



УДК 681.5:66.012

Б.Н. АзаматовВосточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск**И.А. Квасов**

Университет Дубна, г. Москва

Ж.К. АзаматоваВосточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ ГИДРОЦИКЛОНОВ
С ИЗМЕНЯЕМОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ**

В настоящее время в связи с обострением экологических проблем приобретает особую актуальность создание эффективных центробежных сепараторов для разделения жидких неоднородных систем применительно к процессам очистки сточных вод и газовых выбросов от мелкодисперсных частиц. Одним из перспективных аппаратов для разделения жидких неоднородных систем являются гидроциклоны. Повышенное внимание к гидроциклонам для разделения жидкостей эмульсионного типа возникло в связи с экологическими проблемами, так как практически все промышленные предприятия имеют сточные воды, содержащие нефтяные, масляные, жировые загрязнения. В настоящее время это разделение в основном производят длительным отстаиванием в резервуарах – отстойниках большого объема. В отстойниках работающим фактором является разность плотностей компонентов. Использовать разницу в плотностях целесообразней в центробежном поле, где фактор разделения на несколько порядков выше.

На первоначальном этапе исследования очень важным является определение закона распределения дисперсного состава частиц исходной пульпы. Это положение обусловлено тем фактом, что без достоверной информации о распределении частиц невозможно получение заданного качества разделения ввиду сильной зависимости качества от технологических и конструктивных параметров гидроциклонных установок, которые в свою очередь находятся в непосредственной зависимости от распределения гранулометрического состава частиц исходной полидисперсной системы.

Определение закона распределения непрерывной случайной величины или идентификация закона распределения является одной из задач математической статистики. В целом, принятие управленческих решений не возможно без полной и точной информации об ОУ, а статистические методы анализа помогают не только получить информацию из первичных данных, но и оценить качество этой информации. Статистические методы позволяют выявить и охарактеризовать закономерности развития тех или иных объектов или процессов [1].

Как показал проведенный литературный анализ, качество классификации во многом определяется таким понятием, как крупность граничного зерна, при этом принимается,

что крупность граничного зерна остается постоянной величиной, что в корне не соответствует действительности, так как материальные потоки при гидроциклонировании не постоянны, а представляют собой случайные величины, что позволяет сделать вывод о том, что при рассмотрении понятия граничного зерна необходимо рассматривать его не как точку, а как некоторую область – «область граничных зерен».

Данную область граничных зерен и необходимо определить, то есть идентифицировать закон распределения граничных зерен. Распределение частиц в гидроциклоне определяется технологическими и конструктивными параметрами самих установок и является одной из задач математической статистики. Статистические методы позволяют выявить и охарактеризовать закономерности развития тех или иных объектов или процессов, в частности выявить закон о распределении граничных зерен (рис. 1).

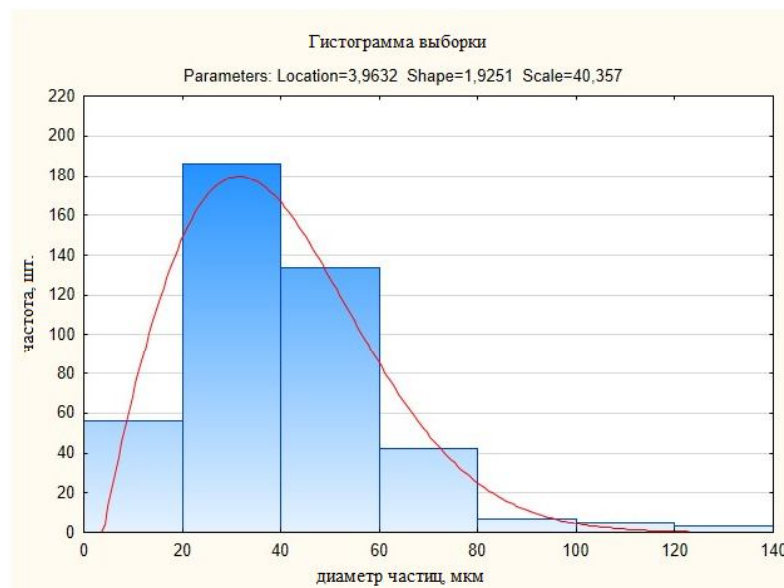


Рисунок 1 - График плотности распределения зерен в исходной пульпе

Для достижения поставленной задачи необходимо идентифицировать законы распределения входных и выходных материальных потоков процесса гидроциклонирования – исходного потока пульпы, потока песков (разгрузки) и потока слива.

Для идентификации законов распределения был использован пакет статистических программ STATISTICA 10. В качестве исходных данных были приняты результаты наших экспериментов. Для оценки соответствия распределения выборки предполагаемому закону Вейбулла в пакете STATISTICA применялся специальный раздел Process Analysis – Weibull Analysis.

В качестве критерия согласия в данном пакете применяется критерий Холландера-Прохана. Результаты теста Холландера-Прохана не опровергают выдвинутую гипотезу о принадлежности распределения зерен в исходной пульпе к закону распределения Вейбулла.

Аналогичные операции производятся для распределения зерен в сливе и песках (разгрузке). Гистограммы распределения зерен в сливе и песках представлены на рис. 2-4.

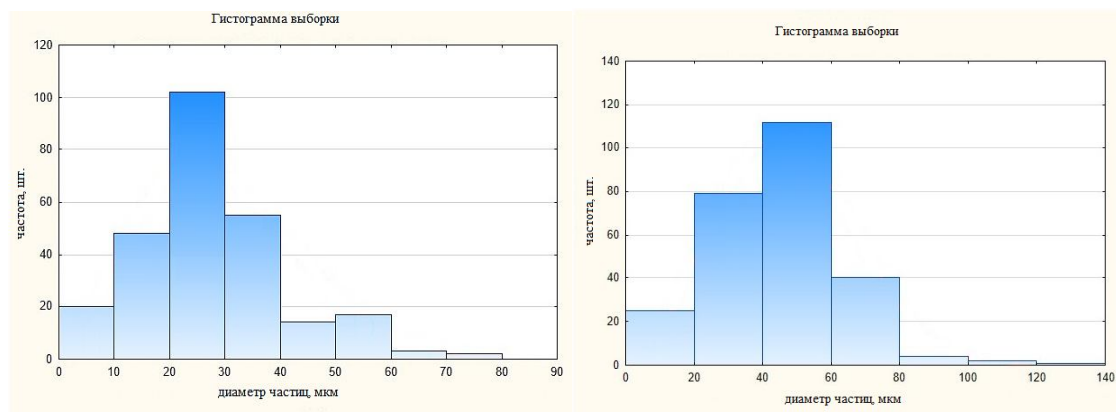


Рисунок 2 - Гистограмма распределения зерен в сливе (слева) и песках (справа)

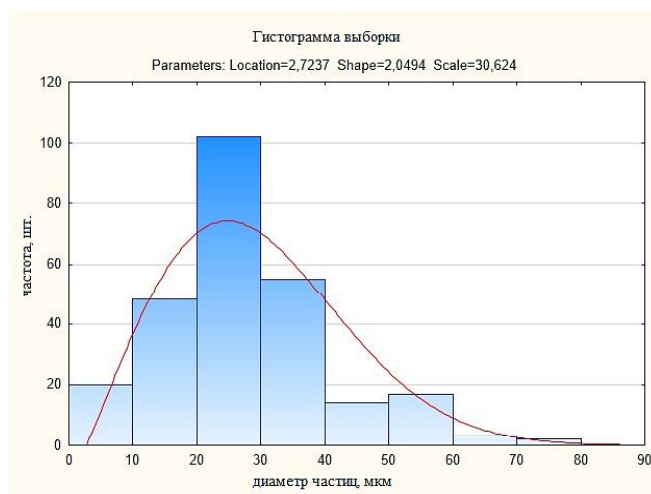


Рисунок 3 - График плотности распределения зерен в сливе

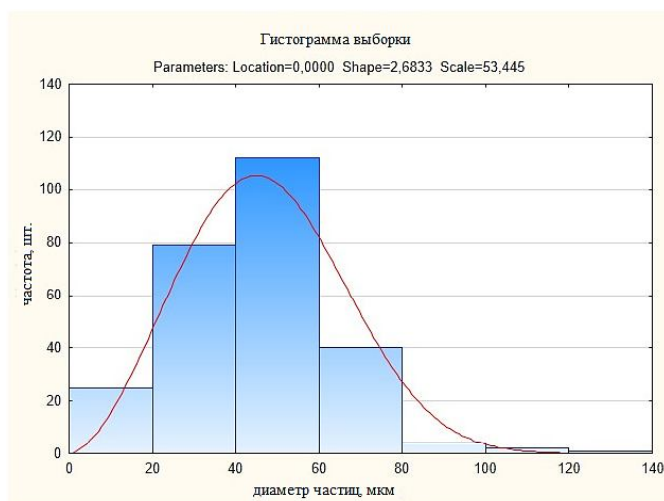


Рисунок 4 - График плотности распределения зерен в песках (разгрузке)

Таким образом, идентификация законов распределения потоков показала, что материальные потоки подчинены закону распределения Вейбулла с плотностями распределения зерен в исходной пульпе, сливе и песках, имеющими следующий вид соответственно (1), (2), (3) [1, 2]:

$$f(x, \alpha, \beta, c) = 0,0477 \left(\frac{x-3,9251}{40,357} \right)^{0,9251} \cdot e^{\left(\frac{x-3,9251}{40,357} \right)^{1,9251}}, \quad (1)$$

$$f(x, \alpha, \beta, c) = 0,0669 \left(\frac{x-2,7237}{30,624} \right)^{1,0494} \cdot e^{\left(\frac{x-2,7237}{30,624} \right)^{2,0494}}, \quad (2)$$

$$f(x, \alpha, \beta, c) = 0,0502 \left(\frac{x}{53,445} \right)^{1,6833} \cdot e^{\left(\frac{x}{53,445} \right)^{2,6833}}, \quad (3)$$

Идентификация законов исходных потоков была необходима для определения области граничного зерна путем многократного моделирования данных потоков и определения точек граничных зерен. Смещение граничного зерна показано на рис. 5.

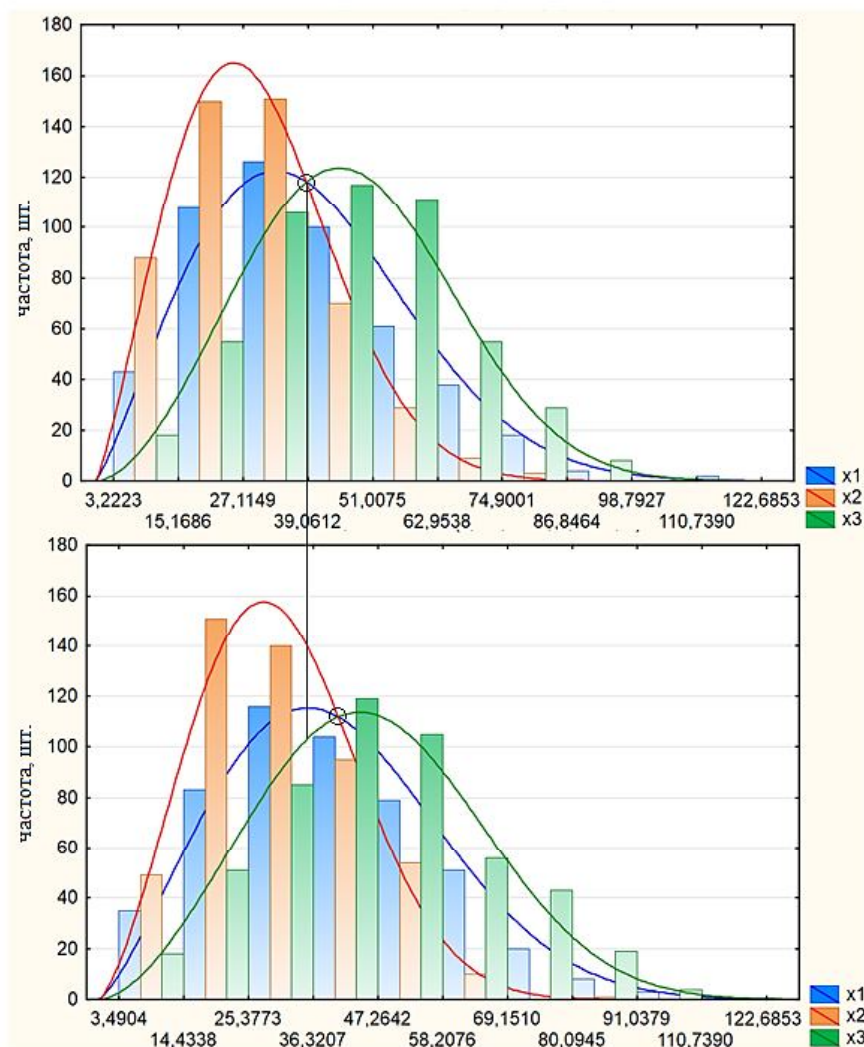


Рисунок 5 - Смещение граничного зерна

Для моделирования потоков был проведен компьютерный эксперимент в среде Matlab. Моделирование потоков осуществлялось при помощи разработанных генераторов случайных чисел по заданному закону. Программа генерирования потоков в среде Matlab по законам Вейбулла, определенным ранее, представлена на рис. 6.

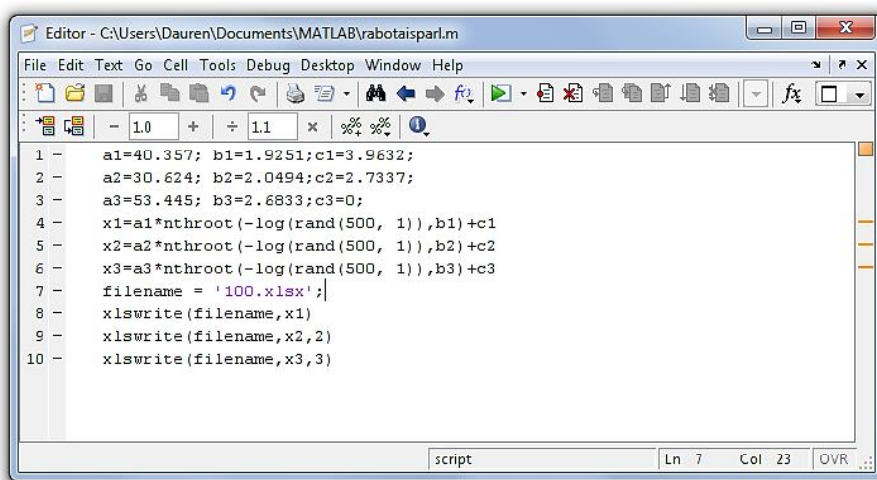


Рисунок 6 - Генераторы потоков

Путем многократного генерирования потоков была получена область, предположительно являющаяся областью изменения граничного зерна (рис. 7).

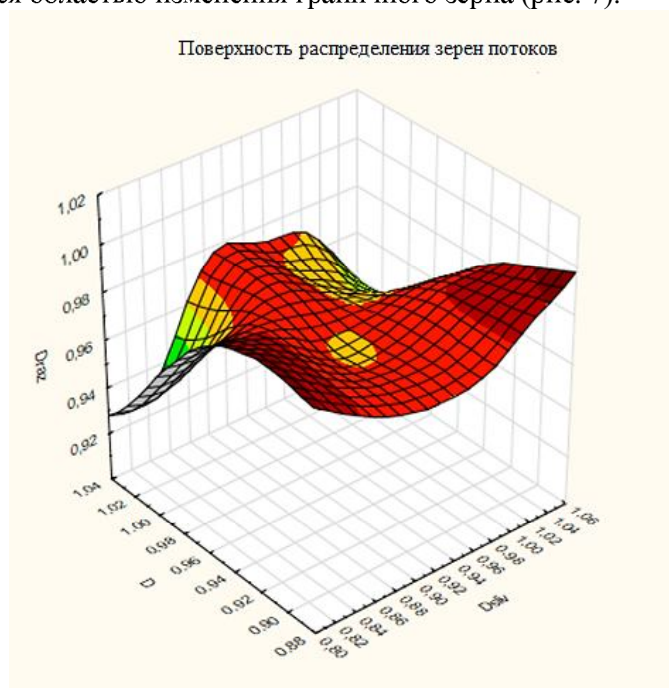


Рисунок 7 - Результаты имитационного моделирования

Точки граничных зерен были определены при помощи специальной программы Gr2Digit. Гистограмма распределения граничных зерен показана на рис. 8.

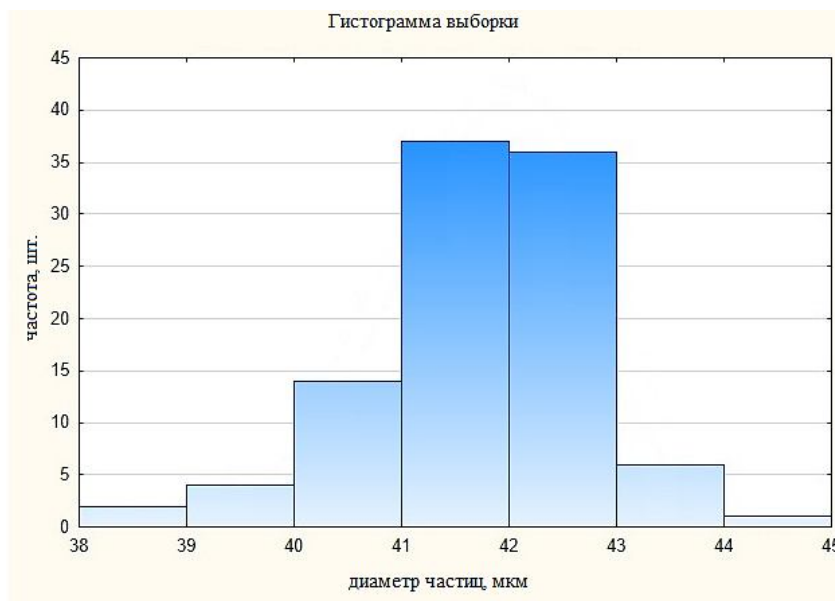


Рисунок 8 - Гистограмма распределения граничных зерен

График плотности распределения представлен на рис. 9.

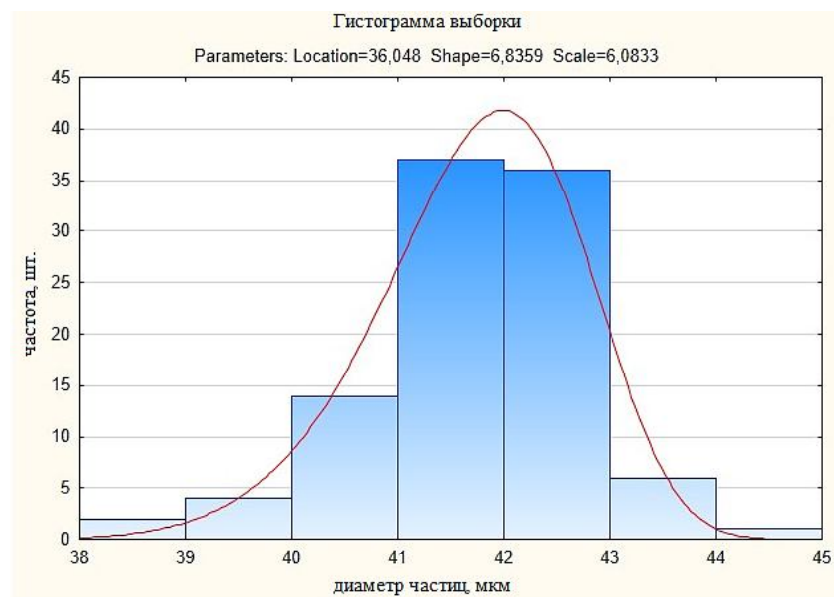


Рисунок 9 - График плотности распределения граничных зерен

Таким образом, плотность распределения граничных зерен имеет следующий вид (4):

$$f(x, \alpha, \beta, c) = 1,1237 \left(\frac{x-36,048}{6,0833} \right)^{5,8359} \cdot e^{\left(\frac{x-36,048}{6,0833} \right)^{6,8359}}. \quad (4)$$

Результаты проведенного статистического анализа показали:

- входные и выходные потоки процесса гидроциклонирования подчиняются закону Вейбулла, а не нормальному закону, как большинство случайных величин, что обусловлено наличием «хвостов» при сжигании, а также частичным сифонным эффектом;

- граничное зерно также подчинено закону Вейбулла, а наличие медианы и полученная небольшая девиация позволяют сделать вывод, что при определенном диаметре гидроциклона выделяется соответствующее ему определенное граничное зерно ввиду малой его области изменения, однако необходимо отметить, что изменения гранулометрического состава исходной пульпы, к примеру, изменение исходного используемого сырья, может существенно снизить показатели качества классификации в связи со смещениями области граничных зерен;

- ввиду подтверждения малого изменения граничного зерна и соответствия его определенному диаметру гидроциклона, можно сказать о применимости метода гидродинамического подобия, используемого в гидроциклоне с изменяемой геометрией, тем самым можно сказать, что, применяя гидроциклон с изменяемой геометрией, можно добиться заданной степени очистки осветленной воды, пригодной для повторного использования.

Список литературы

1. Куприненко Н.В. Статистика. Методы анализа распределений. Выборочное наблюдение. - СПб.: Политехнический ун-т, 2009. - 138 с.
2. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 1997. – 474 с.
3. Бауман А.В. Гидроциклоны. Теория и практика. – Новосибирск: Гормашэкспорт, 2012. - 56 с.

Получено 01.06.2017

УДК 681.5:66.012

Б.Н. Азаматов, А.И. Квасов, Ж.К. Азаматова

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОЦИКЛОНОВ С ИЗМЕНЯЕМОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

В настоящее время в связи с обострением экологических проблем приобретает особую актуальность создание эффективных центробежных сепараторов для разделения жидких неоднородных систем применительно к процессам очистки сточных вод и газовых выбросов от мелкодисперсных частиц. Одним из перспективных аппаратов для разделения жидких неоднородных систем являются гидроциклоны.

Применение гидроциклонов в качестве основного аппарата для разделения в системах ГЗУ обусловлено высокой эффективностью разделения и производительностью при относительно небольших размерах и стоимости.

Несмотря на простую конструкцию и отсутствие движущихся частей срок службы данных аппаратов вследствие постоянного контакта с частицами обрабатываемого материала, имеющего сильные абразивные свойства, требует оценки их износостойкости.

Для выявления и предупреждения износа гидроциклонов предлагается методика косвенной оценки износостойкости. Одним из способов косвенной оценки является выявление статистической связи между фракциями исходного потока пульпы и разгрузки, так как износ гидроциклона приводит к ухудшению его разделительной способности по фракциям. Проведение данного анализа позволит косвенно оценить износ аппарата путем сравнения его фактической разделительной способности с расчетной. Одним из способов

выявления статистических зависимостей является проведение регрессионного анализа на основе данных, полученных в эксперименте. Поскольку эта конструкция гидроциклонов является новой и предназначена для широкого внедрения в системах ГЗУ, ввиду ее высокой эффективности и относительной дешевизны такие эксперименты были проведены нами на опытной установке.

Исходные данные. Исходными данными для проведения регрессионного анализа являются результаты нашего эксперимента. Опыт производился для гидроциклона диаметром 150 мм, напоре в питающей трубке равным 0,1 МПа и нормальном атмосферном давлении. Зависимость определялась для частиц диаметров 32 мкм, что обусловлено разделительной способностью гидроциклона. График рассеяния частиц твердой фракции диаметром 32 мкм представлен на рис. 1.

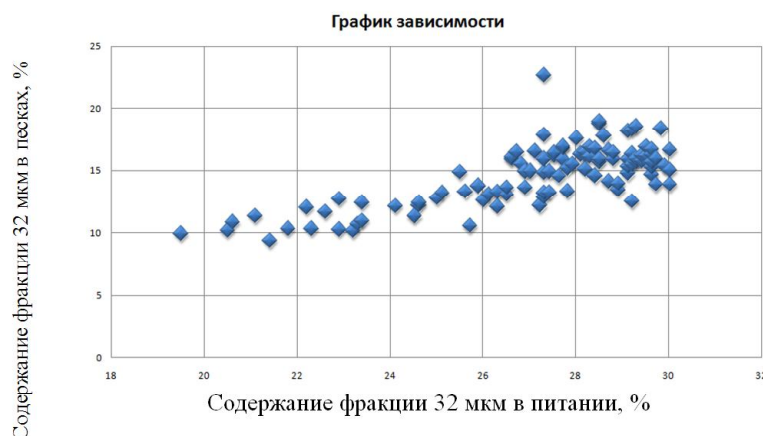


Рисунок 1 - График зависимости содержания фракции 32 мкм в песках от содержания данной фракции в питании

Далее для удобства представления переменные «Содержание фракции 32 мкм в питании» и «Содержание фракции 32 мкм в песках» будут обозначены как Var1 и Var2 соответственно. Для предотвращения грубых погрешностей перед проведением регрессионного анализа были исключены «промахи» в исходных данных.

Эксперимент. Первоначально необходимо определить, действительно ли существует связь между исследуемыми параметрами, то есть осуществить корреляционный анализ. Корреляционный анализ был осуществлен с использованием пакета STATISTICA 10 (рис. 2), из которого видно, что коэффициент парной корреляции $r=0,787533$, что свидетельствует о наличии связи между рассматриваемыми параметрами. Характер этой связи находится в ходе регрессионного анализа.

Correlations (Spreadsheet3)				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=104 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	Means	Std.Dev.	Var1	Var2
Var1	27,09994	2,523888	1,000000	0,787533
Var2	14,56014	2,287941	0,787533	1,000000

Рисунок 2 - Результаты корреляционного анализа

По рис. 1 можно предположить, что содержание фракции 32 мм в песках зависит от содержания фракции 32 мм в питании линейно. То есть первоначально выдвигается гипотеза о линейной регрессии, которая имеет следующий вид (1) [1, 2]:

$$y = b_0 + b_1x, \quad (1)$$

где b_0, b_1 - параметры регрессии.

Параметрическая идентификация модели, произведенная в STATISTICA, дает следующие результаты (рис. 3).

Эффект	Оценки параметров (Regressia1) Сигма-ограниченная параметризация									
	Var2 Парам.	Var2 Ст. Ош.	Var2 t	Var2 p	-95,00% Дов. инт	+95,00% Дов. инт	Var2 Бета (?)	Var2 Ст. Ош.2	-95,00% Дов. инт	+95,00% Дов. инт
Св.член	-4,78678	1,505473	-3,17959	0,001953	-7,77288	-1,80069				
"Var1"	0,71391	0,055316	12,90614	0,000000	0,60419	0,82363	0,787533	0,061020	0,666500	0,908566

Рисунок 3 - Результаты параметрической идентификации линейной модели

Таким образом, линейная модель регрессии имеет следующий вид (2):

$$Var2 = -4,7868 + 0,7139Var1. \quad (2)$$

Основные статистики модели представлены на рис. 4.

SS модели и SS остатков (Regressia1)										
Множест. R	Множест. R2	Скоррект R2	SS Модель	сс Модель	MS Модель	SS Остаток	сс Остаток	MS Остаток	F	p
0,787533	0,620209	0,616485	334,3988	1	334,3988	204,7727	102	2,007575	166,5685	0,00

Рисунок 4 - Основные статистики модели

Данную модель можно считать адекватной, так как расчетный коэффициент Фишера, равный 166,5685 (рис. 4), больше табличного в [3-6]. График рассеяния с допустимым коридором ошибок с доверительной вероятностью $p=0,95$ представлен на рис. 5, где видно, что большинство значений зависимой переменной входит в допустимый коридор 0,95.

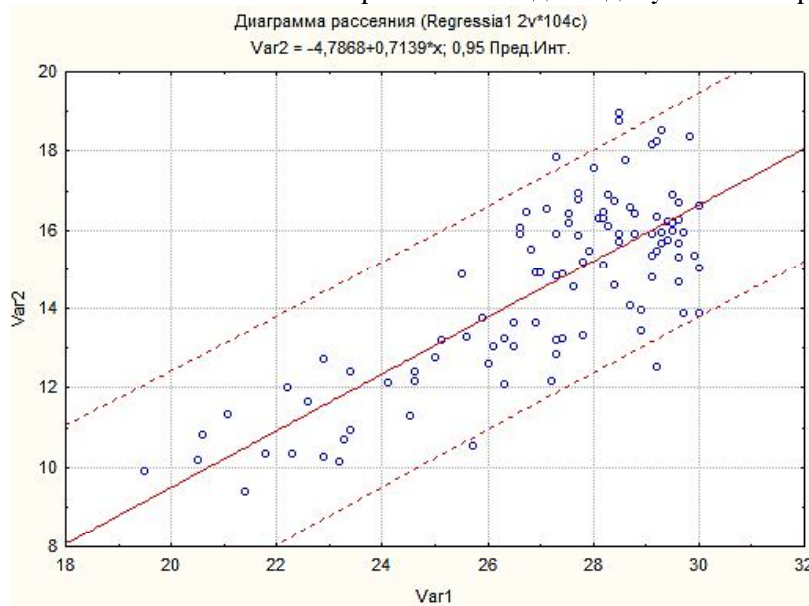


Рисунок 5 - График рассеяния линейной модели

Также наряду с линейной была выдвинута гипотеза о квадратичной регрессии, которая имеет следующий вид (3) [1, 2]:

$$y = b_0 + b_1x + b_2x^2, \quad (3)$$

где b_0, b_1, b_2 - параметры квадратичной регрессии.

Параметрическая идентификация квадратичной модели, произведенная в STATISTICA, дает следующие результаты (рис. 6).

Эффект	Оценки параметров (Regressia1) Сигма-ограниченная параметризация									
	Var2 Парам.	Var2 Ст. Ош.	Var2 t	Var2 p	-95,00% Дов.инт	+95,00% Дов.инт	Var2 Бета (?)	Var2 Ст. Ош.2	-95,00% Дов.инт	+95,00% Дов.инт
Св.член	-11,2500	13,19889	-0,852344	0,396040	-37,4331	14,93306				
"Var1"	1,2238	1,03593	1,181360	0,240234	-0,8312	3,27881	1,350013	1,142762	-0,91692	3,616945
"Var1"^2	-0,0099	0,02014	-0,492920	0,623139	-0,0499	0,03003	-0,563290	1,142762	-2,83022	1,703642

Рисунок 6 - Результаты параметрической идентификации квадратичной модели

В результате квадратичная модель регрессии имеет следующий вид (4):

$$Var2 = -11,25 + 1,2238Var1 - 0,0099Var1^2. \quad (4)$$

Основные статистики квадратичной регрессии модели представлены на рис. 7.

Зависим. Перемен.	SS модели и SS остатков (Regressia1)										
	Множест. R	Множест. R2	Скоррект R2	SS Модель	сс Модель	MS Модель	SS Остаток	сс Остаток	MS Остаток	F	p
Var2	0,788112	0,621120	0,613618	334,8903	2	167,4451	204,2812	101	2,022586	82,78763	0,00

Рисунок 7 - Основные статистики квадратичной модели

Данную модель можно также считать адекватной, так как расчетный коэффициент Фишера, равный 82,78763 (рис. 7), больше табличного в [3-6].

График рассеяния с допустимым коридором ошибок с доверительной вероятностью $p=0,95$ представлен на рис. 8.

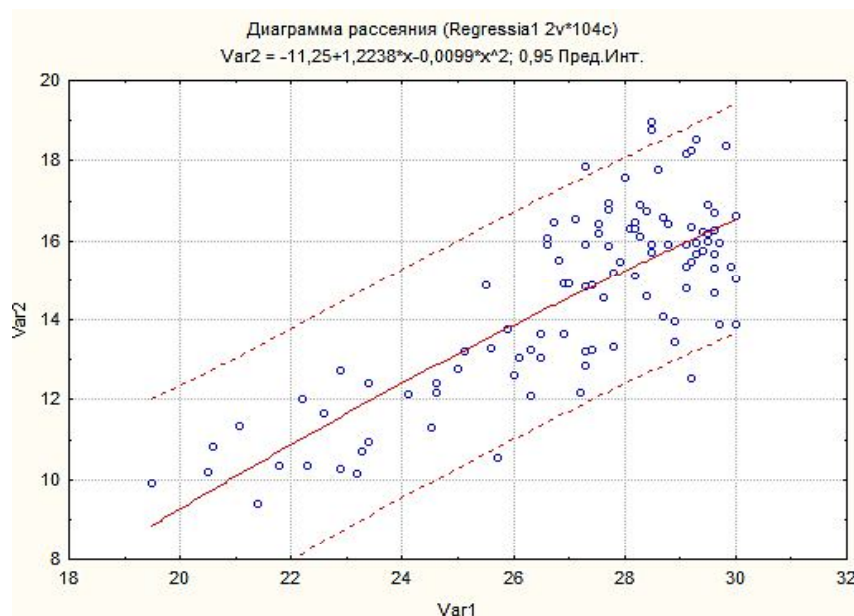


Рисунок 8 - График рассеяния квадратичной модели

Также для более точной оценки были рассмотрены кубическая регрессия и регрессия пятой степени, уравнения регрессии, которые имеют следующий вид (5), (6):

$$Var2 = 332,2328 - 40,0247Var1 + 1,6263Var1^2 - 0,0215Var1^3; \quad (5)$$

$$Var2 = 206,3475 - 97,4267Var1 + 13,0001Var1^2 - 0,7492Var1^3 + 0,0199Var1^4 - 0,0002Var1^5. \quad (6)$$

Расчетные коэффициенты Фишера данных моделей также получились больше табличных, что говорит об их адекватности, и что наглядно видно из графиков рассеяния (рис. 9, 10) для кубической модели и модели пятой степени соответственно.

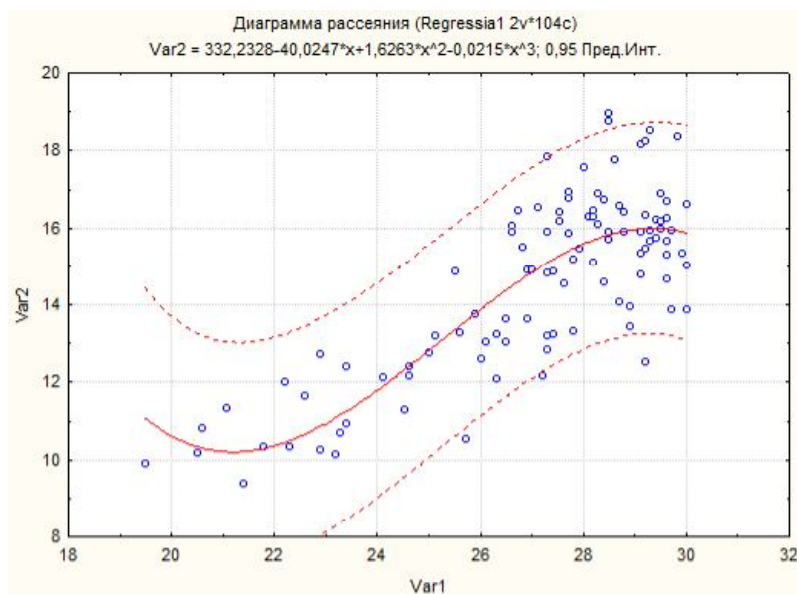


Рисунок 9 - График рассеяния кубической модели

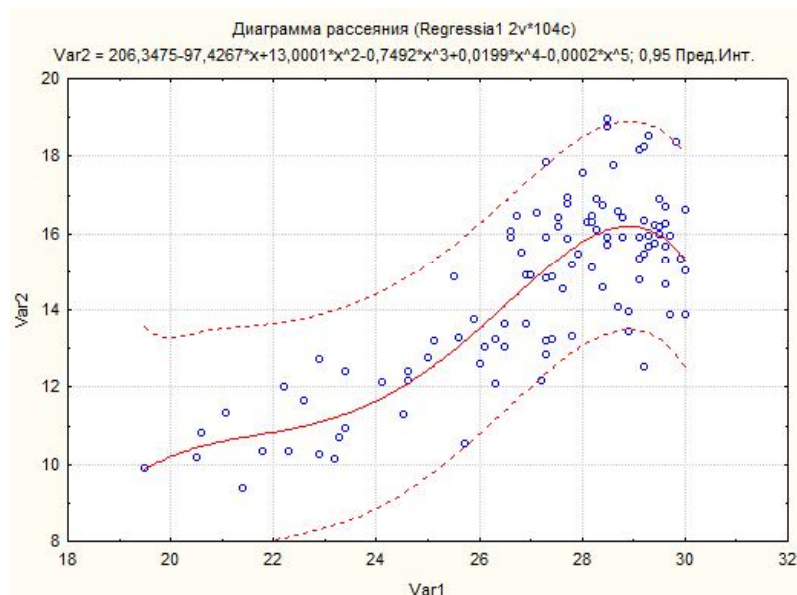


Рисунок 10 - График рассеяния модели пятой степени

Таким образом, были получены четыре модели регрессии, однако необходимо осуществить обоснованный выбор одной модели. Для этого воспользуемся формулой для средней ошибки аппроксимации, которая имеет вид (7) [5]:

$$A = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{\bar{y}} \right|, \quad (7)$$

где y_i - фактическое значение зависимой переменной; $\hat{y}_i$ - теоретическое значение зависимой переменной; $\bar{y}$ - среднее значение зависимой переменной.

Для оценки средних ошибок моделей был осуществлен расчет в среде Excel, часть которого продемонстрирована на рис. 11.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	x	y	ym1	ym2	ym3	ym5	Q1	Q2	Q3	Q5					
2	19,49892	9,901899	9,189274	8,848718	10,73313	8,030917	0,048944	0,072333	0,05709	0,1285					
3	20,50614	10,1693	9,910947	9,682444	9,951072	8,380596	0,017744	0,033438	0,014988	0,12285				уср	14,56014
4	20,61011	10,80854	9,985443	9,767363	9,907668	8,397547	0,056531	0,071509	0,061873	0,165589					
5	21,09747	11,3212	10,33464	10,16256	9,787418	8,448656	0,067758	0,079576	0,105341	0,197288					
6	21,413	9,359177	10,56071	10,41591	9,777766	8,466183	0,082522	0,072577	0,028749	0,061331					
7	21,80144	10,31013	10,83903	10,72511	9,832495	8,483736	0,036326	0,028501	0,032804	0,125438					
8	22,20505	11,20418	11,12822	11,04321	9,959621	8,510289	0,058788	0,064626	0,130048	0,230589					
9	22,30542	10,31646	11,20013	11,1218	10,00138	8,519764	0,060691	0,055312	0,02164	0,123398					
10	22,6065	11,65506	11,41586	11,3564	10,1488	8,558166	0,016429	0,020512	0,103451	0,212697					
11	22,90036	10,23576	11,62641	11,58364	10,32212	8,613626	0,095511	0,092573	0,005931	0,111409					
12	22,90036	12,70095	11,62641	11,58364	10,32212	8,613626	0,0738	0,076738	0,16338	0,28072					

Рисунок 11 - Расчет средних ошибок аппроксимации

Значение средних ошибок аппроксимации представлены на рис. 12, где видно, что наиболее приемлемой оказалась квадратичная регрессионная модель связи между содержанием фракции 32 мм в питании и содержанием фракции 32 мм в песках.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
100	29,72924	15,92089	16,5193	16,38275	14,77408	14,45588	0,0411	0,031721	0,078763	0,100617
101	29,83899	18,33703	16,59794	16,45234	14,73386	14,38286	0,119442	0,129441	0,247468	0,271575
102	29,91625	15,33861	16,65329	16,50118	14,70125	14,31864	0,090293	0,079846	0,043774	0,070052
103	30,02671	13,86076	16,73244	16,57082	14,64831	14,20747	0,197229	0,186129	0,054089	0,023812
104	30,02671	14,99842	16,73244	16,57082	14,64831	14,20747	0,119094	0,107993	0,024046	0,054323
105	30,02671	16,62025	16,73244	16,57082	14,64831	14,20747	0,007705	0,003395	0,135434	0,165712
106							8,028218	8,013156	9,462563	15,38889
107										
108							A1	A2	A3	A4
109							7,71944	7,704958	9,098619	14,79701
110										

Рисунок 12 - Значения средних ошибок аппроксимации

По результатам проведенного регрессионного анализа можно сделать следующие выводы:

- степень регрессионной модели не оказывается решающим фактором ее точности, так как в данном анализе квадратичная модель оказалась точнее, чем модели третьей и пятой степеней;
- наблюдается оптимальный коридор содержания фракции 32 мкм в питании (рис. 1) – 26-30%, при котором ее выход в пески максимален, что позволяет предположить о нали-

ции таких коридоров для каждой фракции гранулометрического состава пульпы. Наличие такого коридора обусловлено квадратичной зависимостью между рассматриваемыми параметрами, то есть наличием области экстремума;

- полученная регрессионная модель с учетом идентифицированного закона распределения гранулометрического состава исходной пульпы и, производя измерение, содержание отдельной фракции в пульпе и в песках позволяет косвенно оценить наличие износа или неполадок в работе гидроциклонной установки путем сравнения фактического выхода в пески и теоретического, полученного при помощи модели.

Таким образом, на основании вышесказанного можно предложить следующую методику косвенной оценки износа гидроциклона:

- экспериментально производится снятие зависимости между содержанием контролируемой фракции в пульпе и песках;
- определяется модель регрессии, которая, как показал проведенный анализ, носит квадратичный характер;
- периодически производится снятие проб для определения содержания контролируемой фракции в пульпе и песках;
- производится сравнение теоретической зависимости и результатов снятия проб;
- в случае существенных различий (30-50% и более) необходимо осуществить контрольный осмотр оборудования.

Список литературы

1. Куприненко Н.В. Статистика. Методы анализа распределений. Выборочное наблюдение. - СПб.: Политехнический ун-т, 2009. - 138 с.
2. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика. - М.: Высшая школа, 1997. - 474 с.
3. Бауман А.В. Влияние реологических свойств суспензии на параметры классификации в гидроциклоне / А.В. Бауман, С.В. Янин // Аллювий Сибири. - 2003. - Красноярск, 2003. - с. 339-342.
4. Кулешов В.К. Моделирование процессов: Учеб. пособие / В.К. Кулешов и др. - Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2013. - 312 с.
5. Елисеева И.И. Теория статистики с основами теории вероятности / И.И. Елисеева и др.; под ред. И.И. Елисеевой. - М.: Юнити-Дана, 2001. - 446 с.
6. Вентцель Е.С. Теория вероятности: Учеб. для вузов. - М.: Высшая школа, 2002. - 575 с.

Получено 01.06.2017

УДК 669-1

Д.Л. Алонцева, А.Л. Красавин, Н.В. Прохоренкова

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

МОДИФИКАЦИЯ ОБЛУЧЕНИЕМ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ ПОСТОЯННОГО ТОКА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КОБАЛЬТОВЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Защитные порошковые кобальтовые покрытия, нанесенные на подложки способами термического напыления, такими, как высокоскоростное газопламенное (кислородное) напыление или плазменная детонация, предназначены для защиты поверхностей промышленных изделий, работающих при высоких температурах и в агрессивных средах

(гильзы цилиндров, шейки валов, статоры газотурбинных двигателей, детали конструкции трубопроводов и т.д.) [1-3]. Кобальт улучшает термостойкость сплавов, а также их износостойкость и твердость при высоких температурах [4-6]. Для гомогенизации структуры порошковых покрытий, полученных методом плазменной детонации, применяют дополнительную обработку плазменной струей или электронными или лазерными пучками [1, 7, 8]. Матрица нанесенных методом плазменной детонации покрытий на основе Со зачастую имеет ГЦК решетку [8-11], что обеспечивает некоторые технологические преимущества. В частности, сплавы с ГЦК решеткой хорошо свариваются, их структура устойчива при высоких температурах, в то же время они сохраняют пластичность при низких температурах [5]. Ранее мы провели модельные расчеты распределения температуры в двухслойных поглотителях, нагреваемых движущимся источником, на их основе были даны рекомендации по режимам дополнительного облучения, чтобы обеспечить определенные профили температуры, ускорение процессов диффузии и выделение определенных фаз в защитных порошковых покрытиях, нанесенных плазменной струей на стальные подложки [12, 13].

Мы экспериментально установили, что упрочнение материала обеспечивается выделением интерметаллических соединений [8-11], которые, как известно, сохраняют свою структуру и свойства при высоких температурах [14,15]. Морфология выделяющихся из твердого раствора фаз определяется термодинамической эффективностью типа распада пересыщенного твердого раствора в неравновесных условиях (высокие температуры, деформации, облучение) [16]. Известно, что форма частиц интерметаллидов может повлиять на прочность и коррозионные свойства материала [16-18]. Таким образом, определение морфологии частиц упрочняющих фаз, выделяющихся из твердого раствора при облучении, имеет большое научное и практическое значение. Благодаря ускорению диффузионных процессов при облучении [19], дополнительное облучение также может быть использовано для улучшения адгезии покрытий к подложке и, соответственно, увеличения их коррозионной стойкости.

Целью данного исследования является установление закономерностей эволюции структурно-фазового состава и свойств порошковых покрытий на основе Со, нанесенных методом плазменной детонации на стальные подложки, при их дополнительной обработке плазмой постоянного тока и экспериментальная проверка предположений об изменениях в этих материалах при облучении.

Материал и методы эксперимента. Защитные покрытия толщиной 150-300 мкм наносились на стальные подложки в плазменно-детонационной установке «Импульс-6». Материалом подложки была сталь Ст3 (Fe - основа, С – 0,25 вес.%, Mn – 0,8 вес.%, Si – 0,37 вес.%, P<0,045 вес.%), ГОСТ 380-2005. Для покрытий мы использовали порошок АН-35 на основе Со с добавками Cr (8 ... 32 вес. %), Ni (≤ вес. 3%), Si (1,7 ... 2,5 вес. %), Fe (≤ 3 вес.%), ГОСТ 21448-75. Средние диаметры фракций порошка различались по размеру от 56 до 260 мкм. Порошковые покрытия наносили на воздухе: 60 мм - расстояние от образца до сопла плазменной установки; 360 мм/мин - скорость перемещения плазменного источника; 4 Гц - частота детонации. Плотность электрического тока плазменной струи колеблется от 1 до 7 А/см²; плотность мощности струи Q на образце меняется соответственно в диапазоне $(0,1 \dots 5) \cdot 10^6$ Вт/см². Температура плазмы на выходе из сопла в среднем составляет несколько десятков тысяч °С. Средний диаметр пятна плазменной струи на образце 25 мм; длительность импульса около 10 мкс. Смесь пропана, кислорода и воздуха была использована в качестве горючей смеси, Мо был выбран в качестве эродующего электрода. Нанесение покрытий проводили в Сумском институте модификации поверхности (г. Сумы, Украина).

Выбор дополнительных режимов облучения основан на моделировании температурных профилей в покрытиях и подложке во время облучения [12, 13]. Мы выбрали такие режимы облучения, при которых на поверхности покрытия температура плавления Co достигнута, а на границе между покрытием и подложкой температура достаточно высока, чтобы существенно ускорить процессы диффузии и увеличить ширину диффузионной зоны от покрытия к подложке, но не приводить к полному расплавлению покрытия за время выдержки. Оптимальными режимами полагали те, которые приведут к гомогенизации покрытия и улучшению адгезии к подложке за счет ускорения процессов диффузии при облучении.

Облучение порошковых покрытий проведено в условиях опытно-производственного участка (г. Усть-Каменогорск, Казахстан), оборудованного лабораторным комплексом микроплазменной обработки материалов МПН-004 (Институт Патона, Украина), установленном на руке промышленного робота Kawasaki RS010L (Кавасаки, Япония). Произведено облучение покрытий плазмой постоянного тока в защитной среде инертного газа аргона с пилообразной разверткой, задавали плотность мощности плазменного потока на образце и скорость движения образца в горизонтальном направлении согласно рекомендованным на основе вычислений режимам: плотность мощности плазменной струи на образце $1,9 \times 10^7 \text{ Вт/м}^2$, скорость перемещения плазменной струи по образцу $0,006 \text{ м/с}$.

Экспериментальные методы анализа: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на микроскопах JEM-2100 («JEOL», Япония) и TECNAI («Phillips», Нидерланды), рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) на дифрактометре X'Pert PRO («PANalytical», Нидерланды), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на JSM-6390LV («JEOL», Япония) с приставкой для энергоспектрального анализа («OxfordInstruments», Великобритания). Для получения фольг для ПЭМ использовали прецизионную ионную полировку пучками Ag на установке М-691 («Гатан», США). Морфологию упрочняющих наночастиц и их объемную долю в материале определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Мы использовали программное приложение CrystalMaker и сравнение с данных микроэлектроннограмм с результатами РСФА. Испытание образцов на микротвердость проводили на цифровом микротвердомере LM-700 (LECO, Россия). Нагрузка на индентор составляла 2 Н , время выдержки 5 секунд . Потенциалы и скорость коррозии материала в морской воде определяли потенциостатическим методом, снимая поляризационные кривые на ПИ-50.1.1 («ЭлектроТехСнаб», Россия).

Результаты и их обсуждение. Фазовый состав покрытий определяли методами РСФА, структуру выделений упрочняющей фазы из твердого раствора определяли с помощью методов ПЭМ. Было установлено, что $\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$ -фаза с гексагональной кристаллической решеткой выделяется из ГЦК матрицы покрытий с поликристаллической нанозернистой структурой (рис. 1). Фаза выделяется в виде стержней до 50 нанометров длиной и диаметром около 5 нм (рис. 1, в). Наноразмерная интерметаллидная фаза $\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$ наблюдалась в этих покрытиях до облучения и была признана упрочняющей, так как возрастание микротвердости покрытия соответствует тем местам, где объемная концентрация этой фазы высокая [8-11]. Методами ПЭМ и РСФА установлено, что объемная доля данной фазы в покрытиях увеличивается в среднем на 5% после облучения (рис. 2). Соответственно наблюдается увеличение микротвердости облученного покрытия (рис. 3). Также отметим увеличение объемной доли ГЦК твердого раствора после облучения и появление фазы CoFe с ОЦК кристаллической решеткой (рис. 2). Это подтверждает предположение об ускорении диффузии между покрытием и подложкой.

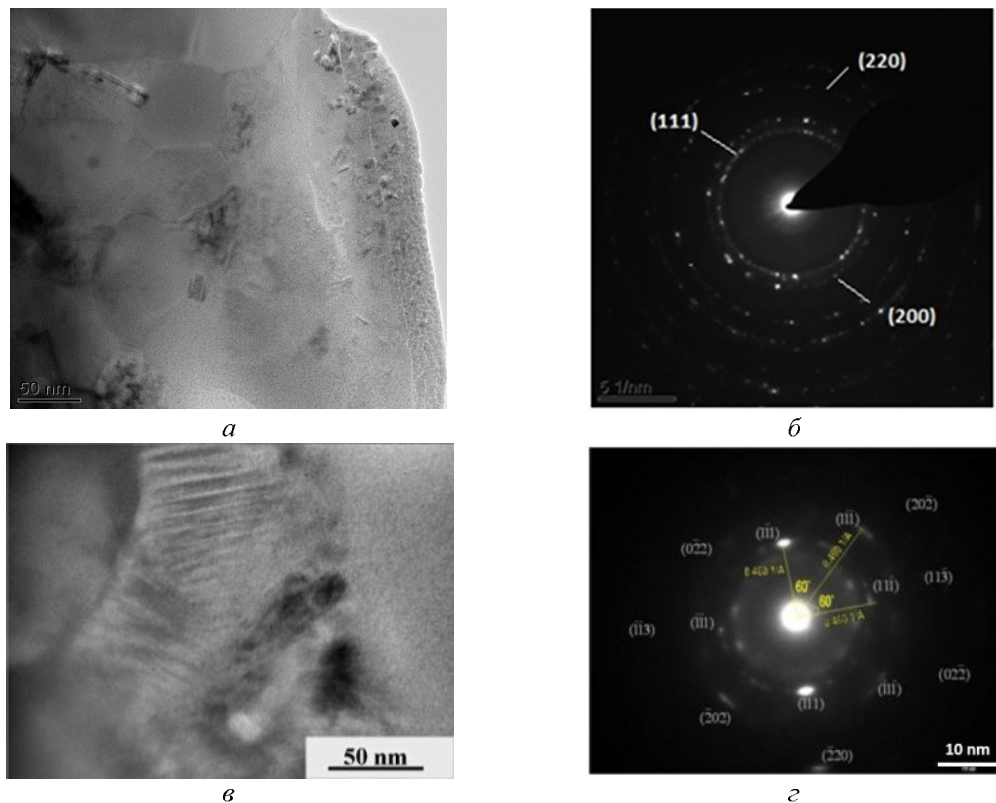


Рисунок 1 - ПЭМ-изображения облученных покрытий из АН-35, нанозерна в матрице покрытия (а) и соответствующая микроэлектроннограмма (б), частицы $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ (в) и их дифракционная картина (г)

Ширина диффузионной зоны для образцов до облучения оценивалась в среднем в 100 мкм: 50 мкм в покрытии и 50 мкм в подложке (по обработке данных о распределении микротвердости по глубине от поверхности и в соответствии с данными рентгеноструктурного фазового анализа). Размер диффузионной зоны между покрытием и подложкой после облучения увеличился в среднем в 2 раза (рис. 3). Мо и его оксиды также присутствуют в покрытии (рис. 3). Очевидно, что Мо попадает на поверхность покрытия в процессе эрозии молибденового электрода.

СЭМ с микроанализом также регистрирует проникновение Со в подложку и Fe из подложки в облученные покрытия (рис. 4 и [14]). Глубина проникновения Со в подложку составляет более 100 мкм. Мы предложили развитие радиационно-стимулированной диффузии в поглощающих материалах во время облучения но без экспериментального измерения коэффициентов диффузии мы не в состоянии определить вклад того или иного фактора в ускорение массопереноса. В то же время наши результаты находятся в хорошем согласии с данными других авторов, наблюдавшими радиационно-стимулированную диффузию в материалах с ГЦК решеткой во время облучения, приводящего к нагреванию до температур, указанных нами [19]. Микроструктура покрытий после облучения мелкозернистая и однородная, со средним размером зерен 2 мкм (рис. 5). Размер диффузионной зоны между покрытием и подложкой после облучения увеличился в среднем в 2 раза (рис. 3). Мо и его оксиды также присутствуют в покрытии (рис. 3). Очевидно, что Мо попадает на поверхность покрытия в процессе эрозии молибденового электрода.

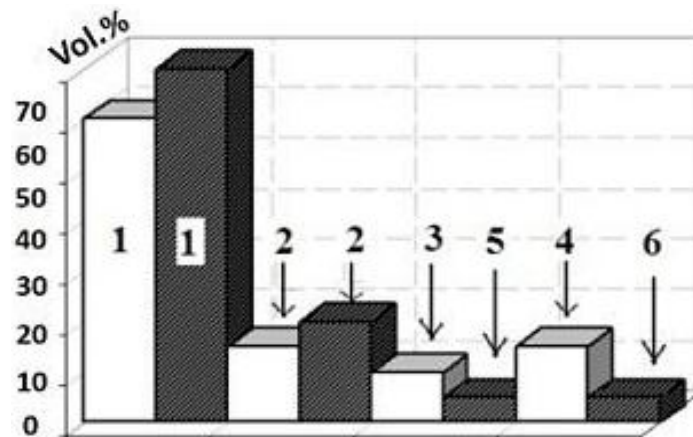


Рисунок 2 - Сравнение фазового состава покрытия из АН-35 до (светлые столбики) и после (темные столбики) облучения: 1 – Co, Cubic (fcc), Fm-3m, 225; 2 – $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ hexagonal, P63/mmc, 194; 3 – FeCr_2O_4 , Cubic, Fm-3m, 225; 4 – CoCr_2O_4 , Cubic, Fm-3m (225); 5 – CoFe, Cubic, Pm-3m, 221; 6 – Mo, Cubic, Pm-3mMoO₂ and MoO₃

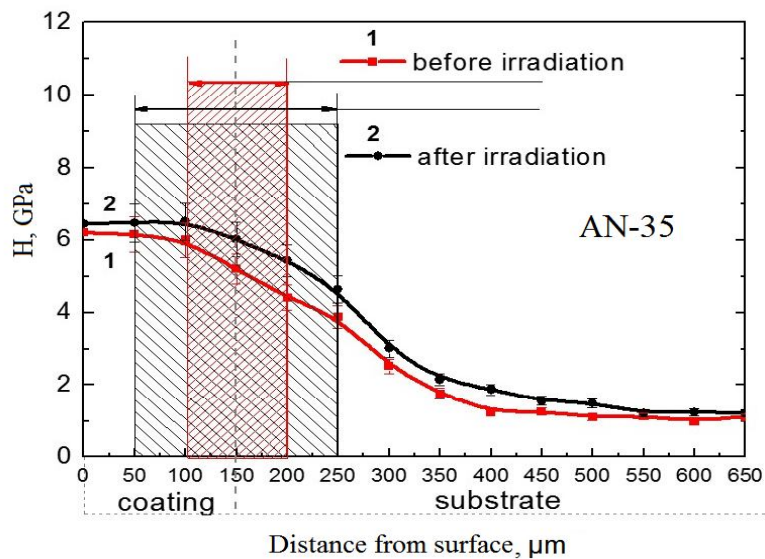


Рисунок 3 - Кривые распределения микротвердости по глубине от поверхности покрытия из АН-35 до и после облучения

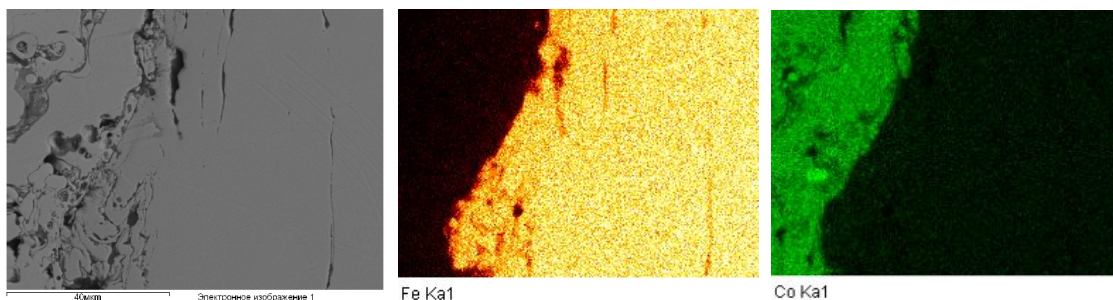


Рисунок 4 - СЭМ-изображение поперечного сечения образца с покрытием из АН-35 после модификации плазмой и карты распределения Fe и Co

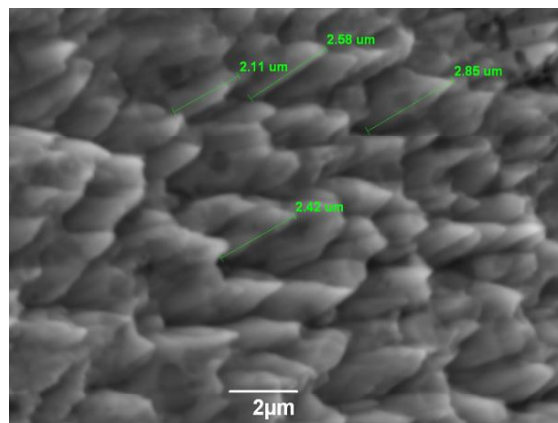


Рисунок 5 - Микроструктура модифицированного плазмой покрытия из АН-35 в виде вытянутых в направлении теплового потока микронных зерен

После облучения покрытия из АН-35 его устойчивость к коррозии в морской воде увеличивается, скорость коррозии уменьшается в 1,45 раза (см. табл.).

Результаты тестов на стойкость к коррозии в 3%-м растворе NaCl покрытий из АН-35

Образцы	Е (мВ)	i_{kor} (мА)	i_{pas} (мА)	Е _{pas} (мВ)	Скорость коррозии $v_{корр}$ (мм/год)
Исходное покрытие из АН-35	-380	2,25	1,20	1190	2,9
Покрытие из АН-35 после модификации плазменной струей	-320	0,64	1,05	1175	2,0

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

Облучение покрытий плазменной струей постоянного тока по режимам, рекомендованным в результате модельных расчетов, приводит к эволюции структурно-фазового состояния покрытий: двукратному увеличению размера диффузионной зоны между покрытием и подложкой, увеличению объемной доли упрочняющих интерметаллидных фаз в среднем на 5%, формированию достаточно однородной мелкозернистой структуры в облученных покрытиях и следовательно, к значительному увеличению микротвердости (в среднем на 0,7 ГПа выше, чем у тех же покрытий до облучения) и коррозионной стойкости модифицированных покрытий (скорость коррозии в морской воде в среднем в 1,45 раза ниже, чем у тех же покрытий до облучения). Методами ПЭМ и РСФА установлено, что упрочняющие частицы интерметаллических фаз выделяются в виде наноразмерных стержней с гексагональной кристаллической решеткой. Методами СЭМ наблюдается перераспределение элементов между покрытием и подложкой, демонстрирующее ускорение процессов диффузии при облучении (предположительно радиационно-стимулированная диффузия).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту 0869/ГФ4 от 12.02.2015 г. «Автоматизированное прецизионное нанесение мультифункциональных систем порошковых покрытий».

Список литературы

1. Crawmer D.E. Thermal Spray Processes // Handbook of Thermal Spray Technology,- ASM International, Materials Park.- USA.- 2004.- P. 54–84.
2. Barletta M., Bolelli G., Bonferroni B. and Lusvarghi L. Wear and Corrosion Behavior of HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings on Al Alloys// Journal of Thermal Spray Technology 19(1-2).- 2010.- P. 358-367.
3. Curry N., Markocsan N., Li X.-H., Tricoire A. and Dorfman M. Next Generation Thermal Barrier Coatings for the Gas Turbine Industry// Journal of Thermal Spray Technology 20(1-2).- 2011.- P.108-115.
4. Smithells C.I. Metals Reference Book. -Translated from English.- M.- 1980.- 447 p.
5. Burns R.M., Bradley W.W. Protective Coatings for Metals.- N. Y.- 1967.-: 735 p.
6. Shiemnev A.P., Svistunova G.V. Corrosion-resistant, Heat-resistant and High-strength Steels and Alloys.- M.- 2000.-232 p.
7. Кадыржанов К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. - М.: МГУ.- 2005. – 640 с.
8. Алонцева Д.Л. Модификация облучением защитных покрытий и сплавов на основе Ni и Co: монография. - Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing. - 2012. – 334 с.
9. Alontseva D., Pogrebnyak A., Kolesnikova T., Russakova A. Modeling of Processes in Co-Based Coatings Exposed to Plasma Jet Irradiation// Materials Science (Medžiagotyra).- 2011.- P. 277 – 282.
10. Alontseva D., Russakova A. The Structure-Phase Compositions and Properties of Plasma-Detonation Ni and Co– Based Powder Alloys Coatings //Advanced Materials Research.- 2013.- P. 94 – 99.
11. Алонцева Д.Л. Плазменно-детонационные покрытия на основе Ni-Cr и Co Cr. I. Структура, прочность и модель строения / Д.Л. Алонцева, С.А. Иванов, А.Д. Погребняк и др. // Деформация и разрушение материалов. - 2012. - № 8. - С. 14-20.
12. Alontseva D., Krasavin A., Kolesnikova T., Russakova A. Modeling of Processes Taking Place during Powder Coating Treatment by an Electron Beam or a Plasma Jet// ActaPhysicaPolonica A.- Vol. 125.- No. 6.- 2014. – P.1275-1279.
13. Алонцева Д.Л. Расчеты температурных профилей в двухслойных поглотителях с постоянными теплофизическими коэффициентами при нагреве движущимся источником / Д.Л. Алонцева, А.Л. Красавин, Н.Ф. Денисова // Свидетельство интеллектуальной собственности ИС 0010558 о гос. регистрации на объект авторского права № 1151 от 20 августа 2013 г. Программа для ЭВМ.
14. Westbrook J.H., Fleischer R.L.. Intermetallic Compounds, Principles and Practice.- England.- 1994.-1934 p.
15. Курзина И.А. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии / И.А. Курзина, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев и др.; отв. ред. Н.Н. Коваль. – Томск: НТЛ, 2008. – 324 с.
16. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. – Н.: Наука, 1983. -164 с.
17. Zazi N. Effect of Heat Treatments on The Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior of Nondendritic AlSi9Cu3(Fe) Cast Alloy// Materials Science (Medžiagotyra).- 2011.- P. 258 – 269.
18. Basak A.K., Matteazzi P., Vardavoulias M., Celis J.-P. Corrosion–wear behavior of thermal sprayed nanostructured FeCu/WC–Co coatings// Wear.- 2006.- P.1042–1050
19. Фазовые превращения при облучении. Под ред. Нолфри Ф.В. / Пер. с англ. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 311 с.

Получено 01.06.2017

UDC 69.002.5

G.A. Guryanov, S.R. Baigereyev

D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk

**ON THE ISSUE OF DESIGN EFFECTIVE FINE GRINDING EQUIPMENT BASED
ON THE RATIONALIZATION ITS FUNCTIONING PRINCIPLES**

Nowadays requirements for effectiveness of materials grinding process in the construction and mining industries are sharply increased. As criteria of grinder efficiency, it is implied to obtain minimal diameter of particles, less energy consumption, as well as maximum value of throughput. Fine and ultrafine size reduction is extremely important in the processing of ore materials to increase the degree of extraction of minerals. Therefore, the high-effective grinding machine appropriating to the contemporary requirements is considered to be issue of current interest.

From the position of scientific research the classic algorithm for creating any machine, including grinder, consists of the analysis and definition of effective principles, as well as implementation of the principles by means of appropriate technical solutions (design a construction).

Analysis of reduction size principles of grinding machines is supposed to choose the best way for destruction materials. In the process of grinding particles are destroyed when normal σ and tangential τ stresses excess their maximum allowable values σ_{lim} and τ_{lim} respectively, occurring in the material during the formation of the following types of deformations: compression, tension, bending and shearing, i.e. [1]:

$$\sigma = \frac{F_{\sigma}}{S} > \sigma_{\text{lim}}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{F_{\tau}}{S} > \tau_{\text{lim}}. \quad (2)$$

To provide the appropriate type of deformation attrition, crushing, splitting, fracture, shearing, and impact have been applying as the most common methods of material grinding (Figure 1) [2, 3].

The authors of the article have conducted detailed analysis of the existing fine grinding machines to determine the effective destructive effect on criteria of maximum unit surface area S_{max} , throughput W_{max} , and minimal energy consumption E_{min} .

As a rule, in case of compression material destroys due to the forces of static crushing, abrasion, and impact. Compression leads to gradual increasing of internal pressure. If value of the parameter exceeds the limit compression strength, the material is destroyed. This is accompanied by the appearance of cracks propagating in the direction of compression and leading to the incomplete destruction of the material. This phenomenon is explained by the fact that the particles are held together by saved internal connections, frictional forces arising between the particles, and the compression surface.

The process of particles destruction by means of impact can be implemented in two ways:

1) *free impact* (Figure 1, a), in which a particle of mass m experiences action of the force F_{imp} is determined by the condition of Newton's second law:

$$F_{\text{imp}} = m \cdot \frac{dv}{dt}, \quad (3)$$

in case of R_N ($R_N = 0$) support reaction lack.

2) *constrained impact* (Figure 1,b) characterized by impact on the particles locating on the support. The organization of this type of impact may lead to increase grinding efficiency due to the influence on the particle additional support reaction

$$R_N = F_{\text{imp}} \cdot \cos \gamma. \quad (4)$$

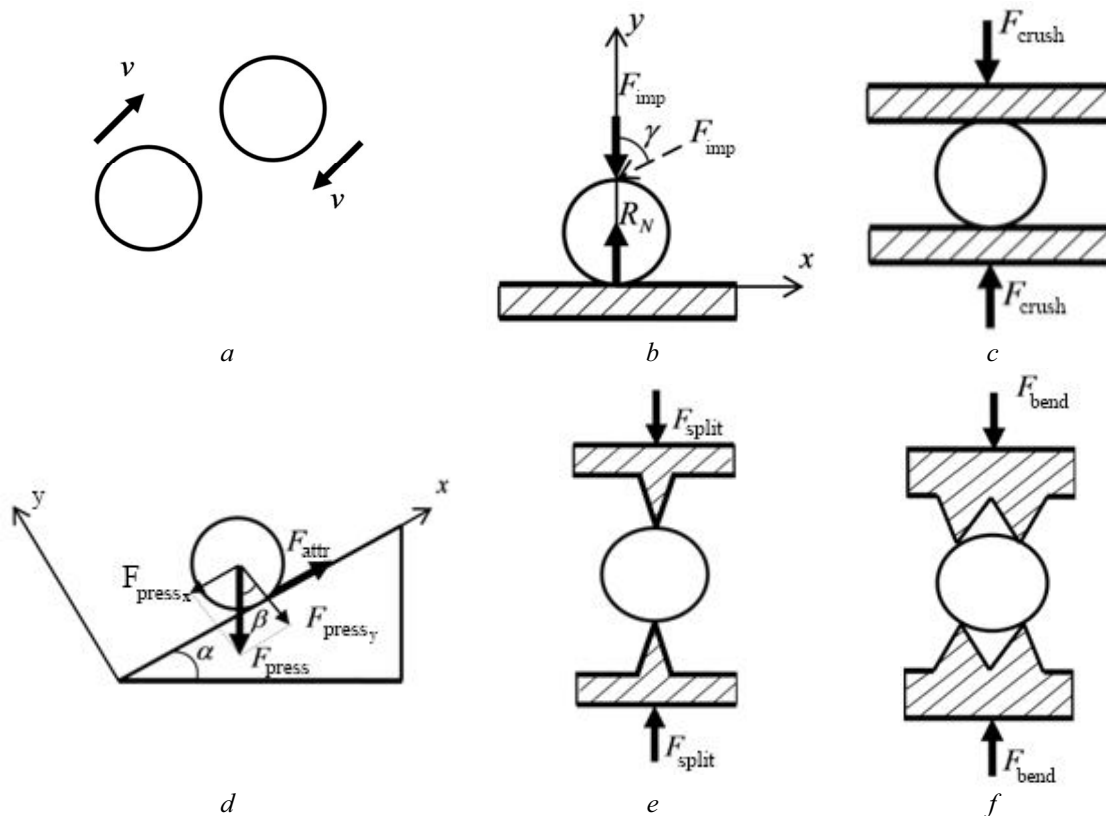


Figure 1 - Common types of destruction effects for fine grinding: a - free impact; b - constrained impact; c - crushing; d - attrition; e - splitting; f - fracture

In (4) angular parameter γ takes into account the impact efficiency depending on deviation of the force vector $\vec{F}_{\text{imp}}$ on the value of angle γ from the horizontal or vertical axes perpendicular to the support plane. As a consequence, it is necessary to provide $\gamma = 0$ condition in designing fine grinding machines based on the mechanism of constrained impact.

In case of *crushing* by means of force F_{crush} , the material deforms around the volume (Figure 1,c). Further compression of the material may lead to pressing of particles, i.e. the reverse process of grinding [4].

Attrition is carried out due to material compression, tensile and shear encountered by pressing particles to the support and moving it parallel to the support. To determine the factors influencing on the attrition efficiency, it is necessary to consider the classical scheme of the forces acting on the particles on the inclined plane at the moment of contact the particle with the working body (Figure 1,d).

Having projected all kind of forces on the X-axis, it is possible to obtain analytical expression of abrasion strength

$$F_{\text{attr}} = F_{\text{press}} \cdot \sin\beta. \quad (5)$$

In (5) F_{press} is the pressing force of particles to support, β is force deflection angle of the ordinates axis.

From (5) it is followed that to increase the efficiency of material abrasion it is necessary to provide the required pressing force with the direction perpendicular to the X-axis, i.e. $\beta = 90^\circ$.

Cracking is carried out through the creation of large load concentrations in areas of point or line contact of material and working element, which affected by splitting force F_{split} (Figure 1,e).

Fracture is carried out by influence on the material bending forces F_{bend} (Figure 1,e). The size and shape of the particles in fracture are approximately the same as during splitting.

Taking into account the problems connected with the creation of fine grinding equipment, the physical features of the splitting and fracture processes, as well as the disparity of the grinder working part and the particles, the methods of destruction should be excluded from the analysis.

Based on detailed analysis [2, 4, 5, 6, 7], the authors concluded that improving grinding efficiency connects with selecting the combined type of destruction way.

Applying the mathematical formula of combinatorics

$$C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!} \quad (6)$$

theoretical number $m=4$ combination of destruction ways (i.e. impact, attrition, crushing, shearing) used for $n=2$ group accounted for $C_4^2 = 6$ and for $n=3$ accounted for $C_4^3 = 4$ unique combinations.

However, taking into account the features of the physical process of some methods of destruction, the use of all possible size reduction combinations for design fine grinding machine is impractical. Therefore the majority of fine grinders are based on the applying the following combinations of destruction ways: compression and attrition, impact with compression and attrition, as well as bending, shearing and free impact [4].

Applying the complex method of material destruction for fine grinding requires the consideration of additional factors offered by the authors:

1) simultaneous action of destruction methods minimizing required time for grinding and characterized functional time t dependence on energy E :

$$E(t) = \min; \quad (7)$$

2) degree of destruction ways Ω appearance in the combined form of destruction that defines the maximum of throughput W :

$$W(\Omega) = \max; \quad (8)$$

3) degree of destruction ways Ω appearance depends on specific surface area S . This dependence can be explained by the fact that due to reducing the amount of internal defects in case of increasing parameter S , strength of materials increased. As a result, it can be noticed limitation on the (8). Therefore, there is a possibility of complete loss of fine grinding effect with decreasing particle size of the material. This fact should be taken into account in the process of designing the grinding machine. Aforementioned fact is confirmed by studies of grinding in the centrifugal mill, in which the impact as a way of destruction gave his leading role up abrasion under

conditions of the maximum value of the material structural strength $\sigma = \sigma_{\max}$ and the minimum diameter d and mass m of particles [6].

Theory and practice of grinding shows predominance of certain size reduction ways depending on the design features of grinding machines (Table).

The ways of destruction in some existing fine grinding machines

#	Type of grinding machinery	The ways of destruction		Predominant destruction way
		#1	#2	
1	Ball mill	attrition	constrained impact	attrition
2	Centrifugal mill	attrition	free impact	free impact
3	Vibration mill	attrition	constrained impact (in certain conditions)	attrition
4	Roller-ring mill	compression	attrition	attrition
5	Colloid mill	разрыв	attrition	attrition
6	Energy fluid mill	attrition	free impact	free impact
7	Cutting mill	attrition	-	attrition

Table depicts that the principle of each mill is based on a combined approach to the destruction with a clear predominance of a way of destruction. In authors' opinion, this phenomenon has a negative impact on the rate of grinding fineness. As a consequence, we propose to provide equality of influence of each type of destruction in design grinding machines, i.e.

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \dots \Omega_n. \quad (9)$$

Based on the conducted research, it is followed that the condition (9) will likely lead to an increase in capacity. This phenomenon must be compensated by increasing the influence of each type of destruction way in case of appropriate organization of grinding process. Then the expression (9) can be written in the following way:

$$\sum \Omega_2 = (1 + x) \cdot (\Omega_2 + \Omega_1 + \dots \Omega_n). \quad (10)$$

As a consequence, there is a possibility of occurrence of so-called synergistic effect, expressed in increasing of grinding efficiency as a result of integration of the individual components in a single system and a mutual reinforcement action of each of them.

To create normal and adhesive tensions sufficient for the realization of the (1) and (2) conditions, it is necessary to apply a force according to the determination of grinding process pulse

$$\begin{cases} F_{\sigma(\tau)} = \frac{dp}{dt} \\ d\bar{p}_1 = \bar{p}_1 - \bar{p}_1^| = \Delta M \bar{g} \\ d\bar{p}_2 = \bar{p}_2 - \bar{p}_2^| = \Delta \left[\left(\sum_i m_i \right) \bar{v} \right]. \end{cases} \quad (11)$$

In (11) parameters $d\bar{p}_1$ and $d\bar{p}_2$ represent numerical value of p_1 and p_2 pulse changes of the machine working body with mass M and making movements with the speed $\bar{g} > 0$, and the crushed material having particles i with mass m_i and having velocity $\bar{v} \geq 0$ (severity of inequality chosen constructively) respectively, defined in this case as an element of a closed system ($p_1^|$ and $p_2^|$ are impulses of the elements after their interaction).

From (11) follows a direct functional dependence of force $F_{\sigma(\tau)}(p)$ on the speed and mass of the system elements, which allows us to record structural conditions of grinding machine efficiency increasing through the impulses of the system elements:

$$\begin{cases} p_1^{(\ominus)}(M^{(\ominus)}, \bar{g}^{(\ominus)}) > p_1(M, \bar{g}) \\ p_2^{(\ominus)}(m^{(\ominus)}, \bar{v}^{(\ominus)}) > p_2(m, \bar{v}). \end{cases} \quad (12)$$

In (12) $p_1^{(\ominus)}$, $M^{(\ominus)}$, $\bar{g}^{(\ominus)}$, $p_2^{(\ominus)}$, $m^{(\ominus)}$, $\bar{v}^{(\ominus)}$ variables are improved parameters of p_1 , M , $\bar{g}$, p_2 , m , $\bar{v}$ ones, appropriating to conditions (1) and (2).

Taking into account economic requirements to designed construction of the grinding machine, it is should delete mass parameter M from (12) and rewrite it in the following way:

$$\begin{cases} p_1^{(\ominus)}(\bar{g}^{(\ominus)}) > p_1(\bar{g}) \\ p_2^{(\ominus)}(m^{(\ominus)}, \bar{v}^{(\ominus)}) > p_2(m, \bar{v}). \end{cases} \quad (13)$$

During the patent and literature analysis, the authors were noticed another important principle of grinding efficiency, to be more precise, concentrated perception of the force generated by working body of the machine. The implementation of this principle allows to obtain improved grinding performance indicators ($S_{\max}$, $W_{\max}$, $E_{\min}$).

To illustrate proposed principles of creation fine grinder it is appropriate to consider the variant authors' construction of grinding machine with improved functioning parameters (Figure 2).

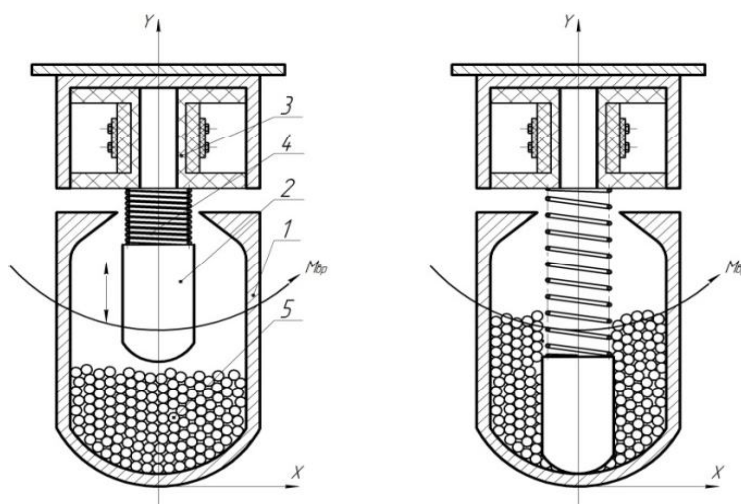


Figure 2 - Schematic representation of the fine grinder

Chamber of grinding machine is oval shaped container 1, rotating around the Y axis. The working part of grinder is the impact element 2 performing high speed periodic reciprocating moving by means of magnetic induction created by the electromagnet 3 in one direction, and the elastic force of the spring 4 in the opposite direction. In case of lack of the current in the electromagnet, element 2 implements the principle of impact due to appearance of the maximum elastic force of the spring. In addition to this, it is realized simultaneous attrition of material as well, which is provided by the rotation of the chamber.

As a consequence, authors have implemented additional principles (7) and (8) of combined material destruction connected with the simultaneous action of destruction ways, and equivalent degrees of their appearance.

Thus, kinematic and dynamic scheme of grinding process allows to implement principles of effective combination destruction ways (impact with simultaneous attrition), high-speed grinding process, and concentrated grinding force.

References

1. Darkov A.V., Shpiro G.S. Soprotivlenie materialov (Strength of materials), Moscow, Vysshaya shkola, 1975, 657 p.
2. Olevskiy V.A. Razmol'noe oborudovanie obogatitel'nykh fabrik (Grinding Equipment concentrators), Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-technicheskoe izdatel'stvo literatury po gornomu delu, 1963, pp. 9-10.
3. Voorhees Rob. Coarse grinding: an equipment overview, CSC Publishing, Powder and Bulk Engineering, 2010. p. 1-4.
4. Chablin B.V., Evdokimov I.A. Oborudovanie predpriyatiy obshestvennogo pitaniya. Chast' 1. Mechanicheskoe oborudovanie (Catering equipment), Moscow, Direct Media, 2015, 708 p.
5. Kostylev A.A. Vestnik KrasGAU, 2014, no 8, pp. 245-250.
6. Akunov V.I. Srtoitel'nye materialy, 1962, no. 11, pp. 21-22.
7. Beke B. The process of fine grinding. Budapest: Academy Kiado, 1981. pp. 102-106.

Получено 01.06.2017

УДК 621.928.235

М.В. Дудкин, А.И. Ким, А.В. Вавилов, Г.А. Гурьянов

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО ГРОХОТА С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ВОЗБУЖДАЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Грохочение – это процесс разделения сыпучего кускового материала на классы крупности просеиванием его через одну или несколько последовательно или параллельно расположенных просеивающих поверхностей с калиброванными отверстиями [1].

В результате процесса грохочения получают оставшийся на сите материал – надRESHETный, или минусовой продукт. Материал, поступающий на грохот, называют исходным, а продукты грохочения – классами. Класс, используемый в производстве как готовый товарный продукт, называют сортом [2].

В настоящее время для грохочения в основном используются плоские виброгрохоты. Совершенствование данных грохотов ведется по нескольким направлениям. Одно из них – повышение динамического воздействия на сыпучий материал, который находится на сите. Кроме того, наиболее важными являются вопросы энерго- и ресурсосбережения, следовательно, развитие технологии процессов грохочения является чрезвычайно актуальным. Добиться повышения эффективности процессов грохочения можно, например, за счет внедрения нового классифицирующего оборудования с большей производительностью и меньшей энергоемкостью, а также разработки новых и модернизации существующих конструкций грохотов.

Предлагаемое конструкторское решение. При грохочении частиц достаточно крупного размера (с низкой удельной поверхностью) слой материала на грохоте может составлять одну или несколько частиц среднего размера. Все частицы находятся в непосредственной близости от сита, и эффективность прохождения сквозь него проходовых частиц зависит только от соотношения их размера и размера отверстий сита [3].

При разделении более мелких частиц (с высокой удельной поверхностью) распределение материала тонким слоем по просеивающей поверхности уже неприемлемо из-за большой требуемой поверхности грохота, и материал приходится подавать на грохот относительно толстым слоем. При этом проходовой частице требуется некоторое время, чтобы достичь просеивающей поверхности, и это время может стать определяющим в формировании кинетики извлечения проходowych частиц, т.е. определяет производительность грохота. Кроме того, чтобы движение частиц к просеивающей поверхности состоялось, необходимо обеспечить их подвижность в слое, то есть привести материал в состояние псевдооживления, для чего используют вибровоздействие на материал со стороны просеивающей поверхности. Таким образом, физическим содержанием этого процесса является случайная миграция частиц в слое виброоживленного материала с возможностью выхода проходowych частиц к просеивающей поверхности. Полный выход всех проходowych частиц к просеивающей поверхности и определяет кинетику грохочения [1, 3].

В результате исследований нами был предложен, разработан и изготовлен вибрационный грохот, содержащий короб с ситом, установленный на упругих опорах, вибровозбудитель и установленные над поверхностью сита возбуждающие элементы (ВЭ), выполненные в виде стержней, закрепленных на раме, при этом ВЭ могут быть подвижными и снабженными приводом, а также неподвижными и съемными (рис. 1). Данное решение запатентовано [4].

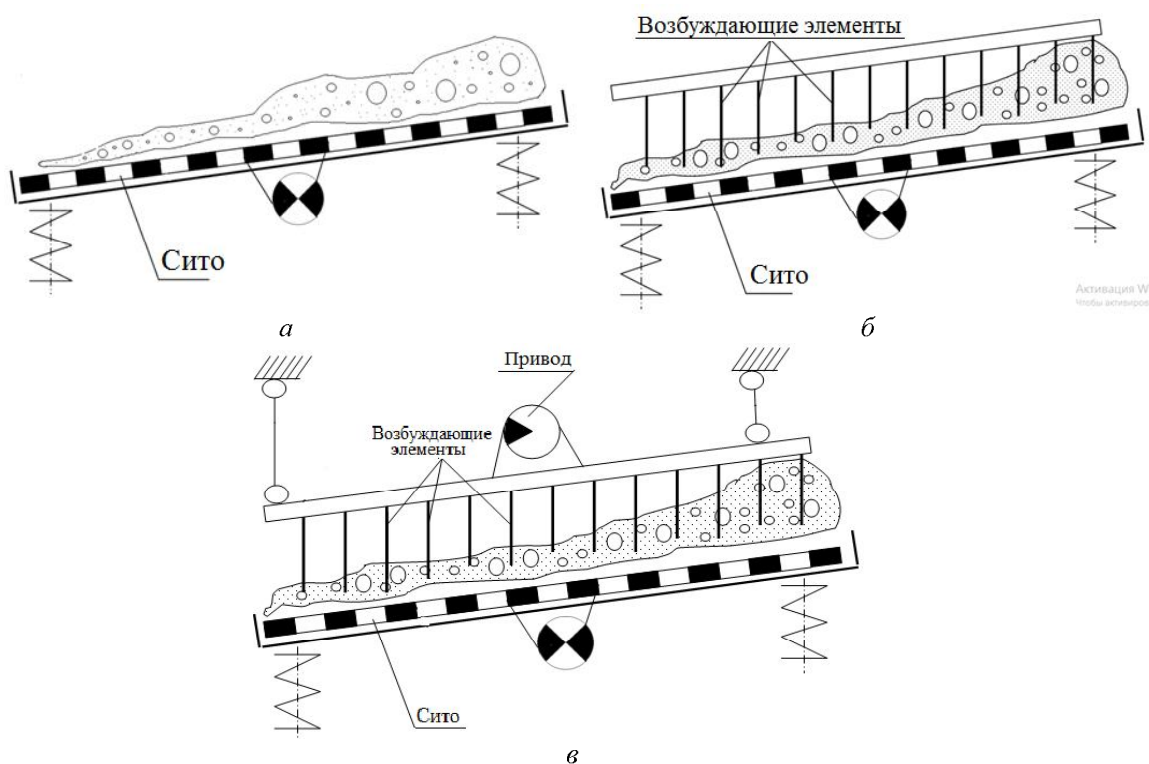


Рисунок 1 - Схема виброгрохота: а - без возбуждающих элементов; б - со статическими возбуждающими элементами; в - с динамическими возбуждающими элементами

Грохот (рис. 2) содержит сито 6, на которое подается сыпучий материал 5. Сито 6 размещено в коробе, установленном на упругих опорах, и приводится к колебательному движению вибровозбудителем 2. Вибровозбудитель 2 приводится в движение от электродвигателя 1 с помощью ременной передачи. Сыпучий материал находится в бункере 3,

оснащенном дозаторной крышкой. Подрешетчатый продукт попадает в емкость 7, а над-решетчатый собирается в емкости 8. Предлагаемый вибрационный грохот содержит ВЭ 9, выполненные в виде стержней, закрепленных на раме, при этом ВЭ выполнены подвижными и снабжены приводом 10.

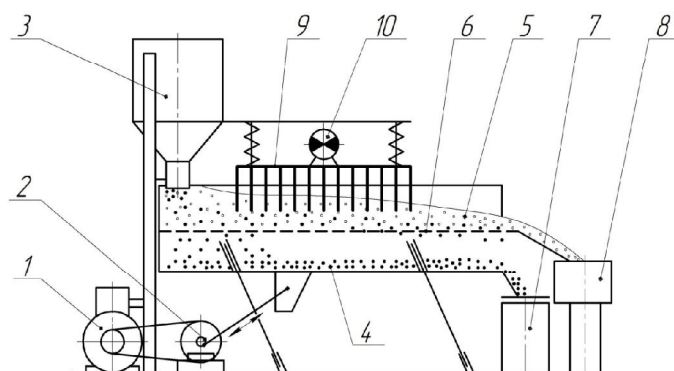


Рисунок 2 - Грохот горизонтальный эксцентриковый

Вибрационный грохот работает следующим образом.

Исходный сыпучий материал 5 подается на просеивающую поверхность сита 6, установленного в коробе, из бункера 3, регулируясь дозаторной крышкой. Возбуждающие элементы 9 создают дополнительное воздействие на сыпучий материал 5. Материал, двигаясь по ситам 6, под воздействием создаваемых вибровозбудителем колебаний разделяется на верхнюю и нижнюю фракции. Упругие опоры обеспечивают подвижность короба с ситом 6 для создания колебательных движений. Двигатель 1 обеспечивает вибровозбудитель 2 постоянной частотой вращения с помощью ременной передачи.

Данный грохот (рис. 3) представляет собой физическую масштабную модель реальных грохотов современной промышленности, т.е. полученные далее результаты могут быть достаточно легко интерпретированы для реального производства. Основным преимуществом данной установки является то, что она снабжена дополнительными ВЭ.



Рисунок 3 - Экспериментальная установка нового вибрационного грохота

Авторами установлено, что процесс грохочения делится на две фазы: прохождение зерен материала нижнего класса к ситам через весь слой и непосредственно прохождение зерен материала через сито.

В результате теоретических расчетов предложена усовершенствованная ячеечная модель процесса грохочения сыпучих материалов, которая позволяет эффективно моделировать кинетику грохочения, а также учитывать характер проникновения частиц различной крупности через отверстия сита, диффузионный и сегрегационный механизмы движения проходных частиц в принудительном виброожиженном слое.

Создана математическая и физическая модели экспериментальной установки нового виброгрохота с дополнительными ВЭ. По разработанной математической модели ячеечного грохочения выполнены численные исследования по выявлению влияния параметров процесса на кинетику грохочения и состояние проходных частиц в сыпучем слое, которые показали, что введение в поток грохотимого материала дополнительных ВЭ приводит к возрастанию интенсивности прохождения нижнего класса сыпучего материала к ситам, соответственно к увеличению эффективности процесса грохочения сыпучих материалов (рис. 4).



Рисунок 4 - Вид потока материала с использованием возбуждающих элементов

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

В результате теоретических исследований установлено, что повышение динамического воздействия на сыпучий материал может значительно улучшить первую фазу грохочения. И вследствие этого производительность процесса грохочения повышается.

Предлагаемое нами техническое решение направлено на ускорение первой фазы грохочения, соответственно на повышение эффективности процесса грохочения.

Список литературы

1. Вайсберг Л.А. Проектирование и расчет вибрационных грохотов. - М.: Недра, 1986. – 144 с.
2. J. Detyna, Stochastic Models of Particle Distribution in Separation Processes, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2010, no. 10, pp.15–26.
3. Огурцов В.А. Стохастическая модель распределения проходных частиц в слое сыпучего материала при виброгрохочении // Строительные материалы. - 2007. - № 10. - С. 38-39.
4. Дудкин М.В. Вибрационный грохот / М.В. Дудкин, А.В. Вавилов, Г.А. Гурьянов и др. // Инновационный патент РК № 31145. МПК В07В 1/40. Оpubл. 16.05.2016, бюл. № 5.

Получено 01.06.2017

УДК: 537.523/.527

С.В. Плотников

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

А.Д. Погребняк

Сумский государственный университет, г. Сумы

Е.О. Тлеукунов, Н.К. Ердыбаева

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

МИКРОСТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)_N ПОКРЫТИЙ ДО И ПОСЛЕ ИМПЛАНТИРОВАНИЯ ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ АЗОТА

Ионная имплантация является одним из основных методов модификации поверхности твердых тел с целью улучшения физико-механических свойств: трения, износа, коррозии, адгезии, усталостной прочности и т.д. [1-5]. Ионная имплантация (ИИ) широко используется для легирования полупроводников (диэлектриков) в микро- и нанoeлектронике, медицине, авиации, химической и авиационной промышленности [3-7]. Основным достоинством этого метода является сохранение размеров образцов, локальность (небольшой пробег), высокая воспроизводимость, отсутствие проблем с адгезией и пр. [5-11]. Для улучшения свойств металлов, сплавов, керамики (или изделий из них) необходимы дозы имплантации ионов $5 \cdot 10^{16}$ - $8 \cdot 10^{17}$ см⁻². Однако в отдельных случаях необходима очень высокая доза имплантации $(1-2) \cdot 10^{18}$ см⁻², что соответствует количеству атомов $(1-5) \cdot 10^{23}$ см⁻³ в решетке подложки в области имплантации (т.е. на глубину пробега ионов). С другой стороны, в последнее время большой интерес проявляется к исследованию нового класса материалов (высокоэнтропийных сплавов – ВЭС) с числом атомов не меньше 5 с их атомным содержанием в сплаве от 5 до 35 at.%, в первую очередь из-за их блестящих характеристик [6-11]. Формирование из этих сплавов покрытий из нитридов или карбидов позволяет значительно расширить спектр этих свойств и даже улучшить их. На сегодняшний день достаточно хорошо изучены свойства нитридов, состоящих в основном из 5, 6, 7 элементов, но в отдельных случаях могут иметь в своем составе до 19 разнородных атомов [11].

Из-за того, что нитридные покрытия из ВЭСов обладают более высокими свойствами и характеристиками в процессе испытаний, к ним в мире уделяют также большое внимание. Однако в связи с тем, что при определенных условиях работы таких покрытий необходима высокая стойкость к окислению и радиации (облучению) этих нитридов из ВЭСов, стоит задача проверить эти системы (нитридные покрытия) на стойкость к облучению. За последние 1,5-2 года в литературе было опубликовано всего несколько работ об использовании ионной имплантации для улучшения твердости, индекса пластичности, стойкости к коррозии при внедрении в покрытие ионов Cu^+ , Au^+ , N^+ с облучаемой дозой от $8 \cdot 10^{16}$ до $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [11-14]. Было обнаружено улучшение свойств, например твердости, в интервале $(1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ доз имплантации [14]. Таким образом, из анализа опубликованных работ по исследованию характеристик и свойств нитридных многоэлементных покрытий видно, что интервалы доз имплантации очень небольшие, особенно для улучшения физико-механических характеристик. Облучение ионами N^+ дозой до 10^{18} см^{-2} , когда доза внедренных ионов может составить атомную концентрацию вещества твердого тела ($1 \cdot 10^{23}$ - $5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$), не изучены еще совсем. Также видно из представленного анализа работ, что данное направление работ достаточно актуально на сегодняшний день. Поэтому в этой работе мы ставили задачу: исследовать микроструктуру, физико-механические свойства наноструктурных многоэлементных покрытий, облученных очень высокими дозами ионов N^+ до 10^{18} см^{-2} .

Экспериментальная часть. ВЭС наносился на подложку из стали марки 12Х18Н9Т в качестве подложки с размерами $15 \times 15 \times 2,5 \text{ мм}$ и с шероховатостью в исходной поверхности $Ra \approx 0,09 \text{ мкм}$. Поверхность подложки обрабатывали с помощью тлеющего разряда, чтобы очистить и активировать его перед нанесением. Для нанесения покрытий было использовано вакуумно-дуговое устройство Булат-6 с шестью испарителями (Ti, Hf, Zr, Nb, V, Ta), что позволяет нанесение наноструктурированных покрытий в импульсном режиме с переменной амплитудой импульса и частотой импульса.

На рис. 1 показана схема системы осаждения. Вакуумная камера (1) (базовое давление камеры составляло 0,001 Па) была оснащена системой автоматического регулирования давления азота (2) и шестью испарителями, состоящими из Ti, Hf, Zr, Nb, V, Ta (чистота металлической мишени была 99,8%). Держатель подложки (5), на котором были размещены подложки, был установлен на вращающейся пластине из нержавеющей стали ($300 \times 300 \text{ мм}$) (6). Булат-6 был также оборудован источником напряжения постоянного тока (7), значение которого может изменяться от 5 до 1000 В, а генератор импульсного напряжения (8) с возможностью регулировки амплитуды импульса напряжения от 0,5-2 кВ и частотой повторения 5-7 кГц. Процесс очистки подложки проводят с использованием ионов молибдена в течение 3-5 мин при применении потенциала на 1 кВ подложки. Кроме того, азот впрыскивают в камеру, и нитриды Ti, Hf, Zr, Nb, V, Ta осаждаются на противоположных сторонах подложки. Когда осаждение первых слоев было закончено, процесс осаждения приостанавливался и подложки переворачивались на угол 180° , затем осаждение снова начиналось. Таким образом, средняя скорость осаждения составляла 1-2 нм/с. Ток дуги составлял 95-100 А во время осаждения, давление азота в камере - 0,5 Па, расстояние между испарителем и подложкой - 250 мм, а температура подложки - 250-350 $^\circ\text{C}$.

Во время нанесения покрытий на подложку импульсный потенциал составлял -40 В (с длительностью 10 мкс и частотой повторения 7 кГц). Энергия пучка ионов He^+ была зафиксирована на уровне 1,5 МэВ, а другие экспериментальные параметры, относящиеся к нормальному падению ионов, имели угол рассеяния $\theta = 170^\circ$, ионы He с дозой 5 μC и с разрешением детектора энергии 16 кэВ [12].

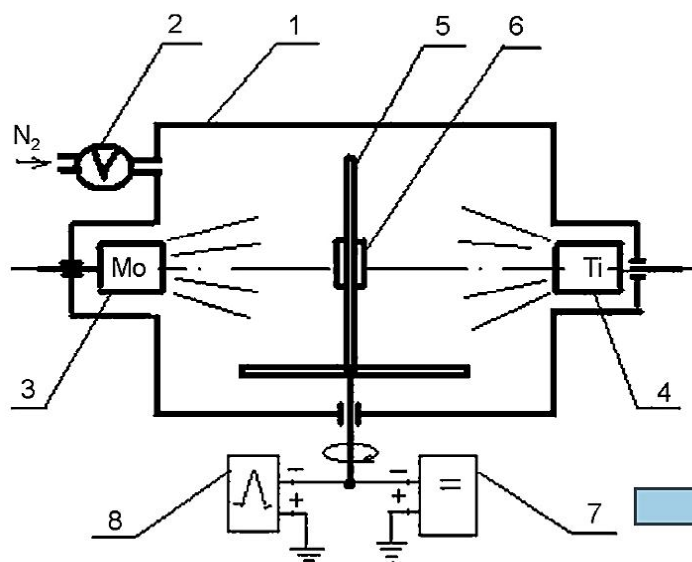


Рисунок 1 – Схематическое изображение системы осаждения «Булат-6»: 1 - вакуумная камера; 2 - автоматическая система контроля давления азота; 3 - молибденовый испаритель; 4 - титановый испаритель; 5 - держатель подложки; 6 - подложка; 7 - DC источник напряжения; 8 - высоковольтный генератор импульсов

Катоды из ВЭС системы Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta были получены путем вакуумно-дуговой плавки в атмосфере аргона с высокой чистотой, используя неплавящийся электрод в водоохлаждаемом медном сосуде. Нитридные покрытия наносились вакуумно-дуговым испарением катода в устройстве Булат-3Т-М [13]. Параметры осаждения и элементный состав катода и нитридных покрытий представлены в табл. 1, где U_b - напряжение смещения, приложенного к подложке, P_N - давление азота в камере осаждения. Импульсный режим осаждения был выбран для того, чтобы увеличить энергию ионно-плазменного потока, улучшить адгезию покрытий, нанесенных на подложку, а также для получения более дисперсной структуры покрытий. Стальные диски (А 570 Grade 36) с диаметром 45 мм и толщиной 4 мм были использованы в качестве подложки.

Таблица 1

Параметры осаждения и концентрации элементов в $(TiHfZrVNbTa)_N$ покрытия

Номер серий	U_b , V	P_N , Torr	Концентрация, at. %						
			N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	150	3×10^{-3}	54	7,03	8,52	11,30	5,02	9,93	4,20
2	70	4×10^{-3}	55	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24
3	150	3×10^{-4}	46	9,04	9,8	12,81	5,60	12,13	4,62
4	150	3×10^{-3}	45,7	9,05	9,85	12,91	5,65	12,18	4,67
5	150	7×10^{-4}	53	9,72	8,44	9,42	6,54	8,1	4,78
6	150	7×10^{-3}	54	9,38	8,2	9,10	6,54	8,1	4,78
7*	150	7×10^{-4}	44	9	11	12	7	12	5
8**	150	7×10^{-4}	46	10	11	9	10	10	4
Катод	—	—	—	21,52	18,77	15,5	10,2	18,2	15,81

* – концентрация была определена с использованием POP (перед имплантацией);

** – концентрация после ионной имплантации.

Ионная имплантация ионами N^+ с энергией 60 кэВ была сделана на полупромышленном имплантере в вакууме, где плотность тока не превышала $0,1 \text{ mA/cm}^2$.

Для исследования структуры и субструктуры образцов с покрытиями, а также измерения фазового состава покрытий были использованы в экспериментах рентгеновские дифрактометры ДРОН-4 в излучении $CrK\alpha$ и RINT-2500 V с использованием позиционно-чувствительного пропорционального счетчика (PSPC/MDGT). Рабочие значения напряжений и тока рентгеновского дифрактометра равны 40 kV и 300mA соответственно. Съемку спектров XRD проводили под углами 2° , 3° , 10° и 30° для образцов в исходном состоянии (после осаждения покрытия). Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-4 в излучении $CuK\alpha$ (длина волны $\lambda=0,154178 \text{ nm}$) с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась по схеме θ - 2θ -сканирования с фокусировкой по Брэггу-Брентано в интервале углов $25 - 90^\circ$. Исследования проводились в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,02-0,2^\circ$ и длительностью накопления импульсов в каждой точке $10 - 100 \text{ s}$ в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов. Для анализа элементного состава использовались два метода: микроанализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на растровом электронном микроскопе JEOL-7000F (Japan), а также SIMS-анализ (SIMS - масс-спектрометрия вторичных ионов) с помощью времяпролетного спектрометра (ULVAC-PHI TRIFTV nanoTOF, Physical Electronics, Inc., Japan). Для исследования распределения элементов вблизи поверхностного слоя применялся метод PIXE (PIXE - метод индуцируемого частицами характеристического рентгеновского излучения) с использованием микропучка протонов $1,5 \text{ MeV}$ с диаметром пучка около $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. Дополнительно использовался растровый электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром JSM-6010 LA (JEOL, Japan). Измерения проводились при низком вакууме и рабочем ускоряющем напряжении 20 kV.

Анализ структуры и фазового состава проводился на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F с энергией электронов до 200 keV, для чего с помощью ионного пучка были подготовлены фольги или ламельки.

Измерения микротвердости и модуля упругости проводились методом динамического вдавливания пирамидки Берковича (Triboindenter TI-950 (HYSITRON, Inc.)), при этом получалось трехмерное изображение отпечатка, исходя из которого можно оценить глубину вдавливания и определить значение приведенного модуля упругости. Измерения проводились при изменении нагрузки индентора от 500 до $10\,000 \text{ }\mu\text{N}$ [15-18].

Результаты и обсуждение. Из табл. 1 видно, что повышение давления от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ приводит к повышению концентрации азота в составе покрытия. При этом содержание металлических элементов, таких как Ti, Nb, V, уменьшается. Изменение давления в камере в процессе осаждения приводит также к изменению концентрации элементов в покрытии, которые отличны от характерных для состава литого катода (табл. 1).

На рис. 2 представлены XRD-спектры (XRD - рентгенодифракционный анализ) нитридных покрытий, полученных из ВЭС при различных давлениях азота в процессе осаждения.

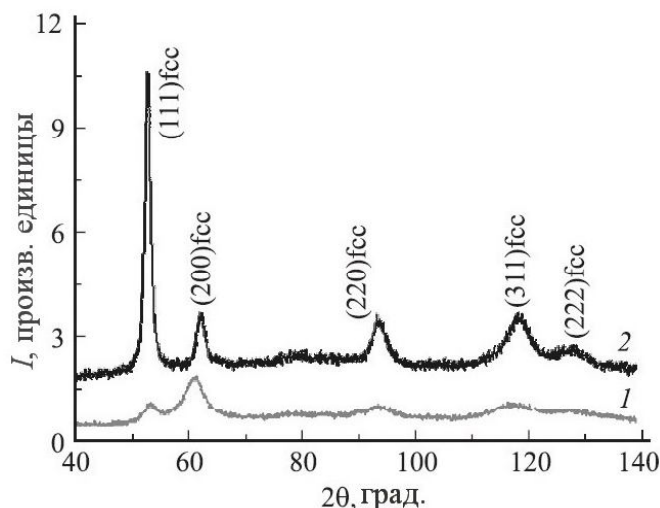


Рисунок 2 – Участки дифракционных спектров покрытий системы (TiZrHfVNbTa)N, полученных при разных $P_N = 3 \cdot 10^{-4}$ (1) и $3 \cdot 10^{-3}$ (2) Torr

Из результатов XRD-анализа видно, что в качестве основной кристаллической фазы формируется фаза с ГЦК решеткой, что характерно для структуры нитрида многоэлементного сплава. Средний размер кристаллитов ГЦК фазы в покрытиях при низком давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Torr, определенный по формуле Шеррера, составляет около 8 nm. При этом формируется преимущественная ориентация роста кристаллитов с плоскостью (200), параллельной поверхности (при этом ось текстуры [100] перпендикулярна плоскости поверхности). Согласно исследованиям твердости покрытий по Виккерсу, в этом случае наблюдается высокая твердость $51 \pm 0,7$ GPa. Спектр 2 на рис. 2, отвечающий покрытию, полученному при сравнительно высоком давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, имеет принципиальное отличие: появляется преимущественная ориентация плоскости (111), параллельной поверхности роста, что проявляется в виде существенного увеличения относительной интенсивности пиков от соответствующей плоскости. Средний размер кристаллитов ГЦК фазы покрытия, осажденного при более высоком давлении, значительно увеличивается и составляет уже (17–20) nm.

РДА анализ напряжений проводили на (TiHfZrVNbTa) N покрытия, осажденного при $U_s = -150$ В и $3 \cdot 10^{-3}$ давления, используя метод $\sin^2\Psi$.

Рис. 3 показывает эволюцию параметра решетки (TiHfZrVNbTa)N кристаллитов, измеренных от (220) межплоскостного расстояния в зависимости от $\sin^2\Psi$. Линейное изменение наблюдается в угловом Ψ диапазоне 20–72°, с отрицательным наклоном указывающее на наличие сжимающего напряжения. Отклонение от линейности при низких значениях $\sin^2\Psi$ может отражать наличие напряжения градиентов по глубине пленки или в более сложном напряженном состоянии из-за наличия взаимодействующих кристаллитов соседних с гексагональной структурой (рис. 3). Анализ напряжений был проведен в предположении макроскопически (упругого) изотропного образца, который подвергается осесимметричному двухосному напряженному состоянию в плоскости.

Концентрации элементов, составляющих покрытия, однородны по толщине. Имплантация ионов N^+ приводит к частичному распылению поверхностного слоя, однако при этом увеличивается концентрация N^+ до 90 at% (рис. 4, табл. 2).

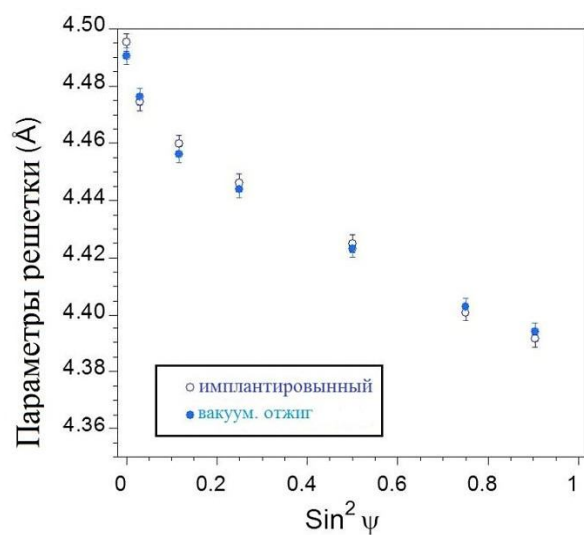


Рисунок 3 – Зависимость параметров решетки от $\sin^2 \psi$ после имплантирования и отжига для серии 2

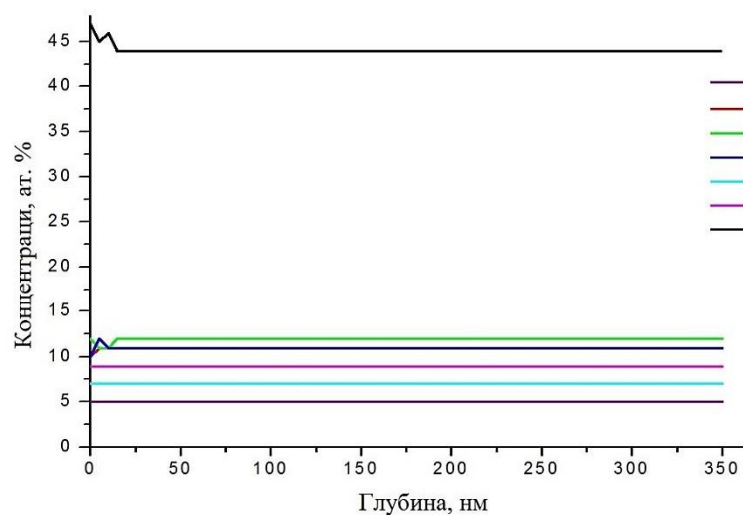


Рисунок 4 – Распределение концентрации элементов по толщине покрытия после осаждения (а), в результате имплантации N^+ (б) для серии 8

Таблица 2

Распределение концентрации элементов по толщине покрытия

Концентрации, ат. %	Ta	Hf	Nb	Zr	V	Ti	N
578 исходный	5	12	12	11	7	9	44
Распределение концентрации элементов по толщине покрытия после имплантации							
Концентрации, ат. %	Ta	Hf	Nb	Zr	V	Ti	N
578 после имплантации N^+	4	9	10	11	10	10	46

Следует отметить, что увеличение концентрации N^+ до 64 at.% - это интеграл концентрации по глубине анализа покрытия. В реальности на глубине проективного пробега концентрация N достигает 90 at.%.

На рис. 5 представлены зависимости нанотвердости и приведенного модуля упругости E_r от глубины вдавливания.

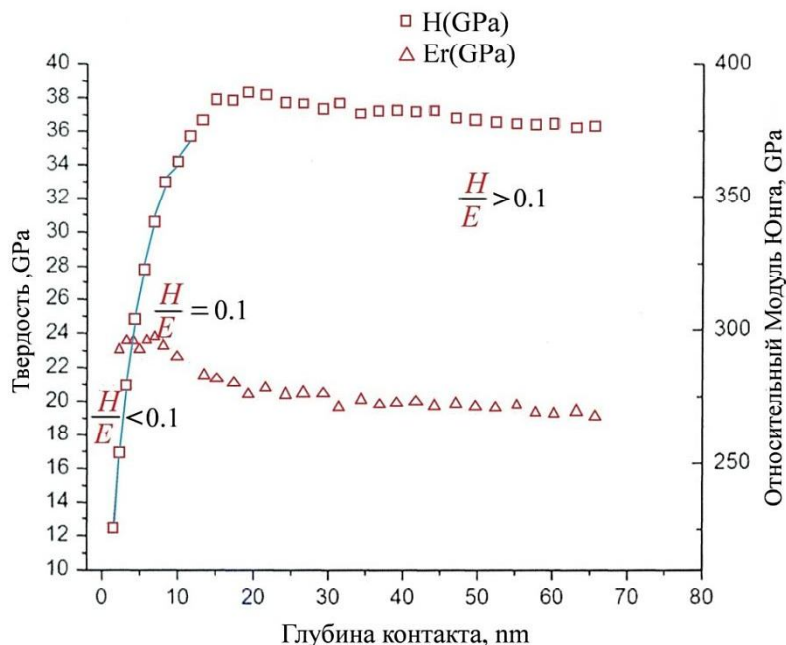


Рисунок 5 – Результаты измерения твердости и модуля упругости в динамическом режиме для покрытия $(TiZrHfVNbTa)N$ до имплантации N^+ , серия 2 ($\frac{H}{E}$ - индекс пластичности)

Нанотвердость имеет максимальное значение 28 GPa, а модуль упругости составляет 230-240 GPa при $P=3 \cdot 10^{-4}$ Торг. Следует отметить, что увеличение индекса пластичности $H/E \geq 0,1$ свидетельствует о превосходной стойкости к износу. Для образцов с покрытиями, осажденными при $3 \cdot 10^{-3}$ Торг, имеющими более высокую концентрацию N в покрытии, твердость покрытия возрастает до 34,6 GPa.

Имплантация ионов N^+ дозой 10^{18} см^{-2} приводит к уменьшению твердости на поверхности до 12 GPa, которая начинает возрастать с глубиной, и на больших глубинах ≥ 200 нм твердость выходит на максимум (23 GPa), что близко к значению в исходном состоянии (после осаждения).

На рис. 6 представлено изображение поверхности покрытия $(Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N$ после осаждения и ионной имплантации N^+ (10^{18} см^{-2}).

Произошло уменьшение шероховатости поверхности покрытия за счет распыления тонкого слоя с поверхности покрытия (рис. 6,б). Видна типичная капельная фракция, которая часто формируется (из-за отсутствия имплантации) при вакуумно-дуговом испарении катода.

На рис. 7 представлены результаты микроанализа образцов по толщине покрытия и подложки (из стали).

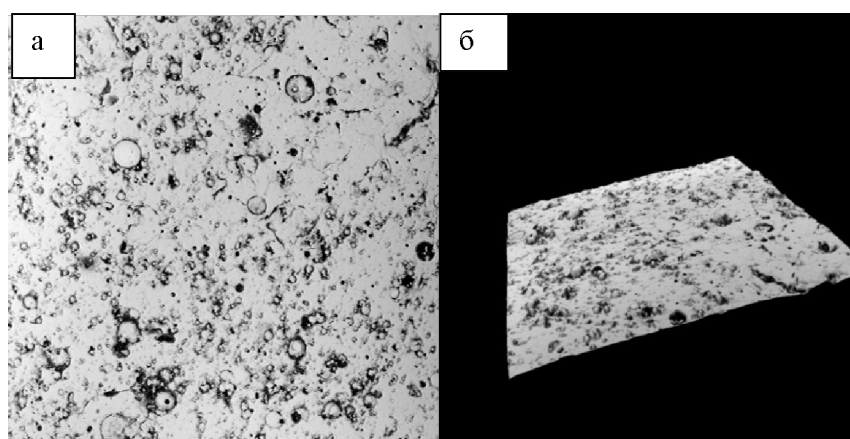


Рисунок 6 – РЭМ-изображение покрытий (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N серии 2:
а - поверхность покрытия; б - вид шероховатости

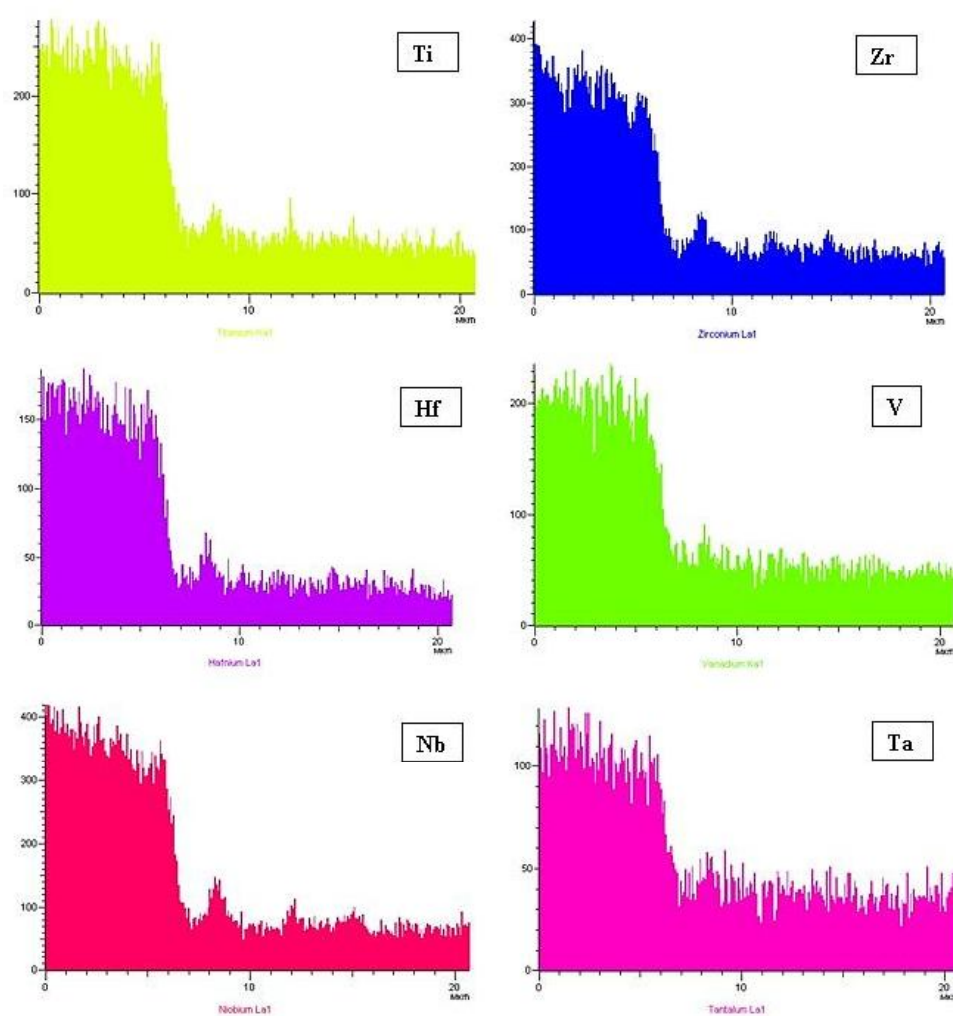


Рисунок 7 – Микроанализ элементов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)
на поперечном сечении покрытий серии 2

Как видно, толщина покрытия не превышает 6 мкм. Распределение элементов по глубине (толщине) покрытия указывает на его однородность (в пределах погрешности определения EDS).

Из всего вышеизложенного можно сделать следующее заключение.

При имплантации наноструктурных (TiHfZrNbVTa)N покрытий очень высокими 10^{18} см⁻² дозами ионов N⁺ формируется многослойная структура, при этом происходит уменьшение твердости до 12 GPa в приповерхностной области и последующее увеличение её с глубиной, где на больших глубинах ≥ 200 нм твердость выходит на максимум (23 GPa). Снижение микротвердости имплантированных образцов обусловлено распылением тонкого слоя поверхности покрытия, что влечет за собой уменьшение шероховатости поверхности покрытия посредством исключения капельной фракции, которая формируется вследствие эрозии катода при вакуумно-дуговом осаждении.

Повышение давления в камере для осаждения до $3 \cdot 10^{-3}$ Торр приводит к значительному повышению концентрации азота в составе покрытия и снижению содержания металлических элементов, таких как Ti, Nb, V.

Полученные покрытия демонстрируют увеличение индекса пластичности $H/E \geq 0,1$, что свидетельствует о превосходной стойкости к износу и подтверждено предварительными испытаниями на скретч-тестере.

Список литературы

1. Pogrebnjak A.D., Tolopa A.M. A review of high-dose implantation and production of ion mixed structures // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1990. – Vol. B52. – P. 24-43.
2. Komarov F.F. *Ion Beam Modification of Metals*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia. – 1992.
3. Lavrentiev V.I., Pogrebnjak A.D. High-dose ion implantation into metals // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 99. – P. 24-32.
4. Ivasishin O.M., Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N. *Nanostructured Layers and Coatings Formed by Ion-Plasma Fluxes in Titanium Alloys and steels*. – Kiev, Ukraine: Academperiodika, 2011. – P. 270.
5. Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 82, №12. – P. 1135–1159.
6. Senkov O.N., Senkova S.V., Dimiduk D.M., Woodward C., Miracle D.B. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo0.5Ta0.5TiZr alloy // *Journal of Materials Science* – 2012. – Vol. 47. – P. 6522–6534.
7. Salishchev G., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 591. – P. 11-24.
8. Braic V., Alina Vladescu, Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 211. – P. 117–121.
9. Tsai D.C., Huang Y.L., Lin S.R., Liang S.C., Shieu F.S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 257. – P. 1361–1367.
10. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. Vol.83, № 11. – P. 1027-1061.
11. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadías G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol O.V. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 147, № 3. – P. 1079-1091.

12. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coating and its resistance to irradiation with Au⁺ ions // Technical Physics Letters. – 2015. – Vol. 41, № 11. – P. 1054-1057.
13. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I. V., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M., Oyoshi K., Amekura H., Takeda Y. Influence of Implantation of Au⁺ Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHf VNbTa)N Coating // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57, № 8. – P. 1559-1564.
14. Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based on ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2013. – Vol. 301. – P. 29.
15. Uglov V.V., Abadias G., Rovbut A.Y., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Skuratov V.A., Petrovic S. Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)0.54Al0.46N films implanted by He⁺ ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2015. – Vol. 354. – P. 269- 273.
16. Комаров Ф.Ф. Радиационная стойкость высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N / Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк, С.В. Константинов // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 85. - № 10. – С. 105-110.
17. Plotnikov S.V., Pogrebnjak A.D., Tleukenov Y.O., Erdybaeva N.K. Functional properties of multi-layer vacuum-arc TiN/ZrN coatings // Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110.
18. Tleukenov Y.O., Plotnikov S.V., Erdybaeva N.K., Pogrebnjak A.D. Studying of nanocomposite films' structure and properties obtained by magnetron sputtering // Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110.

Получено 31.05.2017

УДК: 537.523/.527

С.В. Плотников

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

А.Д. Погребняк

Сумский государственный университет, г. Сумы

Е.О. Тлеукунов, Н.К. Ердыбаева

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

СТРУКТУРА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N

В последнее десятилетие был разработан новый класс металлических соединений, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), атомный процент которых находится в интервале от 5 до 35%. Состав (содержание) элементов - от 5 до 7 и более. Получаемый твердый раствор является термодинамически устойчивым (ОЦК и ГЦК решетки) и высокопрочным [1-4]. Получение нитридов или карбидов на основе ВЭСов является еще более актуальной задачей из-за высокой твердости, достигающей до 46 GPa (сверхтвердость), термодинамической стабильности до 1000 °С, износостойкости, коррозионной стойкости и т.д.

Хорошо известно, что уже в 80-х годах XX века нитрид титана, полученный методом физического осаждения (PVD), был использован в качестве износостойкого покрытия, нанесенного на быстрорежущую сталь. Такие тугоплавкие металлы, как Ta, V, или Hf, часто используются в нитридных покрытиях, в комбинациях с Ti, но их потенциал до сих пор не раскрыт в полной мере. Эти элементы зачастую используются в разных соедине-

ниях, но в преобладающем большинстве как легирующие элементы. Поскольку промышленный интерес все еще направлен на разработку материалов покрытий, обладающих значительно повышенной износостойкостью, трещиностойкостью и твердостью, продолжают исследования по подбору элементов и их комбинаций для решения этих задач. Покрытия, полученные вакуумно-дуговым испарением катода (работающего в импульсном режиме) на основе (Ti, Zr, Hf, V, Nb) и (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), имеют превосходные физико-механические свойства и могут быть использованы в разных отраслях промышленности (машиностроение, энергетической, автомобильной, нефтегазовой, горнорудной и металлургической). Нами разработана концепция получения сверхтвердых покрытий на основе многоэлементных и многослоевых систем (наноразмерной толщиной с высокой твердостью ≥ 40 GPa, термической стабильностью ≥ 1000 °C, высокой стойкостью к износу и коррозионной стойкостью) [5-6].

Экспериментальная часть. Покрытия были получены методом вакуумно-дугового осаждения на установке «Булат-6» при испарении мишени из ВЭС системы Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta в среде реакционного газа азота (N_2) на полированную поверхность подложки из нержавеющей стали. Параметры осаждения приведены в табл. 1, где U - постоянный отрицательный потенциал смещения на подложке, P_N - давление азотной атмосферы при осаждении; ток дуги изменялся незначительно от 95 до 110 А, ток фокусировки - от 0,4 до 0,5 А. Значение U было выбрано (-70 и -200 В) на основе исследований аналогичных покрытий [7].

Таблица 1

*Параметры осаждения и элементный состав
исследуемых покрытий (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N*

Серия	U, V	P_N, Torr	Концентрация, at. %						
			N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	-70	$3 \cdot 10^{-3}$	54	7,03	8,52	11,30	5,02	9,93	4,20
2	-150	$3 \cdot 10^{-4}$	46	9,04	9,80	12,81	5,60	12,13	4,62
3	-150	$4 \cdot 10^{-3}$	55	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24
4	-200	$7 \cdot 10^{-4}$	36	16,60	16,85	8,79	6,95	9,92	4,89
Катод	-	-	-	21,52	18,77	15,5	10,2	18,2	15,81

В отличие от [8], где осаждались нитридные покрытия из пятиэлементного ВЭС, в настоящей работе был использован катод из шести элементов и применялся импульсный режим осаждения при подключении высоковольтного импульсного генератора [9], что позволило усилить энергию ионно-плазменного потока в момент осаждения, улучшить адгезию покрытия к подложке и получить более дисперсную структуру покрытия. Покрытия толщиной до 8 μm осаждались на стальные пластины (далее подложка) из материала сталь 40. Параметры подложки 45×45 мм², а толщина 4 мм.

Анализ структуры и фазового состава проводился при помощи просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии JEM-2100 производства компании «JEOL Ltd.» (Япония) со STEM-системой и системой энергодисперсионного микро(нано)анализа INCA Energy TEM 350 с кристаллом X-MAX 80 компании «OXFORD Instruments Analytical Limited» (Великобритания) с высоким разрешением с энергией электронов до 200 keV, для чего были подготовлены из осажденных подложек (образцов) тонкие пленки диаметром 3 мм на установке «PIPS 691» методом прецизионной ионной полировки.

Результаты и обсуждение. Стойкость и стабильность структуры материалов при высокотемпературной обработке позволяют прогнозировать их свойства при высоких температурах. Формирование стабильного твердого раствора из всех составляющих нитридов подтверждает влияние высокой энтропии смешения на образование простой кристаллической решетки. Твердый раствор с ГЦК структурой термодинамически стабилен и не распадается даже во время отжига при 1173 К в течение двух часов [1]. Из табл. 1 видно, что для серий 3 азот в составе покрытия имеет наибольшее содержание. Следовательно, исследования на ПЭМ будут представлены для серий 3.

На рис. 1 с помощью микродифракции (при разрешении 20 нм) представлены результаты ПЭМ анализа: аморфная фаза (рис. 1,а) и поликристаллическая фаза (рис. 1б). Микродифракционный анализ зоны б (рис. 1,б) показал наличие пиков от плоскостей (200), (202), (004), (202), (402), которые свидетельствуют о формировании нитридных соединений, представленных в табл. 1. Как показали расчеты проективного пробега, $R_p \approx$ для ионов N^+ с энергией 60 КэВ составляет (68-72) nm в зависимости от состава покрытия (или изменения концентрации тугоплавких нитридов). Из результатов ПЭМ анализа (рис. 2) видно, что аморфизированный слой покрытия составляет свыше 40 nm, затем ниже этого слоя находится нанокристаллический слой с размерами нанокристаллитов (5-6) nm. Фазовый анализ этого слоя показывает формирование ГЦК фазы на основе твердого раствора, в котором Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta были случайным образом распределены в суб-решетке (рис. 2,б).

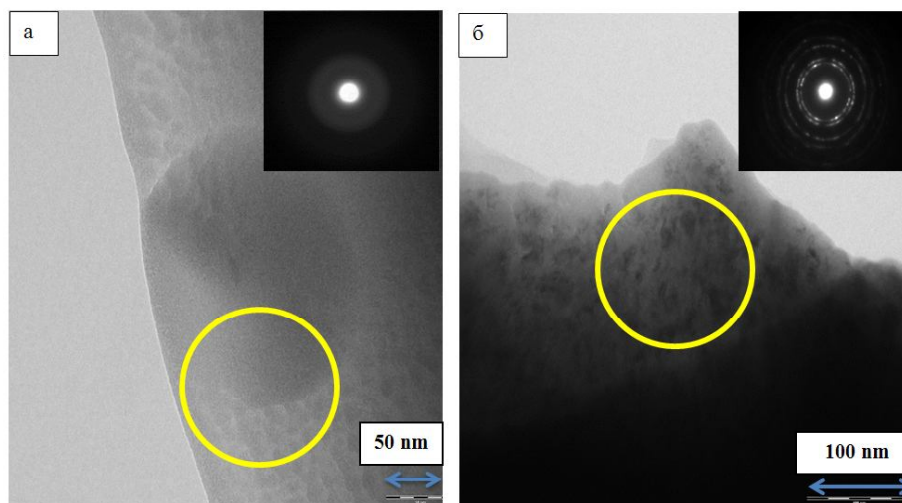


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения сечений покрытия (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N, в правом верхнем углу изображены микродифракции выделенной области: а - приповерхностный слой аморфных включений; б - приповерхностный слой поликристаллитов

В табл. 2 приведены результаты микродифракции для рис. 1 (а, б), где N – количество колец, D – диаметр кольца, r – радиус кольца, d(A) – межплоскостное расстояние, hkl – индексы Миллера. По результатам расшифровки электронограммы выявлены нитридные соединения высокоэнтропийных элементов, а также кристаллическая структура типа кубическая. Покрытия на основе (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру. Твердая фаза раствора с ГЦК структурой также является термодинамически стабильной, поскольку она не разлагается или образует других соединений, даже при отжиге до 873K в течение 30 минут. Стабильности фазы

твердого раствора ГЦК проявляется за счет эффекта с высокой энтропией [10]. Межплоскостные расстояния для различных участков, определенные исходя из данных микродифракции, показывают, что в приповерхностной области (рис. 2,б) проявляется отражение от плоскостей с ГЦК решеткой с межплоскостными расстояниями 0,235 нм (первое кольцо от центра, плоскость (200)) и 0,205 нм (второе кольцо от центра, плоскость (200)). Если бы пленка была тоньше, то микроанализ показывал бы содержание других элементов за счет «подсвечивания» матрицы.

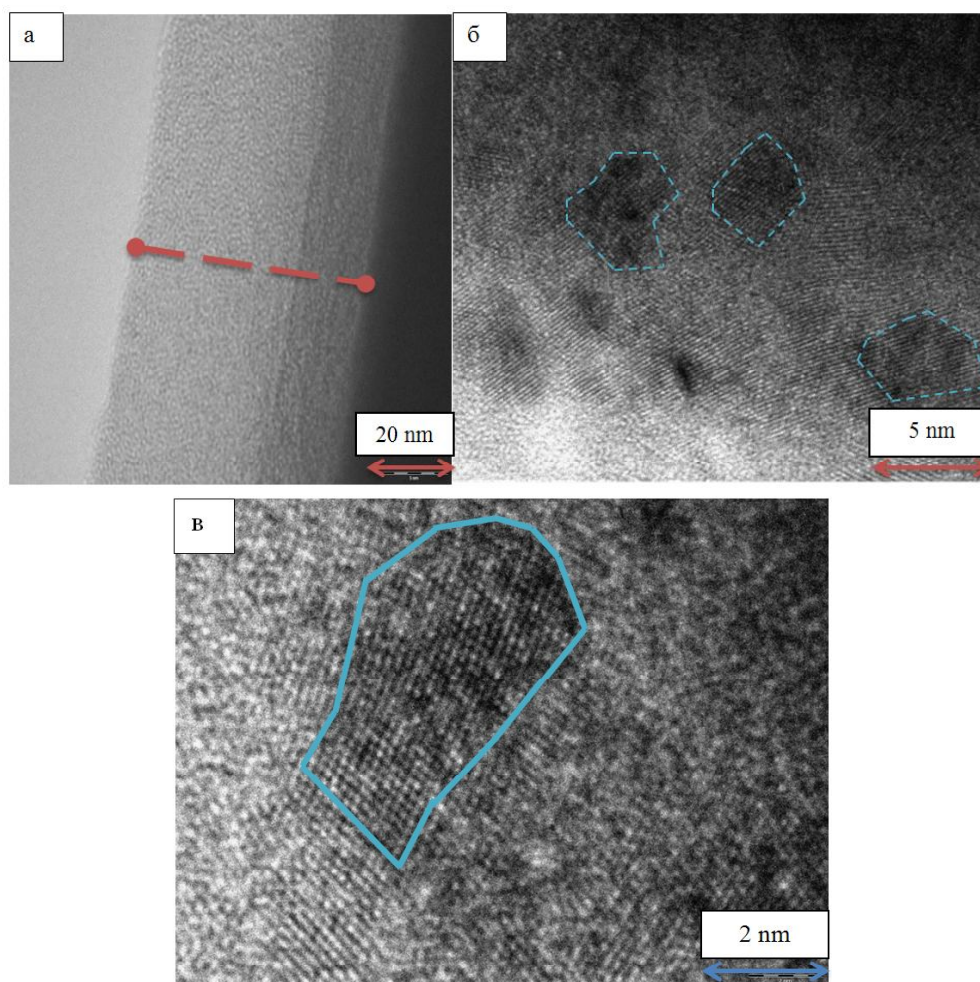


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения сечений покрытия (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N при разных увеличениях:
а - приповерхностный слой; б - участок покрытия поликристаллитов при разрешении 5 нм;
в) участок покрытия поликристаллита при разрешении 2 нм

Таким образом, в покрытиях выявлен твердый раствор ГЦК, в котором атомы Ti, Hf, Zr, V, Ta и Nb случайным образом распределены на подложке из стали. В работах [10,11,12] были получены нитридные соединения с ГЦК решеткой для систем AlCrTsTiZr, AlCrNbSiTiV и TiVCrZrY, где пленки на основе NbN демонстрируют множество интересных свойств, таких как высокая твердость и электропроводность, термостойкость и химическая инертность [11-16].

Таблица 2

Структурный анализ покрытия на основе (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N

N	D, mm	r, mm	$d(A)=C/r, \text{\AA}$	hkl	Структура кристалла
1	25,146	12,573	2,35107	200	Кубическая
2	28,876	14,438	2,047375	200	Кубическая
3	40,706	20,353	1,452366	202	Кубическая
4	47,564	23,782	1,242957	004	Кубическая
5	49,876	24,938	1,18534	202	Кубическая
6	64,016	32,008	0,923519	402	Кубическая

Из выбранного светлого участка в виде сетки (рис. 3,а) было выявлено присутствие аморфной фазы, определенной при микродифракции. На рис. 2 приведены снимки электронной микроскопии при разрешении до 2 нм. На этих снимках хорошо видны плоскости и их границы. На рис. 2,б видны темные зерна нанокристаллитов, средний размер кристаллитов которых составляет 5-6 нм (рис. 2,в). Прослойные зоны можно увидеть на рис. 2,а, где толщина первого слоя около 5 нм, а второго - 20 нм.

На рис. 3 представлен участок покрытия с нанозернами размером (5-6) нм, хорошо видны плоскости решетки и их границы. Межплоскостные расстояния, исходя из данных микродифракции, в (100) плоскости с ГЦК решеткой с соответствующими межплоскостными расстояниями 0,235 (200) и 0,205 нм (202).

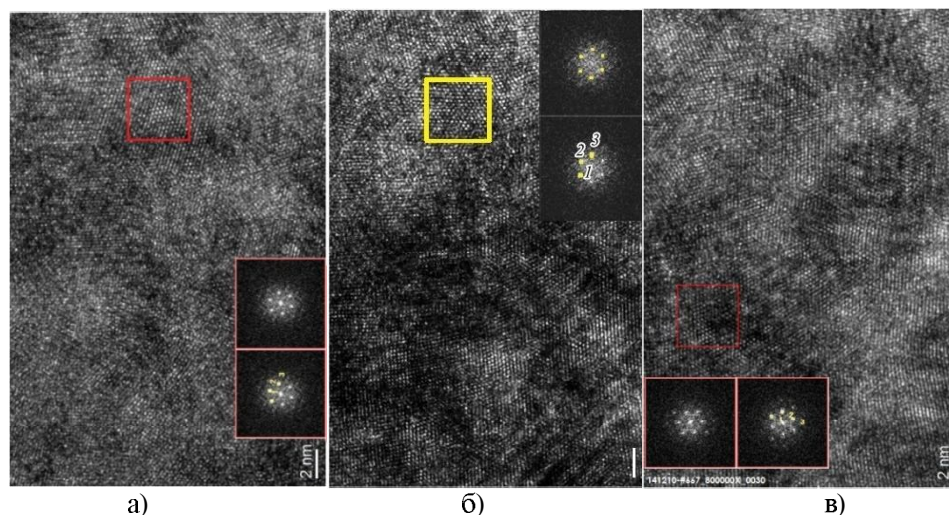


Рисунок 3 – Результаты исследований с применением высокоразрешающей электронной микроскопии образца серии 667: а - на глубине поверхностного слоя 130 нм; б - в приповерхностной области на глубине 120 нм; в - в покрытии на глубине 180 нм (в правом верхнем углу приведены результаты микродифракции от ограниченного квадратом участка)

На большой глубине от поверхности наноструктурного покрытия (рис. 3,а,б) наблюдается увеличение межплоскостного расстояния до 0,255-0,259 нм (плоскость (111)) и 0,226 нм (плоскость (200)), т. е. до значений, близких к полученным для объема материала по рентгенодифракционным данным. При этом на глубине 180 нм (рис. 3,в) отмечено появление отражений с межплоскостным расстоянием 0,275-0,278 нм. Известно, что ГЦК- и ГПУ-кристаллические решетки являются близкими по своей внутренней энергии с достаточно небольшим энергетическим барьером для преобразования. Также известно, что для нитридов переходных металлов с ГПУ решеткой межплоскостное расстояние

0,275-0,278 nm отвечает плоскости (100). В связи с этим можно предположить, что в локальных областях материала покрытия из-за неоднородности состава при сравнительно малом содержании азота, связанном с низким рабочим давлением, может происходить перестройка решетки из ГЦК в ГПУ по сдвиговому механизму. Движущей силой такого процесса может выступать большая термодинамическая стабильность ГПУ решетки при недостатке азотных атомов в октаэдрических междоузлиях.

Из участка (рис. 3,а) были выбраны трехкомпонентные системы в различных вариациях. В данном случае рассмотрена система для элементов Ti, V, N и V, Nb, N, то есть соединения с азотом для разных элементов. Состав трехкомпонентной системы в виде треугольника удобно изображать, пользуясь треугольником Гиббса-Розебома (рис. 4,б,в). Точки в вершинах треугольника отвечают содержанию в системе 100% каждого из составляющего элемента. Этот метод, предложенный Гиббсом, основан на том, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на каждую из равных сторон, равна высоте треугольника. Сумма построенных таким образом трех отрезков для любой точки внутри равностороннего треугольника равна длине его стороны. Для выражения общего состава системы по каждой из сторон треугольника откладывают процентное содержание одного из компонентов таким образом, чтобы одна из вершин отвечала 100% компонента, другая – 100% и третья – 100%. Процентное содержание системы Nb-N больше, чем для системы V-N, это приводит к формированию твердого раствора с повышенным содержанием нитрида Nb.

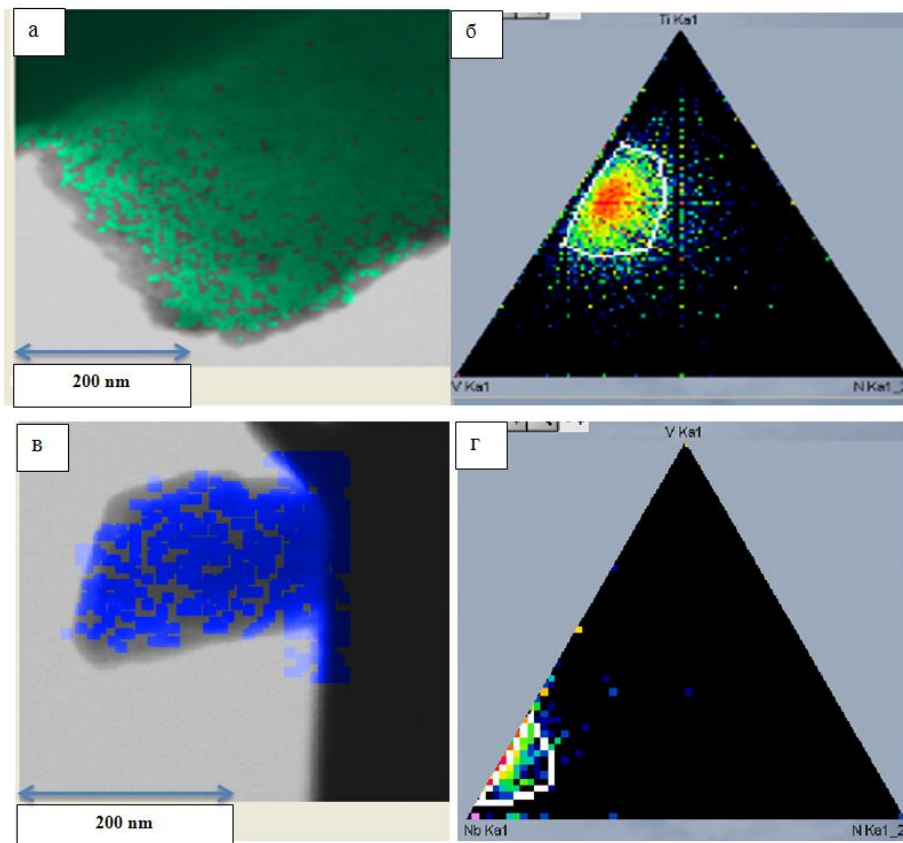


Рисунок 4 – Треугольник Гиббса: а - для области системы V-Ti-N; б - карта распределения для V-Ti-N; в - для области системы Nb-V-N; г - карта распределения для Nb-V-N

Следующие результаты, проведенные на ПЭМ с ЭДС анализом, показывают область приповерхностного слоя с разрешением 600 нм (рис. 5). Данные по качественному анализу приведены в табл. 3. ЭДС анализ был сделан по двум точкам.

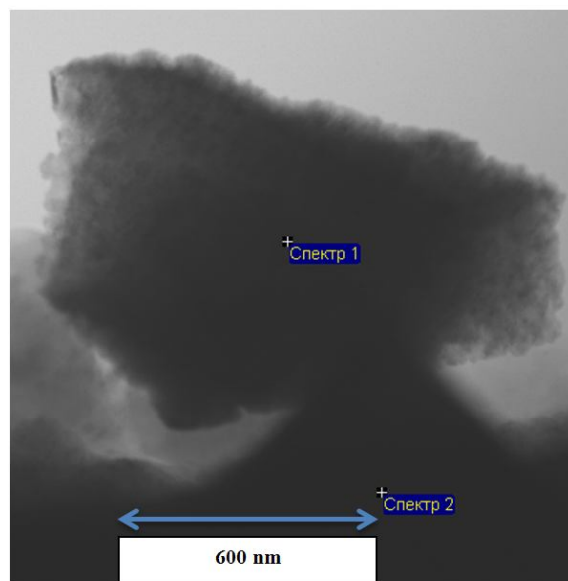


Рисунок 5 – Данные ЭДС анализа, полученные на ПЭМ

Видно, что в точке 1 имеется наибольшее содержание азота. Содержание Hf, Zr, Ti, V в точке 1 больше, чем вблизи матрицы, что свидетельствует о неравномерном распределении элементов в приповерхностном участке покрытия.

Таблица 3

Распределение элементов на поверхности покрытий (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N

Спектр	Концентрация, % (ат.)						
	Ti	V	Zr	Hf	Ta	Nb	N
Спектр 1	3,42	2,58	18,87	24,57	15,85	18,36	16,32
Спектр 2	2,32	1,71	17,31	23,09	23,06	20,21	12,3

Представленные испытания образцов с наноструктурным покрытием из нитридов ВЭС до и после имплантации с помощью скретч-тестов показали уменьшение коэффициента трения в области имплантации.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение.

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что покрытия, полученные при выбранных параметрах осаждения, имеют нанокомпозитную структуру и состоят из нанокристаллитов, внедренных в матрицу. Имплантация наноструктурных (TiHfZrNbVTa)N покрытий очень высокими 10^{18} см^{-2} дозами ионов N^+ формирует многослойную структуру, состоящую из аморфного, нанокристаллического (диспергированного) и наноструктурного слоев.

Повышение давления в камере для осаждения до $3 \cdot 10^{-3} \text{ Торг}$ приводит к значительному повышению концентрации азота в составе покрытия и снижению содержания металлических элементов, таких как Ti, Nb, V. Следствием изменения давления служит появле-

ние преимущественной ориентации плоскости (111), параллельно поверхности роста и формированию ГПУ структуры. Полученные покрытия демонстрируют увеличение индекса пластичности $H/E \geq 0,1$, что свидетельствует о превосходной стойкости к износу и подтверждено предварительными испытаниями на скретч-тестере.

Таким образом, методом вакуумно-дугового осаждения мишени из высокоэнтропийного катода системы Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta в среде реакционного газа азота получены наноструктурные покрытия системы (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N с явно выраженными структурами: ГЦК решетка типа NaCl, поликристаллическая и аморфная фаза.

Формирование стабильного твердого раствора из всех составляющих нитридов подтверждает влияние высокой энтропии смешения на образование кристаллической решетки.

Список литературы

1. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanomaterials Nanosystems Nanotechnology (Scopus Database). E-book – N.Y., Bentham, 2012. – P. 147.
2. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Chapter 6. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties // Nanocomposites New Trends and Developments Intech. – 2012. – P. 123-160.
3. Азаренков Н.А. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий: монография / Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк и др. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2011. – 344 с.
4. Азаренков Н.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. – Москва : Изд. группа URSS, 2012. – 368 с.
5. Ichimiya N., Onishi Y., Tanaka Y. Properties and Cutting Performance of (Ti,V)N Coatings Prepared by Cathodic Arc Ion Plating // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1377.
6. Pfeiler M., Kutschej K., Penoy M., Michotte C., Mitterer C., Kathrein M. The influence of bias voltage on structure and mechanical/tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – P. 1050.
7. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Abadias G., Chartier P., Bondar O.V., Beresnev V.M., Takeda Y., Sobol' O.V., Oyoshi K., Andreyev A.A., Mukushev B.A. // Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 356.
8. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Колесников Д.А., Каверин М.В., Шипиленко А.П., Oyoshi K., Takeda Y., Krause-Rehberg R., Пономарев А.Г. // Письма в ЖТФ, 2013. – Вып. № 39. – С. 16.
9. Pogrebnjak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol. 48. – P. 222.
10. Tsai D.C., Huang Y.L., Lin S.R., Liang S.C., Shieu F.S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 257. – P. 1361–1367.
11. Chang S.Y., Lin S.Y., Huang Y.C., Wu C.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)N x multi-component coatings // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 3307–3314.
12. Huang P.K., Yeh J.W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSi-TiV)N coating // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203. – P. 1891–1896.
13. Ivashchenko V.I., Pogrebnjak A.D., Skirinski P.L., Rogoz V.N., Plotnikov S.V., Erdybaeva N.K., Tleukenov E.O. The structure and properties of the nanocomposite films Nb-Al-N // Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 81.
14. Plotnikov S.V., Erdybaeva N.K., Tleukenov E.O. Degradation of austenitic steel 12X18H10T after electron beam impact // Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 81.
15. Plotnikov S.V., Pogrebnjak A.D., Tleukenov Y.O., Erdybaeva N.K. Functional properties of multi-layer vacuum-arc TiN/ZrN coatings // Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110.
16. Tleukenov Y.O., Plotnikov S.V., Erdybaeva N.K., Pogrebnjak A.D. Studying of nanocomposite films' structure and properties obtained by magnetron sputtering // Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110.

Получено 01.06.2017