

Рис. Микроструктура покрытий, полученных наплавкой проволокой ПП-Нп-80Х20Р3Т

Износостойкость образца с покрытием, полученным наплавкой проволоки ПП-Нп-80Х20Р3Т, на 10–15 % выше износостойкости образцов изготовленных из стали 45.

Литература

1. Сергеев, В.З. Восстановление и упрочнение деталей с применением порошковых материалов: Обзорная информация / В.З. Сергеев, И.Г. Голубев. – М.: Госагропром СССР АгроНИИТЭИИТО, 1986. – 40 с.
2. Соснин, Н.А. Плазменные технологии. Сварка, нанесение покрытий, упрочнение / Н.А. Соснин, С.А. Ермакова, П.А. Тополянский. – М.: Машиностроение, 2008. – 406 с.

УДК 539.2 + 536.75

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА

П.А. Витязь¹, В.Т. Сенюць¹, М.Л. Хейфец²,
А.Г. Колмаков³, С.А. Клименко⁴

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск

²ГНПО «Центр» НАН Беларуси, Минск

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

⁴Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев

На основе физико-химического анализа фазовой диаграммы состояния углерода исследованы термодинамические условия и определены технологические параметры синтеза алмазных наноматериалов из порошков наноалмазов детонационного синтеза. В результате термообработки наноалмазов, поверхность которых модифицирована неалмазными формами углерода, получен новый вид сверхтвердых материалов – поликристаллические частицы алмаза субмикронных и микронных размеров с нанодисперсной структурой.

Введение. Исследовать формирующиеся в процессах синтеза и применения материалов структуры и фазы, определить их количество позволяет физико-химический анализ диаграмм – геометрических образов соотношений: состав – свойство системы. Основой анализа физико-химических диаграмм являются сформулированные Н.С. Курнаковым два принципа – непрерывности и соответствия, а также предложенный Я.Г. Горощенко третий принцип – совместимости.

Ввиду неравновесности быстропротекающих процессов синтеза и применения материалов, их диаграммы состояния носят метастабильный характер. Анализ диаграмм состояния усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченных объемах, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положения точек и линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур. Поэтому необходимо дополнить основные принципы анализа физико-химических диаграмм для изучения неравновесных процессов формирования структур и фаз материала изделия на макро-, мезо-, микро- и наноструктурном уровнях.

Фазовая диаграмма состояния углерода. На примере фазовых диаграмм состояния углерода можно рассмотреть процессы синтеза сверхтвердых материалов, опираясь на позиции термодинамики открытых неравновесных систем и принципы самоорганизации физико-химических систем. Фазовые диаграммы углерода, построенные Берманом, Банди и Диккинсоном, показывают фазовые границы между графитом, алмазом и их ликвидусами (рис. 1).

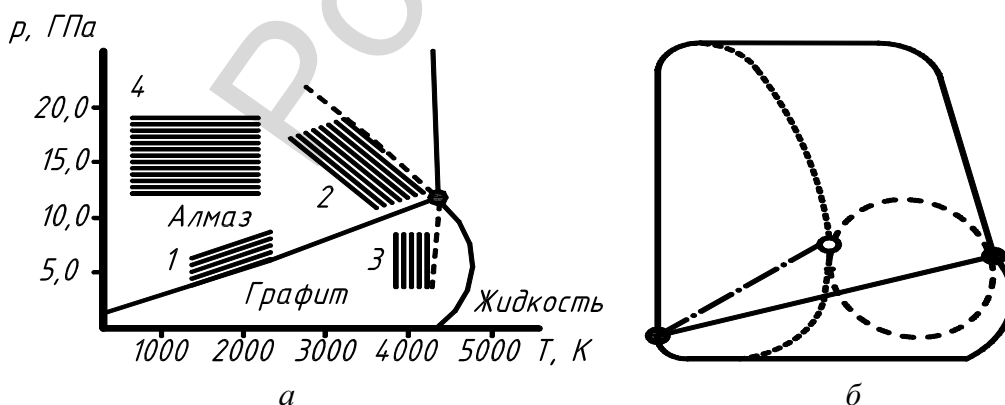


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния углерода (а) и соответствующая физико-химической системе топологическая модель (б); 1 – область каталитического синтеза алмаза из графита; 2 – область прямого перехода графита в алмаз; 3 – область прямого превращения алмаза в графит; 4 – область прямого превращения графита в лонсдейлит

Образование алмаза при статических давлениях в системе, растворяющей углерод, представляет собой рост кристаллов из пересы-

щенного раствора углерода в расплаве металла за счет диффузии атомов углерода через расплав. При давлении, большем 12 ГПа, и температуре выше 4000 К (рис. 1, *a*) происходит прямое превращение мартенситного типа графита в алмаз. Такой переход осуществляется при трансформации решетки графита в алмазную без присутствия металла – растворителя углерода.

Топологическая модель неравновесной системы. На основании приведенных экспериментальных данных, по предложенной модели, с учетом введения дополнительных компонентов и формирования новых связей физико-химической системы при изменении числа степеней свободы, стабильности и равновесности системы, рассмотрим топологию диаграммы состояния углерода (рис. 1, *б*). Топологическая модель (рис. 1, *б*) строилась по фазовой диаграмме состояния (рис. 1, *a*) на основе анализа числа степеней свободы физико-химической системы при метастабильных состояниях, с учетом устойчивости неравновесных процессов при эволюции системы к стационарному состоянию.

Анализ формирования связей на топологической модели (рис. 1, *б*) показывает, что дополнение к сингулярной точке (темной) только петли, охватывающей метастабильные состояния (отмечено штриховой линией), предоставляет системе три степени свободы и перспективу перехода к хаотическому состоянию, без возможности стабилизации неравновесных процессов. Стабилизация в одной из точек (светлой) предельного состояния (обозначено штрихпунктирной линией) при введении дополнительного компонента также невозможна. Поэтому, только рассматривая новый узел (светлую точку) как формирование нового химического соединения с добавлением линий, отделяющих его из раствора (пунктирные), можно обеспечить устойчивость системы при ее эволюции к стационарному состоянию.

Таким образом, согласно рассмотренной топологической модели подтверждается, что синтез алмаза проходит двумя путями: прямым и каталитическим; при этом возможно сочетание каталитического и прямого пути (переход с одного на другой). Следовательно, синтез алмаза из графита, в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза, может осуществляться по различным механизмам: при экстремальных условиях (условия прямого перехода графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация графитовой решетки в алмазную (переход мартенситного типа); при синтезе монокристаллов алмаза (при малых пересыщениях) рост кристаллов происходит за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл; при синтезе поликристаллических алмазов (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл.

Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический потенциал значителен, условия фазового равновесия графит – алмаз существенно отличаются от предсказанных принятой фазовой диаграммой состояния углерода. Расчетами подтверждаются предположения, согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

Каталитические свойства наноалмазов. Алмаз обладает большой поверхностной энергией, составляющей для разных граней от 3 до 10 Дж/м². Оценка показывает, что значение поверхностной энергии наноалмазов находится в пределах 1100-3900 кДж/кг. Наноалмазы детонационного синтеза представляют собой одну из наиболее химически активных из известных форм углерода с высокоактивным состоянием поверхности с величиной до 400 м²/г. Каждый кристаллит наноалмазов имеет большое число неспаренных электронов – $(3-7) \cdot 10^{19}$ спин/см³ и представляет мощный множественный радикал.

Отжиг наноалмазов в условиях вакуума ведет к формированию на поверхности наноалмазов замкнутых графеновых слоев и углеродных глобул с луковичной структурой, подобной структуре фуллеренов, что обуславливает каталитическую активность наноалмазов и способствует протеканию перехода $sp^2 \rightarrow sp^3$ в частицах графита, находящихся в контакте с кристаллитами наноалмазов. Поэтому одним из перспективных вариантов получения наноалмазных материалов заключается в использовании наноалмазов с наноструктурным углеродным покрытием.

Термобарическая обработка наноалмазов с графитизированной поверхностью. Условия и режимы синтеза алмазных поликристаллических материалов на основе частиц наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода изучались экспериментально. Наноалмазы, на поверхности которых сформирован тонкий слой неалмазного углерода толщиной около 1 нм, спекали в условиях высоких давлений и температур. Покрытие получали путем отжига очищенных наноалмазов в вакууме при 10^{-3} мм рт. ст. в температурном диапазоне 900 – 1100 °С. В материале, полученном при давлении 2 ГПа и температурах 1300-1500 °С, размер алмазных кристаллитов увеличен по сравнению с размером исходных частиц наноалмаза и составляет 20-30 нм, размеры поликристаллических частиц составляют 1–1,5 мкм. В спеках, полученных при давлении 4 ГПа, поликристаллические частицы достигают размеров 2-3 мкм.

На рис. 2 в координатах «давление-температура» показана область получения наноструктурированных поликристаллических алмазных суб-микро- и микропорошков из композиционного нанопорошка «наноалмаз – нанографит».

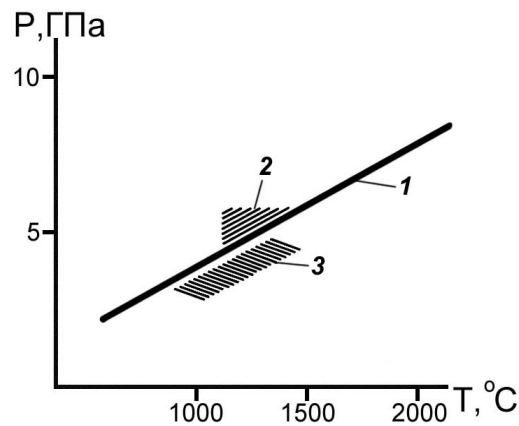


Рис. 2. Область получения наноструктурированных алмазных субмикро- и микропорошков из наноалмазов; 1 – линия равновесия «графит-алмаз»; 2 – область каталитического синтеза алмаза; 3 – область получения поликристаллических порошков на основе наноалмазов

Заключение. Согласно рассмотренной топологической модели подтверждается, что синтез алмаза проходит двумя путями: прямым и каталитическим; при этом возможно сочетание каталитического и прямого пути (переход с одного на другой). При термобарической обработке композиционного порошка «наноалмаз – нанографит» в тонком поверхностном слое неалмазного углерода происходит его превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты частиц наноалмазов объединяются в более крупные агрегаты с сохранением первичной структуры.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 14-08-90011 и БРФФИ T14P-198.

УДК 621.9 06-192:620.1

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ МНОГОЦЕЛЕВОГО СТАНКА НА ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

В.П. Горбунов, В.Ф. Григорьев

Брестский государственный технический университет

По результатам исследования предложена методика компьютерного моделирования термоупругих процессов несущей системы станка и прогнозирования изменения его геометрической точности по критерию смещения оси шпинделя во времени. На примере многоцелевого станка модели MC 12-250 апробируется методика создания тепловой модели вертикальной стойки в среде конечно-элементного модуля Cosmos Works. На основании зависимости смещения оси шпинделя от температуры в передней опоре можно прогнозировать изменение начальной точности станка с последующей компенсацией погрешности устройством ЧПУ, а также определять пути увеличения точности при проектировании станков.