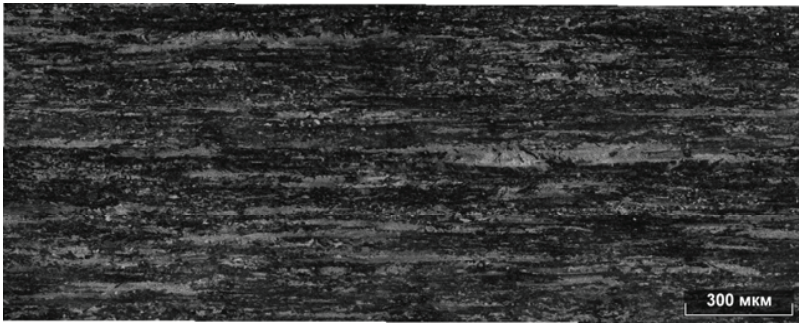


*a*

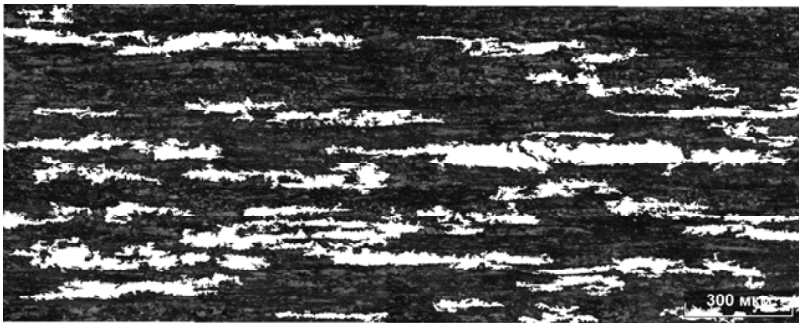


*б*

**Рис. 4.9.** Панорамное изображение структуры после цветного травления при увеличении  $\times 100$  в светлом поле (*a*) и в поляризованном свете (*б*)



*a*

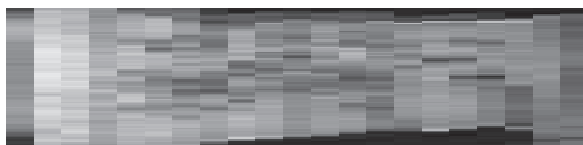


*б*

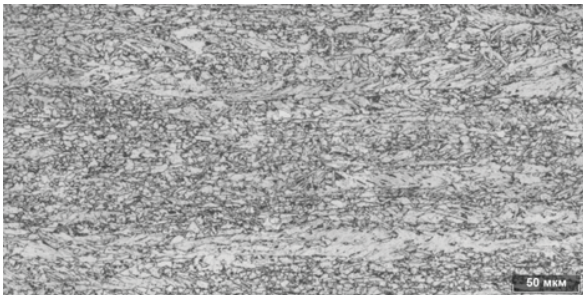
**Рис. 4.10.** Панорамное изображение структуры после цветного травления при увеличении  $\times 200$  в поляризованном свете (*a*) и распознанная структура на анализаторе изображения Thixomet (*б*)

#### 4.4. Методика количественной оценки ликвационной полосы

Большинство известных стандартов оценки качества проката предусматривают исследование образцов, отобранных от четверти толщины листа, не принимая во внимание центральную область. В этой области, как правило, содержатся грубые следы зональной ликвации, которые достаточно трудно проработать при прокатке и которые оказывают негативное влияние на механические свойства листа.



*a*

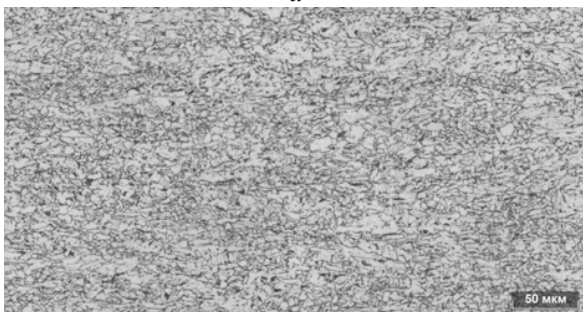


*б*

**Рис. 4.11.** Поверхность излома образца после ИПГ (*a*) и соответствующая ему микроструктура бейнита (*б*) (продольное сечение)



*a*



*б*

**Рис. 4.12.** Поверхность излома образца после ИПГ (*a*) и соответствующая ему микроструктура бейнита (*б*) (поперечное сечение).

На данный момент ликвационная полоса определяется по нескольким методикам, например методика Dillinger предусматривает визуальную оценку всей толщины листа, включая центральную зону. Назначение одного из шести классов производится при изучении темплетов листа невооруженным глазом. Эта методика не подразумевает какой-либо детальной оценки структуры ликвационной полосы при ее изучении на травленном шлифе в оптическом микроскопе, поэтому не учитывает ни размера и количества полос, ни неметаллических включений, декорирующих полосу. Вместе с тем, как известно, именно эти параметры ликвационной полосы являются решающими при формировании механических и коррозионных свойств металла в целом. Методика GB/T 13298 предусматривает назначение класса структуры горячекатаного листа, исходя из исследования его центральной зоны при увеличении  $\times 200$ . Дополнительно структура оценивается при увеличении  $\times 500$ , чтобы достоверно оценить неметаллические включения, декорирующие полосу. Такие включения либо широкая одиночная полоса являются основанием для назначения дополнительно штрафных 0,5 класса. Класс 1 присуждается структуре со слабо различимыми прерывистыми полосами в поле зрения; класс 2 – когда таких полос не более трех; класс 3 – когда таких полос более трех; класс 4 – когда таких полос более 3, но они расположены близко друг к другу и равномерно.

Как показано выше, назначение балла (класса) структуры, в основном, производится качественно, при помощи визуальной оценки, в том числе, невооруженным глазом, поэтому такие оценки развития ликвационной полосы неточны и субъективны.

Для повышения объективности оценки разработана методика количественной оценки развития ликвационной полосы в листовом прокате с помощью коэффициента микроструктурной неоднородности (КМН) [11], который рассчитывается по локальному удельному превышению микротвердости в осевой зоне. Показано, что КМН является однозначной характеристикой сегрегации всех основных легирующих и примесных элементов стали, поэтому может служить объективной количественной характеристикой развития ликвационной полосы.

Однако разработанная методика, ввиду своей трудоемкости, применима только для исследовательских целей, поэтому для рутинного контроля была разработана методика количественной оценки ликвационной полосы с помощью анализа изображений.

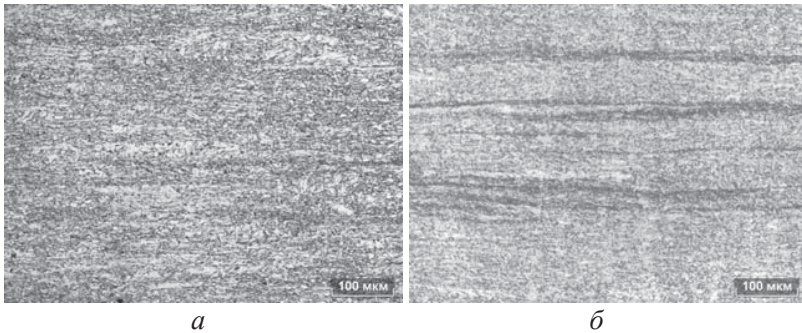
За основу были взяты эталоны методики GB/T 13298.

При разработке методики оценки микроструктурной полосчатости феррито-перлитных и феррито-бейнитных сталей использовали метод направленных секущих [4, 5]. Однако данный метод требует выделения по уровню серого темной структурной составляющей (перлита или карбидов в бейните). Современные трубные стали получают с использованием технологии термомеханической обработки, которая предусматривает применение в конце чистовой прокатки эффективных систем ускоренного охлаждения. Листовой прокат в этом случае имеет практически полностью бейнитную структуру и выделение какой-либо составляющей не представляется возможным, ввиду сложной морфологии бейнита. Более того, ликвационные полосы являются следствием зональной ликвации, наследуются от осевой химической неоднородности сляба и локализуются в центре листа, поэтому не подлежат оценке стереологическими методами.

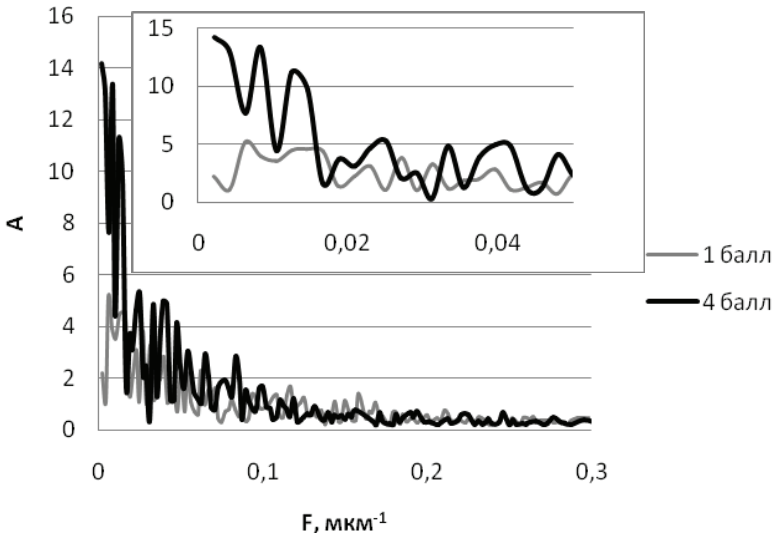
Можно заметить, что изображение ликвационной полосы, по сути, является периодическим сигналом, для оценки параметров которого предлагается использовать спектральный анализ с использованием преобразования Фурье.

Для изображения микроструктуры центральной зоны, полученного при увеличении  $\times 200$ , вычисляются средние значения уровня серого на секущих, параллельных линии прокатки ( $M(y)$ ), колебания которых отражают наличие темных полос на изображении. С помощью дискретного преобразования Фурье рассчитывается спектр функции  $M(y)$ .

На рис. 4.13 приведены изображения микроструктур осевой зоны с ликвационной полосой 1 и 4 баллов, а на рис. 4.14 – их спектры.



**Рис. 4.13.** Изображения микроструктуры осевой зоны.  
*a* – 1 балл, *б* – 4 балл



**Рис. 4.14.** Спектры функции  $M(y)$  для изображений ликвационной полосы 1 и 4 баллов

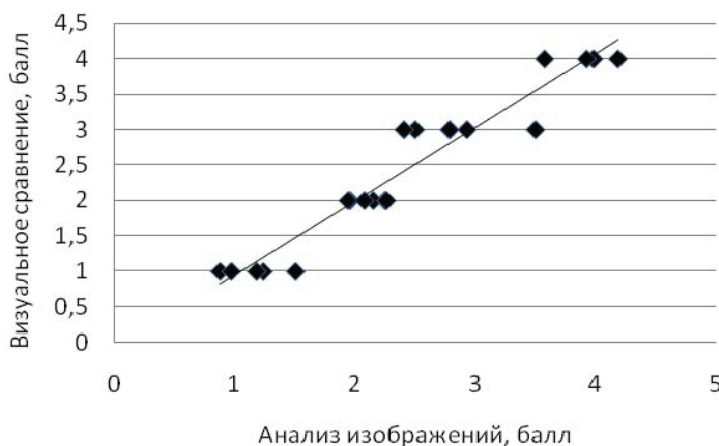
Методом экспертных оценок установлено, что амплитуда гармоник в диапазоне частот от 0 до  $0,05 \text{ мкм}^{-1}$  наилучшим образом описывает степень развития ликвационной полосы в соответ-

ствии с эталонными шкалами. Таким образом, рассчитывается сумма амплитуд гармоник в данном диапазоне частот ( $L$ ).

Уравнение регрессии, используемое для назначения балла, имеет следующий вид:

$$B = -3,56 + 0,08 * L . \quad (4.1)$$

Соответствие баллов полученных с помощью анализа изображений экспертным оценкам, приведенное на рис. 4.15, говорит об адекватности разработанной методики. Балл, назначаемый таким образом, объективен, так как алгоритм анализа изображения не требует вмешательства оператора.



**Рис. 4.15.** Результаты сличения баллов ликвационной полосы полученных методом сравнения с эталонами и с помощью анализа изображений.

#### 4.5. Методика количественной оценки загрязненности стали неметаллическими включениями

К сожалению, в России сегодня нет ни одного отечественного стандарта, регламентирующего качество структуры материалов и основанного на стереологических измерениях с помощью автоматического анализа изображений. Вместо этого, как и де-



сятки лет назад, для оценки структуры сталей и сплавов в большинстве российских стандартов используются визуальные методы сравнения с помощью эталонных шкал. В этом смысле ГОСТ 1778-70 «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений» является классическим примером такого стандарта, где, как например в методе Ш6, используется визуальная оценка сравнением наиболее загрязненного неметаллическими включениями поля зрения диаметром 1,2 мм с соответствующими эталонными шкалами.

Методика количественной оценки загрязненности стали неметаллическими включениями с помощью анализа изображений разработана и внедрена на десятках предприятий [12]. Методика предназначена для оценки загрязненности неметаллическими включениями листового и рулонного проката, используемого для производства нефтепроводных труб, а также при контроле качества труб и деталей трубопроводов в процессе их изготовления и последующей эксплуатации. Она описывает процедуру стереологических измерений, результатом которых является полученный с помощью автоматического анализа изображений балл, эквивалентный баллу ГОСТ 1778-70 и назначенный с помощью измеренных значений объемного содержания с учетом максимального размера неметаллических включений, обнаруженных на поле с максимальной загрязненностью.

В ГОСТ 1778-70 сравнение с эталонными шкалами производится при увеличении  $\times 100$ , однако при таком увеличении трудно или невозможно отличить оксиды от сульфидов, а также определить их точные метрические характеристики, поэтому для исследования неметаллических включений в стали, как и рекомендуется в ASTM E 1245, следует использовать более высокие увеличения вплоть до  $\times 500$  и выше. Иными словами, чтобы «взглянуть» на ГОСТ 1778-70 «глазами» ASTM E 1245 следует иметь высокое разрешение, соответствующее увеличению  $\times 500$ , но при этом оценивать поле зрения, видимое в окуляры микроскопа при увеличении  $\times 100$ . Это задача неразрешима в рамках классической металлографии, так как в микроскоп невозможно видеть много, но с хорошим разрешением, поэтому всегда нужно искать компромисс между изучаемой площадью и разрешением. Напротив, современными методами количественной металлогра-

фии с использованием анализатора изображения Thixomet<sup>®</sup> можно преодолеть эти ограничения, проводя измерения при высоком увеличении, например  $\times 500$ , а необходимую площадь, соответствующую размеру поля зрения, видимого в окуляры микроскопа при увеличении  $\times 100$ , собрать последовательной прецизионной склейкой «на лету» смежных полей зрения: пока предметный столик перемещается на соседнее поле зрения, предыдущее поле «пиксель в пиксель» стыкуется к полю, захваченному накануне. Так формируется панорамное изображение структуры сколь угодно большой площади, но с высоким разрешением.

#### 4.5.1. Разделение включений по типам

Как показывают наши исследования, выполненные с помощью термодинамического моделирования и микрорентгеноспектрального анализа, основными продуктами раскисления трубных сталей являются алюминаты кальция различного состава от гексаалюминатов до эквимольных соединений  $Al_2O_3 \cdot CaO$ , соединения на основе герцинита  $Al_2O_3 \cdot FeO$ , магнезиальная шпинель  $Al_2O_3 \cdot MgO$  и другие. Эти разнообразные по составу включения имеют весьма схожие внешние признаки с силикатами недеформирующимися (СН) и силикатами хрупкими (СХ), силикатами пластичными (СП) или оксидами строчечными (ОС). Поэтому, основываясь только на внешнем сходстве, а не на составе, будем оценивать вышеперечисленные неметаллические включения—продукты раскисления трубных сталей алюминием и силико-кальцием в соответствии с теми типами включений, которые предусмотрены ГОСТ 1778-70. Описание алгоритма идентификации включений разных типов, основанного на различии их внешних признаков, приведено ниже.

Оценим эталонные шкалы ГОСТ 1778-70 с помощью стереологических измерений, предусмотренных ASTM E 1245, измерив на сканированных копиях изображений этих шкал: объемный процент неметаллических включений в поле зрения эталона, а также их количество в поле зрения, метрические характеристики и характер взаимного расположения. Эти данные будем использовать для разделения включений по типам, предусмотренным ГОСТ.

Вначале, сравнивая включения по уровню серого между собой и в сравнении с нетравленной матрицей, отделим сульфиды от включений кислородной группы, отнеся к последним все кислородсодержащие включения (оксиды и силикаты). Это разделение произведем, подобрав соответствующие диапазоны порогов дискриминации для сульфидов и включений кислородной группы. Затем включения кислородной группы разделим по типам.

Из всех включений выделим все строчечные включения, объединив их в группы по характеру взаимного расположения отдельных включений с учетом вытянутости группы включений в строчке. Присоединим к этим включениям другие, но теперь уже единичные строчечные включения (силикаты хрупкие и силикаты пластичные), выделив их по признаку анизотропии отдельных включений (рис. 4.16).

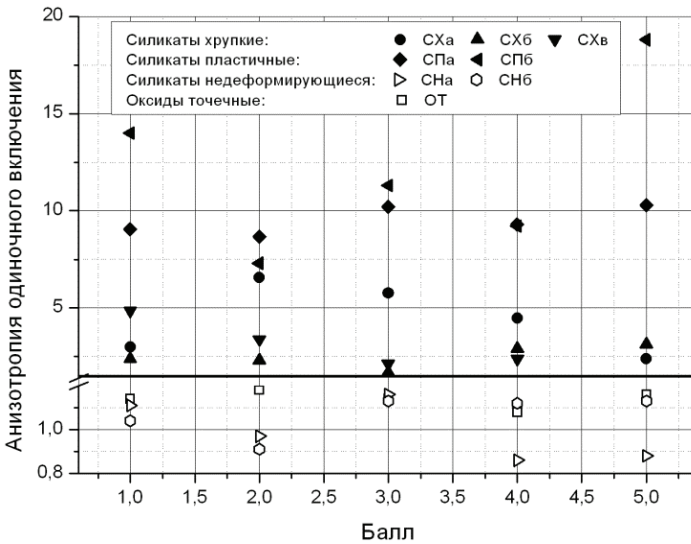


Рис. 4.16. Выделение строчечных включений по анизотропии отдельного включения

Из всех строчечных включений выделим оксиды строчечные (ОС) – это строчки включений, содержащие только глобулярные включения (анизотропия менее 2). Оставшиеся строчечные

включения разделим на силикаты хрупкие и силикаты пластичные по параметру неровности края (отношение периметра включения к периметру его выпуклой оболочки) (рис. 4.17).

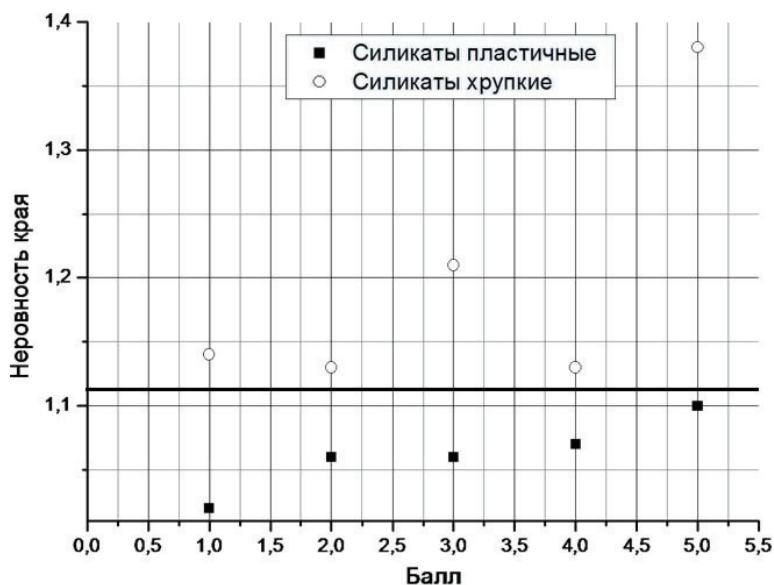


Рис. 4.17. Разделение силикатов пластичных от силикатов хрупких по неровности края

Из оставшихся включений выделим крупные включения размером более 30 мкм (рис. 4.18) или более мелкие, но такие, которых в поле зрения не более 8 штук (рис. 4.19). Эти включения отнесем к силикатам недеформирующимся, тогда остальные включения будут оксидами точечными.

Максимальный размер силикатов недеформирующихся (шкала б) для баллов 1–2 практически совпадает с размером оксидов точечных выше 3 балла, поэтому эти включения могут быть разделены только по их количеству в поле зрения, если они встречаются на шлифе раздельно. Если в одном поле зрения присутствуют и силикаты недеформирующиеся балла 1–2 и оксиды точечные балла 4–5, то разделить их невозможно, и все они будут оценены, как оксиды точечные.

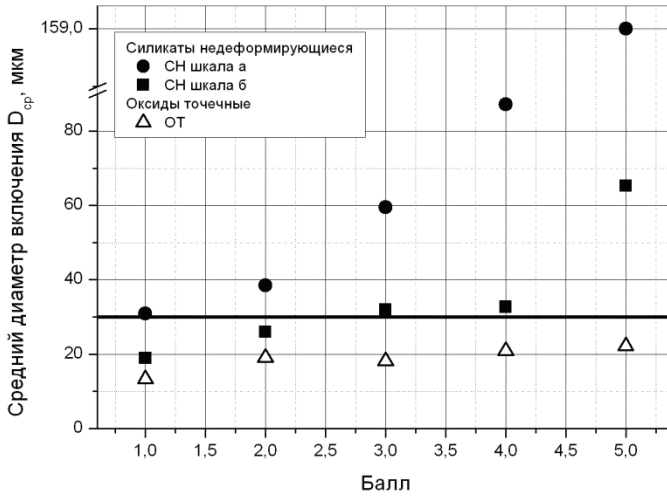


Рис. 4.18. Разделение силикатов недеформирующихся и оксидов точечных по их размеру (для балла 3–5)

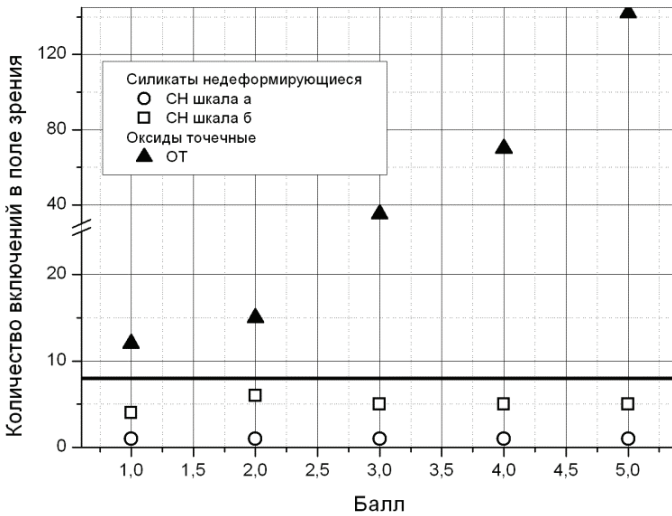


Рис. 4.19. Разделение силикатов недеформирующихся и оксидов точечных по их количеству в поле зрения (для балла 1–2)

Эти же проблемы имеются и при визуальном сравнении с эталонными шкалами, так как различить силикаты недеформирующиеся от оксидов точечных, имеющих одинаковый размер, практически невозможно.

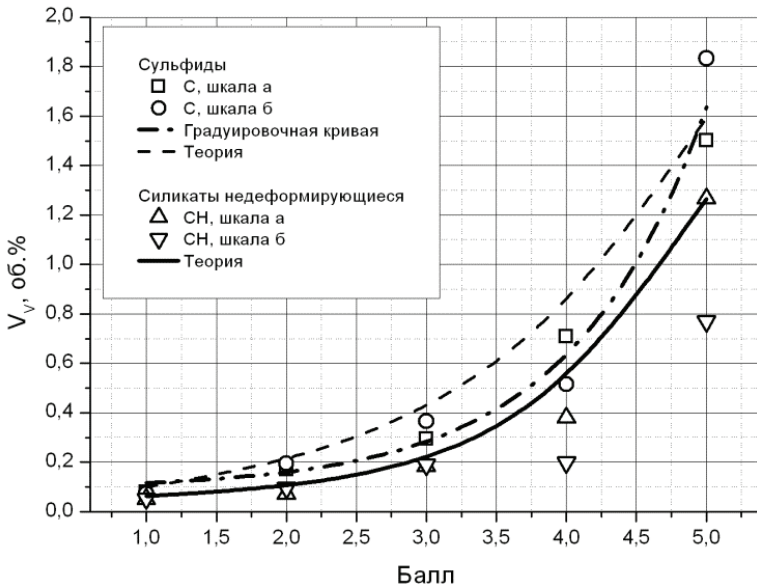
Таким образом, разделены все включения в соответствии с требованиями ГОСТа, поэтому следующий этап – назначение балла на основе стереологических измерений объемного процента включений и максимального размера для каждого из найденных типов неметаллических включений.

#### 4.5.2. Градуировочные кривые для назначения балла

Чтобы определить градуировочную кривую, связывающую баллы ГОСТ 1778-70 с объемным процентом включений по ASTM E 1245, рассмотрим зависимости, построенные на основе результатов «оцифровки» сканированных копий эталонных шкал, а также примем во внимание зависимости, положенные в основу создания этих шкал [13].

Для силикатов недеформирующихся диаметр единичных включений, согласно теории, заложенной в создание эталонов, равен: 20, 25, 35, 55 и 90 мкм для 1, 2, 3, 4 и 5 балла [13], соответственно, откуда можно рассчитать объемный процент включений в поле зрения диаметром 800 мкм. Эта зависимость приведена на рис. 4.20 и описывает только шкалу *a*. Тем не менее, не станем ее корректировать, а оставим эту кривую в качестве градуировочной, так как в заводской практике часто для назначения балла вместо стандартной шкалы используют прямые измерения диаметра включений.

Для всех остальных типов включений в соответствии с зависимостями, положенными в основу создания эталонных шкал, суммарная площадь всех включений в поле зрения должна возрастать от балла к баллу в геометрической прогрессии со знаменателем, равным 2.



**Рис. 4.20.** К обоснованию градуировочной кривой для назначения балла по сульфидам и силикатам недеформирующимся (на основе объемного процента)

Введем обозначения:

$A_j$  – площадь  $j$ -го включения в поле зрения,  $\text{мкм}^2$ ;

$N$  – число включений в поле зрения;

$B$  – балл, эквивалентный баллу ГОСТ 1778-70;

$V_v$  – объемная доля включений в поле зрения;

$d$  – диаметр поля зрения (1,2 мм для метода Ш6 ГОСТ 1778-70);

$A_{\text{макс}}$  – площадь включения максимального размера.

Тогда общий член геометрической прогрессии с первым членом  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$  для сульфидов будет равен:

$$\sum_{j=1}^N A_j = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2^{B-1}. \quad (4.2)$$

С учетом того, что  $\sum_{j=1}^N A_j = V_V \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}$ , получаем формулу пересчета объемного процента сульфидов в соответствующий балл, эквивалентный баллу ГОСТ 1778-70:

$$B = 1 + \log_2 \frac{V_V \cdot \pi \cdot d^2}{0,2}. \quad (4.3)$$

Как следует из рис. 4.4, теоретическая кривая, построенная по уравнению (4.3), неудовлетворительно описывает точки, полученные при «оцифровке» эталонных шкал сульфидов, особенно для баллов 3 и 4, поэтому найдем такую функцию, которая наилучшим образом описывает эти экспериментальные точки и будем ее использовать для расчета балла:

$$B = 0,94 \cdot \ln \frac{V_V - 0,09}{0,008}. \quad (4.4)$$

Для всех строчечных включений и включений типа «оксиды точечные» формула общего члена геометрической прогрессии с первым членом  $0,27 \times 10^{-3}$  мм<sup>2</sup> будет равна:

$$\sum_{j=1}^N A_j = 0,27 \cdot 10^{-3} \cdot 2^{B-1}. \quad (4.5)$$

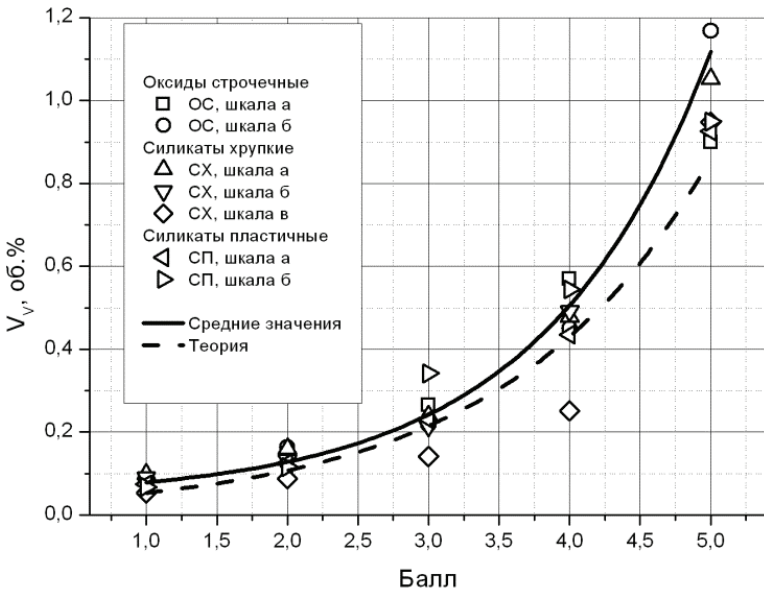
Отсюда получаем:

$$B = 1 + \log_2 \frac{V_V \cdot \pi \cdot d^2}{0,108}. \quad (4.6)$$

Как следует из рис. 4.21, теоретическая кривая проходит лишь по нижней границе экспериментальных точек, поэтому найдем кривую, которая наилучшим образом описывает все точки «оцифрованных» эталонных шкал и будем ее использовать для расчета балла:

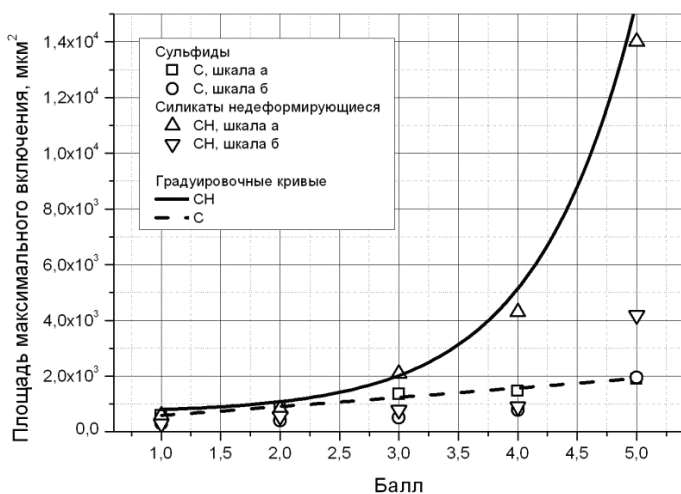
$$B = 1,2 \cdot \ln \frac{V_V - 0,04}{0,017}, \quad (4.7)$$



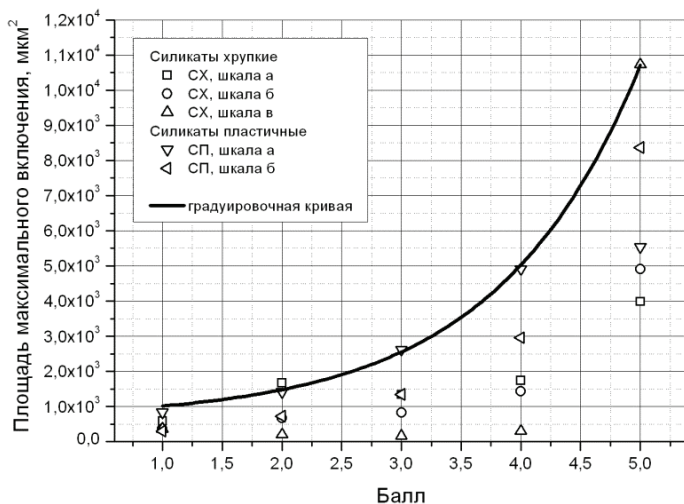


**Рис. 4.21.** К обоснованию градуировочной кривой для назначения балла по силикатам хрупким, силикатам пластичным и оксидам строчечным (на основе объемного процента)

Известно, что причиной разрушения металла может стать не только и не столько содержание, сколько максимальный размер отдельных неметаллических включений. В большинстве эталонных шкал ГОСТа максимальный размер значительно увеличивается с увеличением балла (рис. 4.22, 4.23). Чтобы учесть это обстоятельство при назначении балла, введем проверку соответствия назначенного по объемному содержанию балла предельной максимальной площади включений, предусмотренной для этого балла (рис. 4.22).



**Рис. 4.22.** К обоснованию градуировочной кривой для назначения балла по сульфидам и силикатам недеформирующимся (на основе максимальной площади единичных включений)



**Рис. 4.23.** К обоснованию градуировочной кривой для назначения балла по силикатам хрупким и силикатам пластичным (на основе максимальной площади единичных включений)

Для силикатов недеформирующихся и сульфидов кривые предельной максимальной площади единичных включений рассчитываются, соответственно, по уравнениям (рис. 4.22):

$$B = 37 \cdot \exp \frac{A_{\text{макс}}}{0,83} + 673, \quad (4.8)$$

$$B = 329 \cdot A_{\text{макс}} + 267. \quad (4.9)$$

Для силикатов хрупких и силикатов пластичных кривая предельной максимальной площади единичного включения (рис. 4.23), рассчитывается по уравнению:

$$B = 156 \cdot \exp \frac{A_{\text{макс}}}{1,2} + 657 \quad (4.10)$$

Не станем принимать во внимание оксиды точечные и оксиды строчечные в переназначении балла по максимальной площади единичного включения, так как эти включения слишком малы и равномерно распределены по полю зрения, чтобы стать причиной разрушения.

Таким образом, на основе результатов стереологических измерений объемного процента и размера включений, используемых в ASTM E 1245-03, можно объективно назначать балл по ГОСТ 1778-70, при этом измерения следует проводить на площади поля зрения, оговоренной ГОСТ, но с разрешением, оговоренным ASTM.

#### 4.5.3. Подготовка образцов к измерениям

Пробоотбор производят в соответствии с ГОСТ 1778-70. При этом площадь поверхности образцов должна обеспечивать изготовление шлифов площадью не менее 200 мм<sup>2</sup> каждый.

Процесс приготовления шлифов должен обеспечить высокое качество их поверхности, необходимое для обработки анализатором изображений. Шлифы тщательно промываются водой от остатков полировальных суспензий и протираются спиртом. На поверхности металла не должно оставаться разводов от спирта, частичек бумаги или ваты. Не допускается наличие царапин шириной

более чем 1,0 мкм. Оценка включений производится на нетравленных шлифах.

#### 4.5.4. Реализация методики с помощью анализатора изображения Thixomet

Разработанная методика реализована в анализаторе изображения Thixomet и в настоящее время проходит апробацию на трубных заводах и в научно-исследовательских институтах с целью последующего использования для оценки загрязненности неметаллическими включениями основного металла листового и рулонного проката, предназначенного для изготовления нефтепроводных труб.

Весь цикл измерений состоит из следующих действий:

- визуальный поиск участка шлифа с наибольшим баллом загрязненности по каждому типу включений через окуляры микроскопа при увеличении  $\times 100$  и установка объектива с более высоким увеличением;
- изготовление панорамы участка шлифа с наибольшим баллом загрязненности, найденным при визуальном поиске;
- детектирование включений;
- разделения включений по типам;
- назначение балла для каждого из найденных типов включений в соответствии с градуировочными кривыми.

Далее снова устанавливается объектив  $10\times$ , предметный столик микроскопа переводится на следующий участок шлифа с максимальным баллом и вышеназванный цикл измерений при повышенном увеличении повторяется.

Образец устанавливают таким образом, чтобы его продольная ось, совпадающая с направлением деформации, располагалась вдоль оси  $x$  предметного столика.

Следует проверить центровку источника света в микроскопе и отрегулировать уровень освещенности так, чтобы изучаемое поле зрения освещалось равномерно. Если, несмотря на предпринятые меры, неравномерность освещенности сохраняется, то затемненная часть поля зрения не должна мешать детектированию наиболее светлых неметаллических включений (сульфидов).

Увеличение в системе должно обеспечивать достаточное разрешение, чтобы правильно идентифицировать включения. Необходимо использовать объективы с увеличением от  $20\times$  до  $50\times$ , что соответствует размеру пикселя от 0,6 до 0,2 мкм. Более низкое увеличение для проведения измерений не допускается. Увеличение  $\times 100$  используется при наблюдении в окуляры микроскопа только для поиска наиболее загрязненного поля зрения. Следует пользоваться одним и тем же объективом для всех измерений образцов внутри одной и той же плавки.

Установка порогов дискриминации по уровню серого для отдельного детектирования сульфидов и включений кислородной группы производится таким образом, чтобы детектировались все включения, в том числе мелкие, без увеличения размеров крупных включений. Выбранные пороговые установки следует опробовать на включениях по нескольким полям зрения перед началом анализа. Пороговый интервал для включений кислородной группы имеет более низкие численные значения уровня серого, в то время как интервал для сульфидов несколько выше. Эти установки следует уточнять, используя фликер-метод для нескольких случайно выбранных полей зрения.

Если все-таки не удастся детектировать мелкие включения без передетектирования крупных, то в анализаторе изображения Thixomet имеется возможность ввести второй диапазон порогов дискриминации отдельно для мелких включений того же типа, тогда возникающее при этом передетектирование крупных частиц не будет принято во внимание при расчете границ включений. Так устраняется задача поиска компромисса, оговоренного в ASTM E1245, как неизбежная проблема при измерениях разновеликих включений.

#### 4.5.5. Измерение стереологических параметров

Для оценки объемной доли неметаллических включений в стали на каждой панораме измеряется площадь всех детектированных включений отдельно для каждого типа: кислородной группы, в том числе строчечных включений (СХ, ОС, СП), крупных единичных включений (СН), мелких точечных включений (ОТ) и сульфидов. При этом измеряются только те включения,

которые остаются внутри тестовой окружности диаметром, равным диаметру поля зрения в методе ШБ 1778-70 (1,2 мм). Для минимизации краевого эффекта при измерениях следует избегать попадания включений на границы этой тестовой окружности. При анализе всех панорам, изготовленных на наиболее загрязненных полях зрения, сохраняются только наибольшие значения объемной доли и максимальной площади отдельных включений раздельно по разным типам включений (кислородной группы и сульфидам), в том числе раздельно для всех разновидностей включений кислородной группы (СХ, ОС, СП), СН, ОТ.

Любые стереологические измерения предполагают равномерное распределение «второй» составляющей в металлической матрице, поэтому, строго говоря, экзогенные включения не могут быть оценены так же, как вышерассмотренные эндогенные включения. Тем не менее, учитывая специфику настоящей методики, предназначенной для оценки металла ответственного назначения, будем учитывать экзогенные включения и поры наравне с эндогенными, как включения кислородной группы.

#### 4.5.6. Обработка результатов с помощью программного обеспечения

На каждой  $i$ -ой панораме, изготовленной при увеличении от  $\times 200$  до  $\times 500$  в форме окружности диаметром, равным диаметру поля зрения в методе ШБ ГОСТ 1778-70, рассчитывается объемная доля включений каждого типа, которая равна доле включений по площади и вычисляется делением суммы площадей всех детектированных включений данного типа на площадь панорамы:

$$V_{Vi} = A_{Ai} = \frac{\sum_{j=1}^{N_i} A_j}{A_T}, \quad (4.11)$$

где:  $A_{Ai}$  – доля включений по площади в текущей  $i$ -ой панораме;  $V_{Vi}$  – объемная доля включений в текущей  $i$ -ой панораме;  $N_i$  – количество включений в текущей  $i$ -ой панораме;  $A_T$  – площадь па-

норамы, равная площади поля зрения в методе Ш6 ГОСТ 1778-70 (1,1304 мм<sup>2</sup>).

Для каждого образца сохраняется в памяти компьютера только максимальное измеренное значение объемной доли, выбранное из всех наиболее загрязненных полей зрения, найденных при визуальном изучении образца в окуляры микроскопа при увеличении  $\times 100$ . Среднее значение максимальной загрязненности для плавки рассчитывается по результатам исследования образцов, отобранных от этой плавки:

$$\bar{V}_V = \bar{A}_A = \frac{\sum_{i=1}^n A_{Ai}}{n}, \quad (4.12)$$

где  $\bar{V}_V$  и  $\bar{A}_A$  – средние значения содержания включений по объему и по площади, соответственно, рассчитанные по максимальному загрязненному полю для всех исследованных образцов;  $n$  – число измеренных образцов.

Включения кислородной группы разделяются по типам, а все измеренные значения объемной доли каждого из типов включений кислородной группы и сульфидов пересчитываются в соответствующий балл, эквивалентный баллу ГОСТ 1778-70, контролируя при этом наибольшую площадь единичного включения, которая не должна превышать предельные значения для соответствующего балла.

#### 4.5.7. Сравнение данных автоматического и визуального анализов

Результаты сличения балла, полученного методом экспертных оценок, и результатов измерений, произведенных с помощью анализатора изображения Thixomet, на примере включений типа силикаты недеформирующиеся (рис. 4.24) и строчечные включения (рис. 4.25), показывают их хорошую сходимость.

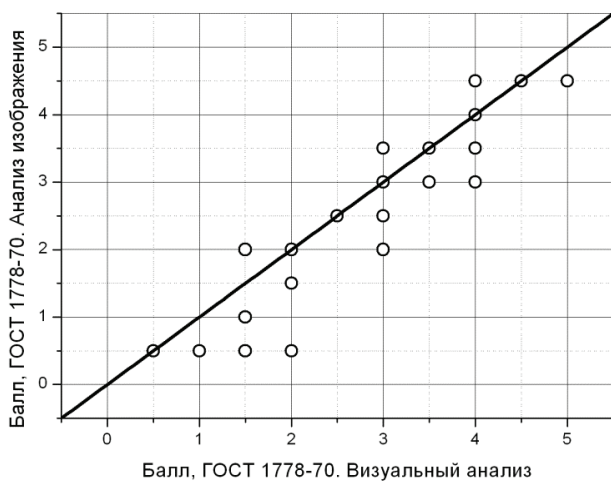


Рис. 4.24. Сравнение данных визуального и автоматического анализа для силикатов недеформирующихся

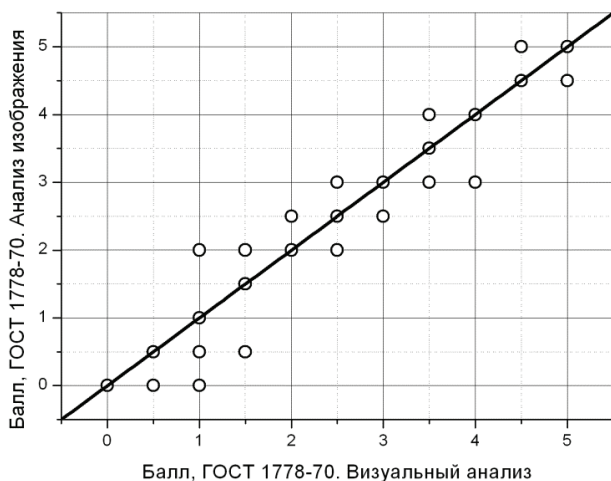


Рис. 4.25. Сравнение данных визуального и автоматического анализа для строчечных включений



На рис. 4.26 приведен внешний вид интерфейса программного обеспечения Thixomet при оценке загрязненности стали неметаллическими включениями.

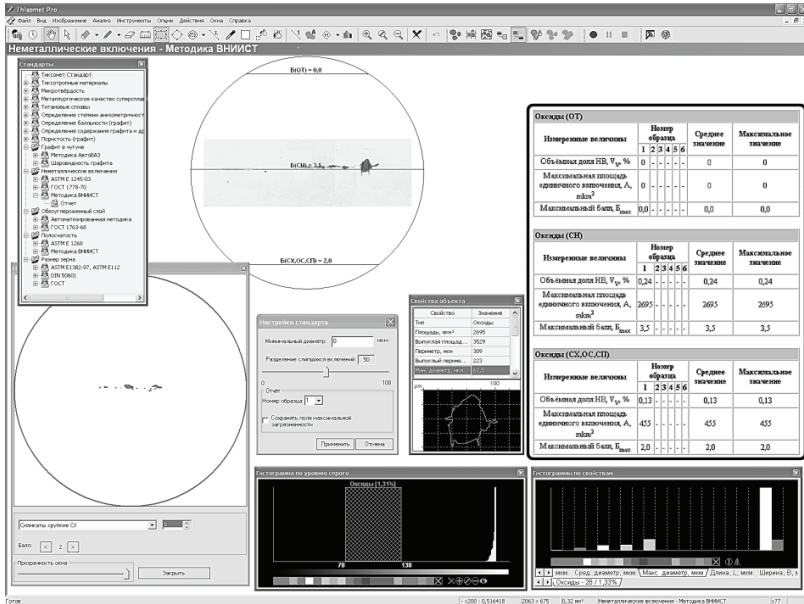


Рис. 4.26. Внешний вид интерфейса программного обеспечения Thixomet при оценке загрязненности стали неметаллическими включениями

#### 4.6. Влияние структурной неоднородности в феррито-бейнитных штриповых сталях после термомеханической обработки на уровень их механических свойств

Определяющее влияние на свойства стали оказывает ее структура, зависящая от уровня и композиции легирования, технологии термической и термомеханической обработки, причем именно особенности внутреннего строения определяют уровень прочностных характеристик и склонность к хрупким разрушениям [14]. Однако если в более ранних исследованиях с очевидно-

стью было установлено, что по сравнению с углеродистыми сталями с ферритной структурой легированные стали с мартенситной структурой отличаются более высоким сопротивлением хрупким разрушениям, то для низкоуглеродистых низколегированных сталей со смешанной структурой все еще затруднительно установить наиболее оптимальное структурное состояние, обеспечивающее высокие значения прочностных характеристик в сочетании с высоким уровнем вязкости.

Для получения высокого комплекса свойств в низкоуглеродистой низколегированной стали необходимо сформировать высокодисперсную субструктуру, обеспечивающую, в соответствии с установленными Холлом и Петчем закономерностями и развитыми в дальнейшем представлениями, одновременное повышение предела текучести  $\sigma_{0,2}$  и понижение температуры хрупко-вязкого перехода  $T_{пер}$ :

$$\sigma_{0,2} = \sigma_I + k_1 d_1^{-1/2} + k_2 d_2^{-1} \quad [15,16],$$

$$T_{пер} = A - B \ln d_1^{-1/2} \quad [17],$$

где  $\sigma_I$  – напряжение трения решетки,  $k_1, k_2$  – постоянные,  $d_1, d_2$  – размер зерна или субзерна,  $A, B$  – постоянные металла.

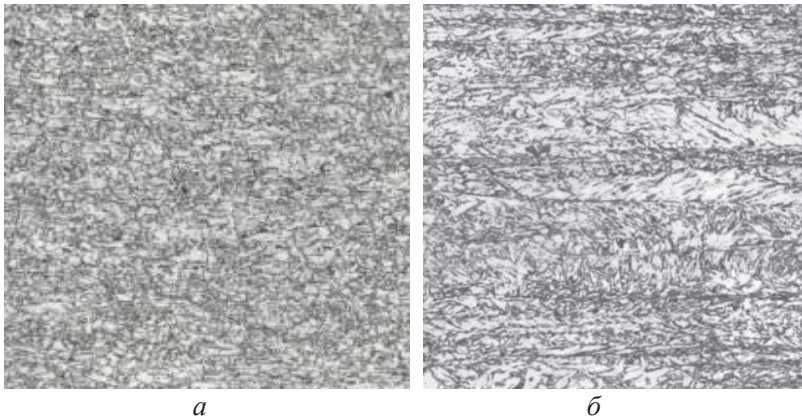
При производстве высокопрочных штрипсовых сталей, поставляемых с ограниченным уровнем легирования ( $C_{эКВ} = 0,38–0,44\% \text{ }^1$ ) вследствие высокой металлоемкости магистральных трубопроводов и большого объема сварочных работ, для формирования мелкозернистой структуры используют термомеханическую обработку (ТМО). В связи с этим крайне важным является получение в низкоуглеродистых низколегированных сталях квазиизотропной структуры с заданным соотношением составляющих и их морфологическое подобие (размер зерен и субзерен, плотность дислокаций, доля и размер включений) [18–20], при этом существенное значение имеет размер зерна аустенита.

В процессе и по окончании горячей пластической деформации или при междеформационных паузах основными процессами, которые оказывают влияние на формирование аустенитной

1

$$C_{эКВ} = C + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Mn}{6} + \frac{Ni + Cu}{15}, \%$$

структуры, являются динамическая и метадинамическая рекристаллизация, статический возврат и статическая рекристаллизация (первичная, вторичная, собирательная), позволяющие измельчить аустенитное зерно. При последующем охлаждении из мелкозернистого рекристаллизованного аустенита формируется феррито-бейнитная структура с бейнитом преимущественно глобулярной морфологии [21], близкой к морфологии квазиполигонального феррита, рис. 4.27 *а*, в результате чего, после превращения происходит дробление аустенитного зерна, исходная фрагментация усиливается [22], что позволяет обеспечить достаточно высокий уровень прочностных характеристик, вязкости и хладостойкости стали.



**Рис. 4.27.** Феррито-бейнитная структура с гранулярным (*а*) и речным (*б*) бейнитом в низкоуглеродистой низколегированной стали

Однако в штрипсовых сталях вследствие высокого содержания микролегирующих элементов зачастую не удается обеспечить формирования рекристаллизованного аустенита, и при охлаждении из нерекристаллизованных зерен аустенита формируются вытянутые в направлении прокатки крупные области речного бейнита, при этом разбиения аустенитного зерна не происходит рис. 4.27 *б*. Было установлено [23], что наличие таких областей обуславливает снижение сопротивления стали хрупким

разрушениям, однако количественная оценка доли таких областей, приводящих к снижению свойств, представлялась затруднительной из-за отсутствия методик выявления реечного бейнита в структуре феррито-бейнитной стали.

Разработка описанной в настоящей главе методика количественной оценки реечного бейнита позволила исследовать взаимосвязь структуры и механических свойств при растяжении и ударном изгибе листового проката штрипсовых сталей с пределом текучести от 485 до 625 Н/мм<sup>2</sup> для определения количественного критерия оценки структурной анизотропии феррито-бейнитных сталей, обеспечивающего заданные требования к уровню их механических характеристик.

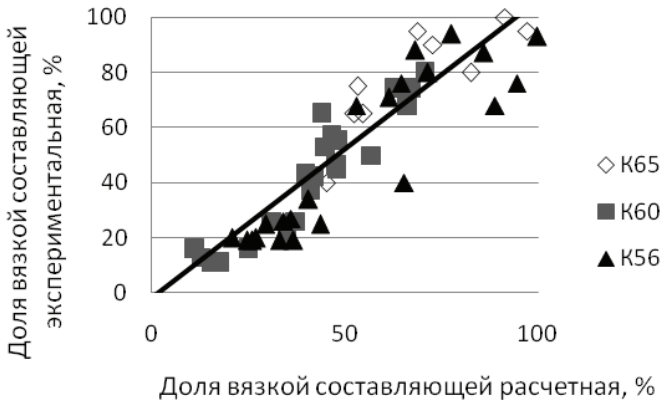
Исследования проводили на марганцевых и марганцево-никелевых штрипсовых сталях классов прочности К56, К60 (Х70), К65 (Х80) с ферритно-бейнитной структурой после контролируемой прокатки. Исследуемые стали отличались различным уровнем прочностных характеристик и работы удара, что позволило найти закономерности влияния структуры на свойства. В многомерный статистический анализ были вовлечены все характеристики структуры, оцененные по вышеописанным методикам, а также дисперсность структуры и неметаллические включения. Однако все исследованные свойства адекватно описываются только такой характеристикой неоднородности стали, как размер и количество блоков реечного бейнита. Именно эта структурная неоднородность сегодня является самым слабым звеном структуры штрипса.

Ниже приведены примеры влияния объемной доли бейнита реечной морфологии с блоками длиной более 100 мкм на механические свойства стали.

В результате статистического анализа всех полученных данных по трем категориям прочности (рис. 4.28) было получено уравнение регрессии (4.13), адекватно описывающее экспериментальные данные с коэффициентом корреляции 0,9:

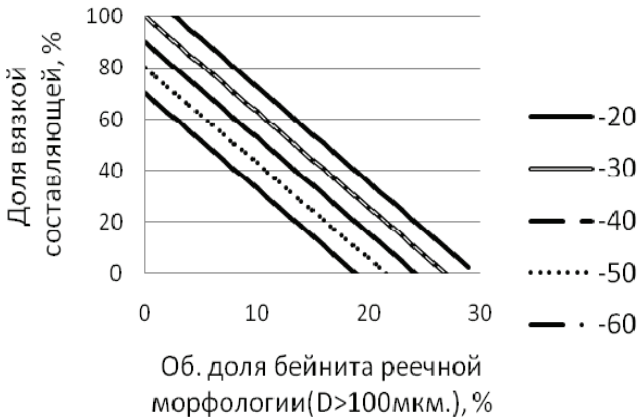
$$B = 129,68 + 0,99 \times T_{исп} - 3,71 \times V_{Б>100\text{мкм}} \quad (4.13)$$

где:  $B$  – количество вязкой составляющей в изломе ИПГ, %;  $T_{исп}$  – температура проведения ИПГ, °С;  $V_{Б>100\text{мкм}}$  – объемная доля бейнита реечной морфологии с блоками длиной более 100 мкм, %.



**Рис. 4.28.** Соотношение расчетных и экспериментальных значений вязкой составляющей в изломе проб ИПГ

По уравнению (4.13) построены графики зависимости доли вязкой составляющей от объемной доли бейнита речной морфологии ( $D > 100\text{мкм}$ ) при заданных температурах в диапазоне от  $-20^\circ$  до  $-60^\circ$  (рис. 4.29).



**Рис. 4.29.** Расчетные значения вязкой составляющей в изломе проб ИПГ

Для стали категории прочности К65 получено уравнение регрессии, адекватно описывающее предел прочности ( $\sigma_B$ ) с объемной долей блоков бейнита реечной морфологии размером более 100 мкм (рис. 4.30, 4.31):

$$\sigma_B = 689,44 - 3,01 \times V_{B>100\text{мкм}} \quad (4.14)$$

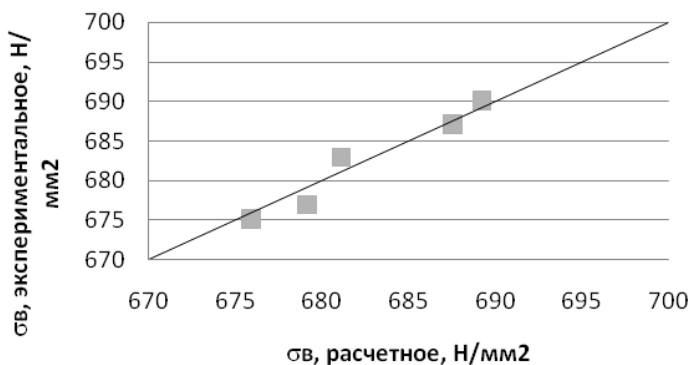


Рис. 4.30. Соотношение расчетных и экспериментальных значений пределов прочности для сталей категории прочности К65

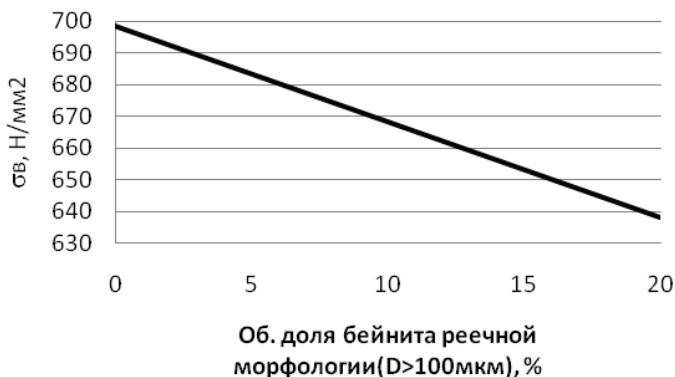
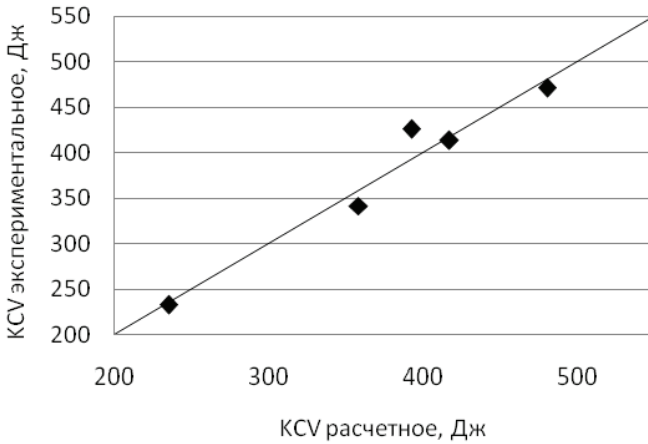


Рис. 4.31. Расчетные значения предела прочности для К65

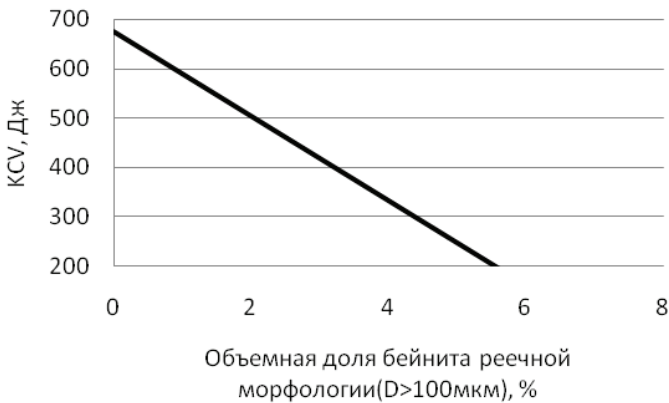
Для категории прочности К56 получено уравнение регрессии, связывающее ударную вязкость (KCV) с объемной долей

бейнита речной морфологии с блоками длиной более 100 мкм, % 9 (рис. 4.32, 4.33):

$$KCV = 675,17 - 85,53 B \times V_{B>100 \text{ мкм}} \quad (4.15)$$



**Рис. 4.32.** Соотношение расчетных и экспериментальных значений ударной вязкости для сталей категории прочности K56



**Рис. 4.33.** Расчетные значения ударной вязкости для категории прочности K56

Таким образом, для повышения прочностных характеристик трубных сталей исследованных классов прочности необходимо минимизировать размер бейнитных областей реечной морфологии, причем для каждого класса прочности стали можно найти предельные размеры таких областей и соответствующую им объемную долю (рис. 4.29, 4.31, 4.33).

### **Заключение**

Панорамные методы исследования структуры материалов являются безальтернативным будущим современной металлографии и позволяют гармонизировать старые ГОСТы, основанные на стандартных шкалах, и современные нормы западных стран (главным образом, ASTM), основанные на автоматизированных методах анализа изображений.

Рассмотрены в деталях основные положения новых методик, основанных на автоматизированных методах анализа изображений: полосчатости и анизотропии стали, включая оценку блоков реечной бейнита и ликвационную полосу, а также содержание неметаллических включений.

На примере низкоуглеродистых трубных сталей показаны возможности количественной металлографии для прогнозирования механических свойств штрипса.

### **Контрольные вопросы**

1. Почему устарели ГОСТы для оценки качества структуры трубных сталей?
2. Почему структура по сравнению с механическими свойствами является более объективным показателем потребительских свойств стали?
3. Почему нельзя оценить полосчатость, исследуя одно поле зрения при любом фиксированном увеличении?
4. Почему коэффициентом анизотропии нельзя описать полосчатость структуры?
5. В чем существо метода направленных секущих?



6. Почему только коэффициент  $\frac{\sigma_{VL\parallel}}{\sigma_{VL\perp}}$  характеризует структурную полосчатость стали?
7. Как работает дерево решений для назначения балла полосчатости?
8. Какова последовательность действий при оценке полосчатости с помощью анализа изображений?
9. В чем существо методов текстурного анализа для оценки микроструктурной анизотропии?
10. Какова физическая идея выявления блоков речного бейнита методами пленочного травления?
11. Почему блоки одинаковой кристаллографической направленности после пленочного травления шлифа окрашиваются при исследовании в поляризованном свете в одинаковый цвет?
12. Почему размер блоков речного бейнита оказывает влияние на механические свойства стали?
13. Какова природа образования ликвационной полосы?
14. Почему микротвердость, измеренная поперек ликвационной полосы, может служить коэффициентом микроструктурной неоднородности?
15. Почему для металлографической оценки ликвационной полосы в феррито-бейнитных и бейнитных сталях нельзя использовать классический метод выделения структурной составляющей по уровню серого?
16. Измерения на каких секущих и каких характеристик уровня серого отражает наличие и степень развития ликвационной полосы?
17. Как преодолеть проблему классической металлографии: в оптический микроскоп невозможно видеть много, но с хорошим разрешением?
18. Почему устарел ГОСТ 1778-70?
19. По каким признакам происходит разделение неметаллических включений на типы в соответствии с требованиями ГОСТ 1778-70?
  - a. оксиды от сульфидов
  - b. строчечные включения от точечных
  - c. силикаты пластичные от силикатов хрупких

- d. силикаты недеформирующиеся от оксидов точечных
20. Как можно привести в соответствие измерения по ASTM E 1245 и оценку по ГОСТ 1778-70?
  21. Назовите основные этапы методики оценки неметаллических включений в стали с помощью анализатора изображения.
  22. Что является слабым звеном структуры штрипса при современном уровне его производства.
  23. Какой нижний предел размера блоков бейнита речной морфологии, который оказывает негативное влияние на свойства стали?

### Список литературы

1. Shigeaki Ogibayashi, *Advances in Technology of Oxide Metallurgy* // *Nippon steel technical report.* – No. 61.– April 1994. – 76 с.
2. Новости металлургии по странам и регионам. Китай. Новый толстолистовой стан компании Xiangtan // *Черные металлы*, 2010. – № 12.– С. 10.
3. С. А. Салтыков. *Стереометрическая металлография.* – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.
4. «Методика количественной оценки структурной полосчатости низколегированных трубных сталей с помощью автоматического анализа изображений» – ОАО ВНИИСТ, Москва, 2007 г.
5. Казаков А.А., Киселев Д.В., Андреева С.В., Чигинцев Л.С., Головин С.В., Егоров В.А., Марков С.И. Разработка методики количественной оценки микроструктурной полосчатости низколегированных трубных сталей с помощью автоматического анализа изображений // *Черные металлы*, 2007. – № 7–8. – С. 31-37.
6. «Методика оценки структурной полосчатости низколегированных трубных сталей с помощью эталонных шкал» – ОАО ВНИИСТ, Москва, 2006 г.
7. Прэтт У.К. *Цифровая обработка изображений.* Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Кн. 1. – 312 с. (William K. Pratt. *Digital Image*

- Processing. - A Willey - Interscience Publication. John Willey and Sons. 1978.)
8. Малахов Н.В., Мотовилина Г.Д., Хлусова Е.И., Казаков А.А. Структурная неоднородность и методы ее снижения для повышения качества конструкционных сталей // Вопросы материаловедения, 2009.– №3 (59). – С. 52-64.
  9. Патент РФ №2449055. Способ исследования структуры трубных сталей.
  10. А.А.Казаков, Е.И.Казакова, Д.В.Киселев, Г.Д.Мотовилина. Разработка методов оценки микроструктурной неоднородности трубных сталей // Черные металлы, 2009. – № 12.– С. 12-15.
  11. Казаков А.А., Чигинцев Л.С., Казакова Е.И., Рябошук С.В., Марков С.И. Методика оценки ликвационной полосы листового проката // Черные металлы, 2009. – № 12. – С.17-22.
  12. «Методика определения загрязненности стали неметаллическими включениями с помощью автоматического анализа изображений» – ОАО ВНИИСТ, Москва, 2007 г.
  13. А.Н. Червяков. Металлографическое определение включений в стали. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 248 с.
  14. Анастасиади Г.П., Сильников М.В. Неоднородность и работоспособность стали. – СПб.: ООО «Издательство «Полигон»», 2002. – 624 с.
  15. Козлов Э.В. Параметры мезоструктуры и механические свойства однофазных металлических материалов // Вопросы материаловедения, 2002. – № 1 (29).– С. 50-69.
  16. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения.– Новосибирск: Наука, 1990.– 255 с.
  17. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов.– Киев: Наукова думка, 1975.– 316 с.
  18. Микляев П.Т., Фридман Я.Б. Анизотропия механических свойств металлов. – М.: Metallurgiya, 1986.– 226с.
  19. Кудря А.В. Роль разномасштабных структур в обеспечении пластичности и вязкости структурно-неоднородных сталей // «МиТОМ», 2005.– № 5.– С.18-24

20. Хлусова Е.И., Михайлов М.С., Орлов В.В. Особенности формирования структуры толстолистовой низкоуглеродистой стали при термомеханической обработке // Деформация и разрушение, 2007.– № 6. – С.18-25.
21. Хлусова Е.И., Круглова А.А., Орлов В.В. Влияние горячей пластической деформации в аустенитной области на формирование структуры низколегированной низкоуглеродистой стали // МиТОМ, 2007.– № 12.– С. 3-8.
22. Рыбин В.В., Хлусова Е.И., Нестерова Е.В., Михайлов М.С. Формирование структуры и свойств низкоуглеродистой низколегированной стали при термомеханической обработке с ускоренным охлаждением // Вопросы материаловедения, 2007. – № 4 (52).– С. 329-340.
23. Малахов Н.В., Мотовилина Г.Д., Хлусова Е.И., Казаков А.А. Структурная неоднородность и методы ее снижения для повышения качества конструкционных сталей // Вопросы материаловедения, 2009.– №3 (59).– С. 52-64.

## Глава 5. КРИТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

**Кудря А.В.**

*НИТУ «МИСиС»,  
Москва, Россия*



**Кудря Александр Викторович** – профессор кафедры металловедения и физики прочности НИТУ "МИСиС", доктор технических наук. Является ведущим лектором кафедры, им подготовлено и прочитано 12 курсов лекций, несколько лабораторных практикумов. Под его руководством защищено около 100 дипломных исследовательских работ, квалификационных работ бакалавров, магистерских диссертаций.

Кудря А.В. – специалист в области физики прочности и разрушения высокопрочных сплавов. Результаты его работ развивают новое научное направление, которое можно сформулировать как «Развитие методов наблюдения и измерения процессов деформации и разрушения сред с неоднородной структурой для управления пластичностью и вязкостью материалов». Кудря А.В. – автор (соавтор) более 70 статей и трех патентов РФ.

Под его руководством защищено девять кандидатских диссертаций. Кудря А.В. – член докторского Диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ "МИСиС".

Автор (соавтор) нескольких учебных пособий (глав в них), вышедших в Издательском Доме МИСиС, в частности: "Сталь на рубеже столетий" (2001 г.), "Перспективные материалы" (том I "Структура и методы исследования, 2006 г., том II "Конструкционные материалы и мето-

ды управления их качеством", 2007 г., том III. "Наноматериалы технического и медицинского назначения", 2009 г.), "Научно-исследовательская работа студентов" (2008 г.).

Кудря А.В. – зам. председателя Оргкомитета I - VI (2002–20012 гг.) Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур", проводимой на базе НИТУ "МИСиС", член оргкомитета II и V Международных школ «Физическое материаловедение» (г. Тольятти, 2006–2013 гг.), ряда других конференций. С 1998 г. по настоящее время – член редколлегии журнала "Электрометаллургия". Кудря А.В. – представитель НИТУ "МИСиС" в Техническом комитете по стандартизации (ТК 23).

**Ключевые слова:** конструкционные стали, неоднородность разномасштабных структур; разрушение, изломы; неметаллические включения; измерение структур, пластичности и вязкости; фрактография, металлургическое качество..

### Основные термины и определения

*Прочность* (strength) – способность материала выдерживать при эксплуатации заданный уровень напряжений

*Пластичность* (ductility) – способность материала выдерживать приемлемые деформации без разрушения

*Вязкость* (toughness) – сопротивляемость материала распространению трещины

*Разрушение* (fracture) – процесс разделения материала

*Неоднородность структур* (heterogenic structure) – различие в геометрии строения составляющих её элементов (включая размещение в пространстве)

*Фрактография* (fractography)– изучение строения изломов (поверхности разрушения)

## Введение

Уровень качества металла задается его структурой – через марочный состав стали. Достижение такой структуры и сопутствующие осложнения, особенно для сталей средней и высокой прочности, в существенной мере определяются металлургическим качеством – факторами качества, зависящими от металлургической технологии [1, 2]. К ним относятся: разномасштабная неоднородность состава (а отсюда – структуры и свойств), морфология неметаллических включений, в том числе, особенности их размещения, технологически неизбежные малые примеси (сера, фосфор, «цветные примеси», кислород, азот, водород).

В строительстве, судостроении, для магистральных газотранспортных систем используют лист из низколегированных сталей – у них сходны многие нормы качества [1–3]. Получение требуемой конечной структуры стремятся, насколько возможно, завершить на заключительных стадиях прокатки, при необходимости проводят термическую обработку горячекатаной стали с отдельного нагрева: улучшение или только отпуск толстого листа.

Если оснащенность средствами измерения и управления в технологической цепочке «нагревательная печь – прокатный стан – средства охлаждения» обеспечивает требуемую структуру через заданную последовательность значений параметров: температур, обжатий и времен операций по всему маршруту, может быть эффективно использование с этой целью контролируемой прокатки (чаще микрولةгированной стали). Только при условии реализации принципа «управление процессом по структуре» может быть гарантировано получение металла заданного качества. Это вполне достижимо, поскольку металлургическая отрасль достаточно хорошо оснащена (или может быть дооснащена) средствами измерения и управления по всей технологической цепочке, включая разнообразие возможных видов контроля сдаточных свойств металла [4].

Сдаточные характеристики легированной конструкционной стали – ее механические свойства после закалки и отпуска по рекомендованным стандартом режимам. По получаемым свойствам все стали этого класса из ГОСТ 4543 можно разделить всего на

три группы [2]: цементуемые (закалка и низкий отпуск) с пределом текучести  $\sigma_T = 500\text{--}1100$  МПа, высокопрочные с 0,30–0,35%С (низкий отпуск) с пределом текучести  $\sigma_T = 1200\text{--}1400$  МПа и стали средней прочности после высокого отпуска для обеспечения предела текучести  $\sigma_T = 700\text{--}1100$  МПа.

Однако и при производстве легированных сталей формирование конечной структуры обеспечивает не только термическая обработка, но и процессы выплавки, разливки, прокатки (ковки), что приводит к неоднородности вязкости металла, особенно при повышении уровня его прочности.

В хорошо отлаженном производстве все траектории технологического процесса (последовательность значений параметров технологии) выдерживаются в заданном, обычно достаточно широком поле допуска. Нормируемое технологией поле допуска часто указывает некоторый оптимум процесса, оно может быть также задано по ограничениям (неоднородности исходных и расходных материалов, возможностям оборудования, средств измерения и управления), а нередко это широкое «поле безразличного поведения», о причинах установления границ которого нередко отсутствует какая-либо информация.

За некоторый промежуток времени производства продукции, формируется спектр разнообразных, редко повторяющихся траекторий процесса, хотя значения отдельных параметров, как правило, стремятся поддерживать, на среднем уровне. Отклонения от норм на разных операциях и переделах сложным образом взаимосвязаны (технологическая наследственность). Такой практически неограниченный набор возможных траекторий технологического процесса приводит к формированию разномасштабной структурной неоднородности стали, и, как следствие, к разбросу качественных показателей металлопродукции [2, 5]. Влияние технологической наследственности (определяемой возможностями конкретного производственного процесса и особенностями его реализации) на качество металла, существенно возрастает в связи с увеличивающейся потребностью в высокопрочных сталях.

Поэтому выявление для сталей критических факторов металлургического качества существенно для определения объективных управленческих решений, направленных на повышение однородности качества металлопродукции



## 5.1. Трубные стали

### 5.1.1. Требования к трубным сталям

Масштаб потребности в трубах велик. Так, например, при диаметре 1420 мм и давлении 75 атмосфер на "одну нитку" тысячекилометровой длины газопровода требуется 1 млн. тонн таких труб. С учетом удаленности месторождений от потребителей (и их "аппетитов") масштабы потребностей возрастают в разы. Необходимость прокладки нефтегазотранспортных систем в экстремальных условиях Крайнего Севера и Арктики, в том числе, в морской среде, сейсмически активных регионах ужесточает и без того высокие требования, предъявляемые к качеству трубных сталей. Поэтому технологии их получения закономерно относят к числу наукоемких.

Поскольку трубы, длина которых ограничена обычно длиной вагона, свариваются на месте (при любом морозе) уменьшение количества швов в трубе снижает возможные риски. В этой связи трубное производство – один из важнейших потребителей широкой горячекатаной полосы, а возведенные в последнее время в стране станы "пятитысячники" позволяют производить отечественные трубы диаметром 1420 мм с одним прямым швом и более толстой стенкой.

Исходя из необходимости сварки, нормируется углеродный эквивалент  $C_e \leq 0,37\%$  и ударная вязкость в околосшовной зоне (КСУ НАЗ). Трубные стали для газопроводов – низколегированные. Постоянное повышение требований к пропускной способности магистральных трубопроводов приводит к росту уровня прочности трубных сталей (табл. 1), сейчас это стали класса K65 или X80, в соответствии с классификацией API – Американского института нефти и газа (American Petroleum Institute), интенсивно отрабатываются составы и технологии получения сталей класса X90-X100 и выше, например, [6, 7].

**Т а б л и ц а 5 . 1 .**  
**Требования к свойствам трубной стали различной категории прочности**

Категория прочности	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_T/\sigma_B$	ИПГ <sup>*</sup> , %	KV, Дж
K60 (X70)	485-635	570-760	$\geq 22$	$\leq 0,9$	$\geq 90$	$\geq 50$
X80 (K65)	555-705	625-825	$\geq 20$	$\leq 0,92$	$\geq 90$	$\geq 60$
K70	$\geq 590$	690 – 910	$\geq 18$	$\leq 0,92$	$\geq 90$	$\geq 78$
X90 – X100	625-840	695-990	$\geq 14$	$\leq 0,94$	$\geq 90$	$\geq 80$

\* доля вязкой составляющей в изломах «натурного» образца (во всю толщину листа) при испытании падающим грузом (ИПГ), или испытание DWTT по стандартам API

Требования к структуре металла определяются, в первую очередь, классом прочности проката, во вторую – его размерным сортаментом [6]:

– до класса прочности X70 включительно – феррит + перлит (Ф + П); в зависимости от требований по прочности и хладостойкости феррит может быть полиэдрическим или частично состоять из зерен с субзеренной структурой;

– X65–X80 – Ф + бейнит + П (для X65 обычно при больших толщинах листа);

– X70–X80 – гранулярный бейнит (квазиполигональный феррит + составляющая мартенсит/аустенит (М/А), цементит, бейнит) + феррит;

– X100 – преимущественно, гранулярный бейнит;

– X120 – нижний бейнит, вырожденный нижний бейнит, бейнитно-мартенситная смесь, отпущенный мартенсит.

Для всех структур предъявляются повышенные требования к их дисперсности. Размер зерна феррита для производства хладостойкого проката – не крупнее № 10 по ГОСТ 5639.

### 5.1.2. Основные типы структур трубных сталей

При существующем многообразии классификаций структурных составляющих сталей по частоте их встречи в структуре можно выделить две группы: основные (например, феррит) и вторичные (например, остаточный аустенит). По механизму возникновения можно выделить структуры, возникающие при диффузионном, промежуточном и сдвиговом превращения переохлажденного аустенита [6].

Диффузионный механизм превращения обычно формирует структуры полигонального (равноосного) феррита, квазиполигонального феррита, пластинчатого и вырожденного перлита.

Зарождение полигонального феррита начинается, как правило, на границах зерна аустенита, или в теле зерна – на неметаллических включениях и карбидах при малых скоростях охлаждения и достаточно высокой температуре. Его отличает практически равноосная (полиэдрическая) форма зерен с ровными границами, низкая плотность дислокаций, отсутствие субзеренной структуры. При диффузионном образовании феррита происходит отеснение углерода в аустенит, где формируется перлит. Легирование марганцем и молибденом замедляет диффузионное превращение, вследствие чего области оставшегося аустенита могут переохладиться до диапазона температур, соответствующего промежуточному (бейнитному) превращению. Увеличение доли полигонального феррита в сочетании с ростом зерна может привести к снижению уровня прочности трубной стали.

Образование квазиполигонального феррита происходит при более низких температурах, его отличает повышенная плотность дислокаций, причем часть их перераспределяется в субграницы. У зерна квазиполигонального феррита иная геометрия: неправильная форма и «рваные» границы. Рост таких зерен сопровождается поглощением границ исходных зерен аустенита.

Доля пластинчатого перлита в низкоуглеродистых трубных сталях мала. Как правило, это колонии чередующихся пластин феррита и цементита, располагающихся в виде протяженных областей по границам ферритных зерен. Фрагменты вырожденного перлита отличаются отсутствием четко выраженное чередование пластин цементита и феррита. Для пластин цементита характерен

широкий разброс толщин, нередко они изогнуты и расщеплены на отдельные части.

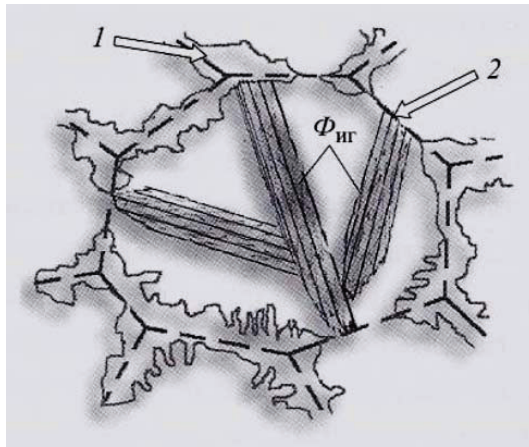
Феррито-перлитная структура, образующаяся в листах из низкоуглеродистой легированной стали при невысоких скоростях охлаждения, часто имеет ярко выраженную полосчатость. Формирование такой структуры нередко является результатом дальнейших последствий ликвации.

Подавление диффузионного превращения при увеличении скорости охлаждения приводит к формированию структур игольчатого бейнита, гранулярного бейнита, мартенсит-аустенитной составляющей [6] за счет реализации промежуточного и сдвигового механизмов превращения.

Игольчатый бейнит представляет собой вытянутые реечные кристаллы бейнитного феррита с высокой плотностью дислокаций и островками вторичных фаз. Промежуточное превращение в верхней части его температурного интервала сопровождается интенсивным перераспределением углерода в области, не превращенной части аустенита. Из-за малого содержания углерода в бейнитном феррите карбидов не наблюдается, участки же аустенита могут превратиться в перлит или сохраниться вплоть до комнатной температуры.

При частичном мартенситном превращении в структуре наблюдаются островки мартенсит-аустенитной составляющей (МА) либо глобулярной, либо вытянутой (между рейками бейнитного феррита) формы. Рейки бейнитного феррита могут объединяться в пакеты, где они расположены параллельно и разделены малоугловыми границами. Границы реек могут не вытравливаться и выявляется по декорированию границ островками МА-составляющей.

Высоким температурам промежуточного превращения соответствует грубая бейнитная структура с широкими рейками бейнитного феррита и крупными островками МА-составляющей, низким – более тонкие рейки бейнитного феррита, вытянутые в виде прослоек островки МА-составляющей. Считается [8], что при понижении температуры зарождение реек может происходить как на границах бывшего зерна аустенита, так и на уже сформированном зернограницном феррите (рис. 5.1).



**Рис. 5. 1.** Схема зернограничного зарождения пакетов бейнитного феррита на зернограничном феррите (1) и границах зерна аустенита (2).  
 $\Phi_{иг}$  – пакет игольчатого феррита

При больших скоростях охлаждения, когда подавлены и диффузионное и промежуточное превращения в структуре трубной стали может наблюдаться реечный мартенсит. Его рейки имеют меньшую толщину и большую плотность дислокаций (по сравнению с бейнитом). Образование локальных участков повышенной прочности и пониженной пластичности способствует слиянию водородных трещин и действует как зародыши трещин [9]. Встречается также игольчатый феррит – в сталях с крупным или даже очень крупным зерном (в зоне термического влияния при сварке).

### 5.1.3. Механизмы разрушения

Многообразие видов структур в трубных сталях в зависимости от используемой системы легирования и особенностей термомодеформационного упрочнения может привести к реализации разнообразных механизмов разрушения (даже в рамках достаточно хорошо отлаженной технологии).

Это может быть *хрупкое разрушение*, протекающее по транс-кристаллитному механизму, когда сближение дислокаций в

группе, скопившихся у жесткого барьера (например, инородной частицы) как концентратора напряжений, приводит к раскрытию в поле дислокации со стороны растяжения (где полуплоскости не хватает) микроразлома трещины. Острая трещина скола поднимает напряжение до теоретического порога.

В изломе скол наблюдаем в виде скопления, как правило, упорядоченных (по определённой кристаллографической плоскости) фасеток, на поверхности которых видны следы выхода дислокаций («речной» узор).

При наличии минимальной пластической деформации реализуется иной механизм транскристаллитного разрушения – квазискол, для которого характерен большой диапазон размеров фасеток, на поверхности которых отсутствует речной узор. Фасетки квазискола расположены более хаотично.

При пониженных температурах возможна конкуренция хрупкого транскристаллитного и зернограничного разрушения вследствие сегрегации малых примесей фосфора, сурьмы, олова и мышьяка по границам зерна аустенита, в том числе, бывшего. Появление зернограничной составляющей в изломе указывает на преждевременное охрупчивание стали, которому сопутствует смещение порога хладноломкости в область повышенных температур испытания (эксплуатации). При одинаковой доле зернограничной составляющей в изломе, степень охрупчивания будет сильнее там, где есть скопления зернограничных фасеток (по сравнению с их рассеянным характером распределения) [10].

Вязкое разрушение отличается большим масштабом пластической деформации – на 2–3 порядка и более. После достижения своего предельного значения (в объёме образца) пластическая деформация становится неустойчивой и локализуется (в шейке, в полосе среза и т.п.). Вязкое разрушение шейки происходит вследствие наличия в ней незначительного количества (0,1 – 0,01 %) субмикронных (размером 0,1 – 1 мкм) неметаллических включений: оксидов, нитридов, силикатов, сульфидов. Вокруг них, как недеформируемых барьеров накапливается «критическая масса» дислокаций, достаточная либо для скалывания самих частиц (обычно хрупких), либо отслоения пластичных включений от металлической матрицы. Образовавшиеся около частиц поры вследствие последующей деформации вытягиваются, перемычки

между соседними порами утоняются, их слияние срезом дает ямочный излом.

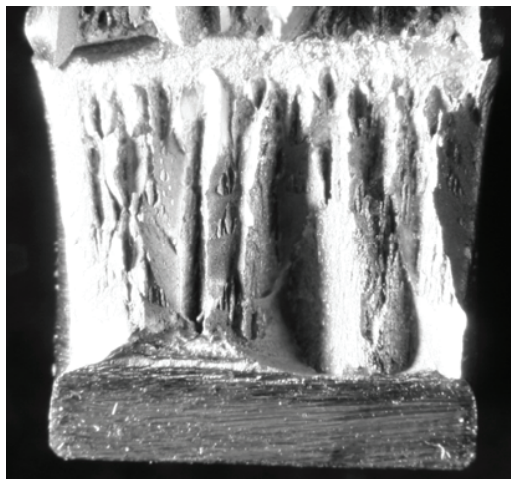
Чем ямки глубже (больше отношение глубины к ширине), тем больше раскрытие от среза их бортов и выше вязкость разрушения [11]. В предельном случае, например, с понижением температуры отпуска стали совсем пологие ямки трансформируются в квазискол.

Уровень сопротивляемости разрушению зависит от ряда факторов, например, при ударных испытаниях от работы пластической деформации при его изгибе. Работа распространения собственно самой трещины по дну макрохрупкого квадрата много меньше. Однако это своеобразный «спусковой механизм» (М.А. Штремель) разрушения в целом. Напряжения, определяющие рождение пор на включениях и пластическая деформация, предшествующая их слиянию, в значительной мере зависят от неоднородности размеров и форм частиц, неравномерности их размещения в материале. Крупные включения могут растрескиваться и вне пластического слоя глубиной  $r_s$  – уже на расстояниях  $r > r_s$ , тогда как прочные мелкие – только в узком слое  $r \ll r_s$  вблизи трещины. Часть образовавшихся пор может не соединиться с макротрещиной. Поэтому – ответе на вопрос о том, частицы какого размерного поддиапазона (из всего интервала размеров) необходимо учитывать, чтобы по среднему расстоянию  $\Lambda$  (только между ними) дать прогноз вязкости металла  $K_{1c}$ , далеко не всегда лежит на поверхности [12].

Наблюдаемая морфология ямок – следствие вязкого разрушения в центральной части большого (ударного) образца, которое предваряет общая или местная (перед трещиной) пластическая деформация в достаточно толстом слое. Дальнейшая локализация сдвига перед передним фронтом трещины в двух тонких полосах, наклонённых под некоторым углом к макроплоскости излома, приводит к образованию в той части полосы, где деформация достигает критической величины, пор. Они сливаются в единую наклонную трещину пилообразного излома – последовательное чередование выступов и впадин мезомасштаба (на порядок больше элементарных актов разрушения и на один–два порядка меньше макроэлементов излома) [13].

#### 5.1.4. Природа расслоений в трубной стали

Для высокопрочного трубного металла характерно образование шиферного излома – множественных расслоений излома (рис. 5.2), параллельных поверхности листа [14].



**Рис. 5.2.** Множественные расслоения в изломе ударного образца из трубной стали категории прочности К65

«Слабой поверхностью» могут быть разнообразные элементы структуры: строчки феррита, перлита, бейнита или мартенсита, полосы разнотекстурности, полосы мезотекстуры, строчки неметаллических включений, зернограницные сегрегации. «Продольную ориентацию» – полосчатость – всем им придает примерно 10-кратное обжатие слитка (сляба), и, как следствие, вытяжка дендритов и зон ликвации в листе. «Сопротивление расслою» определяется его природой, а его глубина – их протяженностью в структуре. Появление «ослабленных» границ раздела зависит от технологии выплавки, разливки, прокатки и термической обработки. Известные структурные причины шиферности обычно сводят к пяти типам [15]:

- неметаллические включения: ленты пластичных сульфидов



и силикатов, строчки и кластеры корунда. Расслои от них преобладают в зоне равноосных дендритов центральной части слитка или непрерывнолитого сляба. Легкоплавкие третичные включения (сульфиды) ликвируют к оси слитка, в ликвационные усы, на периферию дендритов. Их количество и размеры от общего количества кислорода и серы, способа, степени и последовательности раскисления и десульфурации.

- четвертичные включения:  $AlN$ ,  $CaS$ ,  $MnS$  и карбиды микролегирующих элементов  $Ti$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Mo$  выпадают в виде наночастиц в твердом состоянии. Они определяют рост зерна и рекристаллизацию аустенита и феррита. Полосы ликвации этих элементов дают полосы разнотекстурности. Некоторые типы нановключений, растягиваясь на границе зерна в «линзы», покрывают значительную часть его площади. Это бывает непосредственной причиной как зернограницной хрупкости, так и наследования «грязных, прямых границ» «старого крупного зерна» в циклах деформации – рекристаллизации;

- гранично-активные примеси:  $P$ ,  $Sb$ ,  $Sn$ ,  $As$ , сегрегируя в моноатомные зернограницные слои при  $520-450\text{ }^{\circ}C$ , охрупчивают феррит (фосфор сегрегирует около  $800\text{ }^{\circ}C$  и в аустените). Они могут привести к полному осевому расщеплению шейки разрывного образца и действовать совместно с четвертичными включениями.

- наличие строчечности структурных составляющих: феррита, перлита, бейнита, мартенсита, повторяющих геометрию полос дендритной ликвации основных легирующих элементов, где отличаются все термокинетические диаграммы превращений. Слабым местом может быть как одна из составляющих полос, так и граница между ними.

- кристаллографическая мезотекстура, когда, например, ось роста первичных дендритов, перпендикулярная к поверхности слитка, имеет определенное кристаллографическое направление, сохраняющиеся в ряде случаев как полосы мезоструктуры, несмотря на поворот при прокатке и циклы рекристаллизации.

Возможна конкуренция различных факторов, определяющих появление шиферного излома, и если в процессе совершенствования технологии, в частности, существенно повышена чистота стали по малым примесям и включениям, то на первый план мо-

гут выдвинуться не реализуемые ранее охрупчивающие факторы, такие, например, как протяженные границы раздела между различными структурными составляющими.

Предельным случаем расслоений в изломе листовых сталей, по-видимому, является шиферообразный излом, наблюдаемый при разрушении ударных образцов из стали 16Г2АФ [16]. Он представляет собой последовательное чередование выступов и впадин различного масштаба, вытянутых вдоль направления прокатки.

По измерениям на лазерном профилографе [17] была реконструирована его геометрия в поперечном направлении: сочетание низкочастотной и высокочастотной составляющей с периодом колебаний  $1200 \pm 118$  и  $36,6 \pm 16$  мкм, соответственно. Микророзмки рельефа были глубиной  $10 \pm 3$  мкм с площадкой в основании поперечником  $\sim 7-11$  мкм. На их дне бороздок наблюдались вытянутые в нитку сульфиды типа  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$  (поперечником  $\leq 2$  мкм). Шиферообразному излому соответствовала полосчатость в микроструктуре: полосы феррита и перлита шириной  $30 \pm 6$  и  $8 \pm 3$  мкм соответственно, также вытянутые вдоль направления прокатки.

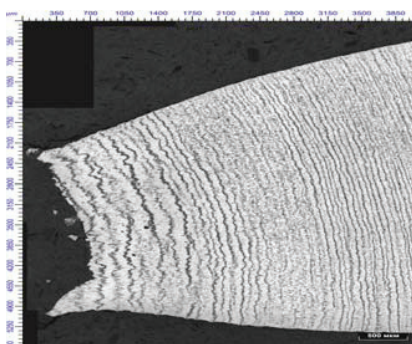
Это – дальние последствия ликвации: оттеснение серы в межосья при кристаллизации дало после прокатки нитки сульфидов. В месте соприкосновения с ними слой обогащен марганцем и туда втягивается углерод. При охлаждении после горячей прокатки здесь образуется полоска перлита, граничащая с полосками феррита. С ростом напряжения это облегчает вскрытие на границе раздела ниток сульфидов с перлитом: образование цилиндрических пор (в различных плоскостях) и их последующее слияние за счет разрушения перемычек между ними срезом. Такой механизм разрушения сопровождается снижением вязкости стали до 1,5 раз.

Данный сценарий проявления технологической наследственности при формировании разномасштабных структур стали и их кооперативное участие в процессах деформации и разрушения не является единичным исключением в листовой стали. В частности, шиферообразный излом наблюдался также в стали 17Г1С-У, где отличие было только в морфологии сульфидов (плены) [17].

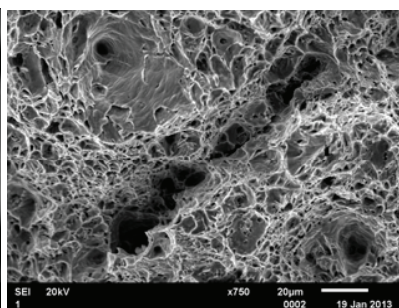
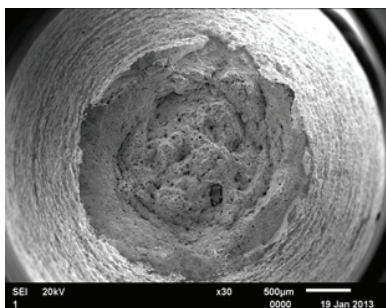
Дальние последствия ликвации могут наблюдаться не только после кристаллизации в слитке (например, как в стали 16Г2АФ), но и после непрерывной разливки. В частности, в листовых сталях 09Г2ФБ и 10Г2ФБЮ [17], переменная концентрация легирующих элементов и примесей вследствие их оттеснения при кристаллизации в центральную часть слитка создает разницу в критической скорости охлаждения аустенита на поверхности и в середине толщины листа. Как результат, после контролируемой прокатки в микроструктуре преобладала феррито-перлитная полосчатость различной геометрии по толщине листа (у поверхности листа размер зерна феррита был меньше в 1,5–2 раза), в центральной его части также наблюдались прослойки структур бейнитного типа. Обогащение примесями, в первую очередь серой, узкой осевой зоны, дало повышенное содержание включений в центральной части листа. Кооперативное действие микроструктуры и "грязного" слоя привело к расслоям в осевой зоне.

Такую влияние неоднородности структур по толщине листа на вязкость не всегда могут адекватно оценить ударные испытания. Для оценки неоднородности пластичности и вязкости по толщине толстого листа наиболее эффективны испытания Z-образцов на растяжение при комнатной температуре. Они обеспечивают условия для самоорганизации разрушения по наиболее слабому месту в структуре (а не в том месте, где расположен надрез ударного образца).

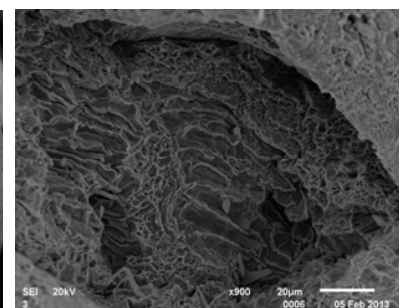
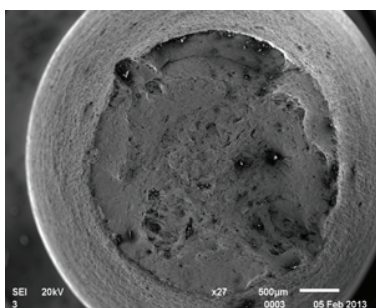
Полученные результаты показали, что, например [18], для листа из стали 09Г2С разрушение Z-образцов, может лимитироваться строчками неметаллических включений, вытянутыми вдоль направления прокатки (рис. 5.3) или кластерами включений, лежащими в одной плоскости (сталь 10ХСНД). Свой вклад в формирование уровня вязкости вносит и полосчатая феррито-перлитная структура: определяя место зарождения донной трещины – по прослойкам феррита (рис. 5.3а), и эволюцию развития сосредоточенной пластической деформации образца в шейке, через геометрию неоднородности строения феррито-перлитной полосчатости [18].



*a*



*б*



*в*

**Рис. 5.3.** Совместное влияние разномасштабных структур: феррито-перлитной полосчатости (*a*), строчек включений (*б*) и кластеров частиц (*в*) на самоорганизацию разрушения в «ослабленном слое» при испытании на растяжение образцов в третьем направлении, лист из сталей 09Г2С (*a*, *б*), 10ХСНД (*в*)

Из представленных результатов вытекает, в частности, необходимость включения в нормы сдаточного контроля испытаний на растяжение в третьем направлении для всех листовых сталей, в том числе, трубных, различного назначения.

#### 5.1.5. Прогноз вязкого протяженного разрушения

При давлении 75 атм. потенциальная энергия сжатого газа эквивалентна нескольким килограммам тротила на погонный метр трубы. При малейшей течи энергия высвобождается взрывом: трещина бежит со скоростью более 500 м/с до нескольких километров. Отсюда набор жестких требований к ударной вязкости трубных сталей, в частности, для магистральных газопроводов.

Испытания DWTT – при ударе «натурного» образца (во всю толщину листа) – лучше всего согласуются с результатами пневматических испытаний (на взрыв трубы газом) [2]. Поэтому испытание DWTT по стандартам API общепринято в международной практике торговле трубами.

Возможность протяженных вязких разрушений трубопроводов [14] заставляет уделять особое внимание к качеству металла и методам его оценки в лабораторных условиях. Полигонные пневматические испытания показали [14], что пробег вязкой трещины определяет удельная работа  $W$  деформации металла в полосе около излома шириной до 0,5 м. Наиболее адекватными могли бы быть испытания широких полнотолщинных образцов длиной до 1 м на растяжение при рабочих температурах трубы, с получением шейки той же длины и прямым измерением поглощенной работы (на материале от труб с уже известным результатом натурального испытания). Для этого необходимо оценить соответствие профиля шейки в трубе (где она перпендикулярна к оси растяжения) и при растяжении плоского образца (где обычна косая шейка), а также надежность прогноза эволюции шейки в плоских образцах по её измерениям на круглых [14].

Наблюдаемая разница в работе разрушения  $W$  испытанных труб была обусловлена расслоениями в изломе [15]. Исходя из классического принципа: «сдаточное испытание должно воспроизводить тот же вид излома, что и в эксплуатации», таковыми

могут быть также сдаточные серийные испытания на ударную вязкость. Пока разрушение при изгибе вязкое, пластическое уширение образца создает растягивающие напряжения для расслоя. При том же уширении их можно увеличивать (вместе с пределом текучести и истинным напряжением  $s_0$ ), понижая температуру: до  $-60$  °С и ниже, где температурные зависимости  $KCV(T)$  должны расходиться: сильный спад ударной вязкости и сопутствующие расслоения в изломе предсказывают неудовлетворительное сопротивление протяженному вязкому разрушению.

Определение критической температуры вязко-хрупкого перехода зависит от решаемой задачи и вида кривой хладноломкости. В любом случае – это «предмет соглашения» (М.А. Штремель). Однако любое соглашение относительно выбора критерия температуры вязко-хрупкого перехода не освобождает от необходимости обоснованного построения серийной кривой.

Процедуру измерения ударной вязкости при пониженных температурах (до  $-100$  °С) указывает ГОСТ 9454. В ряде случаев, в частности, для легированных, трубных сталей (ГОСТ 30456), проводят разрушение образцов, охлажденных в парах азота вплоть до температуры его кипения. Это позволяет более точно установить уровень вязкости, соответствующий нижней ветви кривой хладноломкости, и значение температуры вязко-хрупкого перехода.

Однако не регламентируется выбор объема экспериментального материала, количества образцов на точку, температур испытания, способа построения серийной кривой. В этой связи остается актуальной проблема объективной оценки небольших смещений серийных кривых в зависимости от неоднородности разномасштабных структур или влияния эксплуатационных факторов, например, радиационного воздействия. С этой целью может быть эффективна аппроксимация серийных кривых ударной вязкости, исходя из принципа максимума правдоподобия с возможностью нахождения независимых параметров и их ошибок, статистической значимости различия кривых и определяемых из них пороговых температур [19,20].

Для сварки нормирован также углеродный эквивалент  $C_e \leq 0,37\%$  и ударная вязкость в околошовной зоне (KCU HAZ). Для

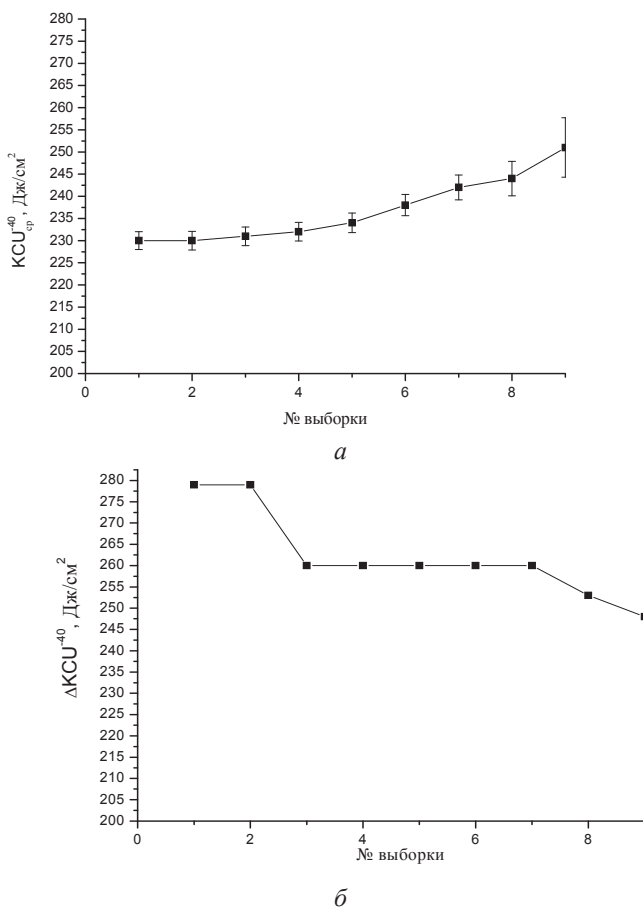
газопроводных труб используют низколегированные высокопрочные стали того же типа, что и для толстого листа в строительстве и судостроении (многие нормы сходны). Уровень прочности тот же, но гораздо жестче требования к вязкости, а отсюда – к чистоте. Так, например [2], в стали типа 08Г2Б с 0,004%S после контролируемой прокатки ударная вязкость КСЕ = 120Дж, а в почти такой же стали 07Г2ФБ для ледовых платформ, но с 0,002%S – вдвое больше (КСЕ = 220Дж), а при 0,001%S – 270Дж (все – с одинаковым пределом текучести  $\sigma_{0,2} = 490\text{МПа}$ ). Полезно и измельчение зерна, в частности, в трубной стали со структурой малоуглеродистого бейнита ( $\leq 0,03...0,06\%C$ ) достижение его размера на уровне № 9 и № 11 может привести к троекратному увеличению ударной вязкости (до 3,0 МДж/м<sup>2</sup>).

В подводных трубопроводах дополнительный возмущающий фактор знакопеременное давление: то газ давит изнутри (75–150 атмосфер), то вода снаружи, когда газопровод пустой (50 атмосфер на глубине полкилометра). Сваренную на суше плеть затапливают, после чего газопровод для осмотра и ремонта уже недоступен. Поэтому для морских подводных труб гарантии качества еще жестче [2].

Такие же жесткие требования – к трубам для перекачки (от скважины до газоочистительного завода) газа, содержащего сероводород, а также для сернистой нефти: по содержанию серы, фосфора, морфологии, в частности, дисперсности неметаллических включений [2,6].

#### 5.1.6. Возможности управления качеством листа

Очевидно, что имеющееся разнообразие структуры и свойств листовых сталей в рамках даже хорошо отлаженной технологии – следствие эволюции структур и дефектов в рамках технологической цепочки. Вариация их механизмов может быть весьма значительной в пределах достаточно широкого поля допусков технологии. «Качество теряется на стыках» – от несогласованности действий и результатов в цепи агрегатов. Это обстоятельство проявляется для многих составов и технологий, реализуемых в условиях различных производителей [2, 6, 16, 18].



**Рис.5.4.** Изменение средних значений ударной вязкости (*a*) и её размахов (*б*) для выборок данных, полученных из базы данных производственного контроля технологии получения листа из стали 09Г2С (514 партий), последовательным исключением значений вязкости, соответствующих максимальным концентрациям серы, начиная от исходной выборки с содержанием серы от 0,002 до 0,011 % масс и далее её уменьшением (с шагом 0,001 % масс). Выборки значений ударной вязкости с содержанием серы (% масс) в диапазоне: 1 – 0,002–0,011 (исходная выборка); 2 – 0,002–0,010; 3 – 0,002–0,009; 4 – 0,002–0,008; 5 – 0,002–0,007; 6 – 0,002–0,006; 7 – 0,002–0,005; 8 – 0,002–0,004; 9 – 0,002–0,003



В этой связи простые решения, основанные на попытках прямого воздействия на потенциальный возмущающий фактор технологии, как правило, не дают положительного результата. Например, последовательное снижение содержания серы с 0,011 до 0,003 % масс. в стали 09Г2С не привело к изменению средних значений ударной вязкости и её размаха (рис. 5.4). Отсюда, в частности, понятно, почему при, казалось бы, формально значимом (с учетом представительности выборки) коэффициенте корреляции в паре «содержание серы – ударная вязкость КСУ (при  $-40^{\circ}\text{C}$ )» (например, для сталей 09Г2С и 10ХСНД [18]) ценность такого результата для практики является достаточно спорной.

Очевидно, что необходим анализ структурных причин неоднородности вязкости и совместное воздействие на «болевые точки» с учетом особенностей протекания технологической наследственности. С этой целью могут быть эффективны «раскопки данных» производственного контроля с использованием процедур непараметрической статистики и приемов когнитивной графики [3,20]. Они позволяют выявить критические параметры технологии и совокупность их отклонений в пределах поля допуска, порознь приемлемых, но отрицательно взаимодействующих (исходя из физики и химии явлений и процессов) при формировании конечной структуры металла.

## 5.2. Легированные конструкционные стали

### 5.2.1. Структурные факторы риска «провалов» свойств

Уже давно существует оптимальный марочный состав высокопрочных сталей повышенной прочности, технология их выплавки,ковки (прокатки), термической обработки и способы испытаний [2, 21–26]. Высокопрочные стали применяются после низкого отпуска ( $230\text{--}260^{\circ}\text{C}$ ) со структурой мартенсита отпуска или бейнита. Стали средней прочности после высокого отпуска ( $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$ ) имеют структуру сорбита отпуска. Непрерывающиеся попытки их совершенствования за счет применения чистой металлизированной шихты, чистых ферросплавов, рафинирующих переплавов, различных способов раскисления и рафинирования фактически направлены не на повышение среднего

уровня свойств, а на понижение риска «провалов» свойств отдельных плавок, поковок (партий) или их зон при номинально неизменной технологии. Подобная задача вряд ли разрешима простым варьированием состава и технологии без анализа структурных причин провалов пластичности и вязкости. Существует четыре группы таких причин:

- зернограничная хрупкость от сегрегации фосфора и фактически неконтролируемых малых примесей Sb, Sn, As, неизбежно попадающих из шихты [27];
- вязкое зернограничное разрушение, обусловленное различием в растворимости сульфидов и нитридов и их выделением из аустенита;
- грубые пластины в верхнем бейните в зонах дендритной ликвации [28];
- водородная хрупкость, вызванная наличием и ликвацией водорода, в том числе, флокены [29].

### 5.2.2. Влияние способа выплавки на качество металла

Различные технологии выплавки могут дать отличие в содержании таких примесей как сера и фосфор. Так, например, при выплавке стали из чистой шихты (без применения лома и чугуна) может быть достигнуто содержание серы и фосфора от 0,008 и 0,012% соответственно и ниже. Уже при введении всего 3% чугуна содержание серы и фосфора может вернуться в те же пределы (0,014–0,018% S и 0,016–0,019 % P), что и для плавок из шихты неконтролируемого состава [30]. Электрошлаковый переплав (ЭШП) стали из обычной шихты может снизить в ней содержание серы до 0,008%, а из первородной шихты – до 0,005%, не изменяя при этом содержание фосфора – 0,006%. Содержание охрупчивающих примесей Sb, Sn, As при выплавке из 100% первородной шихты было ниже примерно в 1,5–3; 2,8–3,6 и 1,2–1,6 раза, соответственно. ЭШП не меняет их содержание.

Влияние способа выплавки обычно сказывается на уровне прочностных свойств улучшаемых легированных сталей в деформированном состоянии (после прокатки), когда оптическая металлография не выявляет признаков литой структуры [2, 6]. В

сталях с сохранившейся литой структурой, например, в крупных поковках из стали 38ХНЗМФА, вариация способов выплавки стали не привела к существенному разбросу прочности и пластичности при испытании тангенциальных образцов при 20 °С: предел текучести  $\sigma_{0,2} = 1100 \pm 20$  МПа, предел прочности  $\sigma_b = 280 \pm 30$  МПа, относительное удлинение  $\delta = 10 \pm 2\%$ , сужение  $\psi = 50 \pm 3\%$  при размере зерна аустенита в пределах № 1-2 по ГОСТ 5639. Таким образом, по стандартным сдаточным испытаниям при 20 °С влияние способа выплавки (при стабильной технологииковки) на свойства стали не обнаружено. Но это не гарантирует одинаковой пластичности и вязкости для других направлений и мест вырезки образцов, в зонах с иным строением литой структуры.

Выплавка различными способами должна привести к появлению различий в загрязненности стали включениями, что приводит к сопутствующим колебаниям вязкости. Действительно, когда добавление к первородной шихте 3 % чугуна существенно увеличило содержание серы (с 0,008 до 0,018 %), объемная доля и плотность включений увеличилась – в 1,3 и 1,5 раза соответственно. После электрошлакового переплава объемная доля неметаллических включений (НВ) уменьшилась в 2,5–5 раз, а плотность крупных включений – в 4–15 раз.

Уменьшение загрязненности НВ стали 38ХНЗМФА из чистой шихты повышает вязкость разрушения. Для стали, получаемой из чистой шихты и скрапа (дуплекс-процесс) критическое раскрытие трещины [31] при комнатной температуре  $\delta_c = 0,055 \pm 0,010$  мм и  $0,040 \pm 0,007$  мм, соответственно.

Только электрошлаковый переплав в сочетании с выплавкой из первородной шихты обеспечивает низкий уровень загрязненности стали.

### 5.2.3. Дальние последствия ликвации

Неоднородность состава, возникающая при кристаллизации, может косвенно влиять на конечные свойства металла через длинную цепочку взаимосвязанных событий. Так, например, применение ЭШП в рамках технологии получения крупных по-

ковок из стали типа 38ХНЗМФА, изменяет, по-видимому, состав и растворимость сульфидов. После ударных испытаний при комнатной температуре образцов плавок на поверхности разрушения был обнаружен камневидный излом: вязкий межзеренный – по границам «перегретого» (при нагреве под ковку) зерна аустенита поперечником 0,5–1,0 мм и более (при размерах действительного, рекристаллизованного зерна 0,020–0,030 мм). В ямках такого излома наблюдаются дисперсные (менее 1 мкм) включения. В них микрондовый анализ в скользящем под углом 60° пучке обнаружил марганец и серу. Масштаб пятен камневидности 0,5–1,0 мм был сопоставим с междендритным расстоянием. Однако результаты серийных ударных испытаний для четырех поковок, с разной долей камневидной составляющей (0, 10, 30 и 100%) значимо не различались. Доля камневидности в изломе была максимальна при комнатной температуре испытания, с её понижением уменьшалась и при –100 °С ее уж нет, излом полностью хрупкий, транскристаллитный. Следовательно, камневидный излом сопутствует только вязкому разрушению, и порождающая его аномалия структуры не влияет на хладноломкость.

Большой разброс значений ударной вязкости КСУ (0,8 МДж/м<sup>2</sup>) между центром и периферией поковки при малом укове [28] может быть связан с дендритной структурой – «мелкой» на периферии и «грубой» у центра: по результатам измерений, полученных методом «случайной хорды» среднее расстояние между осями первого порядка  $l_1 = 0,1$  мм и  $1,6 \pm 0,1$  мм, соответственно. При таких неоднородных структурах классические серийные ударные испытания по Н.Н.Давиденкову не всегда могут выявить различия в хладноломкости различных партий (поковок) металла.

Влияние дендритной неоднородности состава и структуры на вязкость выявили серийные испытания на изгиб надрезанных микрообразцов [32] с рабочим сечением 1,36 x 0,77 мм (сопоставимым с масштабом структурной неоднородности). Температуру вязко-хрупкого перехода в них определяли по пиковой амплитуде акустической эмиссии [32] при разрушении микрообразцов в интервале температур от +20 до –196 °С (по измерениям на 50–60 микрообразцах, изготовленных из половинки ударного образца, от каждой поковки).

Микромеханические сериальные испытания выявили в интервале температур  $-100 \div -130$  °С рассеяние вязкости. При достижении  $-100$  °С хрупкое разрушение происходило только по межосевым участкам дендритной структуры. Если микронадрез попадает в ось дендрита – хрупкой трещины нет. При испытаниях ниже  $-130$  °С хрупко разрушаются и оси дендритов. Это, в частности, объясняет природу неоднородности хладноломкости в материалах с развитой неоднородностью структуры.

Моделирование температурных полей [33] и сопоставление кривых охлаждения с термокинетической диаграммой стали 38ХНЗМФА [34] показывает, что по сечению поковки при закалке был возможен переход от мартенситного к бейнитному превращению. В переходной зоне смешанная бейнит-мартенситная структура повторяет рисунок дендритов (при небольшом укове крупного слитка).

Температура вязко-хрупкого перехода, определенная по измерениям акустической эмиссии, не зависела от доли камневидного излома (20 - 80%) при комнатной температуре. Но, если при  $+20$  °С в изломе есть камневидная составляющая, то в хрупких изломах (при  $-196 \div -100$  °С) тепловое окрашивание нагревом до  $+270$  °С выявляет крупные (поперечником до 0,1–0,5 мм) «белые пятна», занимающие от 30 до 90 % площади хрупкой части микроизлома и залегающие в междуветвях дендритов. Как показала электронная микроскопия и микродифракция «односторонней» фольги от излома "белые пятна" состоят из отдельных параллельных пластин цементита размером 5–10 мкм, толщиной не более 0,1–0,2 мкм. На их поверхности Оже-спектроскопия выявила высокую концентрацию серы – до 0,17 ат.%, на глубину до 12 нм [28]. Причина «белых пятен» – разрушение по поверхности крупных пластин цементита верхнего бейнита в межосьях дендритов, куда сера вытеснена при их росте.

Таким образом, из-за дендритной ликвации в крупном слитке ЭШП при малом укове возможны две аномалии структуры, связанные происхождением. Если по границам «перегретого зерна» выделяется капельная россыпь мелких включений, вызывающая камневидный излом при  $20$  °С, то в бейните наблюдаются пятна грубых (но тонких и не видимых на металлографическом микроскопе) пластин цементита, не изменяющихся при высоком отпус-

ке и хрупко вскрывающиеся при низких температурах испытания. Камневидность, непосредственно не участвуя в хрупком разрушении, предсказывает хладноломкость.

Камневидный излом в стали 38ХНЗМФА обусловлен зернограницными выделениями сульфидов по границам "ковочного" зерна и прямо на хладноломкость не влияет. Примеси P, Sb, Sn и As могут охрупчивать из-за сегрегации по границам рекристаллизованного зерна аустенита. Сегрегацию P и Sb блокирует молибден, удерживающий их в твердом растворе. В связи с этим сериальные испытания микрообразцов деформированной стали 38ХНЗМФА после охрупчивающего отпуска при  $570^{\circ}$ , 1 час с охлаждением с печью показали, что с понижением количества молибдена от 0,52 до 0,022 % растет от 0 до 100 % доля зернограницного разрушения, а температура вязко-хрупкого перехода повышается на  $80^{\circ}$ .

Для сталей данного класса представляют риск еще несколько факторов металлургического качества [2]. В крупном сорте (дляковки коленчатых валов, больших зубчатых колес) это может быть водород (образование флокенов). Вреден неконтролируемый растворимый остаток алюминия и азота в виде AlN (а также растворимая часть MnS) – в связи с дефектами типа «сколы». Всегда нежелательны строчечные включения и полосчатость структуры, понижающие вязкость на поперечных образцах. Для цементуемых сталей опасны и равноосные включения оксидов, вызывающие контактную усталость цементованного слоя.

При небольшом укове крупного слитка возможно наследование (после многоступенчатой термической обработки) грубого зерна аустенита ( $80\text{--}300\text{ мкм}$  – 4–2 балл), образовавшегося при ковочном нагреве и сохраняющегося наряду с «новым» при последующих переделах, поскольку оно декорировано включениями сульфидов [28]. При этом возможна близкая ориентировка решетки в группе рекристаллизованных зерен внутри одного исходного [35], а потому и "общие" полосы скольжения или площадки скола. Размер зерна аустенита не влияет на сегрегацию примесей P, Sb, Sn, As [27], но большое зерно облегчает зернограницное разрушение, из-за большей концентрации напряжений на границе от длинной полосы скольжения. Поэтому, если «ковочное» зерно аустенита увеличивалось от 30 до 300 мкм, темпе-

ратура вязко-хрупкого перехода поднимался на 100 °С. Дополнительный охрупчивающий отпуск при 550 °С в течение 200 часов вызывает смещение сериальных кривых на 20 ° и 70 ° при размерах зерна 20 и 300 мкм, соответственно.

#### 5.2.4. Возможности повышения однородности качества

Для легированных сталей вероятность «провалов» свойств при неизменной технологии по перечисленным причинам может во многом определяться вариацией состава [29,30] (в пределах марки и в пределах слитка) и отклонениями технологических параметров в пределах допустимого. Риск получения «провалов» усугубляется при наложении приемлемых порознь, но не вместе, отклонений от нормы. Отсюда также будет эффективен ретроспективный анализ баз данных производственного контроля для выявления критических параметров технологии.

Для управления вязкостью стали необходимо сформулировать критерии неоднородности структуры. Для этого целесообразно использовать компьютеризированные средства измерения неоднородности дендритной структуры [36], макрораспределения серы (по серному отпечатку), строения изломов на макро-, мезо- и микроуровне. Сопоставление результатов таких измерений позволит синтезировать критерии гарантированной вязкости.

Таким образом, для обеспечения качества металлопродукции из сталей повышенной прочности нужна «оборона с нескольких направлений». Подавление зернограницного охрупчивания в легированных сталях за счет режимов термической обработки не всегда эффективно, например, для крупных поковок – из-за медленного охлаждения после отпуска. Исключить риск зернограницного разрушения (устраняя примеси Sb, Sn, As) может выплавка из первородной шихты. Если даже электрошлаковый переплав такого металла устранит крупные неметаллические включения, остается необходимость подавить последствия дендритной ликвации – образование в межосьях грубого верхнего бейнита с большими пластинами цементита, вызывающими хладноломкость. Это возможно за счет изменения схемы горячей деформации – лучшей «проработки» литой структуры. В листе из низколегированных сталей возможно появление расслоений раз-

личной природы. Для её выявления и определения эффективных приемов противодействия необходимы совместные структурные и фрактографический исследования и сопоставление особенностей протекания технологии по всей технологической цепочке.

*При подготовке и написании главы использованы результаты, полученные в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Создание и освоение серийного выпуска комплекса оборудования для стыковой контактной сварки и термообработки сварных соединений хладостойких труб при строительстве морских трубопроводов, в том числе в Арктической зоне» шифр 2012-218-03-256, выполняемого в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.*

### **Контрольные вопросы**

1. Каковы причины появления разномасштабных структур в конструкционных материалах?
2. Основные типы структур в трубных и легированных сталях?
3. Какие механизмы влияния неоднородности структур на деформацию и разрушение?
4. Что такое технологическая наследственность, механизмы её проявления?
5. Какие структурные и металлургические факторы определяют неоднородность свойств в сталях повышенной прочности?
6. Какие существуют методы оценки влияния неоднородности структур на свойства конструкционной стали?

### **Список литературы**

1. Шабалов И.П., Шафигин З.К., Муратов А.Н. Ресурсосберегающие технологии производства толстолистового проката с



- повышенными потребительскими свойствами. – М.: Металлургиздат, 2007. – 352 с.
2. Штремель М.А., Кудря А.В. Качество стали. В кн. Сталь на рубеже столетий / под научн. ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2001. С. 445-543.
  3. Скороходов В.Н., Одесский П.Д., Рудченко А.В. Строительная сталь. М.: Металлургиздат, 2002, 624 с.
  4. Метрологическое обеспечение технологических процессов чёрной металлургии (метрология и информатика). Серов Ю.В.: Справ. изд. в 2-х кн. М.: Металлургия, 1993.
  5. Кудря А.В., Соколовская Э.А // Электрометаллургия. - 2010. - № 12. - С. 35-43.
  6. Эфрон Л.И. Металловедение в "большой" металлургии: трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012 – 694 с.
  7. Морозов Ю.Д., Корчагин А.М., Орлов В.В., Степанов А.А., Хлусова Е.И., Настич С.Ю. // Металлург. - 2009. - № 3. - С. 43-49.
  8. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Куксенко В.И. Часть 1. / МиТОМ.- 2009.- № 8.- С. 3-10.
  9. Ниобийсодержащие низколегированные стали / Ф. Хайстеркамп, К. Хулка, Ю.И. Матросов и др.- М.: СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1999. – 94 с.
  10. Кудря А.В., Никулин С.А., Николаев Ю.А., Арсенкин А.М., Соколовская Э.А., Скородумов С.В., Чернобаева А.А., Кузько Е.И., Хорева Е.Г. // Известия Высших учебных заведений. Черная металлургия.–2009.–№ 9.–С. 23-28.
  11. Thompson A.W., Ashby M.F. Fracture surface micro-roughness // Scripta Met. – 1984. - v.18. - N2. - p.127.
  12. Штремель М.А. // ФММ. - 2005. - Т. 99. - № 4. - С. 16 - 25.
  13. Штремель М.А., Кудря А.В., Бочарова М.А., Пантелеев Г.В. // ФММ.–2000.–Т. 90.–№ 3.–С. 102-112.
  14. Арабей А.Б., Пышминцев И.Ю., Штремель М.А. Глебов А.Г., Струин А.О., Гервасьев А.М. // Изв. вузов. Черн. мет.- 2009. - № 9. - С. 3 - 8.
  15. Арабей А.Б., Пышминцев И.Ю., Штремель М.А. Глебов А.Г., Струин А.О., Гервасьев А.М. // Изв. вузов. Черн. мет.- 2009. - № 9. - С. 9-15.

16. Кудря А.В., Соколовская, Салихов, Т.Ш., Пономарёва М.В., Скородумов С.В., Глухов М.Г. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия.–2008.–№ 11.–С. 30-36.
17. Кузько Е.И., Кудря А.В., Стариков С.В. // Зав. лаб. - 1992. - № 8. - С. 63 – 65.
18. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Траченко В.А., Скородумов С.В., Папина К.Б., Мишнев П.А., Палигин Р.Б., Балашов С.А., Огольцов А.А. // Электрометаллургия. – 2013. - №9. – С. 22-32.
19. Штремель М.А. // МиТОМ. – 2008. - № 11. – С. 37 – 45.
20. Кудря А.В., Штремель М.А. // МиТОМ. – 2010. - №7. – С. 50-55.
21. Скобло Я.С., Козачков У.Ф. Слитки для крупных поковок. М.: Металлургия, 1973, 243с.
22. Гуляев А.П. Чистая сталь. М.: Металлургия, 1979, 183 с.
23. Штремель М.А., Горохов Л.С., Кудря А.В., Максимова О.В., Мочалов Б.В. // МИТОМ, 1990, № 7, с.2 - 6.
24. Гиммельфарб А.М., Неминов А.М., Тарасов Б.Е. Металлургия и электроплавка железорудного сырья. М.: Металлургия, 1981, 152 с.
25. Колпишон Э.Ю., Новицкий В.К., Соболев В.В. В сб.: Оптимизация металлургических процессов. М.: Металлургия, 1971, вып.5, с. 25 - 30.
26. Электрошлаковый металл. Под ред. Патона Б.Е., Медовара Б.И. - Киев: Наукова Думка, 1981, 680 с.
27. Штремель М.А. // МИТОМ. - 1988. - № 11.- С.2 - 14.
28. Штремель М.А., Алексеев И.Г., Кудря А.В. // Известия РАН "Металлы". – 1994. - № 2. - С.96-103.
29. Башнин Ю.А., Цурков В.Н., Коровина В.М. Термическая обработка крупногабаритных изделий и полуфабрикатов на металлургических заводах. М.: Металлургия, 1985. - 176 с.
30. Кудря А.В. // МиТОМ. – 1999. - №5 – С. 35 – 38.
31. Мочалов Б.В., Ежов И.П., Кудря А.В. // Заводская лаборатория - 1981. - № 12. - С.57 - 59.
32. Штремель М.А., Алексеев И.Г., Кудря А.В., Мочалов Б.В.// Заводская лаборатория. – 1991. - № 8. - С. 66 - 69.
33. Бобылев М.В., Кисин Д.В., Кудря А.В. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 1990/ - № 8/ - С.86.

34. Шнейдерман А.Ш. // МИТОМ – 1976. - № 6. - С. 51 - 53.
35. Садовский В.Д. Структурная наследственность в стали. М.: Металлургия, 1973, 208 с.
36. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Сухова В.Г., Марков Е.А., Арсенкин А.М., Салихов Т.Ш. // Металловедение и термическая обработка металлов.–2009.–№ 5.–С. 60-67.

### **Список литературы для самостоятельного изучения**

1. Штремель М.А., Кудря А.В. В кн. Сталь на рубеже столетий./Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. – М: МИСиС, 2001. – С. 445-543.
2. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. М.: МИСиС, 1997.– 527 с.
3. Кудря А.В., Соколовская Э.А. // Электрометаллургия, 2010. – № 12. – С. 35-43.
4. Арабей А.Б., Пышминцев И.Ю., Штремель М.А. Глебов А.Г., Струин А.О., Гервасьев А.М. // Изв. вузов. Черн. мет., 2009. – № 9. – С. 3-8.
5. Арабей А.Б., Пышминцев И.Ю., Штремель М.А. Глебов А.Г., Струин А.О., Гервасьев А.М. // Изв. вузов. Черн. мет., 2009. – № 9. – С. 9-15.
6. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии: трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012 – 694 с.

## Глава 6. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ЕДИНСТВА ПРИРОДЫ И РАЗЛИЧИЙ МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Сироткин О. С., Сироткин Р. О.**

*Казанский государственный энергетический университет,  
Казань, Россия*



**Сироткин Олег Семенович**, заведующей кафедрой «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, профессор, д.т.н., академик Российской академии естествознания, Почетный работник высшего профессионального образования РФ и заслуженный деятель науки и образования РАЕ. Основатель научной школы «Интегрально-дифференциальное совершенствование теории и практики единой химии (включая органические и неорганические соединения и полимеры), унитарного материаловедения и естествознания в целом». Мастер спорта СССР по спортивной акробатике (1973 г.).

Выпускник (1972 г.) Казанского химико-технологического института по специальности «Технология переработки пластических масс». Кандидатская диссертация была посвящена неорганическим полимерным фосфатам, а также разработке газофазного метода их получения в виде стеклообразных покрытий на керамике. После защиты кандидатской (к.т.н., 1978) выполнил и в 1993 году успешно защитил в МХТИ (РХТУ) им. Д.И. Менделеева докторскую диссертацию по теме «Безуглеродные (неорганические) полимерные элементооксаны» по специальности 02.0.06

– химия высокомолекулярных соединений (ВМС), профессор (с 1994 года). Развил новое научное направление в полимерной науке и материаловедении – неорганические (безуглеродные) полимеры. В том числе, были впервые обобщены положения единой теории полимерообразования органических и неорганических полимеров. Разработал газофазные способы синтеза изо- и анизотропных неорганических полиэлементооксидов (полисиликаты, полифосфаты, полибораты и т.д.), сварки металлических и неорганических материалов, получил по газофазной и жидкофазной технологии стеклообразные покрытия различного функционального назначения, неорганические стёкла, связующие, вяжущие, эластомеры, керамические и композиционные материалы. Научные разработки внедрены на предприятиях РТ и Министерства электронной промышленности РФ. Разработал свою концепцию развития химии, как единой фундаментальной естественной самостоятельной науки (теория единой химии), включая создание единой модели химической связи с разработкой методов оценки двух (ковалентной и металлической) или трех (плюс ионной) ее компонент и Системы химических связей и соединений (СХСС) в виде «Химического треугольника». Включен в библиографическую энциклопедию успешных людей России «Who is Who in Russia» (Швейцария, 2010) как создатель химической системы СХСС, объединяющей реальные химические вещества (гомо- и гетероядерные соединения атомов) в качестве альтернативы физической системе атомов в виде Периодической системы Д.И. Менделеева. На основе этого предсказал (1987), синтезировал (1991) и исследовал свойства неорганических гетероцепных полимеров со связями сурьма-азот в основной цепи (полистибазаны или полистибазены).

С 2001 года работает в Казанском государственном энергетическом университете (КГЭУ). Основатель и заведующей кафедрой «Материаловедение и технологии материалов» (с 2001), проректор по научной работе (2002–2003).

В последние годы на базе разработанной им (1998–2003 г.г.) парадигмы многоуровневой организации материи, разновидностей вещества, материальных тел и системы Мироздания в целом заложил основы единой материалистической концепции естествознания (Сироткин О.С. «Интегрально-дифференциаль-

ные основы унитарной концепции естествознания» Казань, КГЭУ, 2011, 258с). Автор монографии «Основы инновационного материаловедения», М.: Инфра-М, 2011, 158 с., где впервые на основе 4-х базисных инноваций раскрыто фундаментальное единство природы металлических и неметаллических (полимеры и керамика) материалов и причины их разницы в структуре и свойствах, определяющие возможность создания универсальной методологии создания материалов, включая наноструктурированные и другие системы. Сироткин О.С. автор и соавтор более 500 научных и методических работ, включая 7 (5 без соавторов) монографий, 15 учебных пособий (четыре с грифом УМО РФ и министерства образования и науки РФ) и 40 авт. свидетельств и патентов на изобретения СССР и РФ. Подготовил более 10 кандидатов наук.



**Сироткин Ростислав Олегович**, доцент кафедры химии Казанского государственного энергетического университета. Окончил с отличием школу технологии полимеров Университета Северного Лондона (1996) и кафедру химической технологии пластических масс полимерного факультета Казанского государственного технологического университета (1997). Doctor of Philosophy (в области науки о полимерах, 2001), кандидат химических наук (2003). Автор 130 научных и научно-методических работ в области химии и материаловедения, включая 2 монографии (1 без соавторов), 5 изобретений и патентов, 4 пособия. Подготовил 1 кандидата наук.

**Ключевые слова:** Материя, вещество, материал, металл, полимер, керамика, структура, свойства.

## **Основные термины и определения**

*Материя* (matter) – философское и естественнонаучное понятие, что означает объективно существующую реальность, в виде различных форм и уровней организации материальных объектов Мироздания (Вселенной), характеризующуюся массой и энергией. Которые, в свою очередь, определяют конкретную структуру и свойства (дискретность и непрерывность, пространственную размерность, волновые и временные характеристики, формы движения, типы связей элементов, образующих конкретную материальную форму и т.д.) материальных объектов в виде полей, веществ и их совокупности в виде материальных тел.

*Поле* (field)– форма существования материи, которая характеризуется, прежде всего, энергией, а не массой, хотя и обладает последней. В результате, важнейшим его свойством является континуальность, то есть непрерывность в пространстве и волновые характеристики.

*Вещество* (substance) – форма существования материи, которая характеризуется массой покоя и, следовательно, дискретностью (прерывностью в пространстве), то есть возможностью существования в виде индивидуальных частиц (тел) вещества.

*Вещество физическое* (physical substance) – уровни организации вещественной материи и материальных тел (элементарное, атомное и другие индивидуальные разновидности вещества), специфика структуры и свойств которых определяется физическими типами взаимодействий (ядерные силы – сильное взаимодействие, электромагнитное, гравитационное и слабые взаимодействия).

*Вещество химическое* (chemical substance) – индивидуальный вещественный уровень организации материи в виде химического (гомо- или гетероядерного) соединения атомов молекулярного и немолекулярного типа, построенный из не менее двух атомных ядер (атомных остовов), связанных обобществленными электронами через обменно-электростатическое взаимодействие (т.е. химической связью).

*Вещество химическое молекулярное* (molecular chemical substance) – химическое соединение дальтонидного (прерывно-дискретного) типа и постоянного состава с ограниченным (конечным) числом химических элементов (ядер и атомных остовов) в их структуре (типа  $O_2$ ,  $H_2$  и т.д.), вследствие преобладания ковалентной компоненты химической связи между ними над ионной или металлической

*Молекула* (molecule) – индивидуальное гомо- или гетероядерное химическое соединение постоянного состава в виде электронейтральной частицы, ядра или атомные остовы которого связаны типом химической связи с преобладанием ковалентной компоненты (степень ковалентности связи) над ионной или металлической, обеспечивая тем самым конечность числа элементов ее структуры, то есть дискретность ее строения.

*Макромолекула* (высокомолекулярное соединение – ВМС) (macromolecule (high-molecular compound)) – индивидуальное химическое соединение ядер или атомных остовов химическими связями (обобщенными электронами) со степенью ковалентности порядка 50% и более в количестве, достаточном для проявления комплекса специфических физико-химических свойств (как для самой макромолекулы, так и для полимерной системы в целом), который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

*Олигомолекула* (oligomolecule) – химическое соединение с промежуточной между высокомолекулярным и низкомолекулярным соединениями степенью полимеризации цепи, вещество и материал на ее основе, характеризующиеся обратной зависимостью комплекса специфических физико-химических свойств (как для самой олигомолекулы, так и для полимерной системы в целом), которые остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев цепи.

*Вещество химическое немолекулярное* (nonmolecular chemical substance) – химическое соединение бертоллидного (непрерывного) типа с теоретически неограниченным (бесконечным) числом химических элементов (ядер и атомных остовов) в их преимущественно кристаллической структуре (типа ионных со-



единений – NaCl или чистых металлов) и вследствие преобладания ионной или металлической компонент химической связи между элементами над ковалентной.

*Вещество биологическое* (biological substance) – биологический уровень организации вещественной материи (клетки и другие вещества биосферы и т.д.) как производный от химических (преимущественно, молекулярных) органических соединений, в виде их ассоциатов, агрегатов и т.д. на основе физических Ван-дер-ваальсовых, водородных и других связей.

*Материал* (material) – в широком смысле: любая форма материи (поле и вещество) или уровень организации (вид) вещества, который может быть использован или используется природой и человеком для получения других его видов и форм в эволюционных процессах, с целью реализации конкретной практической задачи, необходимости в целом и т.д. В более узком, практическом смысле: тот вид вещества или совокупность нескольких его типов (фаз) в виде одной материальной системы (материального тела), предназначенные для получения продукции в виде сырья, изделия или конструкции.

*Металлические материалы* (metallic materials) – вещества на основе металлических немолекулярных соединений (гомоядерные соединения химических элементов – чистые металлы) или материальные тела и системы (сталь, чугун и т.д.), состоящие из нескольких фаз (феррит, цементит, перлит и т.д.), находящиеся в твердом обычно кристаллическом конденсированном состоянии и характеризуются комплексом характерных свойств. Чистые металлы отличаются от полимеров и керамик, прежде всего, повышенной электро- и теплопроводностью, плотностью, ковкостью или пластичностью, непрозрачностью или металлическим блеском и т.д.

*Полимерные материалы* (polymer materials) – аморфные или, в меньшей степени, кристаллические вещества или материальные тела и системы на основе совокупности ковалентных олиго- и высокомолекулярных соединений, связанных между собой межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми и (или) водородными связями, находящиеся в твердом или жидком (расплав или раствор)

конденсированном состоянии и характеризуемые комплексом следующих специфических свойств: пониженная электро- и теплопроводность и плотность, эластичность и высокоэластичность, повышенная вязкость растворов и расплавов, возможность образования стеклообразных аморфных структур и т.д.

*Керамические материалы* (ceramic materials) – поликристаллические тела или композиционные системы (на базе кристаллической и аморфной фаз) на основе неорганических (безуглеродных) макромолекул и полимеров, получаемые спеканием (отверждением) неметаллических порошков природного (например, глинистых алюмосиликатов) или искусственного происхождения (оксиды, карбиды, нитриды и т.д.). Как и все многоядерные системы, находятся в твердом или жидком (раствор или расплав) конденсированном состоянии и характеризуются комплексом специфических свойств: диэлектрические свойства, возможность ионной проводимости в растворах и расплавах, хрупкость, средняя между полимерами и металлами плотность, повышенная вязкость растворов и расплавов и т.д.

*Структура* (от лат. structura – строение, расположение, порядок) (structure) – взаимное расположение и связь составных частей (элементов) или внутреннее устройство материала или какой либо другой целостной материальной системы (атома, молекулы, материала и т. д).

Следует различать три уровня структурной организации веществ и материалов: микроструктура, включающая три подуровня: электронно-ядерный (химическая) и молекулярный, образующие тонкую структуру и наноструктурный, мезоструктура и макроструктура. Причем каждый из вышеперечисленных уровней отличается размером элементов их составляющих и типом связи между ними. Например, электронно-ядерная микроструктура определяется размером ( $1-5 \cdot 10^{-10}$  м) и характером расположения ядер (атомных остовов), а также типом химической связи их между собой. Мезоструктура определяется размером элементов (зерен, субзерен и т.д.) от  $10^{-6}$  м до  $10^{-3}$  м и макроструктура с размером элементов (волокна, поры и т.д.) от  $10^{-3}$  м до  $10^{-1}$  м.

*Свойство* (property) – 1. Качество или признак, составляющий отличительную особенность материала или соответствующей материальной и нематериальной системы в целом (форм материи, уровня организации вещества или типа вещества, материала и т.д.); 2. Качественная или количественная характеристика материальной системы или материала, определяющая их общность или различие с другими материалами или системами.

*Механическое свойство* (mechanical property) – сопротивление материала деформации, разрушению или особенности его поведения в процессе разрушения (реологические – деформационные свойства, при растяжении, изгибе, ударном изгибе, включая модуль упругости, предел упругости, твердость, предел выносливости, циклическую прочность и долговечность и др.).

*Физическое свойство* (physical property) – свойства материала, не связанные с его сопротивлением механическому воздействию. К ним обычно относят плотность, теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и электропроводность, а также магнитные и другие свойства. Строго говоря, перечисленные выше свойства правильной относить к *физико-химическим*, так как они напрямую связаны со спецификой химической связи и структуры соединений их образующих.

*Химическое свойство* (chemical property) – реакция химического соединения (химического вещества) и материала на его основе на изменение внешних условий (температуры, давления, физического или механического воздействия и влияния других веществ). В том числе, их химическая реакционная способность и способность изменять тип химической связи между элементами, свой состав и строение при этом в результате классического химического превращения одних химических соединений в другие. К ним следует отнести: реакционную способность химических веществ, стойкость к различным кислотам и основаниям (щелочам), коррозионную стойкость и т. д.

*Эксплуатационное свойство* (operational property) – работоспособность и долговечность изготовленных на основе конкретного материала изделий, деталей машин и приборов, а

также конструкций в целом, что определяется совокупностью его различных свойств.

### Введение

Мы живем в удивительное время, когда происходит качественное изменение взглядов на строение материи, вещества и Мироздания в целом, включая и научное знание. С одной стороны, интеграционные тенденции в развитии естественных наук, помимо положительных результатов, породили явные перекосы (гиперредукционизм, особенно со стороны физики по формализации химии, биологии и т.д.) [1–4] в формировании эволюционного развития взглядов на строение разновидностей материальных объектов и веществ и их превращений друг в друга. Субъективность результатов этих подходов можно проиллюстрировать хотя бы тем фактом, что сейчас большинство ученых не «замечают» разницы между химическим (молекулярным – ковалентным и немолекулярным – металлическим или ионным соединением элементов) и физическим (элементарным или атомарным веществом) разновидностями вещества. Хотя еще в 1860 году в г. Карлсруэ был принят двухуровневый взгляд на строение вещества в виде «атомно-молекулярного учения», а в 1861 году великим русским химиком А.М. Бутлеровым были заложены основы «теории химического строения вещества». Сегодня очевидно, что есть атомная энергетика и есть энергетика, базирующаяся на химических превращениях (горении) углеводородов в виде газа, мазута и т.д. Но в результате непонимания или неприятия со стороны части физиков фундаментальной разницы между химическим и физическим ядерным превращениями веществ создалась парадоксальная ситуация не только в эволюции взглядов на строение материи. Размыта идентификация индивидуальных материальных объектов исследования в химии и физики, приведшая к появлению проблем классификации разделов естественно научного знания. Например, авторы настоящей статьи не понимают и, видимо, никогда не смогут осознать смысл таких новаций прошлого как «ядерная химия», суть которой трактуется в большинстве учебников как превращение одних атомов (или ядер) в

другие. Хотя, по сути, здесь речь идет о чисто физическом превращении одного атомарного вещества в другое, что не имеет никакого отношения к химическим превращениям на уровне химических соединений атомов, включая молекулярные. Ученые-ядерщики, исследующие радиоактивность и синтезирующие новые элементы (атомы), то есть занимающиеся, по сути своей, ядерными физическими превращениями (мы не говорим о химическом сопровождении данного процесса и сопутствующем вкладе в него химиков) и «ядерной химией» получают степени докторов химических наук и нобелевские премии в области химии. Например, Э. Резерфорд получил в 1908 году Нобелевскую премию «за исследования по расщеплению элементов и химии радиоактивных веществ (радиоактивный распад, альфа-частицы), а М. Склодовская-Кюри в 1911 году получила аналогичную премию за исследование радиоактивности. В результате, химики вынуждены приспосабливаться к этой некорректной ситуации. Например, в учебнике по химии Н.С. Ахметова, как и в подавляющем числе других учебников, встречаются абсолютно противоречивые утверждения. Например, в классическом учебнике Н.С. Ахметова (Общая и неорганическая химия. М: Высшая школа, 1988, 640с.) на странице 12 утверждается, что «при химических превращениях веществ ядро не изменяется». А уже на 13 странице отмечается, что «закономерности превращения ядер химических элементов изучает ядерная химия». Этот пример еще раз подчеркивает назревшую необходимость системной дифференциации и уточнения материальных объектов и предметов исследования в таких классических естественных науках как физика, химия, биология и т.д.

Мы уже не говорим о том, что в результате такого тотально-го, без критической оценки реальных возможностей, использования в химии квантовомеханического метода молекулярных орбиталей (ММО) для описания химических связей наши ученые и студенты реально разучились понимать смысл понятия «молекула». Таким образом, сегодня возникла проблема недопонимания отличий молекулярных химических соединений (химических веществ) от немолекулярных металлических или ионных и далее отличия химических соединений в целом от физических атомарных и элементарных. Что, несомненно, имеет первостепенное

значение для характеристики специфики структуры и свойств таких базовых материалов в материаловедении, как металлы, органические и неорганические полимеры, керамика, связующие и вяжущие, наноструктурированные материалы и т.д.

Основной причиной вышеперечисленных проблем, по мнению авторов, является очевидная отсталость в современном развитии естественнонаучного материалистического знания. Ведь эволюция знания от бытового, мифологического и религиозного к научному знанию также сегодня вступила в новый этап своего развития. От «псевдонаучного» – мифологического, рассматривающего Мироздание в определенной целостности, научное знание эволюционировало через аналитический (дифференциальный) и интегральный этап в конце XXI века в интегрально-дифференциальный [2–4]. Т.е. ни одна из естественных наук (за исключением, пожалуй, естествознания и философии) не может претендовать на лидерство в смысле универсальности, так как каждая из них опирается на свой конкретный материальный объект (элементарные частицы вещества, атомные, химические и т.д.) [1–7].

И в рамках данного этапа понимание сути интегрально-дифференциальных подходов в развитии научного знания XXI века наиболее наглядно демонстрируется в рамках «Системы Мироздания» (рис.6.1,*a*), предложенной Сироткиным О.С. в 2003 году [4,6–8]. Данная макросистема представляет собой совокупность уже открытых микросистем, ее составляющих (Периодическая система атомов Д.И. Менделеева, Система химических связей и соединений – химических веществ, Солнечная система и т.д.) и еще большего числа неоткрытых систем (полей, элементарных частиц и т.д.), открытие которых, несомненно, будет сделано в будущем [4,6–8]. Фундаментальной основой для построения данной Системы Мироздания послужила установленная нами ранее [3–8] зависимость изменения энергии (удельная энергия) внутрискрутурного взаимодействия элементов различных уровней организации вещества и материи в целом (то есть взаимодействия или связи элементов или частиц, их составляющих), от массы, отнесенная к единице их массы:

$$E/m = K \quad (6.1)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, учитывающий закономерный характер обратной зависимости энергии внутрискрутурного взаимодействия элементов, соответствующего материального уровня, от массы объекта его образующего. Т.е. с ростом массы (и, соответственно, размера  $d$ ) вещества при переходе (см. рис. 6.1) от «низших» его уровней к «высшим» и далее к более крупным материальным объектам, удельная энергия связи его структурных элементов уменьшается. И наоборот, с ростом удельной энергии внутрискрутурного взаимодействия веществ их масса уменьшается. В рамках этой системы выделены четыре мира (ультрамикро-, микро-, макро- и мега-), где преобладают разные формы и виды материальных объектов (поля, вещества, материальные тела) и типы связей элементов их составляющих (рис. 6.1а и 6.1б).

Например, по элементному составу и типу связи их связи в конкретном материальном объекте следует различать (рис.6.1а и 6.1б) вещества физические (элементарные и атомные), химические (молекулярные и немоллекулярные химические соединения), биологические (живая материя или вещество), минеральные (неживая материя – костное вещество) и т.д. А они затем образуют материальные тела (дерево, валун, животное и человек, планеты и звезды и т.д.), как совокупность или композиционных систем разных предыдущих «микроуровней» вещества и поля. Т.е. строение большинства веществ и материалов всегда характеризуется несколькими уровнями структурной организации. Особо следует понимать, что мир Земли (см. рис.6.1а) также представлен несколькими уровнями структурной организации. Это атмосфера, гидросфера, литосфера, биосфера и т.д., причем при подавляющем превосходстве, прежде всего, химического типа вещества, который и являются основой или сырьем для получения всех основных видов материалов (оксиды для производства металлов и керамик, углеводороды для производства органических полимеров и т.д.).





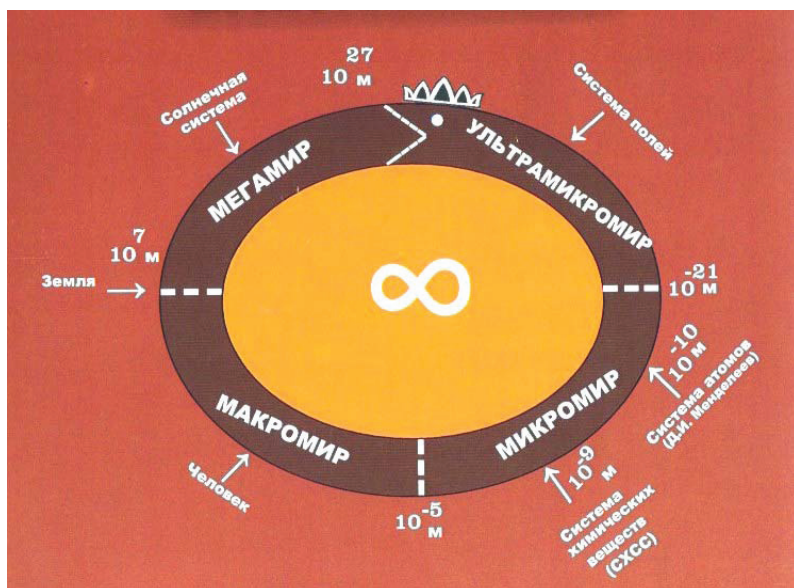


Рис. 6.1 б. Заmkнутый вариант Системы Мироздания, демонстрирующий бесконечность Вселенной

Ведь не зря же академик РАН В.М. Бузник отмечает в своей монографии «Роль химии в устойчивом развитии общества» (Хабаровск, 1999 г.), что «химия изучает формы материи, встречаемые в обычной жизни, в отличие от ядерной физики или физики элементарных частиц». Аналогично, один из авторов настоящей статьи Сироткин О.С. в своей монографии [10] пришел к выводу, что «жизнь на Земле есть концентрированное выражение химической целесообразности». А отсюда понятно и очевидно, что именно химический уровень структурной организации вещества и может быть основой реального практического материаловедения.

Материаловедение как наука и учебная дисциплина находится сегодня в стадии развития и становления, так как ее индивидуальность ее не совсем четко раскрыта, и ее часто рассматривают не с единой, а с разных точек зрения. Это физическое материаловедение, химическое материаловедение, металлургия, поли-

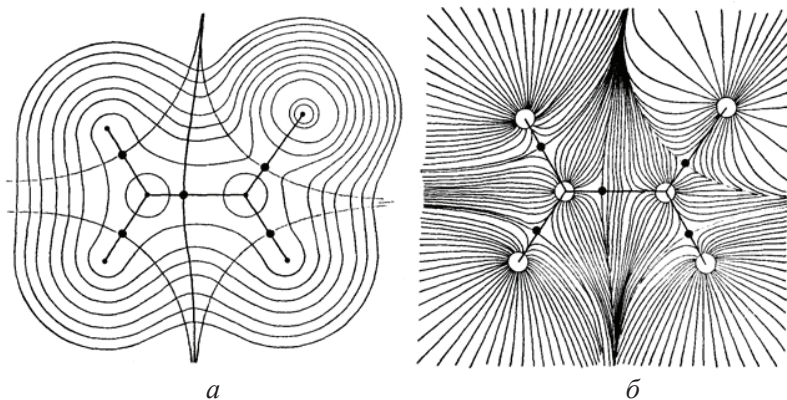
мерное материаловедение и т.д. и т.п. Реально же сегодня традиционное материаловедение представляет собой «механическую» смесь или симбиоз научных достижений химии, физики, механики, технологии и других наук. При этом, у этой науки, как и у большинства других, относительно «новых» научных дисциплин, отсутствуют два основных критерия достижения ими фундаментального уровня развития – единая (унитарная) теория строения своего материального объекта (в данном случае, материала) и Система, объединяющая основные классы его разновидностей. В качестве примера строгой фундаментальной науки можно привести физику атомарных веществ (теория Резерфорда–Бора и Периодическая система атомов Д. И. Менделеева). Поэтому ответ на вопрос о единстве природы металлов и неметаллов является важнейшей проблемой современного материаловедения, так как без ответа на него невозможно раскрыть единство объекта (материала) и предмета этой важнейшей естественнонаучной и одновременно прикладной науки и учебной дисциплины и вскрыть причины отличий структуры и свойств отдельных классов металлических и неметаллических материалов, что, по сути, и является основной целью настоящей работы.

В прикладном смысле материал представляет собой вещество, которое наиболее востребовано людьми для производства изделий и конструкций. Под веществом сегодня понимают одну из двух форм существования материи, которая имеет массу покоя, то есть характеризуется, прежде всего, такой характеристикой как масса (хотя и имеет энергетическую компоненту, обеспечивающую например связь составляющих его элементов) и, следовательно, обладает дискретностью (существует в виде частицы или макротела). Отметим, что если вещественная форма материи, обязательно имеет энергетическую составляющую, то полевая форма материи (электромагнитная и т.д.) уже не имеет массовой характеристикой (не имеет массы покоя) и, следовательно, обладает свойством непрерывности (континуальности). При этом понятно, что не любой тип вещества может быть использован для утилитарных практических целей материаловедов. Ведь в качестве исходного сырьевого материала на производстве не используются элементарные и атомарные вещества.

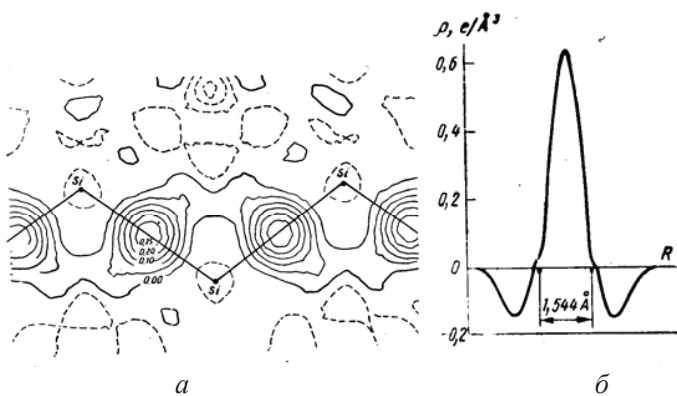
То есть происходит переосмысление, и даже смена целого ряда казалось бы, незыблемых естественнонаучных парадигм. В свете вышерассмотренного, окончательно рушится парадигма одноуровневой организации вещества, (атомистика Демокрита и Дальтона), утверждающая, что «все вещества состоят из атомов» [1–8]. Это стало очевидным в свете созревшего понимания того, что и сам индивидуальный атом по себе является разновидностью вещества. Причем он состоит из совокупности физически связанных элементарных веществ (электронов, протонов и нейтронов), так как и атом и элементарная частица характеризуется массой покоя. Мало того, сегодня стало очевидным, что подавляющее число различных индивидуальных веществ (элементарные, атомные, полимерные и т.д.) и даже химические вещества также не состоят из индивидуальных атомов [9,10].

Так по П.М. Зоркому [9] (рис.6.2а и 6.2б), каждая из замкнутых изолиний соответствует определенному уровню электронной плотности. Максимумы функции  $\rho(r)$  приблизительно совпадают с положением ядерных структурных центров. Важно и положение так называемых седловых точек. Для получения из этих сечений данных по характеристике взаимодействия атомов чаще всего используют так называемую деформационную электронную плотность  $\delta\rho(r)$  и градиентный анализ по Бейдеру. Функция  $\delta\rho(r)$  определяется как разность  $(\rho - \rho_0)$  наблюдаемого распределения электронной плотности и плотности сферически симметричных не взаимодействующих атомов. То есть,  $\delta\rho(r)$  представляет собой перераспределение электронной плотности прежде всего в результате химического связывания атомов.

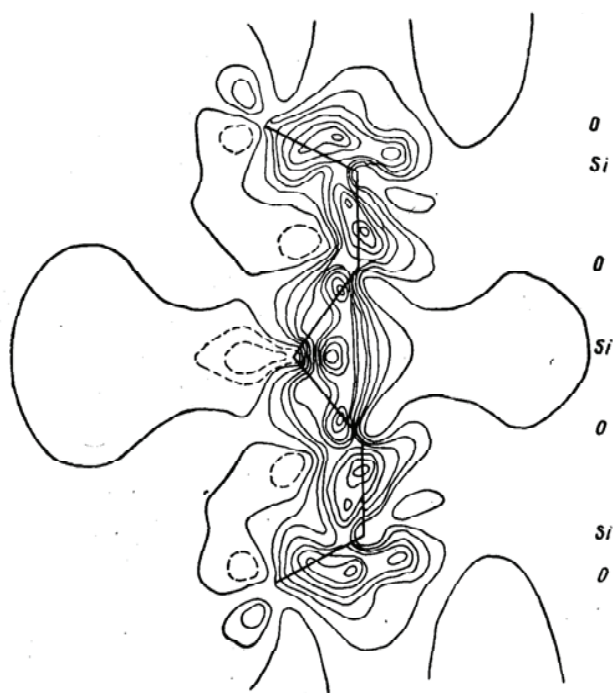
Где же здесь атомы? Тот же вывод следует и из карт распределения электронной плотности в кварце или в кристалле кремния, приведенных на рис. 6.3 и 6.4, причем очевидна направленность и локализация связи (электронной плотности обобществленных электронов) на линии осей, соединяющие, преимущественно, ковалентные гомоядерные кремний–кремний и углероуглеродные или гетероядерные кремний – кислородные связи.



**Рис. 6.2.** Распределение электронной плотности в молекуле  $\text{CH}_2=\text{HF}$   
*a* – замкнутые изолинии соответствуют уровням функции  $\rho(r)$ ; *б* – градиентные траектории. На обоих рисунках дополнительно показаны линии связи, седловые точки (крупные черные точки) и поверхности нулевого потока



**Рис.6.3.** Сечение ДЭП в кристалле кремния (*a*); избыточная плотность валентных электронов вдоль направления связи С–С в кристалле алмаза (*б*)



**Рис. 6.4.** Распределение электронной плотности (ДЭП) вдоль макромолекулярной цепочки связи Si–O–Si для кварца ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)

И, следовательно, химические соединения (включая молекулярные) не могут состоять из индивидуальных атомов или содержать их в своем составе. Они состоят из не менее двух элементов, и можно добавить – химических, в виде атомных остовов или ядер. В силу их индивидуальности, определяемой характером континуального распределения обобществленной электронной плотности между не менее чем двумя ядерными центрами или типом химического связывания и единства его природы, эти элементы являются присущими, прежде всего химическому уровню организации вещества. То есть понятия «атом» и «химический элемент» не тождественны.

### 6.1. Тенденции, проблемы и перспективы инновационного развития материаловедения

Материаловедение, как и любая другая естественная прикладная наука и учебная дисциплина, непрерывно развивается, что требует постоянного совершенствования ее специфических черт, раскрываемых, прежде всего, через попытки развития научных и теоретические обобщений о строении и свойствах различных материалов [11–18]. Традиционно металлы рассматриваются в этой науке как основной тип материалов, что, несомненно, имеет соответствующую историческую и практическую опору, особенно, в машиностроении [16–22]. Хотя камень и дерево, как природные доступные материалы, исторически значительно раньше начали использоваться на практике как конструкционные и до сих пор не потеряли своего практического значения в этом качестве (табл. 6.1).

Таблица 6.1.

#### Мировое производство материалов в начале XXI века

Показатель		Полимерные материалы на основе:			Металлы	
		органических и неорганических ВМС		органических синтетических ВМС		
		древесина	керамика	пластмассы, эластомеры и т.д.	черные	цветные
1	Масса, млн. т (%)	1600 (23)	4200 (62)	110 (1,8) или 220	810 (12)	80 (1,2)
2	Объем, млн. м <sup>3</sup> (%)	2300 (49,8)	2000 (44,9)	100 (2,4)	104 (2,5)	1,8 (0,4)
3	Стоимость, %	6,4	17,3	17,6	50,8	7,9

Однако требования к набору необходимых сегодня свойств, предъявляемых современной промышленностью к материалам постоянно растут, и поэтому значимость получения новых синте-

тических и искусственных материалов тоже постоянно возрастает. Причем по ряду этих физико-химических свойств, традиционные металлы уже практически достигли своего потолка, а некоторые не могут их обеспечить, в принципе (например, высокоэластичность, соответствующую жаростойкость, способность материала к длительной эксплуатации при воздействии механических нагрузок и температур выше 1500 градусов и т.д.) [16–21]. Мы уже не говорим о том, что в «чистом виде» даже железо имеет ограничения для применения в качестве конструкционного материала, а его сплав с углеродом уже представляет композиционную многофазную систему, в виде стали. Причем рост ее прочности определяется появлением уже неметаллической фазы в виде химического соединения, типа цементита ( $Fe_3C$ ) и далее, в результате закалки стали, образованием мартенсита и т.д. [19–23].

Поэтому, когда в 1909 г. С.В. Лебедев синтезировал из бутадиена полимер (аналог натурального каучука), а затем в начале XX века Л. Бакеланд на основе фенола и формальдегида получил синтетический материал – пластмассу (бакелит), то материаловедение в качестве дополнительного объекта исследования и практического применения получило новый тип синтетического материала – полимерного [13–16]. Это дало возможность определенной части научной общественности заговорить о конце монополии «железного века» и его переходе в век синтетических углеродных (органических) полимерных материалов. Однако не следует забывать и про природные органические полимерные материалы в виде древесины, объем использования, которых на практике в качестве конструкционных всегда был достаточно велик.

Отметим, что с середины 50 годов прошлого (XX) века объем производства синтетических и искусственных органических полимерных материалов превысил производство алюминия. На рубеже XXI века их мировое производство достигло 200 млн.т. в год. При этом динамика роста производства синтетических органических (углеродных) полимерных материалов характеризуется тем, что практически каждое десятилетие в течение последних 30 лет имеет место удвоение объема их выпуска. А материалы на их основе завоевывают все новые области практического использо-

вания, включая машиностроение, в качестве конструкционных материалов (например, в современных автомобилях их доля уже достигает 25–50%). При этом понятно, что ввиду низкой плотности (удельного веса) органических полимерных материалов (типа полиэтилена или полиуретана) по сравнению с металлами, практическое применение первых по объему становится соизмеримым с последними [14–16]. Особенно, если дополнительно учесть материалы на основе элементоорганических (смешанных) и неорганических (безуглеродных) высокомолекулярных соединений (ВМС), построенных на основе оксидов (т.е. полинеорганоелементооксановых ВМС со связями Э–О, где Э – Si, Al, P и т.д. в основной цепи), нитридов (Э–N), полифосфазеновых (P–N) и других неорганических макромолекул [24–30]. Их производство в виде керамики, стекла, связующих, вяжущих и т.д. в конце прошлого века приблизительно в 100 раз превышало производство органических (углеродных) полимерных материалов [25–30].

Следует также отметить, что к середине XX века материаловедение вступило и в качественно новый этап развития взглядов на структуру свойства силикатов и материалов на их основе, типа стекол и конечно одного из древнейших материалов – керамики [30–36]. Это связано с переоценкой природы связи Э–О и структуры многих оксидов и минералов, так как оказалось, что они имеют не ионную, а, преимущественно, ковалентную связь и, следовательно, молекулярную, а точнее, высокомолекулярную структуру [25, 30–35]. Что открыло новые возможности в развитии технологий материаловедения [25, 30–36]. Поэтому не зря академики РАН В.А. Легасов, Ю.Д.Третьяков и другие говорят, что сейчас наступает эра не только полимерных, но и керамических материалов. При этом, в отличие от железа, керамика имеет практически неисчерпаемую сырьевую базу (практически вся литосфера Земли) для получения различных видов разновидностей материалов на ее основе. Учитывая же уникальный диапазон ее свойств (от жаро- и износостойких до сверхтвердых и эластичных, диэлектрических, электро- и сверхпроводящих), меньшую энергоемкость и относительную экологичность производства керамики, по сравнению с металлами, а также широту областей применения стекла и керамики, трудно не согласиться с вы-



водом о перспективности развития сегодня керамического материаловедения [25, 30–37].

Думается, что наиболее разумной позицией по поводу продолжающихся попыток провозглашения того или иного из вышеперечисленных материалов в качестве главного в настоящий исторический период (каменный век, бронзовый, железный и т.д.) следует считать признание их равной значимости сегодня в материаловедении целом. Это утверждение сегодня имеет серьезную опору, так как каждый из них (металл, полимер, керамика и т.д.) характеризуется определенными свойствами, которые могут рассматриваться как преимущество и недостаток в зависимости от условий эксплуатаций изделия или конструкции на практике. А поэтому каждый из них имеет традиционные области практического применения (занимая соответствующие материаловедческие «ниши»). Ведь хотя никто и не объявлял в какой-то исторический период дерево в качестве главного материала («деревянный век»), но и в настоящее время трудно представить себе его отсутствие как конструкционного материала. А новые достижения химии, физики и материаловедческой науки в целом привели к созданию таких материалов нового поколения (композиционных и наноматериалов, керамических и полимерных проводников и полупроводников, сверхпроводников, металлических стекол и т.д.). Причем значительная часть их обладает гибридным строением, промежуточным между молекулярным (ковалентным), металлическим или ионным или многоуровневой (микро-, мезо- и макро-) структурной организацией и свойствами, не присущими традиционным металлическим и неметаллическим материалам [10–38, 41–61].

В рамках оценки практической значимости основных видов материалов проанализируем сравнительную количественную информацию о современном соотношении масс, объемов и себестоимости мирового производства металлов, полимеров, древесины и керамики к началу XXI века (табл.6.1). Эти данные приведены в работе [38], а в таблице 6.1 эта информация представлена с выделением в качестве основы материаловедения двух основных классов материалов: металлических и полимерных.

При этом полимерный класс материалов включает в себя синтетические и природные органические (углеродные, а точнее,

углеводородные) и неорганические (безуглеродные) высокомолекулярные соединения (ВМС), в том числе, древесину и керамику. Отнесение керамики к полимерным материалам связано с тем, что она в большинстве случаев построена, прежде всего, из оксидов, нитридов, карбидов и т.д. А так как именно преимущественно ковалентные связи Э<sub>1</sub>–Э<sub>2</sub> (типа Э–О) определяют способность гетероядерных соединений этих групп к образованию цепных высокомолекулярных или сшитых слоистых двух- или трехмерных пространственных структур наиболее практически важных керамических материалов, то и отнесение последних к классу полимерных материалов является обоснованным [25, 28, 30]. Важнейшая практическая роль и перспективность расширения внедрения полимерных материалов различной природы на основе высокомолекулярных соединений демонстрируется в работе [40]. Особое значение развития единой (органической – углеродной, элементоорганической – смешанной и неорганической – безуглеродной) химии высокомолекулярных соединений [25, 30] в формировании и развитии будущей химии XXI века и материаловедения в целом следует из того, что «...химия полимеров, основывающаяся, главным образом, на углероде, со временем получит в свое распоряжение и ... «другие»... элементы периодической системы. Поэтому в будущем можно ожидать еще большего развития области неорганических и элементоорганических полимеров» [40]. Кроме того (табл. 6.2), налицо абсолютное количественное превосходство химических индивидов высокомолекулярных соединений (98,65%) над органическими низкомолекулярными (1,31%) и неорганическими низкомолекулярными, металлическими и ионными (0,04%) [40]. Что, очевидно, свидетельствует о большей перспективности решения проблемы получения материалов с комплексом новых свойств именно за счет полимерных материалов, ввиду большей вариативности их структуры и соответственно большего многообразия индивидуальных химических соединений на их основе уже существующих в природе или которые будут получены в будущем. Этот вывод подтверждается и данными таблицы 6.1.

Таблица 6.2

**Количество различных химических индивидов**

Класс соединений	Количество, абсол. ед.	Количество, %
Неорганические	164 250	0,04
Органические	5 310 750	1,31
Высокомолекулярные	400 000 000	98,65

Данные таблицы 6.1 свидетельствуют, что сегодня свыше 90% объема потребностей человечества в материалах различного назначения удовлетворяются полимерными материалами типа керамики и древесины. И лишь около 3% по объему и 13% по массе составляет доля металлических материалов. При этом для полимерных материалов в виде древесины и керамики практически не существует сырьевой проблемы (возобновляемая целлюлоза и две трети Земной коры в виде полимерных оксидов) [14, 27, 30, 31, 39, 40]. В тоже время сырьевые запасы железной руды, подобно углеводородам, явно ограничены. Все это, с учетом специфики свойств, сказывается и на величине себестоимости (50,8%) производства металлов (показатель номер 3), включая крайнюю экологическую проблематичность производств металлов (например, электролиз оксида алюминия и восстановление железа из руды), по сравнению с технологиями полимерных материалов. Это, очевидно, и определяет современную тенденцию значительного изменения в реальной жизни соотношения металлических и полимерных материалов в пользу последних. Ведь сейчас полимеры вытесняют металлы в авио- и космической технике, электро- и теплоэнергетике и т.д. Но мы все, конечно, понимаем, что без традиционных металлических материалов, их гибридов или композиционных материалов с полимерными составляющими человечество не обойдется. Электро- и теплоэнергетика, машиностроение, строительство и т.д. являются базовыми отраслями применения металлических материалов.

Особо следует отметить, что подавляющее число материалов различного функционального назначения и, особенно, конструк-

ционных, связывается с нахождением химического вещества в нормальных термодинамических условиях Земли виде твердого тела. А это возможно лишь в том случае, когда вещество имеет достаточную массу, являющуюся функцией специфики химической связи элементов электронно-ядерной микроструктуры веществ и материалов на их основе [13–17, 41–43]. В 1992 году [61] в качестве альтернативы физической системе, объединяющей атомы в виде Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (ПС), была разработана Система химических связей и соединений (СХСС) [61–63] в виде «Химического треугольника» (ХТ) (рис. 6.5) В отличие от Периодической системы атомов Д.И. Менделеева, СХСС представляет собой уже вариант химической системы, объединяющей реальные базовые химические вещества в виде гомо- (простые вещества) и гетероядерных соединений не менее двух элементов на основе постулата о непрерывности перехода между двумя (гомосвязь) или тремя (гетеросвязь) типами химической связи. Причем под элементами в химических соединениях понимаются не просто атомы, а атомные остовы, которые связаны обобществленными (валентными) электронами, осуществляющими химическое связывание первых. Ведь реально любой тип химической связи возникает при перекрывании электронных оболочек, что приводит к обобществлению как их самих, так и валентных электронов. То есть атомный остов – это элемент структуры химического соединения или химический элемент в виде «атома», изменившего свою структуру за счет отдачи части электронов на обобществление (образование связи) с другими элементами или их приема на свободную орбиталь. Поэтому, если в индивидуальном атоме связь элементов, его составляющих (элементарных частиц), осуществляется через физические сильные ядерные и электростатические взаимодействия, то в химическом соединении природа взаимодействия элементов несколько отличается. Фундаментальной основой СХСС является единая модель химической связи [41–43]. Химическая индивидуальность в этой модели раскрывается через единую обменно-электростатическую природу равновесия элементов и наличие у всех трех классических типов химических связей обобществленных электронов (ОЭ). При этом многообразии промежуточных (смешанных) между двумя (ковалентной и металлической) или

тремя (ковалентной, металлической и ионной) предельными типами химического взаимодействия определяется спецификой локализации – делокализации ОЭ в межъядерном пространстве, т.е. уровне электронной плотности и характером ее распределения.

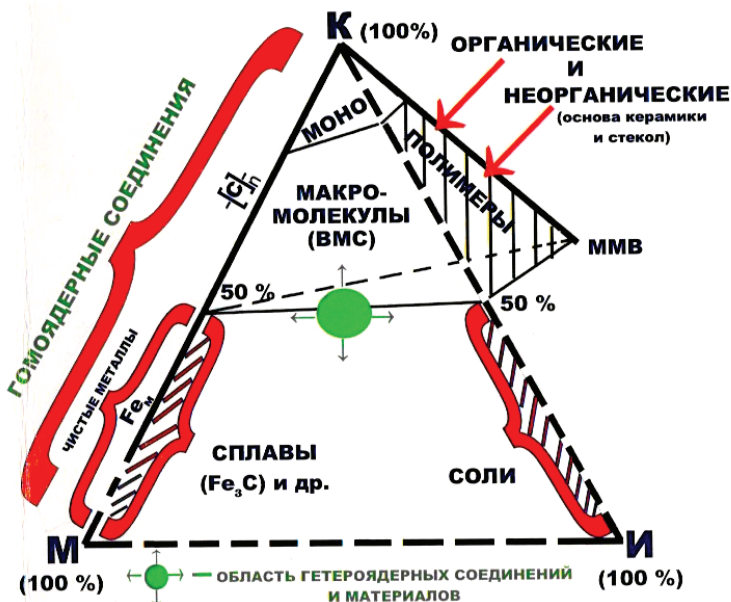


Рис. 6.5. Положение основных трех видов материалов (металлов и их сплавов, органических и неорганических полимеров и керамик) в рамках СХСС

Подобное допущение опирается на новое качество ОЭ, заключающееся в том, что, в отличие от классической химии (электростатическая природа связи), с позиций квантовой механики [64], для описания движения частиц используется обменный интеграл и учитывается особый вид «несиловых» (по выражению Фока) взаимодействий электронов с противоположными спинами, выраженных принципом ассиметрии Паули. В результате, суммарная волновая функция ОЭ любой химической связи в гомо- и гетероядерных соединениях элементов в рамках идей А.М. Бутлерова (о специфике «химического строения» вещества), Д.

Льюиса (называвшего ковалентную связь «чисто химической», но допускавшего возможность непрерывного перехода к другому предельному ее типу) и Л. Полинга (рассматривающего в рамках квантово-механической теории и теории резонанса химическую связь как наложение ковалентного и ионного состояний) может быть представлена в следующем виде как суммарная волновая функция двух или трех составляющих (компонент) гомо- или гетероядерного взаимодействия элементов [42]:

$$\Psi_{\text{ОЭ}} = c_1 \cdot \Psi_{\text{ков}} + c_2 \cdot \Psi_{\text{мет}} + c_3 \cdot \Psi_{\text{ион}}. \quad (6.2)$$

При этом в качестве количественных характеристик химической связи, раскрывающих специфику локализации – делокализации обобществленных (валентных) электронов, использовались значения степеней (в %) ковалентности ( $C_K$ ), металличности ( $C_M$ ) и ионности ( $C_I$ ), рассчитанные через электроотрицательность или потенциал ионизации элемента. Особо следует отметить, что данная единая модель химической связи и СХСС на ее основе является логичным эволюционным результатом перехода накопленного эмпирического количества отдельных фактов [42] о специфике химической организации вещества, в отличие от физического (атомного) вещества, в новое материальное качество. Причем эволюционная природа данного результата подтверждается, прежде всего, тем, что единая модель химической связи и СХСС «не отбрасывает» ранее существующие и разрозненные используемые теории химической связи (ионная, металлическая – зонная и ковалентная – МВС и ММО), а только собирает их вместе и конкретизирует область их наиболее эффективной практической применимости в зависимости от преобладания в соединении одной из трех компонент связи. Именно данная модель химической связи через специфику локализации – делокализации обобществленных (валентных) электронов, характеризуемую через степени (в %) ковалентности ( $C_K$ ), металличности ( $C_M$ ) и ионности ( $C_I$ ), по мнению автора, и позволяет раскрыть фундаментальный химический (а не физический) смысл данной разновидности взаимодействия материальных объектов, в отличие от физических и механических связей [7]. Развитие данного подхода сегодня особенно актуально в рамках неудачных попыток описания процессов локализации–делокализации валентных электронов и хими-

ческой связи в целом только с позиций квантовой механики [65], без учета индивидуальности и отличий химических соединений от физических и механических систем. Ведь именно СХСС может быть использована для прогнозирования структуры и свойств металлических и неметаллических веществ и материалов, включая оценку их агрегатного состояния: газ–жидкость или расплав–твердое тело.

Например, твердое агрегатное состояние вещества (твердое тело) характерно для химических соединений, существующих не в виде низко- (или моно-)молекулярных соединений (типа  $O_2$  или  $CO_2$ ), а в виде многоядерных гомо- или гетеросоединений, в которых ковалентность химической связи элементов не достигает предельных величин (вершина К) в Системе химических связей и соединений СХСС. В результате, по мере роста металличности и ионности связи в соединениях» при переходе в СХСС в виде «Химического треугольника (рис. 6.5) от вершины К к вершинам М и И происходит закономерное образование вначале многоядерных олиго- или макромолекулярных (ВМС) веществ, а затем (при преобладании металличности и ионности связи над ковалентностью) и образование немолекулярных металлических и ионных веществ, образующих фазы твердого тела. При этом местоположение в СХСС связей и фаз, образующих металлы, их сплавы, органические (углеродные) и неорганические (безуглеродные) полимеры (включая керамику), также определяется (рис. 6.5) спецификой химической связи элементов электронно-ядерного микроструктурного уровня организации вещества [13–17, 41–47].

При этом тенденции в развитии современного материаловедения характеризуются, прежде всего, накоплением значительно объема эмпирической количественной информации о структуре и свойствах, как традиционных металлических материалов, так и за счет расширения номенклатуры новых полученных наукой и промышленностью – неметаллических. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что к началу XXI века произошло качественное изменение в содержании материаловедения. Это связано со значительным расширением номенклатуры перечисленных выше трех основных классов материалов (в первую очередь, за счет синтетических и искусственных органических (уг-

леродных), элементоорганических (смешанных) и неорганических (безуглеродных) полимеров и материалов на их основе: пластмасс, эластомеров, керамик и т.д.) [10–60].

Таким образом, материаловедение сегодня опирается на три основных типа конструкционных и функциональных материалов (металлы, полимеры и керамика) и их симбиоз в виде композиционных материалов (КМ) или промежуточных между ними соответствующих «гибридных» соединений, веществ (типа металлических стекол, наноматериалов, керамических металлов, интерметаллидов и т.д.) и композиционных систем (рис. 6.6).



**Рис. 6.6.** Основные (базовые) виды современных материалов в единой системе материаловедения

Прямым следствием этих тенденций является накопление огромной разрозненной количественной эмпирической информации о специфике структуры и свойств металлов и неметаллов. А это приводит к значительной раздробленности самого предмета материаловедения и к первой проблеме современного развития единых фундаментальных основ этой науки. материаловедение сегодня представляет собой «механическую смесь» отдельных эмпирических данных о металлах, полимерах, керамике и т.д., практически не связанных в единое целое соответствующей теорией [11–23]. Хотя, конечно, внутри каждого из этих классов материалов теоретические обобщения в большей или меньшей степени имеются.



Второй проблемой и особенностью, характеризующей сегодняшний уровень развития материаловедения, является традиционное признание факта, что теоретическую основу этой науки составляют соответствующие разделы физики и химии, хотя при этом до сих пор утверждается, что «наука о материалах развивается, в основном, экспериментальным путем» [20]. Поэтому следует признать, что сегодня материаловедение еще не достигло уровня строгой фундаментальной естественной науки, так как в ней отсутствуют два основных признака (критерия) этого: единая теория строения основного материального объекта ее исследования (в данном случае материала) и система, объединяющая на научной основе различные виды металлических и неметаллических материалов [13–17]. В результате, конкретизация и упорядочение изложения теоретических основ материаловедения представляется крайне важной и актуальной задачей этой дисциплины на современном историческом этапе, позволяющей раскрыть индивидуальность этой важнейшей учебной и научной дисциплины, показать единство и специфику структуры и свойств, внешне, казалось бы, таких различных материалов как металлы, полимеры керамика и т.д. А поэтому, следует различать теоретическое и прикладное материаловедение. Раздел теоретических основ материаловедения (ТОМВ) является интегральной компонентой этой дисциплины, в которой излагаются, прежде всего, исходные и наиболее общие фундаментальные и универсальные разделы этой науки, позволяющие ответить на основополагающие начальные вопросы единства и различия структуры и свойств металлических и неметаллических материалов. Поэтому данный раздел, в первую очередь, и позволяет раскрыть и понять индивидуальность и специфику предмета этой науки. Прикладное материаловедение, как дифференциальная компонента, изучает более частные вопросы оценки структуры, свойств, переработки и рационального применения различных материалов в конкретных изделиях и конструкциях, т.е. развивает, прежде всего, практическую (прикладную) область этой науки. Основной практической целью материаловедения является оптимизация состава, структуры, свойств конкретных видов материалов и методов их переработки с целью получения изделий и конструкций с заданными эксплуатационными свойствами.

В качестве примера вышерассмотренных проблем отметим, что общепринятое определение материаловедения как «науки о связи состава, структуры (строения) и свойств материалов (или в значительной части дефиниций – металлов)» [13–23] устарело в настоящее время в силу целого ряда факторов.

Во-первых, в настоящее время отсутствует достаточно строгая дефиниция самой главной компоненты приведенного выше определения – понятия «материал». Ответ на вопрос, что такое материал, также далеко не прост. При этом часто не делается разницы между понятиями «материал» и «вещество», хотя очевидно, что это не одно и то же. И, как выясняется, подавляющее число учебников по металловедению и материаловедению этого определения не содержит. То же самое можно сказать и о современном научном определении понятия «металл». А если главный фундаментальный объект этой науки – материал – неконкретен и не имеет строгой научной дефиниции, то, очевидно, что в настоящее время и предмет материаловедения достаточно размыт, затрудняя полноценное развитие теоретических основ этой важнейшей дисциплины. Особенно страдает в этом случае фундаментальная компонента данной науки, отвечающая за индивидуальные отличительные черты и закономерности этой научной и учебной дисциплины по сравнению с другими естественными науками.

Во-вторых, состав вещества и материала в целом далеко не всегда определяет структуру и свойства материала. Например, состав алмаза (трехмерного объемносетчатого высокомолекулярного соединения – ВМС, а точнее, полимерного тела), графита (двухмерного плоскосетчатого ВМС), фуллерена (с объемной структурой, типа футбольного мяча, на основе шести и пятичленных циклов углерода) или графена (с плоскосетчатой структурой), карбина или карбена (одномерного линейного ВМС) – идентичен. Т.е. все эти химические вещества (материалы) построены из одного элемента – углерода. Очевидно, что состав в данном случае не определяет структуру и свойства этих материалов. И, следовательно, в общепринятых определениях материаловедения упущена важнейшая фундаментальная компонента в логической цепочке: состав – структура – свойство. Все вышеперечисленные материалы различаются не составом, а спецификой

химической связи (соотношением степеней ковалентности и металличности) между ядрами углерода в каждом конкретном случае и, как следствие, типом химической пространственной полимерной структуры: трех-, двух- и одномерная (линейная) [13–15].

Очевидно, что степень ковалентности связи С–С (или уровень локализации обобществленных электронов в межъядерном пространстве) в алмазе значительно выше, чем в графите. Появление у последнего дополнительных менее локализованных  $\pi$ -связей приводит к снижению степени ковалентности (и повышению степени металличности) связи С–С и соответствующему снижению структурной сложности ВМС с трех- до двумерной. В результате, у графита появляются электропроводящие свойства, которые отсутствуют у алмаза (диэлектрик). Аналогичный вывод следует и из анализа влияния состава на структуру и свойства  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\beta$ -форм железа (Fe): состав не всегда однозначно определяет структуру и свойства материала [61]. Таким образом, современный переход от состава к свойствам материала должен быть обязательно дополнен четвертой компонентой: состав – тип связи – структура – свойство. Следует отметить, что эти вопросы в последнее время привлекают все большее внимание ведущих специалистов-материаловедов, вплоть до попыток создания и внедрения в жизнь, по предложению академика Ю.Д. Третьякова и др., дефиниции качественно нового термина «фундаментальное материаловедение» [13]. Существуют также и проблемы универсальности терминов, применяемых в материаловедении.

В заключение, отметим проблему приоритета или уточнения вклада в материаловедение основных естественных наук. Согласно идеям немецкого химика Ф. А. Кекуле (1829–1896 гг.) об иерархии естественных наук, было предложено четыре основных последовательных ступени: механика, физика, химия, биология. На рис. 6.7 эти науки упорядочены по времени их последовательного формирования ( $T$ ) и по условной сложности или организованности материала науки ( $M$ ) [13–16]. Данная классификация практически полностью вписывается в единую парадигму многоуровневой организации материи и вещества [4, 41] из которой следует, что главным материальным объектом в механике являются макротела (изделия), в физике – поле, элементарное и атомное вещество, в химии – химическое (молекулярное и немо-

лекулярное) вещество, и в биологии – клетка и т.д. В результате, учитывая, что материаловедение как междисциплинарная наука, базируется в основной фундаментальной своей части (строение и свойства материалов), прежде всего, на симбиозе химии и физики, то возможно дополнить рассматриваемую классификацию (рис. 6.7) положением в ней материаловедения.



**Рис. 6.7.** Иерархия основных естественных наук, по Кекуле, дополненная материаловедением, как производной от них комплексной (симбиозной) дисциплины.

Из выше рассмотренного следует, что современное материаловедение, опираясь на ряд основных типов металлических и неметаллических материалов (см. рис. 6.5 и 6.6), представляет собой комплексную (междисциплинарную) науку и учебную дисциплину. Она основана на симбиозе как минимум четырех наук: химии, физики, механики и технологии, являясь производной от них дисциплиной. Вклад каждой из них различен: химия – это, прежде всего, вклад в теоретическое и практическое изучение специфики тонкой электронно-ядерной (химической) структуры и свойств конкретных индивидуальных химических веществ и их влияние на конечные физико-механические и химические свойства материалов на их основе; физика – это методы исследования структуры на разных ее уровнях и физических свойств материалов, моделирование и теоретические обобщения соответствующих разделов материаловедения; механика – это моделирование и методы исследования механических свойств материалов. Особо следует отметить сегодня вклад в материаловедение технологии как совокупности методов получения (синтеза), изменения или

модификации (легирования) структуры и свойств уже готовых материалов, а также способов и технологий их переработки в конечные изделия [13–16] с заданным комплексом свойств. При этом необходимо понимать, что, в отличие от вышеперечисленных дисциплин, главным объектом исследования в материаловедении, раскрывающем его предмет, является не просто вещество и не любая его разновидность, а материал, который характеризуется особой структурой и свойствами, позволяющими изготавливать из него изделия для дальнейшего практического использования.

Таким образом, учитывая современные тенденции и проблемы в развитии материаловедения, основной его целью сегодня является выработка единых универсальных подходов к научному прогнозированию и конструированию структуры и свойств материалов любой природы (металл, керамика, полимер и т.д.). Это необходимо для последующего определения областей их рационального практического использования, а также методов и технологий получения (синтеза), обработки и переработки материалов в конкретные изделия с комплексом заданных свойств. И, следовательно, на данном этапе возрастает роль развития теоретических основ этой науки, так как необходимо подвести единый научный фундамент под такие внешне различные материалы как металлы, керамика, полимеры и т.д. А это определяет необходимость развития сегодня базисных инноваций (и инновационного материаловедения в целом). В качестве них, авторы используют системы универсальных понятий материаловедения и уровней структурной организации материалов, единую модель связи элементов и Систему химических связей и соединений (СХСС), объединяющих все многообразие базовых веществ и материалов на строгой научной основе в рамках единых теоретических взглядов на их структуру и свойства [14–17]. А далее на этом научном фундаменте следует ожидать оптимизации получения продуктов творческого труда (изделий и т.д.), имеющих законченный вид товара, готового к применению и распространению, называемых просто инновациями [16, 66, 67].

Прежде чем перейдем к ответу на вопрос о единстве природы металлических и неметаллических материалов рассмотрим

систему базовых понятий материаловедения, позволяющую перейти и к характеристике специфики их структуры.

## **6.2. Система базовых (основных и вспомогательных) понятий материаловедения**

Далее рассмотрим (рис. 6.8) инновационную схему иерархии базисных (основных и вспомогательных) понятий материаловедения как единой науки о металлических и неметаллических материалах, раскрывающей специфику и индивидуальность этой научной и учебной дисциплины [13–17]. Из данной схемы следует, что приведенная в ней иерархия взаимосвязанных понятий конкретизирует и раскрывает суть материаловедения как единой науки о составе и типе связи элементов, образующих металлы и неметаллы, определяющих особенности их структуры (строения), свойств и областей практического применения. Кроме того, в этой схеме впервые закладывается единая системная классификация материалов по различным признакам (по происхождению, структуре, свойствам, областям применения и т.д.), раскрывается взаимосвязь полевой и вещественной форм материи и главенствующая базовая роль химической разновидности вещества в формировании тонкой электронно-ядерной микроструктуры материала в целом. При этом из данной схемы однозначно следует не только то, что структура определяется составом элементов и типом их связи, но и то, что любое свойство материала (химическое, физическое, механическое и т.д.) определяется особенностями его структурной организации. Т.е. утверждение, что любое свойство вещества и материала всегда являются функцией его структурной организации (строения), сегодня можно считать аксиомой.

## **6.3. Общая характеристика уровней структурной организации материалов**

Среди всего многообразия природных и искусственных материалов для материаловедения наибольший интерес представляют материалы на основе металлов (главным образом различ-

ные сплавы), а также полимеров: органических и неорганических (таких как стекла, керамика). Вследствие огромной практической значимости в настоящее время именно эти группы материалов (в том числе их структура) лучше всего изучены.

Наблюдать, измерять, анализировать структуру материала можно невооруженным глазом, а также с помощью различных световых и электронных микроскопов [68] (рис. 6.9). По мере детализации элементов структуры (структурных составляющих) и уменьшения их размеров могут быть использованы лупа, металлографический микроскоп, электронный микроскоп, автоионный микроскоп, туннельный и атомно-силовой микроскопы. При этом возрастает достигаемое увеличение изображения (от  $\sim 2$  до  $\sim 200\,000$  раз) и выявляются новые детали структуры: от внешней формы образца, размера зерна в изломе – до отдельных дислокаций (и их ансамблей) при использовании трансмиссионного электронного микроскопа, и расположения атомных остовов – автоионного микроскопа.

В металлографии (науке, изучающей структуру металлов и сплавов) структура материала традиционно подразделяется на четыре уровня (рис. 6.10, верхний ряд) [68]: макроструктура ( $\sim 10^{-1}$  м); микроструктура ( $\sim 10^{-4}$  м); субструктура ( $\sim 10^{-7}$  м); тонкая структура (субмикроструктура) ( $\sim 10^{-9}$  м). Современные достижения структурной химии и физики, а также механики привели к необходимости выработки общих подходов к иерархии структур (рис. 6.10, нижний ряд): *макроструктура* (вид излома, дендритное и полиэдрическое строение, размеры зерен и их ориентация,  $\sim 10^{-3} \dots \sim 10^{-1}$  м); *мезоструктура* (структура внутри зерен, дислокации и их ансамбли, дисклинации, ячейки, полигоны, их размеры и ориентация,  $\sim 10^{-7} \dots \sim 10^{-3}$  м); *микроструктура* (иначе – рентгеноструктура, точечные дефекты, размеры и тип кристаллических решеток, величиной  $\sim 10^{-10} \dots \sim 10^{-7}$  м), включая видимо и наноструктуры [68]. Иногда, в зависимости от размеров структурных составляющих и применяемых методов их выявления, различают следующие уровни структурной организации материала: *тонкая структура, субструктура, микроструктура и макроструктура* [20].

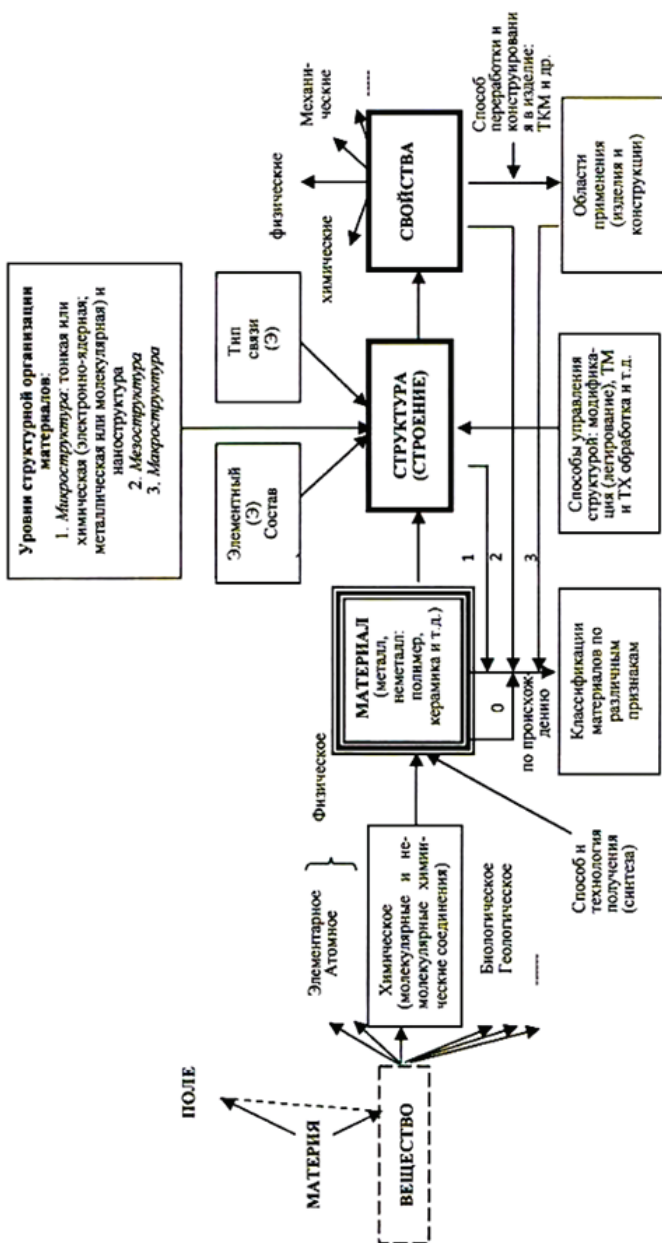


Рис. 6.8. Система базовых (основных и производных) понятий материаловедения





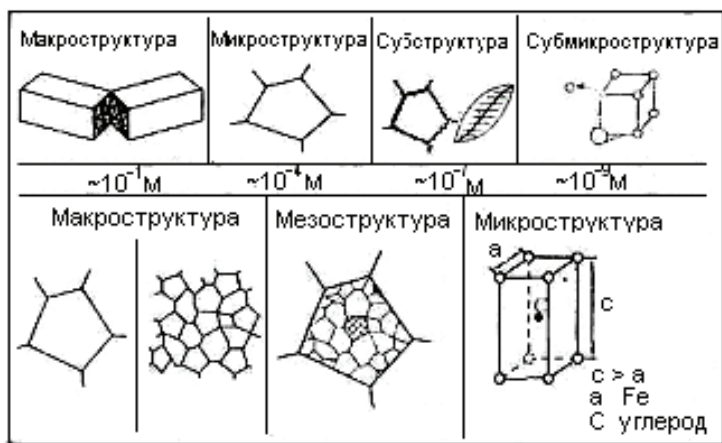


Рис. 6.10. Иерархия структур материалов: верхний ряд – традиционная классификация; нижний ряд – новый подход (интеграция химии, физики, механики и материаловедения) [68]

Данные классификации традиционно базируются на систематизации структур металлов (без попыток привязки к ним структур неметаллов типа полимеров), а положение наноструктур в них определены недостаточно четко. Поэтому авторами настоящей статьи в 2006 году была разработана универсальная классификация уровней структурной организации металлических и неметаллических материалов: *микроструктура* (включая три подуровня: *электронно-ядерная*, *молекулярная* (образуют *тонкую* структуру) и *наноструктура*), *мезоструктура* и *макроструктура* (табл. 6.3). Размерные характеристики этих уровней для металлов и полимеров и элементы, их составляющие, приведены в табл.3 [17,69]. Причем данная классификация применима и для керамических материалов, так как их микроструктура (в том числе, электронно-ядерная структура) во многом подобна полимерной (преимущественно ковалентное связывание ядер) и металлической (поликристалличность). Главные выводы, которые можно сделать, анализируя табл. 6.3:

1) электронно-ядерная структура является единой (общей по химической природе), базовой для любого вида металлического и

неметаллического материала;

2) отличия в структуре последующих уровней (и, естественно, свойствах), усиливаются, начиная с молекулярного и наноподуровой металлических и неметаллических материалов, и далее – в мезо- и макроуровнях.

Таблица 6.3

**Классификация основных уровней структуры металлических и полимерных материалов[69]**

Уровни структуры и их размер- интервал	Структурные элементы в металлах	Структурные элементы в полимерах
<b>I. Микроструктура:</b>		
<i>тонкая</i>	1а) <i>электронно-ядерная;</i> ~1 – 5 Å	Атомные остовы и обобществленные электроны, которые осуществляют химическую связь (преимущественно металлическую в металлах и преимущественно ковалентную в полимерах); точечные дефекты: вакансии и т.д. (0,0001 – 0,0005 мкм) (1–5·10 <sup>-10</sup> м)
	1б) <i>молекулярная;</i> ~5–10 Å (0,5-1·10 <sup>-9</sup> м)	Первичные «агрегаты» атомных остовов, молекулы в металлах отсутствуют
1в) <i>наноструктура;</i> ~10–10 000 Å (10 <sup>-9</sup> –10 <sup>-6</sup> м)	Наночастицы (0,001–0,1 мкм) и поверхности раздела; фрагменты, блоки, полигоны (0,1–1 мкм) и область когерентного рассеивания (0,001–0,01 мкм); линейные дефекты: дислокации и дисклинации (0,1 – 1 мкм)	Макро(олиго-) молекулы, внутри- и межмолекулярное ВДВ или водородное взаимодействие; НМС*: наночастицы и поверхности раздела; кристаллиты, ламели и границы раздела; линейные дефекты

Таблица 6.3 (Продолжение)

<p><b>II. Мезоструктура</b>  <math>\sim 10^4 - 10^7 \text{ \AA}</math>  <math>(10^{-6} - 10^{-3} \text{ м})</math></p>	<p>Субзерна (1–100 мкм) и субграницы; зерна (100 – 1000 мкм) и границы между ними; поверхностные дефекты (дислокационные ансамбли)</p>	<p>НМС: небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты диаметром до нескольких десятков мкм; поверхностные и небольшие объемные дефекты (поры и т.д.)</p>
<p><b>III. Макроструктура</b>  <math>\sim 10^7 - 10^9 \text{ \AA}</math>  <math>(10^{-3} - 10^{-1} \text{ м})</math></p>	<p>Структуры, образованные зернами (волоконна, дендриты и т.д.) и поверхность раздела; объемные дефекты (усадочные раковины, поры, трещины и т.д.)</p>	<p>НМС: крупные надмолекулярные образования в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов (от нескольких десятков мкм и выше); крупные объемные дефекты (трещины и т.д.)</p>

Примечание: \*НМС – надмолекулярные структуры в полимерных материалах.

### 6.3.1. Металлические материалы

Согласно современным воззрениям [15–17, 44, 68, 69] на структуру металлических материалов (табл. 6.3), в них можно выделить следующие структурные уровни:

**I. Микроструктура**, которая, в свою очередь, делится на три подуровня:

- 1-й подуровень: *электронно-ядерный*. Данный подуровень является общим для всех материалов и образован элементами, размер которых лежит в диапазоне от  $\sim 1$  до  $\sim 5 \text{ \AA}$  (0,0001–0,0005 мкм): атомными остовами, химическими связями (обобществленными электронами) и точечными дефектами. В металлических кристаллах сцепление атомных остовов в виде катионов металла обусловлено, преимущественно, металлическими химическими связями. В узлах кристаллической решетки находятся атомные остовы, связанные между собой обобществленными электронами. В результате для металлов характерна многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов, в кото-

рой обобществленные электроны (в виде так называемого «электронного газа») обеспечивают связь с максимально возможным числом ядерных остовов (катионов). *Атомный остов* – это ядро с частью электронной оболочки атома, не принимающей участия в образовании химической связи (т.е. необобществленные электроны в совокупности с ядром). Часто вместо этого термина используют понятие «ядро», а в целом атомный остов (в отличие от атома) и химический элемент являются понятиями-синонимами. В случае металлической или ионной химической связи атомные остовы обычно принято называть ионами (катионами в случае металлической связи и анионами/катионами в случае ионной связи). Однако известно, что величина заряда иона кратна заряду электрона, а эффективные заряды атомных остовов в реальных химических соединениях не характеризуются целочисленными значениями (поскольку химическая связь не может быть на 100% металлической или ионной).

Таким образом, даже в случае связей с большой долей металличности или ионности корректнее говорить именно об атомных остовах, которые, естественно, могут приобретать соответствующий заряд вследствие смещения обобществленных электронов в том или ином направлении. Смещение обобществленных электронов возможно либо вдоль линии, соединяющей атомные остовы (повышая ионность связи), либо в направлении, перпендикулярном линии, соединяющей атомные остовы (повышая металличность связи). *Обобществленные электроны (ОЭ)* – это электроны, которые осуществляют химическую связь, возникающую вследствие перекрывания электронных оболочек, и являются общими для связываемых атомных остовов. *Точечные дефекты* (нульмерные) – дефекты кристаллической решетки, сравнимые с размерами атомных остовов, источниками которых могут быть: чужеродные (примесные) атомные остовы, которые замещают основные частицы, образующие кристалл, или внедряются между ними; собственные атомные остовы, сместившиеся (дислоцированные) из нормальных положений; вакансии, возникающие вследствие отсутствия части атомных остовов на местах, соответствующих идеальной схеме кристаллической решетки [23].

- 2-й подуровень: *молекулярный*. Металлы при нормальных

условиях (н.у.) находятся в твердом агрегатном состоянии и являются немолекулярными веществами и материалами. Соответственно, в них нет элементов, образующих данный подуровень. А есть первичные «агрегаты» (табл.6.3) атомных остовов, образующих «начала» кристаллов.

- 3-й подуровень: *наноструктура*. Данный уровень образован наночастицами, фрагментами, блоками, полигонами, а также линейными дефектами (дислокациями, дисклинациями и т.д.) При этом можно считать, что размер элементов, образующих наноструктуру, лежит в диапазоне от 1 до 1000 нм.

Область когерентного рассеяния соответствует пониженной интенсивности рентгеновских интерференций. Предшествует образованию наночастицы, полигона, блока, фрагмента и, далее, субзерна и зерна. Может рассматриваться как граница между отдельными элементами типа наночастицы, полигона, блока, фрагмента.

Таким образом, если на тонком уровне структуры еще нельзя было говорить о наличии фаз, то, начиная с наноуровня (и, далее, на мезоуровне) можно предположить появление фаз в структуре материала в виде наночастицы, полигона, блока, фрагмента, имеющих между собой границу раздела.

Под *блоком* обычно понимают небольшие участки в каждом из зерен (кристаллитов), в которых атомные остовы располагаются регулярно (правильно). Блоки разделены между собой *линейными дефектами* кристаллической решетки – системами дислокаций. *Дислокация* – концентрация атомных остовов на определенном участке кристаллографического направления, нарушающая регулярность чередования атомных плоскостей. Блоки возникают при кристаллизации и деформации, фрагменты – при развитой пластической деформации металла в холодном состоянии и полигоны – в результате перестройки дислокаций при нагреве после холодной пластической деформации металла или во время пластической деформации в определенном диапазоне повышенных температур [68]. *Дисклинация* – линейный дефект в кристалле, представляющий собой область упругих искажений кристаллической решетки, связанный с поворотом на определенный угол одной части кристалла относительно другой в ограниченной области и вызывающий изменение взаимного расположе-

ния атомов, координационного числа и симметрии совершенного кристалла [70].

**II. Мезоструктура.** Данный уровень структурной организации металлов описывает внутреннее строение зерен, состоящих из отдельных блоков – субзерен. Размер субзерен колеблется в пределах от 1 до 100 мкм. Размеры зерен колеблются в пределах от 100 до 1000 мкм.

*Субзерна* образованы из блоков, фрагментов, полигонов, разделенных мало- и среднеугловыми субграницами. Они являются составной частью зерен (внутризеренная структура кристаллических металлических веществ) и характеризуются соответствующими размерами и углами взаимной разориентировки [71]. Субзерна разделены между собой субграницами, образованными поверхностными дефектами – дислокационными ансамблями (рядами и сетками дислокаций). *Зерна* образованы из субзерен, соответственно, имеют больший размер и, подобно последним, разделены между собой границами в виде поверхностных дефектов. *Поверхностные дефекты*, особенно границы между разориентированными участками зерна, оказывают значительное влияние на механические свойства металлов. Чем мельче зерно, тем выше предел текучести, вязкость и меньше опасность хрупкого разрушения.

**III. Макроструктура.** Данный уровень структурной организации металлов описывает строение кристаллов, видимое невооруженным глазом или с помощью лупы при небольших увеличениях (до 25–50 раз): вид излома; дендритное и полиэдрическое строение; структуры, образованные зернами; волокна и т.д. Размер этих составных элементов макроструктуры определяет образование границ между ними в виде объемных дефектов, например, скопления вакансий, образующих поры (каналы), усадочных раковин, трещин и т.д.

### 6.3.2. Полимерные материалы

Согласно единой классификации уровней структурной организации материалов, приведенной в табл. 6.3 [69], в полимерах можно выделить уровни, сходные с уровнями структуры в металлах.

### **I. Микроструктура**

- 1-й подуровень: *электронно-ядерный*. Данный подуровень является общим для всех материалов и, как и в случае с металлическими материалами, образован элементами, размер которых лежит в диапазоне от  $\sim 1$  до  $\sim 5 \text{ \AA}$  ( $0,0001$ – $0,0005 \text{ мкм}$ ): атомными остовами, химическими связями (обобществленными электронами) и точечными дефектами.

Электронно-ядерная структура полимеров описывает расположение атомных остовов и обобществленных электронов в химическом соединении в виде индивидуальной олиго- или макромолекулы. При этом специфика электронно-ядерной структуры в полимерных материалах заключается в том, что обобществленные электроны характеризуются большей их локализацией на линии, соединяющей ядра или атомные остовы, обеспечивая образование дискретной частицы – олиго- или макромолекулы.

- 2-й подуровень: *молекулярный*. Этот подуровень образован фрагментами макромолекул (атомными группировками), между которыми действуют более слабые (по сравнению с химическими) внутри- и межмолекулярные ван-дер-ваальсовы и водородные связи. Размер элементов, образующих молекулярный подуровень микроструктуры, лежит в диапазоне от  $\sim 5$  до  $\sim 10 \text{ \AA}$  ( $0,0001$ – $0,0005 \text{ мкм}$ ). Этот подуровень в металлах отсутствует. Затем образуются олиго- или макромолекулы и полимерные материалы на их основе.

Полимеры, как правило, относят к веществам, образующим молекулярные кристаллы. Однако в случае, когда упаковка макромолекул кристаллического полимера имеет складчатую или фибриллярную конформации, правильнее было бы говорить о ковалентно-молекулярных кристаллах (точнее – ковалентно-(меж- или внутри)молекулярных), так как вдоль одного из периодов кристаллической решетки действуют прочные химические, преимущественно ковалентные, связи (образующие электронно-ядерный подуровень микроструктуры), тогда как вдоль двух других периодов кристаллической решетки действуют более слабые силы межмолекулярного взаимодействия (соответствующие молекулярному подуровню микроструктуры). Примером может служить полиэтилен, макромолекулы которого находятся в складчатой конформации, образуя ламель, и параметры элемен-



тарной решетки которого имеют следующие значения:  $a = 7,40$ ;  $b = 4,93$ ;  $c = 2,534 \text{ \AA}$  [72]. При этом вдоль периода  $c$  действуют химические, преимущественно, ковалентные связи, а вдоль периодов  $a$  и  $b$  – силы Ван-дер-Ваальса.

- 3-й подуровень: *наноструктура*. К элементам, образующим наноструктуру в полимерах, можно отнести олиго- и макромолекулы, наночастицы, кристаллиты и ламели. Их размер лежит в широком диапазоне  $\sim 1\text{--}100$  (1000) нм.

Существует большое разнообразие наночастиц и способов их классификации. Например, по размерности их можно классифицировать на одномерные, характеризующиеся толщиной (пленки, покрытия и т.д.), двумерные, характеризующиеся двумя размерами (трубки, волокна и т.д.) и трехмерные (трехмерные частицы, полые сферы и т.д.). Наиболее интенсивные исследования направлены на создание углеродных нанотрубок, которые уникальны своей жесткостью, прочностью и электронными свойствами, а также фуллеренов и дендримеров.

Вопрос о классификации кристаллических образований типа кристаллитов и ламелей до конца не решен [73]. Кристаллитами принято считать области трехмерной упорядоченности цепных макромолекул [73]. Также принято считать, что они являются минимальными дискретными элементами любой устойчивой надмолекулярной организации в твердых полимерах [74].

*Ламели* являются кристаллическими образованиями более крупного масштаба, характеризующимися пластинчатой формой [73]. При этом ламель, с одной стороны, можно считать образованной из кристаллитов. В частности, В.А. Марихин и Л.П. Мясникова [75, с. 32] отмечают, что «...ламели – это как бы третий по порядку сложности уровень надмолекулярных структур полимеров после макромолекул и кристаллитов...». Однако вместе с тем ламель также можно рассматривать в качестве первичной надмолекулярной структуры, состоящей из «листов» и «лепестков», представляющих собой грани роста в направлении кристаллографических осей  $a$  и  $b$ , и, в свою очередь, составленных из сложенных макромолекулярных цепей и упакованных параллельно. При этом одни и те же морфологические формы в одних случаях могут быть относительно независимыми структурными элементами, а в других – нет [74].

Для данного уровня структуры характерны линейные дефекты типа дислокаций в ламелях кристаллических полимеров или дисклинаций в аморфных полимерах. Присутствие дислокаций в кристаллах полимеров было, например, продемонстрировано благодаря муаровым картинам между ламелями при наблюдении в электронный микроскоп [75–77].

**II. Мезоструктура.** Данный уровень структуры полимерных материалов составляют образованные ламелями небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты (размерами до нескольких десятков мкм). Дефектами, характерными для этого структурного уровня, можно, по-видимому, считать поверхностные дефекты типа дислокационных ансамблей.

**III. Макроструктура** полимеров образована более крупными надмолекулярными образованиями в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов размерами от нескольких десятков мкм и выше. Для этого уровня структурной организации полимерных материалов характерны объемные дефекты типа трещин, пор и т.д.

### 6.3.3. Многоуровневая организация структуры материалов и их конечные свойства

В современных условиях [44] особое значение приобретает разработка новых подходов в регулировании структуры материалов и, как следствие, приобретении ими комплекса новых свойств, необходимых для практического использования в современных изделиях и конструкциях. Данные раздела 6.3.2. и табл. 6.3 позволяют сделать следующие принципиальные выводы:

- единство природы металлических и неметаллических материалов и теоретический максимум их свойств определяется тонким электронно-ядерным (химическим) уровнем микроструктурной организации, а различие в структуре и в свойствах уже последующими уровнями строения;

- при этом конечные свойства материала определяются совокупным вкладом каждого из рассмотренных ранее уровней или подуровней их структурной организации [78–82]. В результате, в общем виде, любое свойство (физическое, механическое, хими-

ческое и т.д.) металлического и неметаллического материала может быть определено как совокупность вклада в него всех имеющих уровней в соответствии со следующей формулой [44,78]

$$СМ = f\left(\sum_{i=1}^n k_i \cdot СМ_i\right), \quad (6.3)$$

где СМ – свойство материала; СМ<sub>*i*</sub> – свойство материала, которое определяется соответствующим структурным уровнем; *k<sub>i</sub>* – коэффициент, учитывающий вклад соответствующего уровня структуры материала в соответствующие свойства материалов; *n* – число уровней структуры материала, где первым (базовым) является электронно-ядерный (химический) уровень структурной организации материала.

### Контрольные вопросы

1. Что такое вещество, химическое вещество, молекула и материал?
2. Перечислите разновидности веществ в рамках единой системы мироздания.
3. Дайте современное определение дисциплины «Материаловедение».
4. Перечислите уровни структурной организации металлических и полимерных материалов.
5. Укажите уровень структурной организации материалов, определяющий единство природы металлов и неметаллов.
6. Укажите главное отличие в структуре металлических и полимерных материалов, определяющее разницу в их физико-химических свойствах.
7. Перечислите элементы и типы связей разных уровней в структурной организации в металлах и полимерах.
8. Чем определяются конечные свойства материалов в сравнение с теоретически возможным максимумом?

### Список литературы

1. Марков М. О единстве и многообразии форм материи в физической картине мира. // Наука и жизнь, 1982.– №7.– С.3-10.
2. Кузнецов В.И., Идлис Г.М., Гутина В.Н. Естествознание.– М: «Агар», 1996.– 384 с.
3. Сироткин О.С. Уровни строения вещества. //Вестник Казанского технологического университета, 1998.– №2.– С. 6-15.
4. Сироткин О.С. Парадигма многоуровневой организации вещества как фундаментальная основа современной концепции естествознания. Успехи современного естествознания, 2003.– № 11.– С. 87.
5. Клягин Н.В. Современная научная картина мира.– М.: Университетская книга, 2007.– Логос. – 264 с.
6. Сироткин О.С. Система мироздания как фундаментальная основа современной материалистической концепции естествознания. //Международный журнал экспериментального образования. 2010.– № 7.– С. 141-143.
7. Сироткин О.С. Интегрально-дифференциальные основы унитарной концепции естествознания (Парадигма многоуровневой организации материи как естественная основа многообразия и единства природы объектов системы Мироздания) .– Казань: КГЭУ, 2011.– 268 с.
8. Сироткин О.С. Система мироздания как фундаментальная основа современной концепции естествознания.// Вестник КГЭУ, 2011.– №3 (10) .– С. 35-44
9. Зоркий П.М. Критический взгляд на основные понятия химии. // Российский хим. журнал, 1996.– Т. 40, № 3.– С. 5–25.
10. Сироткин О.С. Химия на пороге XXI века (О месте химии в современном мире, индивидуальности и единстве ее фундаментальных начал) .– Казань: КХТИ, 1998.– 120 с.
11. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение.– М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
12. Научные основы материаловедения. Учебник для Вузов / Б.Н. Арзамасов, А.И. Крашенинников, Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт. М. Изд-во МГТУ им. Н.Э Баумана, 1994.– 366 с.

13. Сироткин О.С. Введение в материаловедение (Начала общего материаловедения) .– Казань, КГЭУ, 2002.–184с; 2-е изд., доп., 2004.– 212с.
14. Сироткин О.С. Теоретические основы общего материаловедения.– Казань, КГЭУ, 2007.– 348с.
15. Сироткин О.С. Сироткин Р.О. Основы теоретического материаловедения. – Казань, КГЭУ, 2010.– 300 с.
16. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения.– М: ИНФРА-М., 2011.– 158с.
17. Сироткин Р.О. Сироткин О.С. Структура металлических и неметаллических материалов. – Казань, КГЭУ, 2006.– 92 с.
18. У.Д. Каллистер, мл. Д. Дж. Ретрович. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / пер. с англ. 3-го издания, под ред. А.Я. Малкина, Санкт-Петербург (СПб), НОТ (научные основы и технологии), 2011.– 896с.
19. Лахтин Ю.М. Леонтьева Б.Н. Материаловедение.– М.: Машиностроение, 1990.–528с.
20. Материаловедение. Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.– М.: Машиностроение. 2002.– 648с.
21. Колесов С.Н., Колесов И.С. Материаловедение и технология конструкционных материалов.– М.: Высшая школа, 2004.– 519 с
22. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. Материаловедение, Учебник для ВУЗов, Изд-е 2-е, перераб и доп.– СПб ХИМ-ИЗДАТ, 2002.– 696 с.
23. Ржевская С. В. Материаловедение. Издание 2-е, стереотипное.– М: МГТУ, 2000.
24. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул.– М.: АН СССР, 1962. – 106 с.
25. Сироткин О.С. Безуглеродные полимерные элементооксаны и материалы на их основе – как новое научное направление (обзор).// Вестник казанского технологического университета, 2008.– № 5.– с. 66-84
26. Ray N.H. Inorganic Polymers.– London.- N.Y.- San. Fran.: Academic Press, 1978.– 174 p.

27. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вязущих веществ. –Л.: Химия, 1967.– 224 с.
28. Френкель С.Я. Неорганические полимеры / Энциклопедия полимеров.– М.: Сов. энциклопедия, 1974.– Т.2.– С. 363-371.
29. Киреев В.В. Высокмолекулярные соединения.– М.: Высшая школа, 1992.– 512 с.
30. Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры). – Казань: КГЭУ, 2002.– 288 с.
31. Коршак В.В., Черкинский Ю.С. Становление и развитие учения о полимерах // Высокомолек. соед., 1982.– Т. 24 (А), № 6.– С. 1339-1341.
32. Бартенов Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол.– М.: Изд. лит. по строительству, 1966.– 215 с.
33. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла.– М.: Стройиздат, 1979.– 256 с.
34. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А.Пашенко.– М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
35. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами.– М.: Наука, 1961.– 420 с.
36. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Керамика – материал будущего. –М.: Знание, 1987.– 48 с.
37. Легасов В.А. Монологи о главном // Химия и жизнь, 1988.– № 7.– С.11.
38. Волков Г.М. Объемные наноматериалы. –М: КНОРУС, 2011.– 168с.
39. Коршак В.В. Прогресс полимерной химии.– М.: Наука, 1965.– 414 с.
40. Коршак В.В., Козырева Н.М., Коршак Ю.В. Химические индивидуиды и разнozenность полимеров // Высокомолек. соед., 1986. – Т. 28 (А), № 6.– С. 1177-1185.
41. Сироткин О.С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки). – Казань: изд. АН РТ «Фэн», 2003. – 252 с.
42. Сироткин О.С. Химия на своем месте // Химия и жизнь. 2003, № 5. – С. 26–29.

43. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубочёва А.М. О необходимости и варианте учета металлической компоненты в гетероядерных связях // Журнал неорганической химии, 2005 .–Т. 50, №1.– С. 71-75
44. Сироткин Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах).– Казань: КГЭУ, 2007.– 240 с.
45. Сироткин Р.О., Иванова С.Н., Сироткин О.С. Особенности тонкой электронно-ядерной структуры материалов, а также фаз железоуглеродистых сплавов и ее влияние на их физико-механические свойства / Технология металлов. 2008.– № 6.– С. 8-11.
46. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубочева А.М. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов.– Казань: КГЭУ, 2009. – 302 с.
47. Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С. Композиционные материалы с матрицей из неорганических полимеров // Неорганические композиционные материалы.– М.: Химия, 1983.– Гл. 7.– С. 263-372.
48. Сироткин О.С. Структура и свойства безуглеродных гомо- и гетерополимеров // Пластмассы, 1987.– № 6.– С. 28-30.
49. Сироткин О.С., Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. О некоторых вариантах газофазного синтеза полиэлементоксидов с применением мономерных парогазовых систем  $\text{Э}_n\text{O}_m\text{-H}_2\text{O}$  // Высокомолек. соед., 1982.– Т. 24, № 11.– С. 854-858.
50. Сироткин О.С., Теницкий Л.А. Химические соединения со связями сурьма-азот (обзор) // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1994.– Т. 37, вып. 4.– С. 11-27.
51. Образование полифосфатных слоев на поверхности керамики в газовой фазе пятиоксида фосфора / Г.Г.Девярых, О.С.Сироткин, Е.В.Кузнецов, И.Д.Ковалев, Н.В.Ларин // Докл. АН СССР, 1977.– Т. 236, № 6. –С. 1406-1408.
52. Сироткин О.С., Кузнецов Е.В. Анизотропные полиэлементоксиды фосфора, бора и кремния // Докл. АН СССР, 1984.– Т. 278, № 5.– С.1143.

53. Газофазная модификация керамических материалов оксидом фосфора / О.С.Сироткин, М.Ю.Хитров, Е.В. Кузнецов, Г.Д.Ашмарин // Стекло и керамика, 1981.– № 9.– С. 29, 30.
54. Сироткин О.С., Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. Термо- и фотоиницируемый синтез привитых полиборэлементоксанов // Докл. АН СССР, 1982.– Т. 265, № 6.– С. 1401-1406.
55. Сироткин О.С., Тарасевич Б.П. Анализ процессов, происходящих при газофазном синтезе борсодержащих оксидных стекол, с позиций химии полимеров // Физика и химия стекла, 1982.– Т. 8, № 5.– С. 522-530.
56. Сироткин О.С. Анизотропия состава и строения фосфатной пленки на оксиде магния // Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1990.– Т. 26, № 3.– С. 652-653.
57. Сироткин О.С., Женжурист И.А., Кузнецов Е.В. Жидкофазная низкотемпературная поликонденсация фосфатов магния и кальция // ЖОХ, 1984. – Т. 54, вып. 4. – С. 755-758.
58. Хитров М.Ю., Сироткин О.С. Полимерный характер фосфатов, синтезируемых газофазным методом // Высокомолек. соед. Б., 1980.– Т. 22, № 12.– С. 883.
59. Сироткин О.С. Фундаментальные основы специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества. // «Нанотехнологии. Экология. Производство», 2011. –№ 5(12).– с. 102-107
60. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Калашников А.В. Квантово-механическая оценка характера распределения электронной плотности гомоядерных связей различных модификаций железа и полимерных форм углерода. //Технология металлов, 2008.– № 4.– с. 29-35.
61. Сироткин, О. С. Безуглеродные полимеры / О. С. Сироткин. – Казань: КХТИ, 1992. – 80 с.
62. Сироткин О.С. Система химических соединений (фундаментальные основы современной химии и единой теории строения химических веществ) // Вестник Казанского технологического университета, 2000.– №1–2. с. 190–198.
63. Сироткин, О. С. Единство и различие химических связей и соединений / О. С. Сироткин // Известия вузов. Химия и хим. технология, 1997. – Т. 40, вып. 5. – С. 13–16.



64. Дмитриев, И. С. Электрон глазами химика / И. С. Дмитриев. – М.: Химия, 1986. – 228 с.
65. Локализация, делокализация в квантовой химии / под . ред. Г.М. Жиндомирова. – М: Мир, 1978. – 414с.
66. Антонец В.А. Жизненный цикл высокотехнологичного товара, Академия народного хозяйства при Правительстве РФ,– М., 2001.– 310с.
67. Мнеян М.Г., Инновационный вызов времени, М., ИД «Сумма технологий», 2002, 194 с.
68. Тушинский Л.И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. – Новосибирск: НГТУ, 2004. – 400 с.
69. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Моделирование структуры и свойств металлических и неметаллических материалов в рамках парадигмы их многоуровневой организации, Научные труды Всероссийского совещания материаловедов России «Прогрессивные технологии обработки материалов». – Ульяновск, 2006. – С. 7–9.
70. Металлургический словарь:  
<http://www.metaltrade.ru/abc/a.htm>.
71. Большая Советская Энциклопедия. Под ред. Прохорова А.М. – 3-е изд. Т. 1–30. – М.: Советская энциклопедия, 1970–1977. Электронная версия: «Студия multimedia.ru».
72. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. – Л.: Химия, 1968. – 552 с.
73. Энциклопедия полимеров. Под ред. Е.А. Каргина, В.А. Кабанова и др. – М.: Сов. энцикл., 1972. – Т. 1. – 1224 с.; 1974. – Т. 2. – 1032 с.; 1977. – Т. 3. – 1152 с.
74. Френкель С.Я. Дополнение I к Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. – Ленинград: Химия, 1968. – 483 с.
75. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 238 с.
76. L. Lin, A.S. Argon, //J. Mater. Sci, 1994.– 29.– 294.
77. R.J. Young. Introduction to Polymers, Chapman and Hall, – London and New York, 1981.
78. Сироткин Р.О. Единство и различие структуры и свойств полимерных и металлических материалов. //Технология металлов, №7. – 2008.– С.38-44.
79. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Иванова С.Н. Особенности

- тонкой электронно-ядерной структуры материалов, а также фаз железоуглеродистых сплавов и ее влияние на их физико-химические свойства // *Технология металлов*, 2008, № 6. – С. 8–11.
80. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Иванова С.Н., Шибяев П.Б., Калашников А.В., Трубачева А.М. Влияние изменения характера связи элементов электронно-ядерной структуры металлических и неметаллических материалов на основе гомоядерных соединений на их некоторые физические и деформационные свойства // *Технология металлов*, 2007, № 3. – С. 32–37.
81. Сироткин Р.О., Калашников А.В., Сироткин О.С. Квантово-механическая оценка характера распределения электронной плотности гомоядерных связей различных модификаций железа и полимерных форм углерода // *Технология металлов*, 2008. № 4. – С. 29–35.
82. Сироткин Р.О. О фазах в многоуровневой структурной организации материалов и оценке типа взаимодействия элементов тонкой структуры металлических систем. // *Технология металлов*, 2009.– №9.– С.14-17.

## Оглавление

Предисловие .....	3
<b>Лясников В.Н.</b>	
<b>Глава 1. ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ, ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА .....</b>	<b>5</b>
Введение.....	7
1.1. Процесс плазменного напыления порошковых материалов	12
1.1.1. Транспортировка напыляемого материала в плазменную струю .....	14
1.1.2. Нагрев и динамика движения частиц напыляемого материала .....	19
1.1.3. Формирование равномерных по толщине плазмонапыленных покрытий .....	29
1.1.4. Частные случаи формирования равномерных покрытий .....	42
1.1.5. Технологическое оборудование для плазменного напыления .....	47
1.1.6. Общая схема технологического процесса нанесения покрытий и внедрения их в производство .....	54
1.2. Свойства наноструктурированных биоактивных покрытий внутрикостных имплантатов .....	57
1.2.1. Основные характеристики внутрикостных имплантатов и особенности их функционирования .....	58
1.2.2. Методы изготовления внутрикостных имплантатов ..	71
1.2.3. Наноструктурирование биосовместимых материалов и покрытий внутрикостных имплантатов.....	97
Заключение .....	121
Контрольные вопросы и задания.....	122
Список литературы .....	123
<b>Колубаев А. В.</b>	
<b>Глава 2. СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ТРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ .....</b>	<b>126</b>
Введение .....	129
2.1. Некоторые страницы истории трибологии .....	132
2.2. Структура твердого тела .....	142
2.2.1. Строение металлов .....	144
2.2.2. Неметаллические твердые тела .....	154
2.2.3. Триботехнические материалы .....	160
2.3. Особенности контактирования и трения твердых тел .....	173
2.3.1. Структура поверхности твердого тела .....	173

2.3.2.	Контактирование шероховатых поверхностей.....	178
2.3.3.	Трение твердых тел .....	184
2.3.4.	О механизме формирования структуры в предельно деформированном состоянии .....	192
2.4.	Динамические процессы при трении .....	197
2.4.1.	Переменное тепловое воздействие на поверхность трения .....	199
2.4.2.	Механическое динамическое воздействие на поверхность трения .....	201
2.4.3.	Моделирование деформационных процессов в поверхностном слое упруго-пластичного материала при трении .....	203
2.4.4.	Особенности деформирования материалов с покрытиями при трении .....	208
	Контрольные вопросы .....	212
	Список литературы .....	212

**Викарчук А.А., Романов А.Е.**

<b>Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПРИНЦИПИАЛЬНО НОВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>		<b>219</b>
	Введение .....	222
3.1.	Области применения катализаторов .....	222
3.1.1.	Производство метанола .....	222
3.1.2.	Производство аммиака .....	224
3.1.3.	Нефтепереработка .....	225
3.1.4.	Каталитическая очистка газовых выбросов и нейтрализация выхлопных автомобильных газов .....	225
3.1.5.	Утилизация попутных нефтяных газов .....	226
3.2.	Виды катализаторов и способы их получения .....	227
3.3.	Новый подход к нанокатализаторам с развитой поверхностью .....	229
3.4.	Теоретические основы увеличения удельной поверхности пентагональных малых частиц .....	233
3.4.1.	Пентагональная симметрия в нано- и микрочастицах .....	234
3.4.2.	Физические принципы трансформации накопленной энергии ИМЧ .....	239
3.5.	Новые технологические способы получения нано- и микрообъектов с развитой поверхностью .....	241
3.5.1.	Методика получения ИМЧ с развитой поверхностью .....	241
3.5.2.	Эксперименты по исследованию структуры ИМЧ и её эволюции в температурных полях .....	242
3.5.3.	Возможный механизм роста нанопор и формирование нановискеров на поверхности ИМЧ в процессе их отжига .....	245

3.6. Методика и практика получения нанокатализаторов на основе меди.....	251
3.7. Проблемы и перспективы получения нанокатализаторов на основе никеля .....	256
Заключение .....	261
Контрольные вопросы .....	262
Список литературы .....	264

**Казаков А.А., Киселев Д.В.**

**Глава 4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПАНОРАМНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА ИЗОБРАЖЕНИЯ ТНХОМЕТ .....**

<b>Глава 4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПАНОРАМНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА ИЗОБРАЖЕНИЯ ТНХОМЕТ .....</b>	<b>270</b>
Введение .....	274
4.1. Методика количественной оценки микроструктурной полосчатости .....	276
4.1.1. Анализ стереологических параметров для оценки полосчатости структур .....	278
4.1.2. Дерево решений для назначения балла .....	283
4.1.3. Подготовка образцов к исследованиям .....	287
4.1.4. Реализация методики с помощью анализатора изображения Thixomet .....	287
4.1.5. Погрешность измерений .....	289
4.2. Метод количественной оценки анизотропии структуры .....	291
4.3. Методика количественной оценки бейнита речной морфологии .....	294
4.4. Методика количественной оценки ликвационной полосы .....	298
4.5. Методика количественной оценки загрязненности стали неметаллическими включениями .....	303
4.5.1. Разделение включений по типам .....	305
4.5.2. Градуировочные кривые для назначения балла .....	309
4.5.3. Подготовка образцов к измерениям .....	314
4.5.4. Реализация методики с помощью анализатора изображения Thixomet .....	315
4.5.5. Измерение стереологических параметров .....	316
4.5.6. Обработка результатов с помощью программного обеспечения .....	317
4.5.7. Сравнение данных автоматического и визуального анализов .....	318
4.6. Влияние структурной неоднородности в феррито-бейнитных штрипсовых сталях после термомеханической обработки на уровень их механических свойств .....	320
Заключение .....	327
Контрольные вопросы .....	327

Список литературы .....	329
-------------------------	-----

**Кудря А.В.**

**Глава 5. КРИТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ .....**

<b>332</b>	
Введение .....	334
5.1. Трубные стали .....	336
5.1.1. Требования к трубным сталям .....	336
5.1.2. Основные типы структур трубных сталей .....	338
5.1.3. Механизмы разрушения .....	340
5.1.4. Природа расслоений в трубной стали .....	343
5.1.5. Прогноз вязкого протяженного разрушения .....	348
5.1.6. Возможности управления качеством листа .....	350
5.2. Легированные конструкционные стали .....	352
5.2.1. Структурные факторы риска «провалов» свойств .....	352
5.2.2. Влияние способа выплавки на качество металла .....	353
5.2.3. Дальние последствия ликвации .....	354
5.2.4. Возможности повышения однородности качества .....	358
Контрольные вопросы .....	359
Список литературы .....	359
Список литературы для самостоятельного изучения .....	362

**Сироткин О. С., Сироткин Р. О.**

**Глава 6. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ЕДИНСТВА ПРИРОДЫ И РАЗЛИЧИЙ МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....**

<b>363</b>	
Введение .....	371
6.1. Тенденции, проблемы и перспективы инновационного развития материаловедения .....	381
6.2. Система базовых (основных и вспомогательных) понятий материаловедения .....	397
6.3. Общая характеристика уровней структурной организации материалов .....	397
6.3.1. Металлические материалы .....	403
6.3.2. Полимерные материалы .....	406
6.3.3. Многоуровневая организация структуры материалов и их конечные свойства .....	409
Контрольные вопросы .....	410
Список литературы .....	411

Учебное издание

*Лясников Владимир Николаевич  
Колубаев Александр Викторович  
Викарчук Анатолий Алексеевич и др.*

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Том V

*В авторской редакции*

Техническое редактирование, оформление  
и компьютерная вёрстка *Е.В. Черняевой*

Подписано в печать 11.09.2013. Формат 60×84/16.

Печать оперативная. Усл. п. л. 24,53.

Тираж 600 экз. Заказ № 4-07-13.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

