

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Петржик Михаил Иванович

Методы наноструктурирования и аттестации механических и трибологических
свойств функциональных сплавов и покрытий на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni

Специальность 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы
(Металлургия и материаловедение)

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2016

	Стр.
Введение.....	5
1 Аналитический обзор	11
1.1 Архитектура наноматериалов.....	11
1.2 Наноструктуры как продукт структурно-фазовых превращений	12
1.3 Методы получения объемных наноструктурированных твердых тел	14
1.3.1 Консолидация нанокристаллических порошков.....	15
1.3.2 Интенсивная пластическая деформация.....	16
1.3.3 Термомеханическая обработка.....	17
1.3.4 Электролитическое осаждение.....	20
1.3.5 Электроискровое легирование.....	23
1.3.6 Закалка расплава.....	26
1.3.6.1 Критерии образования металлических стекол.....	28
1.3.6.2. Способы получения металлических стекол	35
1.3.6.3 Управляемая кристаллизация при нагреве металлических стекол.....	38
1.4 Механизмы деформации наноструктурированных материалов.....	40
1.4.1 Механические свойства металлических стекол.....	44
1.5 Функциональные свойства наноструктурированных материалов.....	48
1.5.1 Магнитные свойства.....	49
1.5.2 Биомеханическая совместимость.....	49
1.6 Аттестация механических и трибологических свойств наноструктурированных материалов.....	53
1.6.1 Контактная задача теории упругости и ее приложения.....	53
1.6.2 Измерительное индентирование (испытания вдавливанием)...	54
1.6.3 Измерительное скольжение (трибологические испытания).....	62
1.6.3.1 Физическая модель фрикционного контактного взаимодействия.....	63
1.6.3.2 Износ. Основные термины.....	65
1.6.3.3 Виды износа	66
1.6.4 Испытания при циклическом ударе.....	68
1.6.5 Обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств наноструктурированных материалов.....	69
1.6.5.1 Средства измерений	70
1.6.5.2 Метрологические характеристики средств измерений.....	75
1.6.5.3 Средства испытаний	76
1.6.5.4 Нормативно-техническая документация в метрологии	77
1.7 Выводы по разделу.....	80
2 Материалы и методы исследования.....	82
2.1 Объекты исследования.....	82
2.2 Методы получения и обработки материалов.....	84

2.2.1 Приготовление сплавов.....	84
2.2.2 Термическая и термомеханическая обработка.....	84
2.2.3 Приготовление прекурсоров, в том числе при термообработке расплава	85
2.2.4 Формирование износостойких поверхностных слоев.....	85
2.3 Методы исследований и испытаний.....	87
2.3.1 Методики анализа структуры и фазового состава	87
2.3.2 Методы исследования функциональных и механических свойств.....	90
3 Наноструктурирование объемных низкомолекулярных биосовместимых сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) со структурой твердого раствора.....	95
3.1 Условия существования обратимого мартенситного превращения ..	95
3.2 Обратимые и необратимые фазовые превращения при твердофазной термической обработке сплавов системы Ti-Nb-Ta.....	98
3.3 Кристаллографический ресурс деформации	100
3.4 Механическое поведение закаленных сплавов Ti-Nb-Ta.....	103
3.5 Наноструктурирование СПФ Ti(Zr)-(Nb,Ta) с помощью термомеханической обработки (ТМО).....	104
3.6 Характеристики сверхупругого поведения и функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta.....	107
3.7 Предварительные трибологические испытания	111
3.8 Выводы по разделу.....	113
4 Наноструктурирование аморфизируемых металлических сплавов на основе Ni, Zr, Fe.....	115
4.1 Влияние элементов-стеклообразователей на стеклообразующую способность двойных сплавов Ni-Mo.....	115
4.2 Влияние фаз-стеклообразователей на СОС многокомпонентных сплавов на основе Zr.....	117
4.3 Стеклообразование сплавов на основе Fe	123
4.4 Новый стеклообразующий сплав на основе Fe: поиск состава и свойства.....	124
4.5 Повышение стеклообразующей способности расплавов Co.....	136
4.6 Выводы по разделу.....	137
5 Формирование наноструктурированных износостойких поверхностных слоев объемных низкомолекулярных биосовместимых сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta)	139
5.1 Поверхностное окисление	140
5.2 Электроискровое осаждение	152
5.3 Магнетронное осаждение	155
5.6 Выводы по разделу.....	157
6 Разработка и аттестация методик измерения и стандартных образцов механических и трибологических свойств наноматериалов	158
6.1 Разработка и аттестация методик измерения механических и трибологических свойств.....	158
6.2 Разработка и аттестация стандартных образцов механических и трибологических свойств.....	161

6.2.1 Экспериментальное исследование механических и трибологических свойств наноструктурных покрытий, перспективных для создания стандартных образцов.....	161
6.2.2 Методика аттестации стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения скольжения наноматериалов...	169
6.2.2.1 Установление аттестованного значения.....	170
6.2.2.2 Исследование однородности.....	170
6.2.2.3 Исследование стабильности.....	171
6.2.2.4 Стандартная суммарная неопределенность аттестованного значения.....	171
6.2.2.5 Расширенная неопределенность аттестованного значения.....	172
6.2.3 Аттестация Государственного стандартного образца модуля упругости наноматериала.....	172
6.2.4 Аттестация Государственного стандартного образца коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала.....	175
6.3 Выводы по разделу.....	178
Заключение.....	179
Список использованных источников.....	182
Приложение А Акты о реализации научных результатов диссертационного исследования.....	206
Приложение Б Копии документов по разработанным методикам измерений.....	209
Приложение В Копии документов по разработанным Государственным стандартным образцам.....	215

Введение

Открытие в XX веке метастабильных фаз - термоупругого мартенсита (Курдюмов, 1949) в сплавах Cu-Al-Ni и металлического стекла в сплавах Ag-Si (Дувэ, 1960) задавало вектор исследований и поиск областей использования их необычных свойств, которые до сих пор остаются актуальными. Со временем эти неравновесные (метастабильные), но достаточно «долгоживущие» для технических применений фазы были найдены и во многих сплавах, в том числе на основе титана, циркония, железа, кобальта и никеля. Сплавы на основе этих химически активных металлов проявляют разнообразные типы структурных и фазовых превращений, приводящих к образованию наноструктур. Среди них следует отметить обратимое мартенситное превращение (МП), стеклообразование при закалке расплава, а при нагреве металлического стекла - образование твердотельного состояния переохлажденной жидкости и кристаллизация.

Исследование мартенситных фаз и металлических стекол (аморфных металлических сплавов), наноструктур на их основе имеет как фундаментальное, так и прикладное научное значение. Мартенситные превращения (МП) лежат в основе как упрочняющей термообработки, так и неупругих эффектов и позволяют управлять структурообразованием в наномасштабе. Управление стеклообразованием металлических расплавов с последующей контролируемой кристаллизацией металлических стекол позволяет также получать наноструктуры с желаемыми свойствами, в том числе пониженный модуль упругости и большую прочность, а также необычную подвижность доменных границ, уменьшая на порядок потери магнитных систем при перемагничивании по сравнению с поликристаллическими сплавами.

Основное применение сплавы со структурой термоупругого мартенсита получили как функциональные сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ) и псевдоупругость (ПУ), а также высокую демпфирующую способность вблизи интервала МП. Область применения металлических стекол, и особенно

ферромагнитных, непрерывно расширяется, что связано с комплексом необычных магнитных, механических, резистивных и др. свойств.

Выдающиеся свойства рассматриваемых функциональных сплавов определяются особым наноразмерным строением кристаллов мартенсита, состоящего из набора двойников и матричных прослоек толщиной несколько десятков нанометров, и металлических стекол, где отсутствие межзеренных границ и аperiodическое расположение металлических ионов понижает размер единичной структурной составляющей до межатомного расстояния и может быть изменено в пределах наномасштаба в аморфно-кристаллических композитах путем применения нанотехнологий.

Подобные наноматериалы называют также «интеллектуальными» (smart materials), что связано как с их особыми свойствами, так и высокотехнологичными методами получения. При их разработке были использованы самые передовые наукоемкие металлургические технологии и выработаны принципы, которые составляют основу «зеленой», экологически чистой металлургии. Достижения в области инженерии функциональных сплавов, были распространены также на функциональные поверхности и покрытия, которые намеренно наноструктурируют, чтобы обеспечить сопротивление внешним воздействиям.

Инструментами наноструктурирования металлических сплавов служат разумно подбираемые параметры металлургических технологий, такие как интервал легирования, содержание примесей в шихтовых материалах, температура нагрева и скорость охлаждения при закалке, степень деформации и т.д. Выдающиеся свойства наноструктурированных сплавов достигаются в определенных ограниченных интервалах технологических параметров. Коммерциализация нанотехнологий и выпуск продукции с необходимым уровнем свойств возможны только при неукоснительном технологическом и метрологическом контроле, поэтому непрерывно возрастает необходимость использования современных средств измерений, в том числе стандартных

образцов, и методик измерений свойств наноматериалов как элементов системы управления качеством.

Актуальность работы подтверждена конкурсной поддержкой исследований Федеральными целевыми программами, российскими и европейскими фондами. Исследования были проведены в рамках научно-исследовательских проектов, выполненных в НИТУ МИСиС и ИМЕТ РАН.

Научная новизна:

1. На основании систематических физико-химических исследований выработана стратегия поиска составов с особыми функциональными (ЭПФ и ПУ) и технологическими (стеклообразующая способность) свойствами: на примере системы Ti(Zr)-Nb(Ta) показано, что совершенная ПУ достигается в сплавах с наименьшим модулем упругости и наибольшим ресурсом кристаллографической деформации; на примере системы FeNiCrNbMnSiB показано, что границы концентрационной области высокого стеклообразования в неизученных системах сплавов можно предсказать, зная соотношение между «фазами-стеклообразователями» и используя их легирование при сохранении структурного типа.

2. Определены условия термомеханической обработки сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) (степень деформации 20-30% и температура последеформационного отжига 600 °C), формирующей наноразмерную субзеренную структуру бета-фазы и обеспечивающей совершенное псевдоупругое поведение при минимальном модуле упругости (25 ГПа) и наилучшее сочетание функциональных свойств основы и поверхностных слоев с точки зрения их трибологической и биомеханической совместимости.

3. Для сплавов на основе Zr и Fe установлено существование интервала переохлаждаемого расплава 200-300 °C, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение до 40 °C при скорости охлаждения ~10°C/сек и максимальное сечение аморфной фазы в отливках до 5 мм.

4. Установлено, что для многокомпонентных биоактивных наноструктурных покрытий Ti-C-Ca-P-O-N существует интервал глубин вдавливания алмазного

индентора, в котором измеряемый модуль Юнга имеет постоянное значение, причем величина этого интервала зависит от типа подложки и имеет наибольшее значение (5,5-8,3% от толщины покрытия) для покрытий на плавленом кварце. Этот экспериментальный результат использован для создания стандартного образца модуля упругости.

Практическая значимость:

1. Установлены оптимальные режимы термомеханической обработки для получения наносубзеренной структуры сплавов с памятью формы TiNbZr, обеспечивающие наиболее совершенное сверхупругое механическое поведение, которые были использованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» при производстве прутковых заготовок дентальных имплантатов. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау на способ термомеханической обработки сплавов Ti- Nb-Ta (№30-017-2009 ОИС 26.11.2009) и Ti-Zr-Nb (№ 55-017-2014 ОИС 15.12.2014).

2. Оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить стержневые прекурсоры с гомогенной структурой, были использованы в ООО «МаКриЭл» при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

3. Разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений две методики измерений свойств наноматериалов: модуля упругости - МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502) и коэффициента трения - МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

4. Созданы, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений государственные стандартные образцы (ГСО) модуля упругости МУ НМ (свидетельство № 9451-2009) и ГСО коэффициента трения скольжения КТ-НКМ-0,25 (свидетельство № 9651-2010) для аттестации свойств наноматериалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные результаты, подтверждающие наноструктурирование объектов при применении металлургических технологий:

- в объеме при термомеханической обработке сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta);
- в объеме при отжиге закаленных из расплава лент Ni-Mo-B и стержней Fe-Ni-Cr-Si-Nb-Mn-B;
- в поверхностных слоях титановой и железной основы при электроискровом осаждении аморфизируемых прекурсоров.

2. Условия формирования метастабильной структуры сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) с низким модулем упругости.

3. Условия стеклообразования при затвердевании расплавов из температурного интервала переохлаждаемого расплава в системах Zr и Fe, при закалке из которого достигается глубокое переохлаждение и наибольшая доля аморфной фазы в отливках.

4. Способ прогнозирования стеклообразующих составов неизученных систем, основанный на определении фазового состава равновесных сплавов с высокой СОС, и легировании этих фаз-стеклообразователей при сохранении структурного типа и пропорций между ними.

5. Экспериментально подобранные системы «покрытие/подложка» с наибольшим по глубине диапазоном постоянного значения модуля упругости, а также трибологические пары «поверхность-контртело» с низким и стабильным значением коэффициента трения, зарегистрированные как стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке методик получения экспериментальных образцов и выполнения измерений, проведения экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Но исследование не могло быть завершено без поддержки коллег из НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН, ИФТТ РАН и ряда зарубежных научных центров. Автор которым выражает глубокую благодарность соавторам публикаций, в том числе научному консультанту проф. д.т.н. Е.А. Левашову, проф. д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину, проф. д.т.н. М.Р. Филонову, к.т.н.

В.В. Молоканову, к.ф.-м.н Т.А. Свиридовой, проф. д.ф.-м.н. А.С. Аронину, проф. к.т.н. В. Браиловскому, проф. д.т.н. Д.В. Лузгину, проф. У. Кёстеру, проф. Л. Баттеццати, проф. М. Барикко, проф. А. Кастеллеро, а также сотрудникам НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН за помощь при получении образцов, проведении исследований и обсуждении результатов. Автор выражает глубокую признательность коллективу «ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ», учебно-испытательной лаборатории ИЛМЗ НИТУ «МИСИС» и лично заведующей ИЛМЗ, к.ф.-м.н. Н.С. Козловой, сотрудникам ГССО УНИИМ и ВНИИФТРИ за содействие в части разработки и аттестации методик измерений и стандартных образцов.

1 Аналитический обзор

1.1 Архитектура наноматериалов

Понятие наноматериалы достаточно широко используется в современной науке, однако сам термин был введен Гляйтером [1] не так давно, в 1998 г.

Изначально наноструктурными материалами считали материалы, состоящие из кристаллитов размером не более 100 нм. Современное определение, данное А.И. Гусевым [2]: «материал, наноструктурированный, иначе наноматериал (англ. nanostructured material или nanomaterial) — конденсированный материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов (частиц, зерен, кристаллитов, волокон, прутков, слоев) с характерными размерами от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров, причем дальний порядок в структурных элементах сильно нарушен, и роль многочастичных корреляций в расположении атомов в этих элементах берет на себя ближний порядок, а какие-либо макроскопические свойства материала определяются размерами и/или взаимным расположением структурных элементов.»

По размерности структурных элементов, из которых состоят наноструктурированные материалы, они могут быть [2] нульмерные (0D), одномерные (1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D). Нульмерные наноматериалы составляют изолированные друг от друга наночастицы. Одномерные наноматериалы представляют собой волокнистые материалы с длиной структурных элементов от 100 нм до десятков микрометров. Покрытия (пленки) нанометровой толщины относятся к двумерным наноматериалам. Структурные элементы в 0D, 1D и 2D наноматериалах могут быть распределены в жидкой или твердой матрице или быть осаждены на подложке. 3D наноматериалы представляют собой порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические материалы, в которых 0D, 1D и 2D структурные элементы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела — интерфейсы. Практически важным типом трехмерного наноструктурированного материала является

объемный (bulk) или компактный поликристалл с зернами нанометрового размера, весь объем которого составляют нанозерна. Свободная поверхность зерен практически отсутствует, и имеются только границы раздела зерен — интерфейсы. Образование интерфейсов и «исчезновение» поверхности наночастиц (нанозерен) является основным отличием 3D компактных наноматериалов от нанокристаллических порошков [2].

В своей работе [1] Гляйтер выделил четыре типа кристаллитов по химическому и фазовому составу и геометрических разновидности форм их структуры, как показано на Рис.1-1. Объемная доля межзеренных /межфазных границ в наноматериалах может достигать 50%.

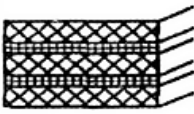
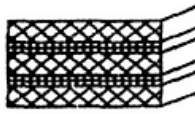
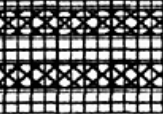
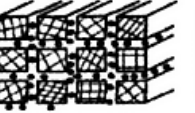
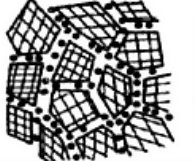
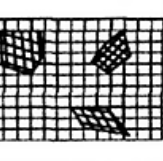
Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статистическое		Матричное
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

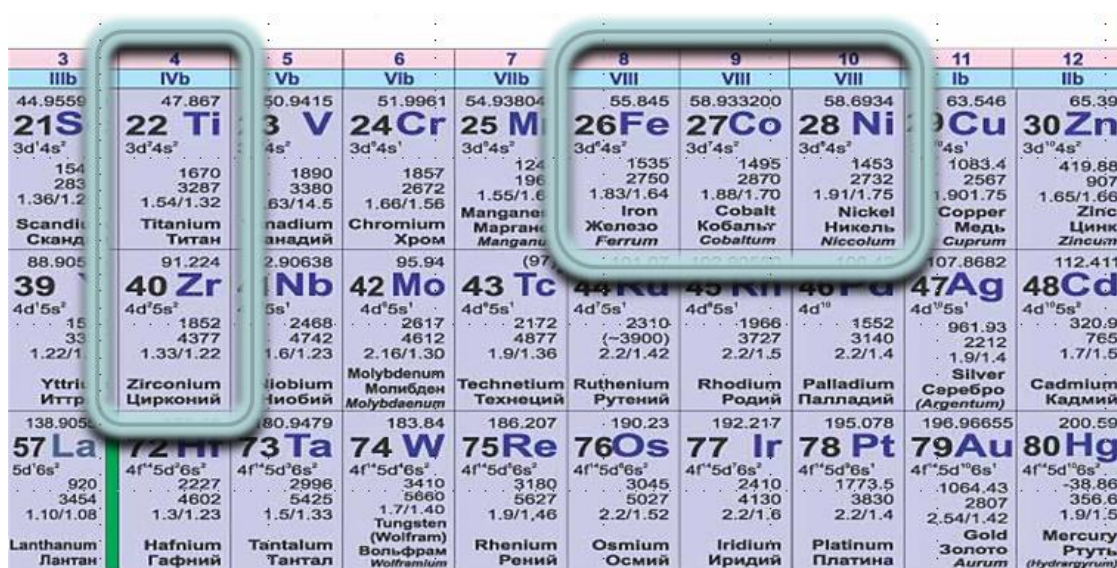
Рисунок 1-1 – Структурная классификация нанокристаллических материалов [1,3]

1.2 Наноструктуры как продукт структурно-фазовых превращений

Подобные материалы порой называют также «интеллектуальными» (smart materials), что связано как с их особыми свойствами, так и высокотехнологичными методами получения, «наноструктурирования», которые можно разделить на «синтез», т.е. получение из шихтовых материалов другого

химического состава, или «передел», т.е. по технологии, меняющей структуру исходного материала при сохранении химического состава. При их разработке используют самые передовые наукоемкие металлургические технологии и принципы, которые составляют основу «зеленой», экологически чистой металлургии.

Современные технологии получения наноматериалов многогранны и включают множество способов обработки веществ в паровой, жидкой и твердотельной фазе. Инструментами наноструктурирования металлических сплавов служат разумно подбираемые параметры металлургических технологий, такие как интервал легирования, содержание примесей в шихтовых материалах, температура нагрева и скорость охлаждения при закалке, степень деформации и т.д. При выборе технологических параметров следует учитывать расположение основного элемента в периодической системе элементов (Рис.1-2), физические и термодинамические свойства (Таблица 2-2). Базовые металлы – основа сплавов, рассматриваемых в данной работе, являются типичными переходными металлами группы 4 (Ti, Zr), группы 8 (Fe), группы 9 (Co), группы 10 (Ni), причем Fe, Co, Ni – ферромагнетики, а Ti и Zr – нет, что определяет область их применения. Все эти элементы, за исключением никеля, имеют несколько кристаллических модификаций [4].



3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB
44.9559 21Sc 3d ⁴ 4s ²	47.867 22Ti 3d ² 4s ²	50.9415 23V 4s ²	51.9961 24Cr 3d ⁴ 4s ¹	54.93804 25Mn 3d ⁵ 4s ²	55.845 26Fe 3d ⁶ 4s ²	58.933200 27Co 3d ⁷ 4s ²	58.6934 28Ni 3d ⁸ 4s ²	63.546 29Cu 4s ¹	65.39 30Zn 3d ¹⁰ 4s ²
154 283 1.36/1.2 Scandium Scandium	1670 3287 1.54/1.32 Titanium Титан	1890 3380 63/14.5 Vanadium Ванадий	1857 2672 1.66/1.56 Chromium Хром	124 196 1.55/1.6 Manganese Марганец Manganum	1535 2750 1.83/1.64 Iron Железо Ferrum	1495 2870 1.88/1.70 Cobalt Кобальт Cobaltum	1453 2732 1.91/1.75 Nickel Никель Niccolum	1083.4 2567 1.90/1.75 Copper Медь Cuprum	419.88 907 1.65/1.66 Zinc Цинк Zincum
88.905 39Y 4d ⁵ 5s ¹	91.224 40Zr 4d ⁵ 5s ¹	92.90638 41Nb 5s ¹	95.94 42Mo 4d ⁵ 5s ¹	(97) 43Tc 4d ⁵ 5s ¹	101.07 44Ru 4d ⁷ 5s ¹	106.42 45Rh 4d ⁸ 5s ¹	106.90558 46Pd 4d ¹⁰	107.8682 47Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	112.411 48Cd 4d ¹⁰ 5s ²
15 33 1.22/1 Yttrium Иттрий	1852 4377 1.33/1.22 Zirconium Цирконий	2468 4742 1.6/1.23 Niobium Ниобий	2617 4612 2.16/1.30 Molybdenum Молибден Molybdaenum	2172 4877 1.9/1.36 Technetium Технеций	2310 3727 2.2/1.42 Ruthenium Рутений	1966 3727 2.2/1.5 Rhodium Родий	1552 3140 2.2/1.4 Palladium Палладий	961.93 2212 1.9/1.4 Silver Серебро (Argentum)	320.9 765 1.7/1.5 Cadmium Кадмий
138.905 57La 5d ¹ 6s ²	178.49 72Hf 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	180.9479 73Ta 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	183.84 74W 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	186.207 75Re 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	190.23 76Os 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	192.217 77Ir 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	195.078 78Pt 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	196.96655 79Au 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	200.59 80Hg 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
920 3454 1.10/1.08 Lanthanum Лантан	2227 4602 1.3/1.23 Hafnium Гафний	2996 5425 1.5/1.33 Tantalum Тантал	3410 5660 1.7/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам Wolframium	3180 5627 1.9/1.46 Rhenium Рений	3045 5027 2.2/1.52 Osmium Осмий	2410 4130 2.2/1.6 Iridium Иридий	1773.5 3830 2.2/1.4 Platinum Платина	1064.43 2807 2.54/1.42 Gold Золото Aurum	38.86 356.6 1.9/1.5 Mercury Ртуть (Hydrargyrum)

Рисунок 1-2 – Расположение базовых металлов Ti, Zr, Fe, Co и Ni в периодической системе элементов Д.И.Менделеева.

Таблица 1-1 – Физические свойства металлов [4]

Металл	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кпл.}, ^\circ C$	$\rho^{25}, \text{г/см}^3$	$\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$
Ti	1668	3287	4.51	21.9
Zr	1855	4409	6.52	22.7
Fe	1538	2861	7.87	80.2
Co	1495	2927	8.86	100
Ni	1455	2913	8.90	90.7

Достижения в области инженерии функциональных сплавов, распространены также на функциональные поверхности и покрытия, которые намеренно наноструктурируют, чтобы обеспечить сопротивление внешним воздействиям.

Выдающиеся свойства наноструктурированных сплавов достигаются в определенных ограниченных интервалах технологических параметров. Ниже рассмотрены некоторые современные технологии получения наноматериалов.

1.3 Методы получения объемных наноструктурированных твердых тел

С каждым годом растет научный и промышленный интерес в развитии объемных нанокристаллических материалов, которые недавно были пригодны только для лабораторных механических испытаний и ограниченных приложений в промышленных секторах. Консолидация порошков при комнатной температуре дает небольшие диски диаметром около 8-9 мм с некоторыми внутренними порами [5]. Консолидация нанопорошков в объемный материал с помощью обычных методов, таких как горячее прессование, экструзия и горячее изостатическое прессование при длительных выдержках может приводить к значительному росту зерна под действием нагрева и давления. Определенные успехи достигнуты в разработке новых методов, таких как ударная волна уплотнения с использованием очень короткого времени нагрева. Помимо консолидации нанопорошков, интенсивная пластическая деформация (ИПД) показывает возможность получать объемные структуры, имеющие более крупные субзерна со средним размером около 100 нм. ИПД может производить большие

количества объемных образцов при отсутствии остаточной пористости для механических испытаний. Тем не менее, окончательные структуры являются метастабильными, что при повышении температуры приводит к росту зерен. Поэтому они нашли свое основное применение пока как дентальные материалы. Эффективными способами получения плотных наноструктурированных пластин с размерами, подходящими для механических измерений является электролитическое осаждение, электроискровое осаждение (или электроискровое легирование) и магнетронное осаждение. Первые две технологии объединяет низкая стоимость, промышленная применимость, универсальность и высокие темпы производства, а сверхтвердые и износостойкие магнетронные покрытия нашли свое применение для инструмента, работающего в режиме сухого резания. Достаточно широко применяются аморфный микропровод, ленты и стержни, закаленные из расплава, благодаря превосходным магнитным свойствам, достигаемым при последующем старении. Имеющиеся успешные применения создают повышенный интерес к этим технологиям объемного наноструктурирования, которые будут рассмотрены в этом подразделе.

1.3.1 Консолидация нанокристаллических порошков

Большинство методов синтеза производят нанокристаллические материалы в виде порошка. Пока является проблемой получение больших беспористых образцов нанокристаллических материалов для проведения надежных механических испытаний и применений. Различные стандартные технологии уплотнения, часто используемые для консолидации нанокристаллических порошков включают горячее прессование, горячую экструзию, холодное изостатическое прессование и горячее изостатическое прессование (hot isostatic pressing, HIP) [5].

Технология консолидации нанокристаллических порошков в полностью плотный материал не должна изменять наноструктуры, чтобы сохранить уникальные свойства наночастиц. В связи с этим, привлекательны методы с

уплотнительной ударной волной, поскольку она может полностью уплотнить порошкообразные материалы, не вызывая микроструктурных и концентрационных изменений. Характерными особенностями деформационной ударной волны, которая рассеивается за очень короткий промежуток времени (1-10 мс), являются высокое давление (> 5 ГПа), умеренная температура и чрезвычайно высокая скорость деформации (10^6 - 10^7 с⁻¹) [5]. Таким образом, ударное уплотнение может производить высокое давление в течение коротких периодов времени, сильно деформируя частицы, оплавливая поверхность, и в итоге производить полностью плотный объемный компакт без роста зерен. Различные пушки и взрывные детонационные методы были разработаны и используются для ударного уплотнения и ударного синтеза объемных нанокристаллических материалов, включая методы селективного лазерного спекания [6].

1.3.2 Интенсивная пластическая деформация

Существуют две основные технологии интенсивной пластической деформации, а именно кручения под высоким давлением (КВД) [7] и равноканального углового прессования (РКУП) [8-9]. В процессе КВД образец в виде диска подвергается очень большому сдвигу, торсионное напряжение под действием приложенного высокого давления (несколько ГПа) при комнатной температуре. Один из пуансонов вращается и деформирует поверхность материала путем сдвига за счет трения (рис. 1-3а). КВД обычно используется для переработки более крупнозернистых сыпучих материалов с размерами нескольких микрон до уровня субмикронных. Обработанные по этой технологии материалы являются хрупкими, возможно в результате окисления исходного нанопорошка во время деформирования.

В ЕСАР образец продавливается через фильеру, в которой два канала, равные в поперечном сечении, пересекаются под углом Ψ , с дополнительным углом Φ , образующей наружную дугу искривления, где два канала пересекаются (рис. 1-3б). Образец продавливается через фильеру с помощью плунжера и подвергают

сдвигу, когда он проходит через плоскости сдвига на пересечении двух осей каналов. После деформации размеры образца идентичны начальным, поэтому, можно повторить этот процесс в течение многих циклов, накапливая большую степень пластической деформации. В связи с этим, РКУП является более привлекательным, поскольку он может быть использован для производства не только лабораторных образцов, но объемных заготовок с наноструктурированной субзеренной структурой для промышленного применения. Оба метода, КВД и ИПД вызывают накопление высокой плотности дислокаций.

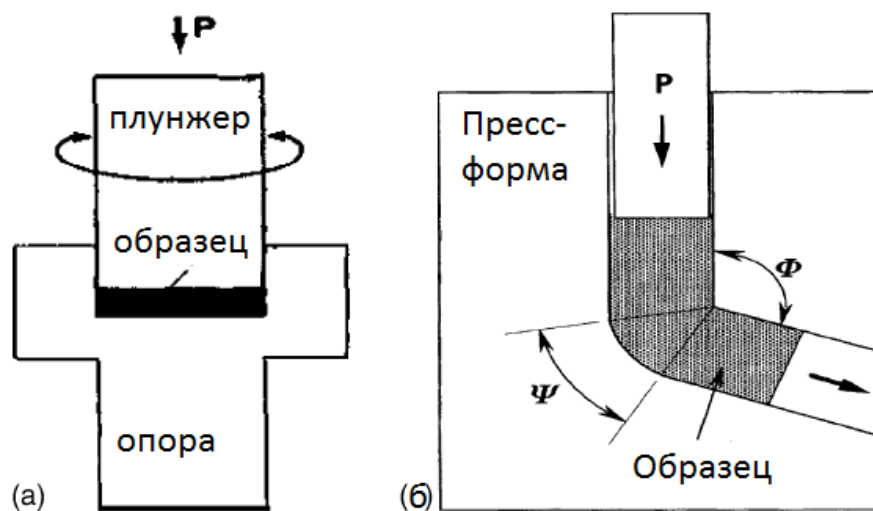


Рисунок 1-3 – Схемы (а) кручения под высоким давлением (КВД) и (б) равноканального углового прессования (РКУП) [5].

1.3.3 Термомеханическая обработка

Термомеханическая обработка (ТМО) позволяет наноструктурировать разные сплавы, в том числе и трудно деформируемые сплавы на основе интерметаллидов, таких как никелид титана, TiNi. Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе TiNi обладают наиболее высокими функциональными свойствами (обратимая деформация, реактивное напряжение, сверхупругая деформация) в сочетании с высокими механическими свойствами и коррозионной

стойкостью [10-14]. Формирование наноструктур в этих сплавах методами (ТМО) представляет безусловный интерес, поскольку это радикально повышает их функциональные свойства.

Для подготовки наноструктурных образцов СПФ использовали схему ТМО, включающую холодную пластическую (ХПД) или электропластическую (ЭПД) деформацию прокаткой и последеформационный отжиг.

Холодную или теплую пластическую деформацию СПФ на основе Ti-Ni проводили прокаткой со степенями $\epsilon=0.3...2.0$, а последеформационный отжиг (ПДО) - при умеренных температурах 350-450°C. Такая обработка формирует в сплавах Ti-Ni в случае $\epsilon=0.3...0.5$ полигонизованную наносубзеренную структуру (НСС), в случае $\epsilon=1.5...2.0$ – в основном нанокристаллическую структуру (НКС), а при промежуточных степенях исходной деформации – смешанную НКС+НСС [18-20]. В СПФ Ti-Ni формирование НКС позволяет получить максимально высокие реактивное напряжение и полностью обратимую деформацию, а смесь НКС+НСС – максимально высокие усталостные функциональные свойства [15-19].

На рисунке 1-4 показано электронномикроскопическое изображение структуры сплава Ti-50.7%Ni (аналога Ti-50.9%Ni) после ТМО с умеренной пластической деформацией, по режиму $\epsilon=0.3+400^\circ\text{C}$. Эта структура аналогична образующейся в результате ТМО по режиму $\epsilon=0.47+400^\circ\text{C}$. Структура состоит из нанометрических элементов В2-аустенита размером 30-50 нм, которые в темном поле образуют протяженные (0.2 мкм и более) светящиеся области.

Таким образом, значительная часть наблюдаемых границ – малоугловые, а окруженные ими элементы – субзерна, а не зерна. Такую структуру следует характеризовать как наносубзеренную, сформировавшуюся в результате полигонизации дислокационной субструктуры. Из микродифракционной картины следует такой же вывод: большинство разориентировок структурных элементов – малоугловые, их рефлексы накладываются друг на друга, образуя умеренно протяженные дуги. Такая дифракционная картина характерна для полигонизованной субструктуры [15-17].

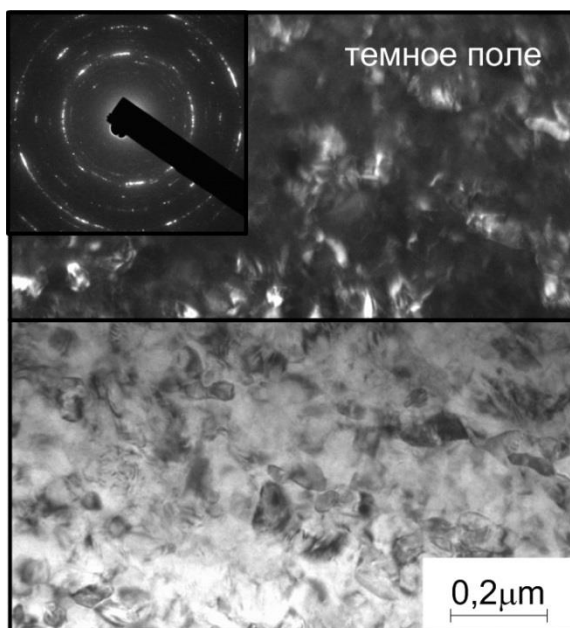


Рисунок 1-4 – Структура сплава Ti-50.7%Ni после ТМО по режиму $\epsilon=0.3+400^{\circ}\text{C}$, 1 ч. Просвечивающая электронная микроскопия. Светлопольное и темнопольное изображения, микродифракция

На рисунке 1-5 показаны светлопольное электронномикроскопическое изображение и микродифракция сплава Ti-50.7%Ni, подвергнутого ТМО с интенсивной ЭПД по режиму: $\epsilon=1.73+400^{\circ}\text{C}$, 1 ч. Микродифракция в этом случае характерна для нанокристаллической структуры: наблюдаются точечные кольцевые электронограммы с довольно равномерным распределением точечных рефлексов (от отдельных зерен) по первому кольцу [20].

Механические свойства при испытаниях на растяжение сплавов Ti-(50.7...50.9) %Ni с НСС, НКС в сравнении с контрольной обработкой приведены в табл. 1-1 [20].

Из таблицы 1-2 следует, что максимальный «дислокационный» предел текучести обеспечивает НКС, промежуточный по величине – НСС, значительно превышая его уровень при контрольной обработке. В таком соотношении находится и разность между «дислокационным» и фазовым пределами текучести, а следовательно и ресурсы максимального реактивного напряжения и полностью обратимой деформации [20].

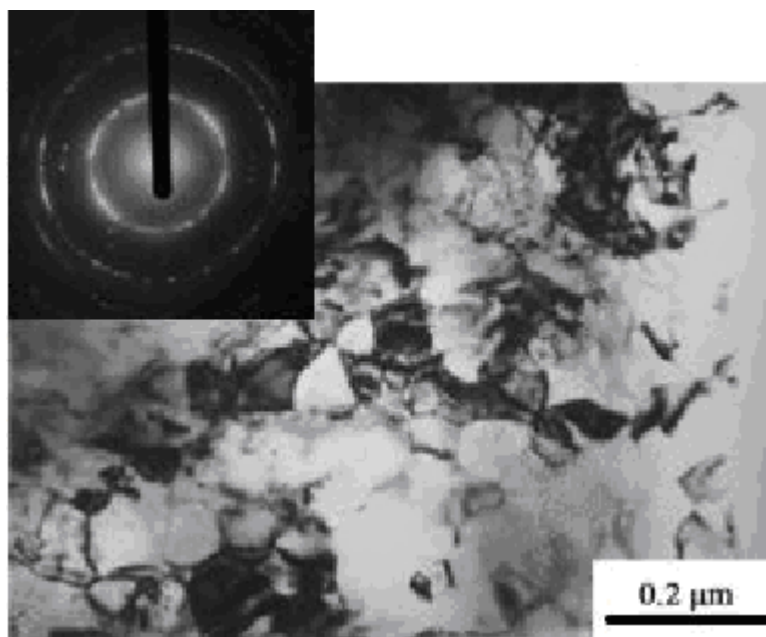


Рисунок 1-5 – Структура сплава Ti-50.7Ni после ТМО с ЭПП по режиму $\epsilon=1.73+400^{\circ}\text{C}$, 1 ч. Просвечивающая электронная микроскопия. Светлопольное изображение и микродифракция [20]

Таблица 1-2 – Механические свойства сплава Ti-50.7Ni, определённые при 255 К после ТМО и контрольной обработки [20]

Степень деформации	Температура ПДО, К	Структура	Фазовый предел текучести σ_{tr} , МПа	Предел текучести мартенсита («дислокационный») σ_y , МПа	$\sigma_{tr} - \sigma_y$, МПа
0.3/1.7	973	Рекристаллизованная, $d_{зерна} \approx 10$ мкм	120/130	540/560	420/430
0.3	673	НСС, $d_{зерна} \approx 60$ нм	110	1100	990
1.7	723	НКС, $d_{зерна} \approx 110$ нм	220	1570	1350
	673	НКС, $d_{зерна} \approx 25$ нм	290	1880	1590

1.3.4 Электролитическое осаждение

По сравнению с механической консолидацией и ИПД, преимуществами электроосаждения для формирования плотных нанокристаллических материалов являются: (а) низкая стоимость и промышленная применимость, так как она включает в себя небольшую модификацию существующих гальванических

технологий, (б) простота операций, как параметры электроосаждения могут быть легко адаптированы для получения требуемого размера кристаллических зерен, микроструктуры и химического состава материала, (в) универсальность, поскольку процесс может производить широкий спектр материалов и покрытий и (г) высокие темпы производства. Нанокристаллические отложения образуются на поверхности катода во время металлизации путем надлежащего контроля параметров электроосаждения, например состава ванны, температуры, pH и т.д. Были проведены обширные исследования по использованию импульсной металлизации [21] и осаждения при постоянном токе покрытий [22]. Импульсно металлизированные слои особенно привлекательны, поскольку они могут быть использованы для получения более мелкозернистой структуры и покрытия, которые нельзя получить с помощью режима постоянного тока.

Образцы металлов, полученные электролитическим осаждением, представляют особый интерес, так как они могут быть использованы в качестве тестовых образцов для определения механических характеристики. Рис. 1-6 а, б показывают соответствующие светлые и темные поля ПЭМ микрофотографии нанокристаллического Ni, осажденных из модифицированной ванны Ватта. Первые четыре кольца на картине электронной дифрактограммы представляют плоскости (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) и (3 1 1) соответственно нанокристаллического Ni, (рис. 1-6 с). Распределение размера зерна, определенное из темнопольных изображений, показывает средний размер зерен от 13 нм (рис. 1-6 d) [23]. Типичные механические свойства обычного микрокристаллического Ni (10 мм) и электролитически осажденного нанокристаллического Ni с размером зерна 10 и 100 нм, приведены в таблице 1-3. Очевидно, что образцы нанокристаллического Ni демонстрируют превосходные прочность, твердость и сопротивление износу, но худшую пластичность при растяжении по сравнению с обычным микрокристаллическим Ni. Кроме того, нанокристаллический Ni не показывает значительное снижение модуля Юнга по сравнению с нанокристаллическими материалами, подготовленными консолидацией нанопорошков. Хорошие механические свойства электроосажденных покрытий из нанокристаллического

Ni позволили применить их в качестве интегральных рукавных материалов для ядерного парогенератора [5].

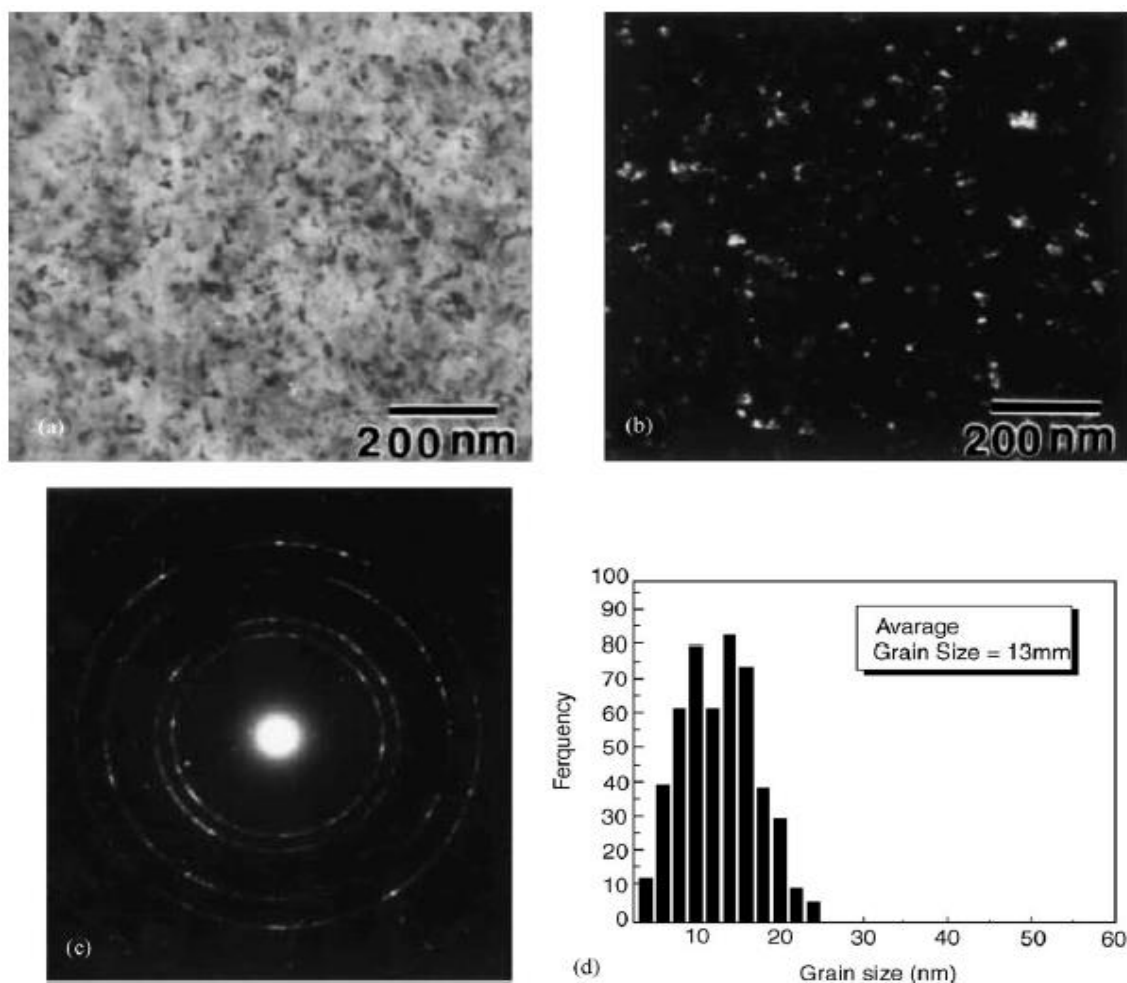


Рисунок 1-6 – Изображения в светлом (а) и темном (б) поле, микродифракция (с) и распределение кристаллических зерен по размеру (д). Образцы электролитически осажденного нанокристаллического никеля

Таблица 1-3 Механические свойства никеля в зависимости от размера зерна [24]

Параметр	Ni 10 μm	Ni 100 nm	Ni 10 nm
Предел текучести, МПа	103	690	>900
Предел прочности, МПа	403	1100	>2000
Удлинение при растяжении, %	50	>15	1
Удлинение при изгибе, %	–	>40	–
Модуль упругости, ГПа	207	214	204
Твердость по Виккерсу, кг/мм ²	140	300	650
Коэффициент деформационного упрочнения	0.4	0.15	0
Усталостная прочность, МПа (10^8 циклов)	241	275	–
Износ, мкм ³ /мкм (стержень-диск, воздух,)	1330	–	7.9
Коэффициент трения (стержень-диск, воздух)	0.9	–	0.5

1.3.5 Электроискровое легирование

Этот метод был открыт советскими физиками Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко при исследовании природы явления электрической эрозии [24]. Метод сочетает и закалку расплава и импульсную термообработку, а также локальную деформацию, а для некоторых пар электрод- подложка приводит к образованию аморфной фазы.

Суть электроискрового метода состоит в переносе материала одного электрода на другой в процессе электрического разряда между ними. Установка состоит из генератора электрических импульсов (регулирует частоту следования и силу тока импульсов, напряжение), расходоуемого электрода, подключенного как анод и подложки, подключенной как катод.

Температура плазмы в межэлектродном промежутке может достигать нескольких тысяч градусов [26]. Перенос материала может происходить как через жидкую, так и через твердую фазу в зависимости от температуры плавления, структуры и эрозионной стойкости образцов. Параметры (сопротивление, емкость) электрического контура подобраны таким образом, что в процессе разряда между электродами происходит преимущественный перенос материала анода на катод.

Условия, которые обеспечивают в промышленных установках (напряжение 100-200 В, ток разряда 1-2 А, частота следования импульсов 50 Гц) подходят для упрочнения поверхностных слоев при осаждении таких спеченных твердых сплавов, как ВК и СТИМ а также титановых сплавов [26-28].

Основные особенности электроискрового способа нанесения металлических покрытий [24] заключаются в следующем: покрытия имеют большую прочность сцепления с материалом основы; покрываемые поверхности не требуют предварительной подготовки; возможно нанесение покрытий не только из металлов и их сплавов, но и композитных материалов. Следует добавить, что при ЭИО поверхностей не наблюдается заметной деформации. Оборудование для ЭИО просто по конструкции и удобно в обслуживании. Однако небольшая

толщина покрытия, его высокая шероховатость и пористость ограничивают широкое использование данного способа упрочнения в промышленности, но открывают перспективы применять ЭИО для сплавов медицинского назначения, архитектура которых требует определенной шероховатости поверхности.

Возрастающие требования к его надежности и долговечности оборудования и устройств вызывают необходимость увеличения твердости, износостойкости материалов деталей машин и изделий, в том числе медицинского назначения. В большинстве случаев оказывается достаточным упрочнить только рабочие поверхностные слои материалами, стойкими в неблагоприятных условиях, возникающих при работе машин [26-28].

В настоящее время имеется значительное число работ, посвященных исследованию характеристик упрочненных слоев (твердости, износостойкости), полученных легированием стальных подложек твердыми сплавами на основе карбидов переходных металлов (преимущественно ВК6, Т15К6) [28,29]. Такое неоправданно ограниченное количество используемых легирующих электродных материалов не позволяет в полной мере раскрыть возможности данного прогрессивного метода. В настоящее время возникла настоятельная необходимость расширения номенклатуры материалов электродов, в том числе сплавов, образующих при закалке металлические стекла [30, 31]. Заслуживает внимания такой широко распространенный дешевый материал, как чугун, который после легирования его бором приобретает способность в результате быстрого переплава и закалки образовывать аморфную фазу [31 – 33].

Современные электродные материалы можно разделить на 4 группы [25]:

1 группа. Дисперсионно-твердеющие керамические материалы на основе карбида титана с эффектом одновременного дисперсного упрочнения карбидных зерен и металлической связки в результате концентрационного расслоения пересыщенных твердых растворов и выделения благодаря этому нанодисперсных избыточных фаз как по всему объему карбидных зерен (например, фаз типа $Me^V C$ или Me^V), так и металлической связки (например, γ' – фазы).

2 группа. Дисперсно-упрочненные наночастицами твердосплавные материалы (на основе карбидов, боридов, нитридов) с модифицированной структурой, полученной путем введения в исходную шихтовую СВС- смесь нанодисперсных добавок тугоплавких металлов и соединений, выполняющих роль модификаторов в процессе структурообразования продуктов синтеза.

3 группа. Твердосплавные наноструктурированные электродные материалы в системе WC-Co, полученные по технологии горячего прессования при использовании нанодисперсных плазмохимических порошков WC-Co. Размер частиц карбидной фазы в электродном материале ~ 100 нм.

4 группа. Аморфизируемые электроды. Данные материалы, содержащие карбиды переходных металлов (Fe_3C , WC), представляют собой специально приготовленные околоэвтектические прекурсоры аморфной фазы, например быстрозакаленный чугун Fe-Mn-Ni-Si-C, легированный бором для повышения стеклообразующей способности. Быстрая закалка расплава приводит к подавлению образования тугоплавких кристаллитов, уменьшению размеров структурных составляющих и понижению температуры плавления электрода.

При ЭИО первой и важной стадией процесса является постепенное и управляемое разрушение (эрозия) анода, материал которого расходуется в процессе разряда. Электрической эрозией металлов называется разрушение электродов под действием самостоятельного электрического разряда. В результате разрушения происходит перенос металла с одного электрода на другой

Основной областью применения этого способа является обработка закаленных сталей, твердых сплавов и вязких материалов с целью упрочнения поверхности. Но в целом ряде случаев целесообразна электроискровая обработка и незакаленных сталей и сплавов титана. Операция электроискрового упрочнения режущего инструмента дает повышение его срока службы в 2 – 2,5 раза по сравнению с неупрочненным [27, 28].

В настоящее время ЭИО используется для увеличения надежности и долговечности деталей машин и механизмов, аппаратов и приборов (контактов электрических машин, деталей высоковольтной разъединительной аппаратуры,

рабочих поверхностей станин токарных станков, шаропрокатных валков); легирования рабочих поверхностей инструмента для увеличения его износостойкости (режущего, штамповочного, кокилей); размерного восстановления деталей машин.

Однако, в большинстве случаев, когда требуется коррозионностойкость или износостойкость, намного важнее иметь аморфную или композитную аморфно-нанокристаллическую структуру на поверхности материала, то есть сформировать функционально-градиентный материал (ФГМ) с аморфным поверхностным слоем и кристаллической основой [34].

1.3.6 Закалка расплава

Закалка расплава может быть использована как финишная операция наноструктурирования, когда кристаллизация успевает пройти в процессе затвердевания расплава [3, 35-36], или как промежуточная, целью которой является получение однородного метастабильного металлического стекла, которое будет полностью или частично закристаллизовано при нагреве [37-38].

Основной целью развития методов закалки расплава является изучение условий подавление зарождения и роста кристаллов при охлаждении металлических расплавов. Считается, что первая статья, которая связана с получением металлического сплава с некристаллической структурой была опубликована в 1960 году группой исследователей под руководством профессора Дуве. Им удалось получить методом охлаждения капли между металлическими дисками металлический сплав в странном некристаллическом состоянии [39]. На рентгенограммах отсутствовали линии, соответствующие каким бы то ни было кристаллическим фазам, и наблюдалось только широкое гало. Хотя работа [39] считается первой публикацией, однако годом раньше Мирошниченко и Салли [40,41] в Днепропетровске уже продемонстрировали возможность получения металлических сплавов в некристаллическом состоянии. Но их публикация в журнале «Заводская лаборатория» не была замечена научной общественностью.

Исследования структуры сплавов, формирующейся в условиях высоких скоростей охлаждения, были продолжены в СССР в начале 1960-х. В настоящее время известно значительное число двойных, тройных и многокомпонентных систем АМС. В общем случае всю совокупность АМС делят на две большие группы: металл-металл и металл-стеклообразователь [3,42]. Первую группу составляют сплавы переходных и благородных металлов (Fe, Co, Ni, Re, Ti, и др.) с металлоидами (B, C, P, Si, Ge), атомное содержание которых составляет 15-25%. Во вторую группу входят сплавы: а) переходных металлов друг с другом (например, Nb-Ni, Zr-Pd и др.); б) простых металлов друг с другом (Mg-Zn, Mg-Cu и др.); в) простых металлов с переходными (Ti-Be, Zr-Be и др.); г) простых металлов с редкоземельными (La-Al, La-Be и др.); д) переходных металлов с редкоземельными (Gd-Co, Tb-Co др.). Кроме бинарных сплавов, из этих же элементов могут быть образованы многочисленные многокомпонентные аморфные сплавы [42-47].

В настоящее время получено десятки сплавов в аморфном состоянии, разработаны промышленные технологии производства непрерывных аморфных лент и металлических стекол [44]. На рисунке 1-7 показано развитие технологии получения металлических стекол закалкой. За 40 лет толщина получаемых металлических стекол возросла на три порядка. Открыто множество систем с высокой стеклообразующей способностью (СОС), которая зависит от множества факторов.

Результаты исследований последних лет в области объемных металлических стекол (ОМС) высветили многообразие проблем и достижений в понимании природы стеклования металлических сплавов. Металлические стекла, не только поражают особенным металлическим блеском (извне) и необычной упаковкой атомов (изнутри), но и превосходят по ряду свойств традиционные кристаллические сплавы, полученные из тех же компонентов. Однако, к сожалению, на сегодняшний день необычные свойства металлических стекол все еще имеют ограниченное применение, хотя интерес к ним не ослабевает. Достигнутое повышение стеклообразующей способности позволяет получать

металлические детали с аморфной структурой путем обычных литейных технологий при скорости закалки расплава порядка ~ 100 К/с. Однако широкое применение ОМС, ограничено необходимостью организации высокотехнологичного и высокочрезвычайного производства, дорогих шихтовых материалов высокой чистоты, технологий вакуумной металлургии и вакуумного деформирования (штамповки) в температурном интервале переохлажденной жидкости. Это дело будущего.

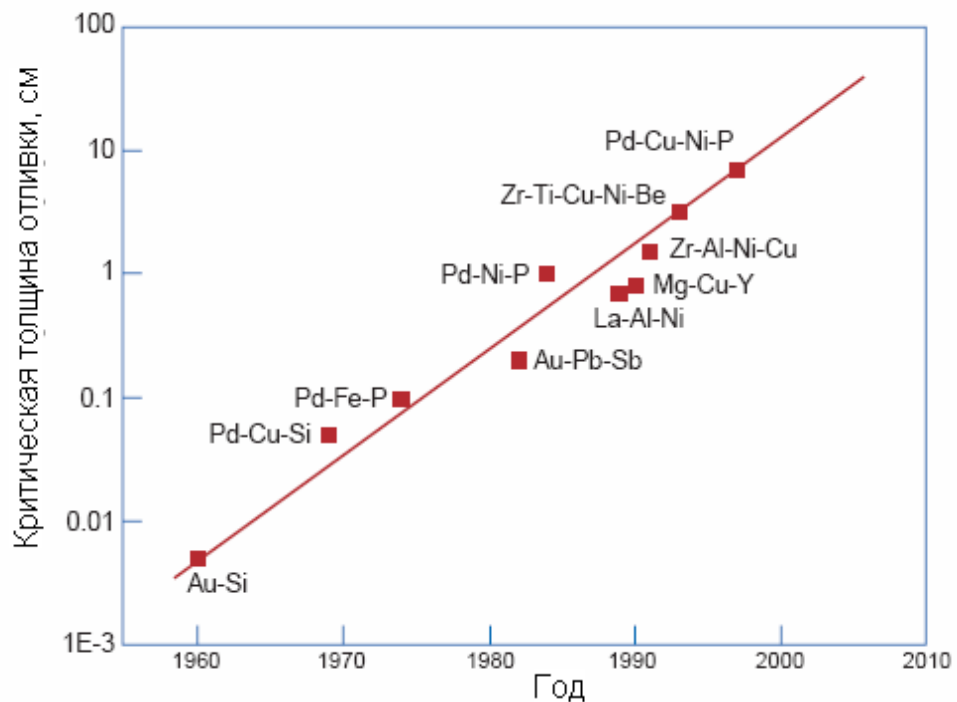


Рисунок 1-7 - Зависимость толщины массивного образца от года его получения [44]

1.3.6.1 Критерии образования металлических стекол

Кинетический критерий

В рамках кинетических условий, главным условием образования стекол является то, чтобы скорость закалки была достаточной для исключения зародышеобразования. Все теоретические расчеты основаны на подходе Ульмана, согласно которому рассматриваются зарождение и рост твердой фазы в изотермических условиях. Стандартным критерием образования стекла принято считать тот факт, что при полном охлаждении объемная доля кристаллической

фазы не должна превышать 10^{-6} [45]. Для большинства сплавов это достигается при скоростях охлаждения металлического расплава $10^6 - 10^8$ К/с.

Кинетический критерий обеспечивает легкое образование стекол вблизи составов, соответствующих глубокой эвтектике. Околоэвтектический состав сплавов определяет узкий интервал плавления и, следовательно, высокую стеклообразующую способность.

Термодинамический критерий

Теоретически показано, что температура T_0 на рисунке 1-8 является максимальной температурой поверхности раздела твердое-жидкое состояние, при которой затвердевание может происходить без какой-либо сегрегации растворенного элемента в твердой фазе. Такое затвердевание было названо бездиффузионным. Широко используют также термин “захват” растворенного элемента. Только ниже T_0 существует термодинамическая движущая сила для перехода жидкости в твердое состояние того же состава. Для того чтобы на практике действительно произошел захват растворенного элемента, необходимо переохладить расплав несколько ниже рекомендуемой на основе термодинамики предельной температуры, называемой температурой стеклования. Это та наивысшая температура, при которой система уже не может достичь своего равновесного состояния при данной скорости охлаждения [45].

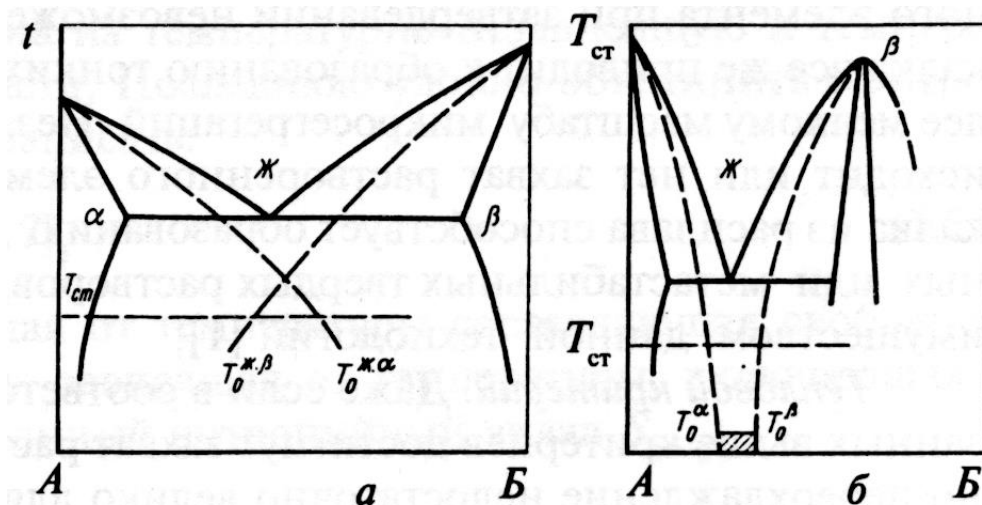
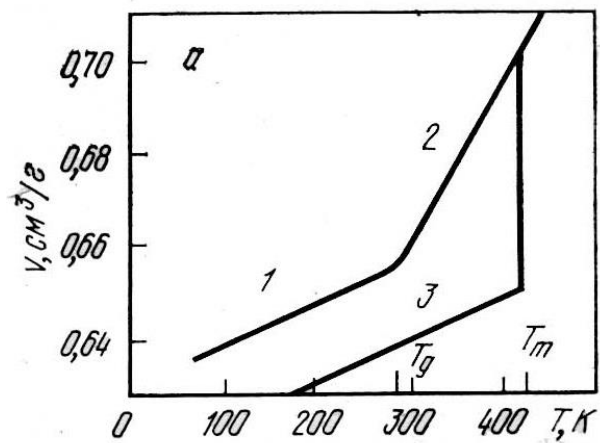


Рисунок 1-8 - Гипотетические фазовые диаграммы, показывающие различные варианты изменения T_0 в зависимости от состава

Критерий свободного объема

При понижении температуры степень переохлаждения увеличивается, скорость движения атомов в жидкости значительно падает и в конце концов движение атомов прекращается [45]. Чем больше свободный (незанятый) объем в жидкости, тем меньше вязкость и быстрее диффузия. Нулевое (или отрицательное) изменение объема при плавлении кристаллического образца способствует образованию стекол при последующей скоростной закалке. Основной подход состоит в том, что если кристалл плотнее расплава из которого он растет, то во время его роста свободный объем перемещается в соседний с кристаллом расплав, уменьшает его вязкость и таким образом способствует росту кристалла [45]. Примерное расположение кривых, характеризующих изменение объема, показано на рисунке 1-4, где T_m – температура фазового равновесия жидкость – кристалл (точка плавления), а T_g – температура стеклования расплава.



1 - стеклообразное состояние; 2 – переохлажденная жидкость;

3 – кристаллическое состояние

Рисунок 1-9 –Изменение удельного объема в окрестности температур превращений $T_m - T_g$

Размерное несоответствие

Предполагается, что для достижения высокой стеклообразующей способности необходимо наличие некоторого минимального несоответствия атомных радиусов двух компонентов. Эксперименты на двумерных модельных

системах (твердых сферах или мыльных пузырях) согласуются с эмпирическими результатами, согласно которым необходимое несоответствие радиусов должно составлять около 15% [45]. Расхождение в атомных радиусах элементов около 12% уже достаточно для стеклообразования, так как это приводит к большей плотности упаковки и уменьшению свободного объема расплава в сравнении с кристаллическими металлическими сплавами. Примером может служить группа стекол, образованных большими атомами металла и малыми атомами металлоида.

Критерий ближнего порядка

Следует отметить, что во многих металлических расплавах существует заметный “химический” ближний порядок (ХБП), т.е. тенденция к соседству с одинаковыми или разными атомами. Было выдвинуто предположение, что этот ХБП является гетерогенным и может быть оценен непосредственно по термодинамическим измерениям. Если кластеры сильно упорядоченных атомов похожи по локальному составу на кристаллические соединения, образующиеся при равновесной кристаллизации, то кристаллизация облегчается, а склонность к аморфизации мала; если же локальный состав отличен от соответствующего любому стабильному продукту кристаллизации, то стеклообразующая способность велика [45].

Понятие стеклообразующей способности

Формирование аморфного состояния в металлических материалах при закалке расплава определяется термодинамическими, кинетическими факторами и технологическими факторами. Возможность стеклообразования определяется такими факторами, как скорость охлаждения расплава и частота зарождения зародышей кристаллов [42]. К настоящему времени известно достаточно много составов, которые затвердевают в отливки толщиной несколько миллиметров или сантиметров со структурой металлического стекла (Рис.1-7). Скорость охлаждения при закалке отливок с такими сечениями лежит в диапазоне 10^2 - 10^3 К/с [45]. Поэтому термин «сверхбыстрая закалка» [41] расплава является оправданным только для метода спиннингования при получении тонких лент

микронных сечений. Его введение подразумевало, что кинетическими факторы являются доминирующими, и, в принципе, можно ожидать, что любой расплав при достаточном переохлаждении будет при затвердевании образовывать аморфную структуру. Однако это не так, термодинамические и технологические факторы тоже вносят свой вклад в стеклообразующую способность.

Кинетический подход к анализу процесса аморфизации (синонимом термина "аморфизация" является термин "стеклообразование"), при котором зарождение и рост кристаллических зародышей не реализуется из-за очень высокой скорости охлаждения расплава, основывается на расчете так называемой критической скорости охлаждения R_c – минимальной скорости охлаждения, необходимой для подавления гомогенного образования критических зародышей кристаллизации. Этот параметр является важнейшим при оценке стеклообразующей способности (COC) сплавов.

Стеклообразующую способность сплавов можно также оценивать по критической толщине аморфной ленты h_k , полученной при использовании технологии спиннингования [46]. Критическая толщина h_k – это наибольшая толщина ленты, при которой еще наблюдается аморфизация данного сплава. Толщину ленты обычно варьируют за счет изменения скорости вращения диска. Принудительное торможение охлаждающего диска во время разливки позволяет получить за одну операцию спиннингования расплава ленту переменной толщины. Для определения критической толщины объемных аморфных сплавов, у которых она достигает несколько миллиметров или даже сантиметров [47,48] используют струйную разливку в медную изложницу. Атомное строение с ближним порядком связи, отсутствие кристаллических дефектов, совмещение механических свойств аморфной и кристаллической фаз позволяет получить материалы с более высокими прочностными и трибологическими свойствами.

Условия аморфного затвердевания при закалке

Процесс кристаллизации может осуществляться в интервале температур между равновесной температурой плавления T_m и температурой стеклования T_g ,

т.к. при достижении температур $T < T_g$ образование стабильных или метастабильных фаз полностью подавляется. Поэтому сплавы, для которых интервал температур $(T_m - T_g)$ мал, обладают повышенной склонностью к аморфизации, поскольку, чем меньше этот интервал температур, тем ниже критическая скорость охлаждения R_c . Кроме того, легко аморфизирующиеся сплавы должны иметь, возможно, низкие значения T_m , поскольку в этом случае становится возможным сократить время пребывания расплава в температурном интервале образования кристаллических зародышей при данной скорости охлаждения (величина T_g при изменении состава сплавов данной системы обычно изменяется не очень существенно – не более чем на несколько десятков градусов). Эта закономерность в наиболее явном виде проявляется в том, что высокой склонностью к аморфизации обладают сплавы, составы которых близки к составу "глубокой" эвтектики, когда при приближении к этому составу резко сокращается интервал температур $(T_m - T_g)$ в основном за счет уменьшения T_m .

Удобным параметром, который одновременно отражает роль температур T_m и T_g в формировании аморфного состояния, является приведенная температура стеклования T_{gr}

$$T_{gr} = T_g / T_m \quad (1-1)$$

Между этим параметром и критической скоростью охлаждения R_c существует практически пропорциональная связь. Сравнительно высокое значение T_{gr} благоприятствует образованию аморфного состояния.

Главным практическим итогом исследований структуры и условий образования АМС надо считать формулировку критериев склонности металлических систем к аморфизации [42, 44, 47]. К 1982 г. были перечислены следующие признанные к тому времени 3 группы факторов образования АМС:

- 1) Наличие глубокой эвтектики;
- 2) Различия в размерах атомов должны способствовать переходу сплава в аморфное состояние;

3) В дополнение к "диаграммному" и размерному факторам (группы 1 и 2) был предложен электронный фактор – утверждалось, что благоприятная для аморфизации концентрация валентных электронов составляет 2 электрона на атом.

Существует мнение [42], что фактор «глубокой эвтектики» имеет значение только для технологии закалки, а требование большой отрицательной энтальпии смешения, т.е. требование сильного химического взаимодействия компонентов является принципиальным и общим для всех сплавов при любом способе аморфизации (имеется ввиду определенный класс материалов и существующие в настоящее время технологии). Неопределенность в отношении других факторов групп 2 и 3 делает невозможным их использование в прогнозировании аморфизации того или иного заданного сплава. В связи с этим до последнего времени применяют классификацию аморфных сплавов по положению элементов в таблице Менделеева. Для бинарных систем аморфизация наблюдалась при следующих комбинациях элементов:

- 1) последние металлы в ряду d-переходных элементов или благородные металлы и металлоиды B, P, C, Si, Ge;
- 2) последние металлы в ряду d-переходных элементов или благородные металлы и первые металлы в ряду d-переходных металлов;
- 3) металлы переходных групп, включая лантаниды и актиниды, благородные металлы, с одной стороны, и простые металлы, с другой (например, Ti-Be, La-Al, Cu-Mg);
- 4) лантаниды или актиниды, с d-переходными металлами и металлами группы меди;
- 5) сплавы простых металлов между собой (например, Mg-Zn, Ca-Mg, Ca-Al).

Пути повышения стеклообразующей способности

СОС может быть повышена при разумном уточнении состава околоэвтектических многокомпонентных сплавов. Одно из направлений поиска таких новых сплавов с высокой СОС – выбор соответствующих фаз-

стеклообразователей и исследование их взаимодействия в процессе охлаждения с целью определить концентрационную область, в которой наблюдается резкий рост СОС [46]. Под фазами-стеклообразователями понимают устойчивые или метастабильные интерметаллические кристаллические фазы, которые входят в состав многокомпонентной эвтектики. Как правило, они имеют большое количество атомов в элементарной ячейке и сложную кристаллическую решетку, а кроме того расплавы, состав которых близок к составу этих фаз, обладают повышенной стеклообразующей способностью при быстром охлаждении.

К перспективным путям увеличения СОС следует отнести:

- 1) увеличение числа фаз-стеклообразователей;
- 2) оптимизация состава базовой эвтектики путем изоморфного замещения компонентов в составе фаз-стеклообразователей;
- 3) введение элементов модификаторов (Al, Ga, In), которые не входят в состав эвтектических фаз и не меняют кристаллическую структуру фаз-стеклообразователей, но меняют свойства расплава и способствуют его переохлаждению.

Экспериментально [49–51] неоднократно отмечалось существование в расплаве ограниченного температурного интервала, закалка из которого приводит к повышению СОС (так называемый интервал глубокого переохлаждения), причем наибольшая СОС соответствует закалке расплава из низкотемпературной части этого интервала

1.3.6.2 Способы получения металлических стекол

Струйная разливка в медную изложницу

Долгое время структуру расплава не удавалось воспроизвести в твердом состоянии. Проблема заключалась в том, что в процессе охлаждения атомы успевали перестроиться, образуя кристалл (или много кристалликов). Но при охлаждении металлического расплава процесс кристаллизации можно предотвратить, если охлаждать его со скоростью 10^6 - 10^8 К/с. При этом

кристаллизации не происходит, так как за столь короткое время атомы не успевают переместиться на расстояние, которое позволило бы им сформировать кристаллическую решетку

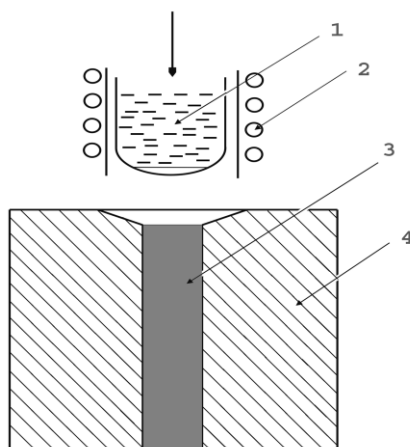
На практике наиболее часто используются два метода: в первом расплав выливают на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса) – метод спиннингования струи расплава, во втором расплав извлекается вращающимся диском – метод экстракции расплава [35,42]. Обод металлического диска или цилиндра изготавливается из материала, обладающего хорошей теплопроводностью (медь, бронза, латунь). Струя расплавленного металла вытекает под небольшим давлением (0,2 атм) через отверстие в тигле, который сделан из плавленого кварца или окиси алюминия. Струя попадает на поверхность быстро вращающегося колеса и затвердевает в виде непрерывной ленты шириной от 1 до 20 мм и толщиной 20-40 мкм. Во втором методе заостренный обод диска захватывает расплав, который затем затвердевает и самопроизвольно отделяется в виде коротких проволочек или чешуек. Частота вращения диска или цилиндра должна быть такой, чтобы обеспечить линейную скорость обода не менее 50 м/с [42].

В настоящее время обнаружены сплавы [45,48], позволяющие получать образцы с аморфной структурой методом литья в медные изложницы как показано на Рис.1.10, при этом скорость охлаждения составляет 1-100 К/с [32]. Такие сплавы получили название объемных (массивных) металлических стекол.

Получение аморфного микропровода

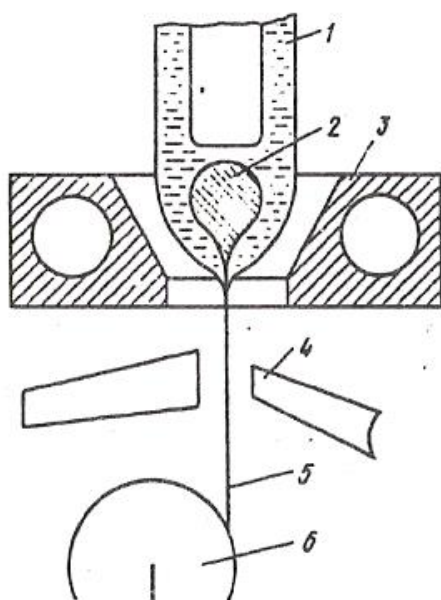
Наиболее распространенным методом получения аморфной проволоки является метод Улитовского – Тейлора. Метод был предложен Г.Ф. Тэйлором в 1924 г. и модернизирован А.В.Улитовским в ИМЕТ РАН. Суть метода [51] заключается в механической вытяжке стеклянной оболочки (1) с расплавленным металлом (2) при их быстром одновременном охлаждении с помощью устройства (4), создающего принудительное водяное охлаждение. В результате получают проволоку в стеклянной оболочке. Для материала трубки с расплавом используют

свинцовосиликатные стекла типа пирекса, у которых температура размягчения составляет 1100...1200 °С, а вязкость при температуре вытяжки находится в оптимальных пределах ($10^2 \dots 10^3$ Па*с). Убыль стекла компенсируется непрерывной подачей стеклянной трубки в индуктор (3) (рисунок 1-11).



- 1 – расплавленный металл; 2 – индуктор; 3 – готовое изделие (стержень);
4 – изложница

Рисунок 1-10 – Метод струйной разливки в изложницу



- 1 – стеклянная трубка; 2 – капля с расплавом; 3 – индуктор; 4 – охлаждающее устройство; 5 – микропровод; 6 – наматывающая бобина

Рисунок 1-11 – Метод получения аморфной проволоки (Улитовского-Тейлора)

Описанным методом получают километры непрерывного микропровода со скоростями 800...1000 м/мин. Диаметр металлической жилы может колебаться от 1 до 30 мкм, а толщина изоляции от 1 до примерно 40 мкм на сторону.

Получают также более толстые микропровода с диаметром металлической жилы до 120 мкм [51].

Непрерывность процесса формирования металлической жилы из расплава по сравнению с капельным литьем позволяет обеспечить более высокую стабильность геометрических, структурных и механических характеристик провода при большей производительности. Наряду с высокими механическими свойствами такие провода могут обладать высокими магнитоупругими и магниторезонансными характеристиками.

1.3.6.3 Управляемая кристаллизация при нагреве металлических стекол

Поскольку аморфное состояние является метастабильным, при нагреве оно переходит в более стабильное кристаллическое состояние. В абсолютном большинстве случаев кристаллизация аморфной фазы в металлических стеклах происходит по механизму зарождения и роста.

Возможные реакции кристаллизации при отогреве аморфных сплавов были изучены в группе проф. Уве Кестера в Бохумском университете. Классической считается гипотетическая диаграмма зависимости свободной энергии от содержания бора, приведенная на рисунке 1-12 [52].

На рисунке 1-12 сплошной линией показана общая равновесная касательная, соответствующая сосуществованию фаз, а пунктирными линиями – возможным метастабильным равновесиям. Переход аморфной фазы в кристаллические в зависимости от состава сплава может происходить по одной из следующих реакций.

Первичная (или преимущественная) кристаллизация (реакция 2 на рисунке): образование α -Fe. В этом случае при выделении кристаллов α -Fe аморфная фаза

обогащается бором до тех пор, пока не достигается метастабильное равновесие системы α -Fe + аморфная фаза, при этом процесс кристаллизации прекращается.

Эвтектическая кристаллизация (реакции 3 или 5 на рисунке 1-12): одновременное образование двух кристаллических фаз α -Fe и борида (Fe_3B – реакция 3 или Fe_2B – реакция 5). Эта реакция характеризуется большой движущей силой и может происходить в широкой концентрационной области.

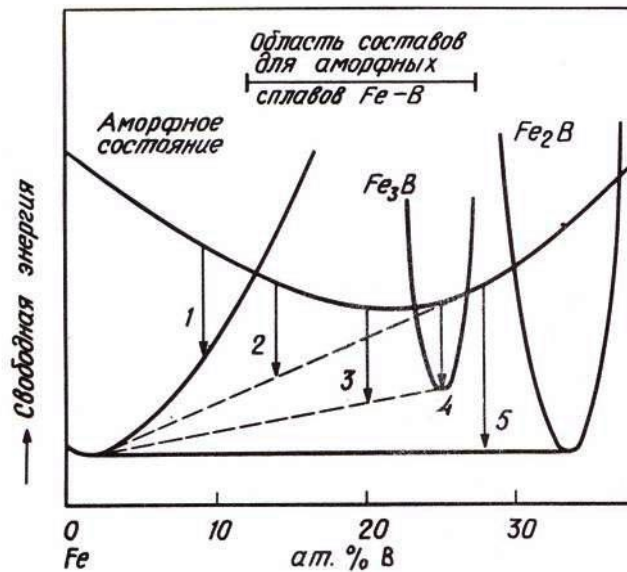


Рисунок 1-12 – Гипотетическая зависимость свободной энергии сплавов Fe-B от содержания бора: 1, 4 - полиморфная кристаллизация; 2 – выпадение кристаллов α -Fe (первичная кристаллизация); 3 – эвтектическая кристаллизация; А – область аморфных сплавов бора [52]

Полиморфная кристаллизация (реакция 1 и реакция 4). Этот тип кристаллизации происходит без изменения химического состава и осуществляется только в концентрационных областях, соответствующих чистым компонентам или соединениям.

На рисунке 1-13 показаны схематические изображения этих реакций [52]. При кристаллизации металлических стекол наиболее часто встречаются первые два типа реакций.

Поскольку металлическое стекло является прекурсором для получения наноструктур путем контролируемой твердотельной кристаллизации, важным является и проблема механизмов деформирования полностью

закристаллизованного или композитного аморфно-нанокристаллического материала. Естественно, для такой композитной структуры, включающей нанокристаллы и аморфную фазу, важным является вопрос, какая из этих составляющих определяет механические свойства материала и, в частности, по какому механизму деформируются нанокристаллы.

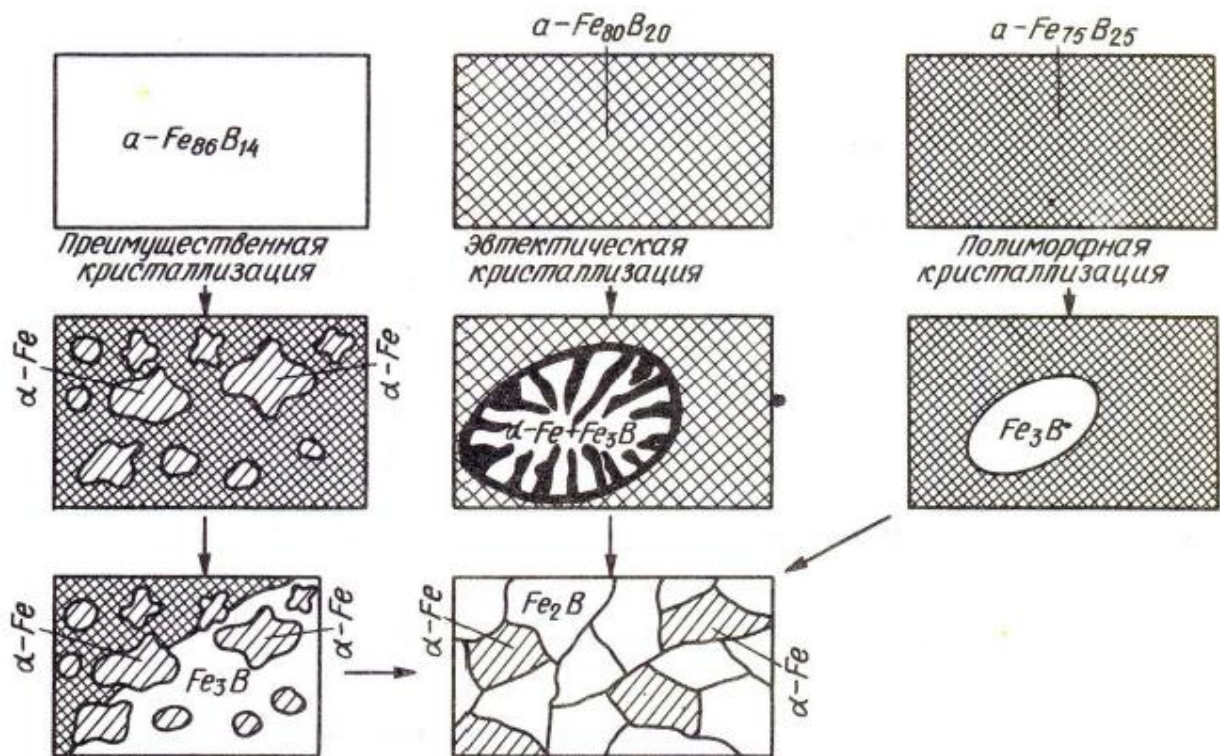


Рисунок 1-13 – Схема процесса кристаллизации аморфных сплавов Fe-B в зависимости от содержания в них бора [52]

1.4 Механизмы деформации наноструктурированных материалов

Переход к нанокристаллической структуре означает возникновение новых механизмов деформации, весьма отличных от привычных механизмов скольжения дислокаций, из чего следует, что уменьшение размера зерен сразу приводит к конкуренции процессов скольжения дислокаций с другими явлениями, связанными с активной ролью поверхностей раздела. В соответствии с существующими представлениями о процессах деформации в нанокристаллических структурах вообще, включая объемные и поверхностные,

можно представить следующий список возможных механизмов деформации [53]: внутреннее скольжение решеточных дислокаций; зернограничное скольжение; зернограничная диффузионная ползучесть по Колбе; ротационная деформация, осуществляемая зернограничными дислокациями; диффузионная ползучесть по тройным стыкам. Вопросы деформирования наноструктур подробно рассмотрены в [54].

При описании нанокристаллического материала считается, что свойства межкристаллитной фазы должны описываться как свойства аморфной фазы, а при описании нанокристаллов следует использовать выводы, сделанные в работе [55] о том, что существует некоторый критический размер кристаллитов d_c , при котором обычные дислокационные механизмы пластичности и упрочнения прекращают работать. В работе [56] для описания характеристик нанокристаллов используется эволюция плотности дислокаций и диффузионная ползучесть, а в качестве механизма пластичности по границам зерен рассматривается модель диффузионного течения. Существенным моментом при анализе деформации наноструктур является использование представления о некоем критическом размере кристаллов d_c , который определяет механизм деформации: дислокационный механизм работает при $d > d_c$, а при меньшем размере нанокристаллов работают только диффузионные механизмы [55-57].

Обычно отдельный ненагруженный нанообъем содержит незначительное количество наведенных дефектов или не содержит их совсем. Чем меньше размер нанообъема, тем меньше в нем наведенных дефектов. Предполагается, что можно оценить такой критический размер как размер частицы со свободной поверхностью d_c , ниже которого вероятность существования в нем наведенного дефекта резко уменьшается [58-60].

Хотя оценки были сделаны для свободных наночастиц, можно принять, что критический размер зерен d_c составляет примерно 10-100 нм. Таким образом в нанокристаллических материалах механизмы пластической деформации и разрушения определяются размерным эффектом [57].

В настоящее время исследования механизмов деформации аморфно-нанокристаллических материалов продолжают развиваться, в том числе и в области наличия дефектов и распространения дислокаций в нанокристаллах.

Механизм скольжение дислокаций доминирует в тех кристаллических материалах, в которых размеры зерен превышают некоторое критическое значение d_c (критический размер) (примерно 10-30 нм). В традиционных поликристаллических крупнозернистых материалах (с размером зерен d порядка 1 мкм и больше) скольжение дислокаций происходит по хорошо известному механизму и описывается классическим соотношением Холла-Петча (ХП) как показано на рис. 1-14 для зависимости предела текучести σ_y и твердости H от размера зерна d в поликристаллических материалах [61-64]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_H d^{-1/2} \quad (1-2)$$

где K_y K_H - коэффициенты ХП, а параметры σ_0 и H_0 соответствуют пределу текучести и твердости монокристалла.

Это уравнение непосредственно связано с представлением о накоплении дислокаций на препятствиях, что подробно описано в статье [65]; во всех вариантах модели границы кристаллических зерен, выступают в роли барьеров при движении дислокации. В одном варианте предлагаемых моделей [66] эти границы выступают в роли создающих скопление дислокаций препятствий, наличие которых приводит к росту напряжений на соседних зернах, в результате чего в прилегающих зернах активируются центры создания новых дислокаций, после чего и начинается процесс скольжения дислокаций. В моделях другого типа [67] эти границы зерен рассматриваются в качестве барьеров, всего лишь ограничивающих средний пробег дислокаций внутри кристалла, что приводит к упрочнению материала, описываемому уравнениями типа приведенного выше соотношения Холла-Петча.

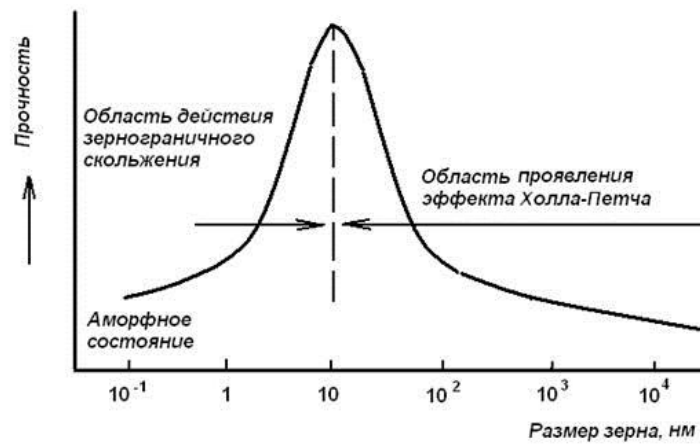


Рисунок 1-14 – Схема применимости закона Холла-Петча

Проблема деформационного упрочнения материалов при изменении размера зерна обсуждается во многих работах, а достаточно полное описание разнообразных теорий представлено в работе [68].

Уменьшение размера зерна в материалах приводит (вследствие специфических наноразмерных и поверхностных эффектов) к изменению самого характера скольжения дислокаций в исследуемых материалах. В частности, как следует из предложенной Панде и Массумура [69.], необходимо сохранить классическую модель накопления дислокаций модели Холла-Петча, но внести в нее очень важное дополнение, а именно: учесть, что в наноразмерных зернах может скапливаться лишь небольшое число дислокаций. Далее, в этой модели предполагается, что сам механизм скольжения дислокаций перестает действовать в тех случаях, когда скопление состоит лишь из двух дислокаций. Уже при учете лишь этих, внешне незначительных ограничений можно отметить возможность отклонения зависимости от классического соотношения Холла-Петча, выражающейся в насыщении предела текучести от размера зерен при переходе в область значений около 10 нм. Предложенная авторами модель расширяет границы применимости классического соотношения Холла-Петча на системы с гораздо меньшими размерами зерен.

Классификация поликристаллических и нанокристаллических материалов, основанная на особенностях скольжения решеточных дислокаций и процессах

генерации дислокаций на границах зерен, была предложена в работе Ченга и др. [70].

- Традиционные материалы, в которых размер зерен значительно меньше 1 мкм. В таких материалах основной механизм деформации связан со скольжением решеточных дислокаций, причем носителями являются решеточные дислокации, возникающие в обычных дислокациях (типа источников Франка-Рида) располагающихся внутри кристаллических зерен;

- Мелкозернистые кристаллические материалы со значением размера зерна от 30 нм до 1 мкм, в которых носителями являются решеточные дислокации, находящихся в основном, на границах зерен;

- Материалы, с размером зерен от 10-30 нм, в которых основными носителями пластической деформации выступают частичные дислокации, центры возникновения которых располагаются на границах зерен. Обычно такие мобильные решеточные дислокации являются частичными, вследствие чего их движение приводит к образованию дефектов упаковки и деформации двойниковых кристаллов;

- Материалы, с размером зерен менее 10 нм, в которых скольжение и другие процессы деформации определяются именно границами зерен.

1.4.1 Механические свойства металлических стекол

Как известно, кристаллические твердые тела обладают прочностью, значение которой не может превышать определенной величины, названной теоретической прочностью [71]. Теоретическая прочность на сдвиг была впервые оценена Я.И. Френкелем с помощью простой модели, предусматривающей два ряда атомов, которые смещаются друг относительно друга под действием сдвигового напряжения. Если принять расстояние между рядами равными расстоянию между атомами в направлении сдвига, то

$$\tau_0 = G/2\pi, \quad (1-3)$$

где τ_0 – критическое напряжении сдвига;

G – модуль сдвига.

Но реальная прочность на сдвиг кристаллических твердых тел оказалась существенно ниже. Например, для кристаллов меди теоретическая прочность на сдвиг составляет 7600 МПа, а реальная – не более 1 МПа (под прочностью на сдвиг понимается критическое напряжение сдвига). Что обусловлено существованием дефектов кристаллического строения, названных дислокациями. Эти дефекты являются по существу нарушением непрерывности смещения между двумя частями кристалла (в упрощенной модели Френкеля – между двумя атомными рядами): сдвиг реализуется последовательным прохождением дислокации по плоскости скольжения, а не путем однородного одновременного сдвига.

При изучении прочности аморфных сплавов было обнаружено уникальное явление: их прочность близка к теоретической, т.е. $\sigma_T \approx G/30$. Соотношения между G и σ_T для некоторых аморфных сплавов приведены в таблице 1-4 [71].

Таблица 1-4 – Соотношение предела текучести и модуля сдвига (σ_T/G) для некоторых аморфных сплавов

Сплав	σ_T/G , относительные единицы
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	0,052
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	0,055
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$	0,052
$\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$	0,058
$\text{Ti}_{85}\text{Si}_{15}$	0,038

Высокое значение отношения σ_T/G достигается в аморфных сплавах, с одной стороны, более высоким по сравнению с кристаллами значением σ_T , но с другой стороны, более низким (примерно на 30-50%) значением G . Низкие значения модулей упругости отражают характерную для аморфного состояния неупорядоченность внутренних атомных сдвигов, которые происходят при прохождении упругого импульса через аморфную матрицу. Наибольший модуль

сдвига для аморфных сплавов типа металл-металлоид зарегистрирован для материалов, содержащих в качестве атомов металлоида бор (таблица 1-5).

Таблица 1-5 – Значения модуля Юнга E и модуля сдвига G некоторых аморфных сплавов

Сплав	E , ГПа	G , ГПа
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	170	65
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$	150	нет данных
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$	120	нет данных
$\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$	80	35
$\text{Ti}_{85}\text{Si}_{15}$	90	34

Коэффициент Пуассона ν аморфных сплавов близок к 0,4, занимая промежуточное положение между кристаллическими переходными металлами (0,3) и жидкостью (0,5). Следует, однако, отметить, что для некоторых аморфных сплавов получено значение ν , близкое к 0,3 ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$).

Кроме того, у аморфных сплавов практически одинаковы предел текучести и предел прочности на разрыв. Значения прочности типичных аморфных сплавов приведены в таблице 1-6.

Таблица 1-6 – Значения предела текучести σ_t и твердости HV некоторых аморфных сплавов

Сплав	σ_t , ГПа	HV , ГПа
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	3,5-3,7	10,5-11,0
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	2,8-3,1	7,6-8,4
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$	3,2-3,5	9,0-9,5
$\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$	2,2-2,5	8,3-8,6
$\text{Ti}_{85}\text{Si}_{15}$	1,5-1,7	5,0-5,3

Отличительная особенность металлических стекол заключается в том, что они не являются ни идеально упругими, ни идеально вязкими [72,73]. Аморфные металлические сплавы сочетают в себе высокую прочность кристаллических металлических сплавов и эластичность полимеров [73]. Такой дуализм возможен благодаря особому строению металлических стекол. Они не имеют кристаллической решетки, а обладают структурой лишь с ближним порядком

связи, что характерно для жидкостей. Отсутствие дефектов приводит к тому, что предел прочности σ_b металлических стекол приближается к теоретическому значению $E/50$ (E – модуль Юнга), при том, что значение модуля Юнга в аморфной фазы примерно на 25-30% ниже, чем в кристаллической. Наряду с высокой прочностью многие металлические стекла обладают высокой твердостью H_v , которая может достигать значения 1000.

Подобное строение позволяет получить материалы с уникальными механическими свойствами:

- более высокая прочность (в два раза выше, чем у сталей при меньшей плотности) связана с тем, что в аморфных сплавах отсутствуют такие дефекты, как дислокации и границы зерен, свойственные кристаллическому состоянию;

- твердость;

- ударная вязкость (выше, чем у керамики);

- упругость (низкий предел текучести) [.

Из таблицы 1-4 видно, что аморфные сплавы являются материалами с повышенным пределом прочности. Особенно это относится к металлическим стеклам на основе железа, которые имеют очень высокие значения прочности – более 3,5 ГПа [42]. Это связано с тем, что в отличие от кристаллических материалов, где основной механизм деформации – скольжение дислокаций, в металлических стеклах деформация проходит путем образования полос сдвига, скалывания (ступени скольжения) и образования острых кромок в местах концентрации напряжений [42].

Основными особенностями деформации металлических стекол являются большая величина упругой деформации (до 4% в массивных аморфных сплавах), высокие прочность и вязкость разрушения. В таблице 1-7 приведены значения предела текучести σ_y , относительной плотности d , относительного предела текучести σ_y/d , модуля Юнга E для некоторых металлических стекол и других материалов [74]. Обращают на себя низкие по сравнению с кристаллическими аналогами значения модуля упругости

Таблица 1-7 – Свойства материалов при растяжении

Материал	σ_y , ГПа	d	σ_y / d	E	E / d
Стекло $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	5.0	2.5	2.0	85	34
Микрокристаллическое волокно SiC	3.5	2.6	1.4	200	77
Высокоуглеродистая стальная проволока	4.2	7.9	0.55	210	27
Металлические стекла: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	3.6	7.4	0.5	170	23
$\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$	2.3	4.1	0.55	105	26
$\text{Ti}_{60}\text{Be}_{35}\text{Si}_5$	2.5	3.9	0.65	110	28
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	1.8	7.3	0.25	85	12

1.5 Функциональные свойства наноструктурированных материалов

Отсутствие зеренных границ обуславливает высокую коррозионностойкость материала [44]. Даже вакансии в аморфных сплавах имеют специфическую форму и размеры. Они больше похожи на пустоты чечевицеобразной формы. Эти пустоты имеют вид узких щелей, и в них не может поместиться атом. Наличие таких дефектов сильно затрудняет диффузию через аморфные металлические слои.

Одно из полезных свойств аморфной фазы – это низкий модуль упругости. Благодаря этому результату аморфную фазу можно использовать для трибологических применений в качестве матрицы в рабочем антифрикционном слое. Тогда благодаря этому свойству она будет поглощать возникающие в процессе эксплуатации деформации.

1.5.1 Магнитные свойства

Магнитные свойства металлических стекол сильно зависят от химического состава, они могут быть и магнитомягкими и магнитотвердыми. Объемные аморфные сплавы на основе железа обладают магнитомягкими свойствами (намагниченность насыщения 1,2 Т и коэрцитивной силой <5 А/м).

Аморфные сплавы обладают свойствами, присущими мягким магнитам, особенно, в ферромагнитных сплавах на основе металлов (Fe, Co, Ni) со стеклообразователями (B, Si, P). Высокое электрическое сопротивление приводит к низким потерям на вихревые токи [44].

Магнитные свойства могут быть еще повышены при частичной кристаллизации металлических стекол. Например, Finemet (Fe-Si-B-Nb-Cu) с аморфно-нанокристаллической структурой обладают очень высокими магнитными свойствами: начальная проницаемость μ_0 и коэрцитивная сила H_c могут составлять 1000000 и 0,5 А/м, соответственно [75]. Сплавы на основе железа - Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) [76]. имеют значения индукции насыщения выше 1.5 Т, т.е. близкую к значениям индукции насыщения высококремнистых электротехнических сталей, а также эффективную проницаемость при 1 кГц выше 30000 [77]. Нанокристаллическая структура состоит из кристаллов α -Fe размером 10-20 нм.

1.5.2 Биомеханическая совместимость

Металлические сплавы широко используются в качестве материалов для ортопедических имплантов (замена коленных, локтевых, тазобедренных и прочих суставов), стоматологических протезов, черепно-лицевых протезов, сердечнососудистых имплантов. Однако в силу специальных требований к материалам для медицинских изделий, таких как биохимическая и биомеханическая совместимость с тканями и жидкостями человеческого тела, и условиям их стерилизации только ограниченный круг металлических материалов может быть использован для создания медицинских имплантов [78,79].

Традиционно используемые для имплантатов прочные и коррозионностойкие сплавы на основе никеля и кобальта или нержавеющей сталь резко отличаются и по механическим свойствам от костной ткани: их твердость и модуль упругости в несколько раз выше. В таком случае внедрение инородного тела может нарушить механико-биологическое равновесие в живом организме. Как закон этот постулат был сформулирован более 100 лет назад американским доктором Вольфом.

Согласно закону Вольфа при отсутствии упругих деформаций костной ткани в окрестности значительно более твердого имплантата невозможно появление и рост новых клеток костной ткани. Блокировка роста новых клеток приводит к деградации кости и постепенному расшатыванию имплантата из-за потери эластичности костной тканью. В современных терминах этот закон формулируют как «экранирование напряжений» [80].

Металлические имплантаты применяются с начала 20-го века. Начиная с 1960-70 годов все более распространенной основой для имплантатов является титан, поскольку он имеет сравнительно низкий модуль упругости, хорошо формуется и обрабатывается, имеет высокую коррозионную стойкость и биосовместимость. Первые титановые протезы выполнялись из технически чистого титана ВТ 1-0 и сплава Ti-Al-V. Однако, как видно из Рисунка 1-15, ванадий и алюминий оказывают на организм токсическое действие, к тому же, механические свойства этих титановых сплавов сильно отличаются от свойств костной ткани, в результате чего, становился невозможен рост новых клеток костной ткани.

Из всех титановых сплавов для безопасного применения в медицине сертифицированы пластичный технически чистый титан марок Grade1- Grade4 (ASTM F67- 13) [83] для накостного остеосинтеза при переломах длинных трубчатых костей и сплав Ti-15Mo (масс.%) для фиксирующих элементов [84].

Наиболее высокими функциональными свойствами (обратимая деформация, реактивное напряжение, сверхупругая деформация) в сочетании с высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью обладают сплавы с памятью формы СПФ на основе Ti-Ni (никелид титана, нитинол) [85-90]. Однако

они содержат токсичный никель, что ограничивает их медицинское применение. Поэтому в последние годы ведётся интенсивный поиск [85] наноструктурированных безникелевых СПФ на основе титана, содержащих только биосовместимые компоненты. К таким биосовместимым СПФ относятся сплавы систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr. [91-94].

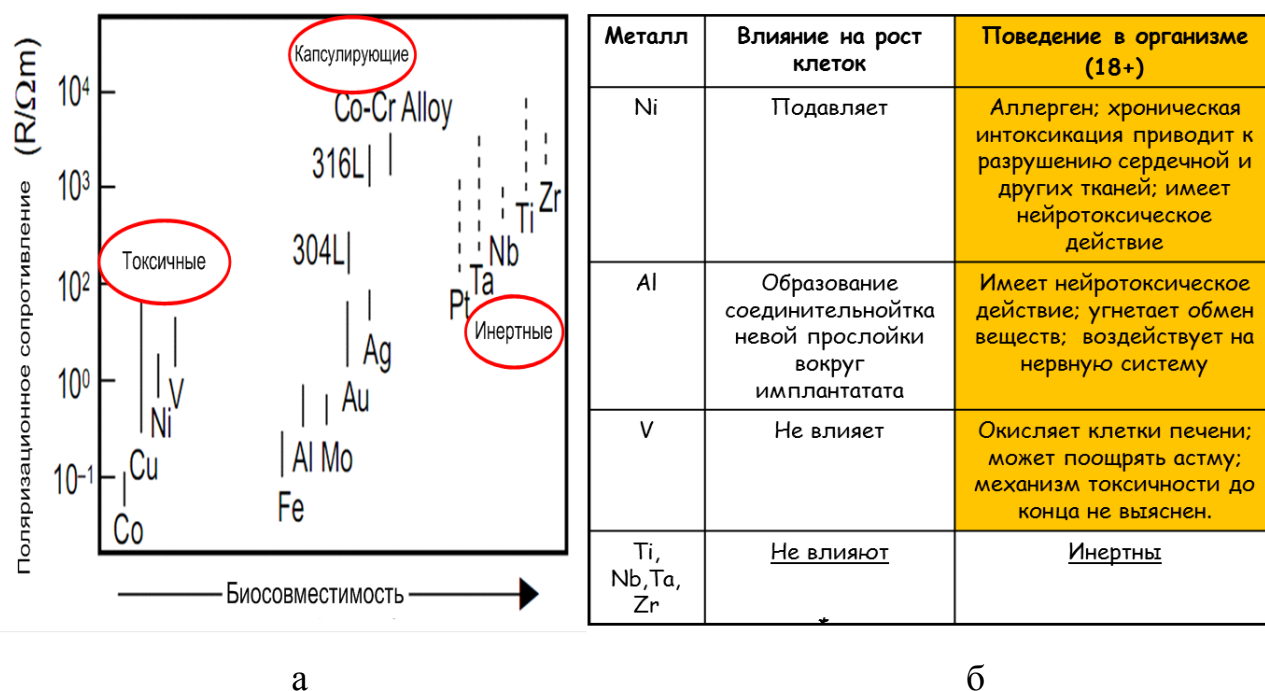


Рисунок 1-15 – Классификация металлов по биосовместимости (а) [81] и влиянию на рост клеток (б) [82]

Если СПФ получены в наноструктурированном состоянии, то для них достигаются преимущества и закономерности, обсуждаемые выше. Необходимым условием для формирования структуры низкомодульных сплавов является протекание термоупругого мартенситного превращения (ТУМП). В этом случае будет достигнуто удачное сочетание механических характеристик импланта и костной ткани.

Для ортопедических и стоматологических имплантатов модуль Юнга должен быть близок к модулю костной ткани, величина которого составляет 1 – 11 ГПа для губчатой ткани, 7 – 30 ГПа для плотной, а предел текучести материала импланта должен превышать предел текучести костной ткани (30 – 70 МПа), и не

быть хрупким. Несовпадение этих параметров, как правило, приводит к разрушению имплантата и последующей хирургической операции.

Схема перестройки кристаллической решетки в сплавах Ti(Zr)-Nb(Ta) в процессе ТУМП показана на рис. 1-16.

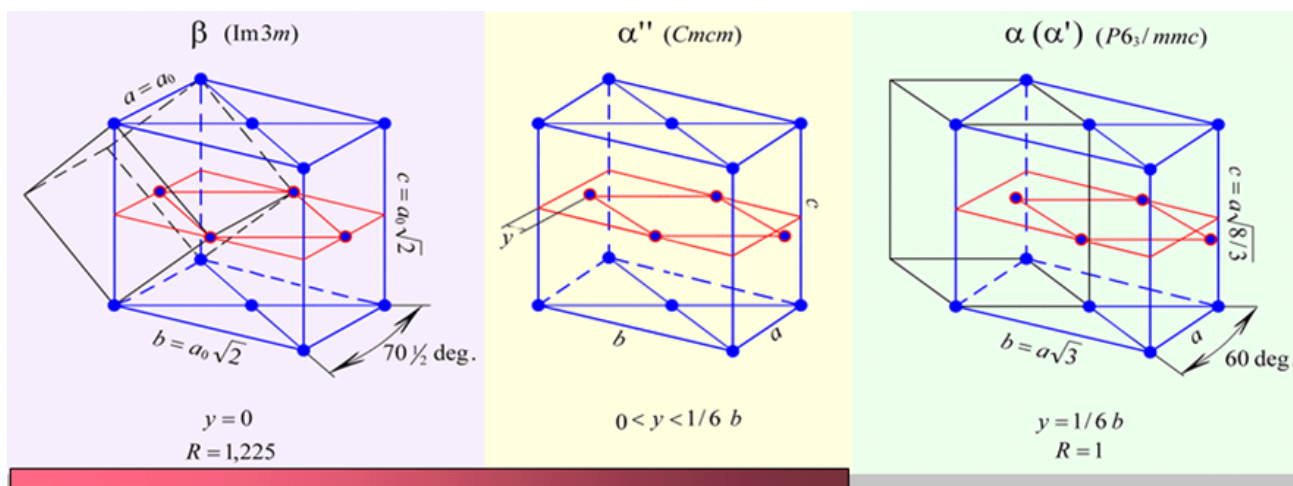


Рисунок 1-16 – Расположение атомов в кристаллической решетке α'' мартенсита [95]

Эти сплавы, как и другие СПФ, благодаря реализации в них обратимого термоупругого мартенситного превращения проявляют в определенных термомеханических условиях эффект сверхупругости (псевдоупругости), что, в сочетании с соответствующим «размягчением» решетки, приближает их механическое поведение к поведению костной ткани. Преимущество сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta состоит в том, что в их состав входят только биосовместимые компоненты, в отличие от традиционных СПФ на основе Ti-Ni, которые имеют более высокие функциональные свойства, но содержат токсичный никель.

Подводя итог, можно заключить, что наноматериалы перспективны для функциональных применений, в частности для материалов с ЭПФ медицинского назначения, в которых наноструктурирование позволяет экстремально понизить модуль упругости и получить мартенситные структуры с неупругим поведением, схожим с механическим поведением костной ткани.

1.6 Аттестация механических и трибологических свойств наноструктурированных материалов

1.6.1 Контактная задача теории упругости и ее приложения

В основе рассматриваемых методов лежит аналитическое решение так называемой «задачи Герца» (1882 г.) [159] о взаимной деформации двух твердых шаров при их сжатии, которая подробно рассмотрена в [160]. Одна из технически важных формулировок этой задачи – часто наблюдаемая на практике схема контакта «полусфера-плоскость», т.е. взаимодействие сферы конечного и бесконечного радиуса.

Использование модели Герца для описания результата воздействия индентора на образец допустимо и хорошо подходит для рассмотрения с аналитической точки зрения, потому что вершину любого индентора можно описать как полусферу определенного радиуса (используя как параметр так называемый радиус закругления). Оно считается корректным в том случае, когда поверхностные силы пренебрежимо малы по сравнению с суммарными силами взаимодействия, а радиус площади контакта существенно меньше радиуса закругления. Именно эти условия лежат в основе рассматриваемых методов оценки функциональных свойств поверхностных слоев [161,162]. Они реализованы в измерительных установках, разработанных в последние годы.

Современные методы изучения отклика поверхности на механический контакт с индентором (контртелом) представлены в таблице 1. Они включают в себя следующие этапы:

- непосредственно испытание с последующей записью экспериментальных данных управляющим компьютером в масштабе реального времени;
- последующий анализ данных, полученных при испытании, и изучение «следов» механического контакта при использовании оптической, зондовой, электронной микроскопии, контактной и бесконтактной профилометрии.

Таблица 1-8 – Методы изучения поверхности в условиях механического контакта с индентором (контртелом)

Схема механического контакта «образец – контртело»	Вдавливание	Царапание	Скольжение	Ударное циклическое нагружение
Параметры, измеряемые в реальном времени	Нагрузка – глубина погружения	Нагрузка – перемещение – глубина погружения	Коэффициент трения – перемещение под постоянной нагрузкой	Число ударов при фиксированной нагрузке
Рассчитываемые свойства	Твердость Модуль упругости Упругое восстановление	Твердость (по Моосу) Адгезионная/когезионная прочность	Износостойкость «Время жизни» покрытий	Предел выносливости (по фрактографическим наблюдениям)

В методах вдавливания и царапания, как правило, используют алмазный индентор, а правильность его геометрии и свойств проверяют путем калибровки перед испытанием. При испытаниях по схеме «скольжение» контртело можно считать индентором лишь условно, поскольку его изготавливают не из сверхтвёрдого материала - алмаза, а из требуемого материала (сталей, керамик, твёрдых сплавов и др), а при испытаниях по схеме «ударное нагружение» используют шарики из твёрдого сплава. Такое контртело не только упруго деформируется под нагрузкой, а также истирается при проведении испытания, что приводит к изменению его геометрии. Однако, модель Герца позволяет рассчитать [163] начальные напряжения («напряжения Герца»), возникающие в паре «образец – контртело» перед началом испытания. Это важно для понимания того, насколько материал выбранного контртела и нагрузка соответствует условиям, в которых находится реальная пара трения.

1.6.2 Измерительное индентирование (испытания вдавливанием)

Труды Герца послужили основой для развития теории и методов определения твердости. Измерение твердости широко используется в науке и технике, однако до сих пор ведутся дискуссии о физическом смысле этой величины и корректных

способах ее оценки [164,165]. Под твердостью понимается свойство поверхностного слоя оказывать сопротивление упругой и пластической деформации (или разрушению) при местных контактных воздействиях со стороны другого, более твердого тела (индентора), имеющего определенную форму и размер [166]. По определению, данному в ISO 14577-1:2015, твердость – это отклик материала на вдавливание индентора данной формы [167].

В последние годы для определения твердости и модуля упругости поверхностных слоев все шире используется метод непрерывного измерительного индентирования (ИИ) [168]. Следует отметить, что основы этого метода были разработаны в 1960-70 гг. в СССР, где он был более известен как метод «кинетической твердости» [169]. Однако широкое распространение метод получил после публикаций американских ученых Оливера и Фарра [168] и стал всемирно известен под именем этих авторов. Согласно ASTM E 2546-07 [170] под измерительным индентированием понимают испытание вдавливанием, при котором сила, приложенная к индентору и получающееся в результате этого перемещение индентора вглубь образца, записываются в процессе нагружения - разгрузки и служат для последующих вычислений значений твердости по вдавливанию и модуля упругости по выдавливанию.

Метод расчета носит имя Оливера-Фарра и состоит в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины погружения индентора (h) и площади контакта от приложенной нагрузки (P) (Рис. 1-17). Модуль упругости (E) рассчитывают исходя из площади проекции отпечатка, контактной жесткости $S = dP/dh$, определяемой из наклона верхней трети кривой разгрузки, коэффициента Пуассона, а также параметров индентора.

Площадь проекции отпечатка определяют по максимальной глубине внедрения алмазного индентора h_m , принимая, что он совершенно не деформируется при испытании. Таким образом, в методе ИИ твердость определяется как в методе Роквелла, исходя из глубины восстановленного отпечатка, но без предварительного нагружения индентора.

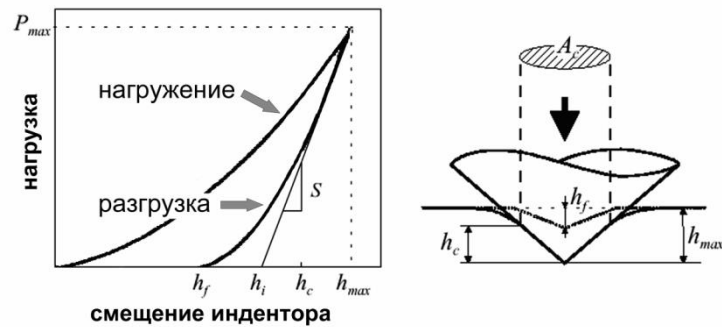


Рисунок 1-17 – Общий вид кривой нагружения (а), и схема контакта индентора с поверхностью (б)

В этом состоит основное отличие ИИ от методов измерения твердости, предложенных Виккерсом и Бринеллем, в которых визуально измеряются параметры восстановленного отпечатка: диагональ или диаметр соответственно.

Как показано на рисунке 1-18, при внедрении индентора вблизи области контакта создается сложное напряженное состояние, близкое к всестороннему сжатию, а деформация, распространяющаяся вглубь материала, имеет как упругую (обратимую), так и пластическую (необратимую) составляющую. Благодаря этому при ИИ можно получить информацию о твердости, модуле Юнга, а также оценить долю упругой составляющей в общей деформации, которую характеризует упругое восстановление $R = (h_m - h_f) / h_m$, где h_m – наибольшая глубина погружения, h_f – глубина после снятия нагрузки.

Метод измерения твердости по площади восстановленного отпечатка был разработан в начале 20 века, который применялся к металлическим поликристаллическим сплавам.

Именно для таких сплавов упругое восстановление составляло не более 10-20%. В материалах с более высокой долей упругой деформации этот метод приводит к завышенным значениям твердости [164,165]. Высокое упругое восстановление проявляется в уменьшении размеров отпечатка при снятии нагрузки. Поэтому для материалов с высоким значением R , (что типично для большинства наноматериалов, см. таблицу 1-9), нельзя определить твердость корректно, используя традиционные методы измерения диагонали отпечатка.

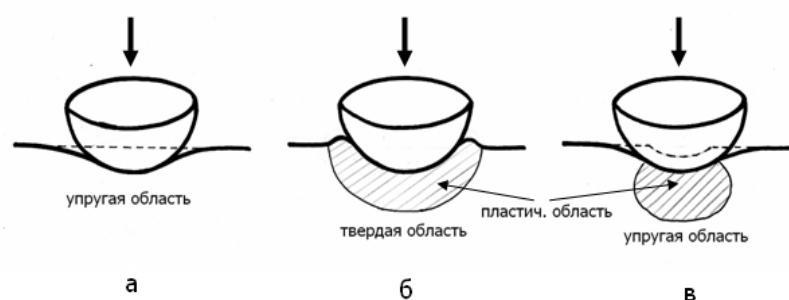


Рисунок 1-18 – Область контакта несжимаемого сферического индентора с плоской поверхностью абсолютно упругого, абсолютно пластичного и упруго-пластичного материала при приложении нормальной нагрузки

Традиционные методы определения твердости также не подходят для изучения твердых и сверхтвердых материалов и покрытий, поскольку в случае небольших нагрузок размер отпечатка настолько мал, что часто его невозможно наблюдать в оптический микроскоп, а большие нагрузки вызывают образование трещин. Метод ИИ позволяет успешно определять твердость, модуль Юнга и упругое восстановление как сверхтвердых, так и мягких материалов, используя малые нагрузки (несколько мН).

Таблица 1-9 – Свойства материалов и покрытий, рассчитанные по данным измерительного индентирования

Материал	H, ГПа	E, ГПа	R, %
Медь	2.1	121	14
Титан (OT4-1)	4.1	130	19
Многослойная пленка Ti/ α -C:H	8.0	128	34
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11.5	117	42
Кремний (100)	11.8	174	62
Тонкая PVD пленка Ti-Si-N	28.4	295	62
Алюминий АСД	0.72	56	7
Алюминий (АСД), дисперсноупрочненный микрочастицами квазикристаллов Al-Cu-Fe (30%)	1.9	106	14
Алюминий (АСД), дисперсноупрочненный наночастицами квазикристаллов Al-Cu-Fe (30%)	2.5	98	17
Микрочастицы квазикристаллов Al-Cu-Fe в АСД30	10.1	175	32
Квазикристалл Al-Cu-Fe (тонкая PVD пленка)	13.7	286	32

Возможности метода ИИ продемонстрированы на рисунке 1-19 и в таблице 1-9, из которых видно насколько различаются свойства объемных поликристаллических металлов, монокристаллов, квазикристаллических материалов, металлических стекол и наноструктурных покрытий.

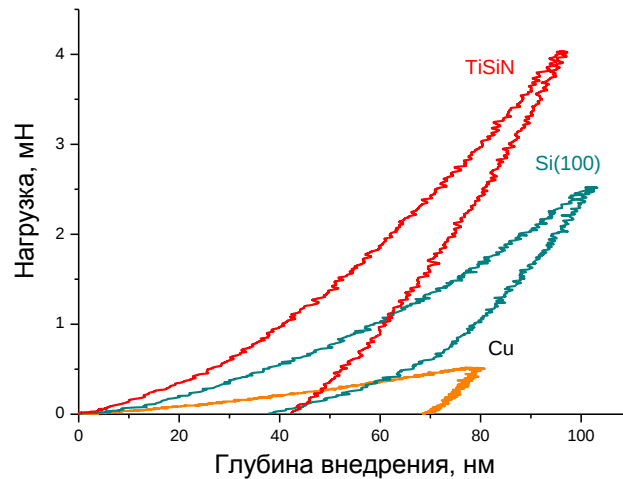


Рисунок 1-19 – Экспериментальные кривые измерительного индентирования в осях «нормальная нагрузка-глубина внедрения» для меди, монокристалла кремния и магнетронного покрытия TiSiN, осажденного на кремний

Сопоставляя результаты ИИ, можно заметить, что упругое восстановление для нанокристаллической пленки TiSiN и монокристалла кремния по крайней мере в 3 раза, а для металлического стекла ZrCuNiTi и квазикристаллов AlCuFe в 2 раза выше, чем для поликристаллической меди и титанового сплава OT4-1. Металлическое стекло Zr-Cu-Ti-Ni также отличается низким значением модуля Юнга и повышенным значением R.

Рассмотренные экспериментальные данные получены на приборе типа Nano-HardnessTester, CSM-Instruments (Швейцария). Приборы такого типа называют нанотвердомер или наноиндентометр [161, 162].

Нанотвердомер конструктивно объединяет прецизионный твердомер и оптический микроскоп с единым предметным столиком с программируемым цифровым моторизованным приводом. Процесс перемещения в горизонтальной плоскости (позиционирование в положения для индентирования, наблюдения в

оптический или сканирующий зондовый микроскоп) и в вертикальной плоскости (измерение) управляются персональным компьютером с использованием прецизионных датчиков и программного обеспечения с весьма высокой точностью, при субмикронном латеральном позиционировании.

В мире существует несколько компаний, занимающихся разработкой наноиндентометров (нанотвердомеров) [171]. На сегодняшний день лидером в производстве такого оборудования являются США. Наиболее распространенными по числу упоминаний в научных статьях и по количеству оснащенных лабораторий в мире, являются наноиндентометры компаний Hysitron (США) [172], Agilent Technologies (бывшая MTS Systems) (США) [173], CSM-Instruments (Швейцария) [174], Micro Photonics (США), Micro Materials Ltd. (Великобритания) [175].

Большинство из вышеперечисленных приборов проводят измерения твердости методом наноиндентирования. В Российской Федерации активно представлены сканирующие нанотвердомеры семейства «НаноСкан» производства ФГУ ТИСНУМ [176], позволяющие проводить измерение механических свойств поверхностных слоев материалов как методом индентирования, так и методом сравнительного царапания (наносклерометрия) [177].

Указанные приборы позволяют решать многие исследовательские задачи, среди которых можно выделить нижеследующие:

Наноиндентирование

При использовании весьма малых нагрузок (несколько мН) метод ИИ получил название наноиндентирование. При таких нагрузках, как видно из рисунка 13, погружение индентора проходит на глубину нескольких десятков нанометров. Метод наноиндентирования незаменим при изучении тонких наноструктурированных пленок и многослойных наноразмерных структур (Табл. 2). Корректными измерениями твердости покрытий принято считать измерения, при которых глубина погружения индентора в покрытие составляет не более 10-12% от его толщины, и, соответственно, отсутствует влияние материала

подложки на результаты измерений [178]. Практически устойчивые экспериментальные кривые получают для глубин погружения более 25-30 нм. Поэтому наноиндентирование успешно применяют для оценки механических свойств тонких покрытий толщиной от единиц до сотен нанометров.

Таким образом, наноиндентирование – это процесс контролируемого внедрения калиброванного сверхтвердого наконечника определенной формы (индентора) под действием нарастающей нагрузки в плоскую поверхность неподвижного образца на глубину нескольких десятков нанометров. Наноиндентирование является частным случаем измерительного индентирования.

Избирательное измерительное индентирование

Высокая точность позиционирования позволяет также проводить индентирование отдельных микронных, субмикронных и наноразмерных структурных составляющих, различимых в оптический или сканирующий зондовый микроскоп, что позволяет избирательно оценивать их механические свойства при изучении многофазных, композиционных и градиентных материалов. На рисунке 1-20 показано, как отличаются отпечатки на алюминиевой матрице (отпечаток 2, $H=1,6$ ГПа, $E=74$ ГПа, $R=11,9\%$) и в области скопления упрочняющих квазикристаллических частиц (отпечаток 8, $H=4,8$ ГПа, $E=92$ ГПа, $R=27,4\%$) [161].

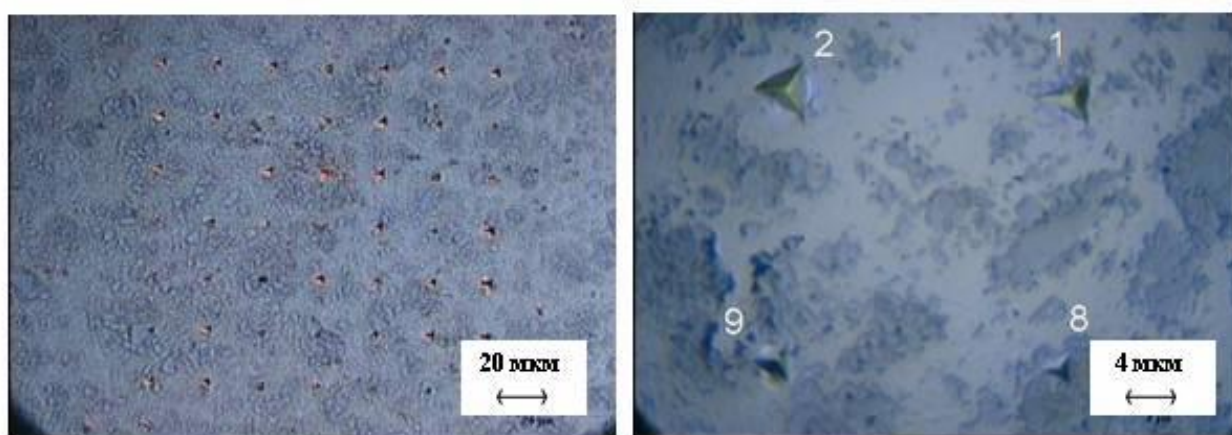


Рисунок 1-20 – Серия из 49 отпечатков при увеличении $\times 800$ и область из 4 отпечатков при увеличении $\times 4000$. Алюминий (АСД), дисперсно-упрочненный наночастицами квазикристаллов Al-Cu-Fe

Матричное измерительное индентирование. Механическая спектроскопия многофазных и композиционных материалов

Для более точной оценки механических свойств многофазных материалов используют матричное индентирование с заданным шагом, выбранным так, чтобы отпечатки заведомо попали на разные структурные составляющие исследуемого образца. При достаточно большом количестве независимых измерений и значимой разнице свойств отдельных структурных составляющих можно получить не только усредненные значения твердости, модуля упругости и упругого восстановления, но также количественно оценить их долю и построить карту распределения механических свойств в многофазных и композитных материалах [161].

Измерительное индентирование при увеличении нагрузки. Распределение механических свойств по глубине нс-покрытий

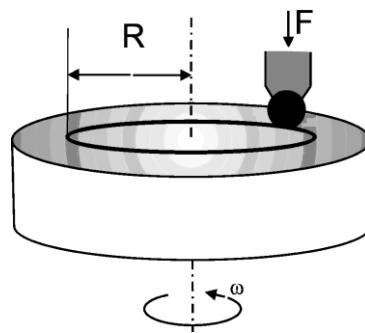
Одной из фундаментальных задач по определению механических свойств систем «покрытие-подложка» является поиск оптимального диапазона глубин внедрения индентора в покрытие, при котором влияние границ раздела на определяемые значения будет минимальным. В общем виде для систем типа «покрытие-подложка» очевидно, что такой интервал заключен между свободной поверхностью и подложкой.

В зарубежных стандартах [167] приводятся лишь общие рекомендации о том, что для корректной оценки механических свойств покрытия глубина внедрения индентора не должна превышать 10 % его толщины. Однако, данная рекомендация не может быть одинаково справедлива для столь разных систем как «твердое покрытие – мягкая подложка» и «мягкое покрытие – твердая подложка». Поэтому для корректного определения механических свойств покрытий на разных подложках следует проводить измерения при увеличении нагрузки, т.е. при изменении глубины внедрения индентора в широком диапазоне значений.

Такие исследования особенно актуальны в рамках работ по созданию стандартных образцов наноструктурированных поверхностей продукции наноиндустрии.

1.6.3 Измерительное скольжение (трибологические испытания)

Трибологические испытания функциональных материалов и покрытий по схеме «стержень-диск» (Рис. 1-21) проводят на автоматизированной машине трения «TRIBOMETER» (CSM Instruments, Швейцария) [174] как на воздухе, так и при погружении в жидкую среду. Эти испытания также позволяют использовать модель Герца, они соответствуют международным стандартам (ASTM G99–05(2016) [179] и DIN50324 [180]) и могут быть использованы для оценки износостойкости образца и контртела [181].



F – нормальная нагрузка, r – радиус шарика, R – радиус кольца износа

Рисунок 1-21 – Схема испытания на установки TRIBOMETER при вращательном движении

Непосредственно в процессе испытаний определяют коэффициент трения трущейся пары. Контртело в виде шарика изготавливают из разных сертифицированных материалов (стали, твердые сплавы, спеченный оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, сапфир и пр.), подбираемых с учетом механических свойств испытываемой поверхности.

Перед проведением испытаний шарик фиксируют в держателе из нержавеющей стали, который передает ему заданную нагрузку и связан с датчиком силы трения.

Важную информацию о механизме разрушения поверхности в результате трибологических испытаний дает анализ внешнего вида бороздки износа на образце и пятна износа на контртеле и продуктов износа. Данный анализ осуществляют путем микроскопических наблюдений бороздки износа на образце

и пятна износа на контртеле в оптический микроскоп и профилометрии (измерение площади вертикального сечения бороздки износа на образце) с помощью контактного или оптического профилометра.

Таким образом, комплексное трибологическое исследование включает непрерывную запись значений коэффициента трения при испытании по схеме «неподвижный стержень - вращающийся диск», а также фрактографическое исследование, в том числе измерение площади вертикального сечения бороздки износа и диаметра пятна износа, по результатам которого проводят расчет приведенного износа образца и контртела.

Приведенный износ покрытия и контртела не зависит от пути пробега и нагрузки и позволяет сравнивать трибологические испытания, проведенные при разных условиях. Износостойкость многокомпонентных наноструктурных покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-C-N, Ti-Si-N, осажденных на подложке из твердого сплава ТТ8К6 методом магнетронного напыления [182], в несколько раз выше, чем покрытий из нитрида титана.

1.6.3.1 Физическая модель фрикционного контактного взаимодействия

Выделяют три наиболее важных положения, являющихся базой современной модели фрикционного взаимодействия твердых тел [183].

Первым фундаментальным положением является двойственная молекулярно-механическая или, как иначе говорят, адгезионно-деформационная природа внешнего трения. Трение обусловлено как преодолением молекулярного взаимодействия между сближенными поверхностями (в пределе – это «мостики сварки»), так и упругим или пластическим деформированием поверхностных слоев. Учет двойственной природы нашел место еще в 1939 году в работе И.В. Крагельского [184].

Вторым фундаментальным положением является правило положительного градиента сдвигового сопротивления. Поскольку между двумя поверхностями всегда возникает «схватывание», то для обеспечения внешнего трения процессы деформирования и повреждения контактирующих неровностей должны быть

сосредоточены как можно ближе к поверхности твердого тела. В связи с этим обязательным условием внешнего трения является формирование на поверхности твердого тела тонкой пленки, менее прочной, чем глубже лежащие слои. Измененный тонкий поверхностный слой авторы [183] называли еще в 1939 г. «третьим телом» [184]. Изменение знака градиента приводит к задиру поверхностей трения.

Третьим фундаментальным положением является формирование на поверхности трения некоторой шероховатости. Внешнее трение не возможно для идеально гладких однородных поверхностей, так как к ним не будет поступать окружающая среда, необходимая для формирования третьего тела. Оно также невозможно для очень шероховатых тел, так как вместо трения будет зацепление (реечный эффект), поэтому шероховатость должна иметь некоторое промежуточное значение.

В соответствии с законами неравновесной термодинамики, стационарные процессы, протекающие на фрикционном контакте, стремятся к минимуму производства энергии, т.е. в системе должен реализоваться минимальный коэффициент трения. Поэтому шероховатость будет изменяться до тех пор, пока она не будет соответствовать минимуму на кривой «коэффициент трения – шероховатость». Это соответствует процессу приработки.

Наличие шероховатости и волнистости приводит к дискретному касанию, к высоким локальным давлениям, возникающим при соприкосновении высоких выступов. Эти давления мгновенно падают при выходе выступов из зацепления. В связи с этим возникающая в единичных микрообъемах пульсирующая нагрузка с частотой порядка 10^6 Гц приводит к усталостному разрушению материала. Возникновение при трении температурных вспышек (Боуден и Ридлер [185], Блок [186]) способствует протеканию механо-химических процессов, формирующих третье тело.

1.6.3.2 Износ. Основные термины

Изнашивание – это удаление материала с поверхности трения вследствие ее разрушения, проявляющееся в постепенном изменении размеров и формы взаимодействующих тел, происходящее в результате отделения от поверхностей трения мелких частиц материала [187,188].

Результат изнашивания определен термином износ [187].

Величину износа определяют в единицах длины, объема, массы, а износ за единицу времени - как скорость изнашивания по формуле 1-4:

$$J = \frac{\Delta h}{t}, \quad (1-4)$$

где J – скорость изнашивания, м/ч;

Δh – величина износа, (линейный износ) или толщина удаленного слоя, м;

t – время, ч.

Широко распространена другая характеристика изнашивания - интенсивность изнашивания, которая является безразмерной величиной и рассчитывается по формуле 1-5 [187]:

$$J = \frac{\Delta h}{L}, \quad (1-5)$$

где Δh - величина износа, м;

L - путь трения, м.

Представление о характере изнашивания можно получить из краткого обзора основных разновидностей износа. В трибологии принято за основу классификации видов износа принимать отчетливо наблюдаемый или иным образом установленный преобладающий вид разрушения поверхностей трения [187].

В зарубежных стандартах принят термин *wearrate* с размерностью $\Delta V/(L \cdot F)$, $\text{мм}^3/(\text{м} \cdot \text{Н})$, который можно по смыслу перевести, как “приведенный износ”, так как его значение нормируется по величине нагрузки F и длине пробега L .

1.6.3.3 Виды износа

Адгезионный износ

Адгезионный износ (заедание, срабатывание, схватывание) особенно сильно проявляется между парами с взаимной растворимостью, даже находящихся в скользящем контакте [189]. При этом образуются прочные металлические связи в зонах непосредственного контакта поверхностей. В местах схватывания исчезает граница между соприкасающимися телами, происходит сращивание одно- и разноименных металлов [190].

Причиной адгезионного износа является то, что реальные тела обладают поверхностной энергией, которые приводят к возникновению сил притяжения между взаимодействующими поверхностями. Если молекулы твердого тела взаимодействуют друг с другом в соответствии с потенциалом Леннарда – Джонса, то сила взаимодействия между двумя параллельными поверхностями, рассчитанная на единицу площади, может быть представлена в виде формулы 1-6 [188]:

$$\tilde{p}_z = \lambda \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^6 - 1 \right], \quad (1-6)$$

где $\tilde{p}_z$ – сила взаимодействия между двумя параллельными поверхностями;

z – расстояние между поверхностями;

z_0 – равновесное расстояние, на котором силы притяжения и отталкивания компенсируют друг друга;

λ – постоянная, определяемая поверхностной энергией взаимодействующих тел.

Также стоит отметить, что опыты по трению совершенно чистых металлических поверхностей в вакууме показали, что при относительном

движении поверхности повреждаются, и сопротивление их смещению того же порядка, что и сопротивление материалов срезу. Отсюда можно сделать вывод, что для образования прочных связей между металлами в холодном состоянии необходимо отсутствие на соприкасающихся поверхностях всякого рода пленок и загрязнений. Это условие признается в настоящее время обязательным [190].

Абразивный износ

Абразивный износ, который происходит при вращательном или линейном проскальзывании, обычно при приложении нагрузки, попадании на поверхности деталей твердых частиц, резании, биениях [189]. Некоторые авторы проводят классификацию данного вида износа и выделяют два характерных вида износа под воздействием абразивных частиц – царапание и выдавливание лунок и борозд [187].

Если абразивные частицы находятся в потоке газа или жидкости, то такой вид абразивного износа называется гидроабразивным [187]. При этом выделяют два случая воздействия на материал: если угол атаки $\alpha = 90^\circ$, то есть прямой удар, и если угол атаки принимает значение из интервала $(0 \div 90)$, то есть косой удар [190].

В том случае, если абразивные частицы в струях жидкостей или газов отсутствуют, то наблюдается эрозионный износ [187]. К данной разновидности изнашивания близок кавитационный износ, который возникает, когда жидкость обтекает края препятствий, где резко изменяется скорость течения, образуются разрывы и кавитационные образования, заполненные паром, которые схлопываясь создают ударные волны. Многократное ударное воздействие расшатывает кристаллиты металлической поверхности, которые через некоторое время выкрашиваются [187].

Коррозионный износ

Коррозионный износ возникает, когда продукты коррозии вследствие химического и механического взаимодействия дают вклад в каждый из упомянутых выше видов износа [189]. Например, присутствие продуктов

коррозии в месте контакта вызывает абразивный износ, а обновление поверхности из-за разрушения хрупких толстых оксидных пленок – адгезионный.

Фреттинг-износ

Фреттинг-износ (англ. to fret – разъедать) наблюдается в номинально неподвижных соединениях, подверженных вибрации [187]. Он характеризуется малой амплитудой внешней нагрузки и (или) незначительным перемещением, вызывающим локализованную точечную коррозию [191]. Для возбуждения фреттинг-коррозии достаточны перемещения поверхностей с амплитудой 0,025 мкм [190]. При фреттинг-коррозии циклические микроперемещения в контакте вызывают локальные тепловые флуктуации, многократное пластическое деформирование, интенсивное накопление дефектов структуры, образование микро- и макротрещин, по которым в глубину от поверхностей диффундирует кислород и другие активные компоненты среды. Отделившиеся частицы абразивно воздействуют на поверхность. Характерные объекты подобного изнашивания - замки лопаток различных турбин, резьбовые соединения и другие детали машин (в том числе и авиационные), работающие в динамически напряженных условиях [187].

1.6.4 Испытания при циклическом ударе

Для испытаний на усталостную прочность покрытий используют циклическое ударное нагружение, схема которого представлена на рисунке 1-22.

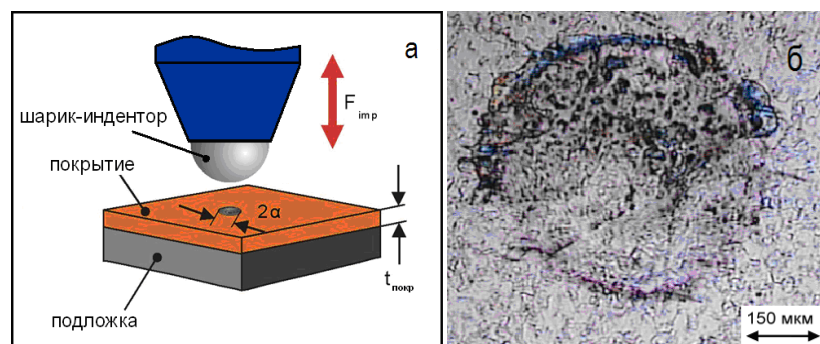


Рисунок 1-22 – Схема испытаний при циклическом ударе (а) и фотография лунки, образованной при испытаниях.

Такая схема реализована в приборе Impact-Tester (CemeCon, Германия). Испытания [192] проводят в условиях многоциклового соударения шарика из твердого сплава и испытываемого покрытия, в результате которого достигается его усталостное разрушение. Цель испытаний - определить критические значения нагрузки и количества ударов, выше которых начинается когезионное или адгезионное разрушение покрытия. Для этого после каждого цикла испытаний проводят фрактографический анализ зоны лунки, образующей при ударном нагружении.

1.6.5 Обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств наноструктурированных материалов

В последние годы ведущими производителями научно-исследовательского оборудования были разработаны высокоточные приборы, предназначенные для количественного измерения и комплексной интерпретации механических и трибологических свойств наноструктурированных поверхностей объемных материалов и покрытий на микро- и наноуровне. Эти методы широко используются за рубежом, что усиливает конкурентные преимущества иностранных разработчиков и изготовителей наноматериалов и покрытий [161].

В ряде российских организаций имеется современное зарубежное и отечественное оборудование, позволяющее проводить комплексные прецизионные измерения механических и трибологических свойств наноструктурированных поверхностей методами измерительного индентирования и скольжения. В то же время по ряду таких приборов стандартизация и метрологическая аттестация методик в России не проводилась, что не позволяет использовать современные достижения мировой науки и техники для всестороннего метрологически корректного анализа создаваемых в России наноматериалов и покрытий. На момент выполнения данной работы отсутствовало описание единых стандартов, стандартных образцов и подготовительных процедур, регламентирующих проведение испытаний, что не

позволяло корректно сравнивать результаты, полученные в разных научных и производственных центрах, испытательных лабораториях.

Поэтому ключевым вопросом коммерциализации функциональных наноструктурированных покрытий и поверхностей изделий наноиндустрии является создание аппаратного и нормативно-методического обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств. Это включает в себя аппаратуру (средства измерения), нормативно-методическую документацию (методики выполнения измерений, методики калибровки, стандарты и практические рекомендации), калибровочные и стандартные образцы, расходуемые материалы (инденторы и контртела) и квалифицированный персонал, способный проводить измерения и обработку результатов, а также осуществлять калибровочные и сервисные функции.

1.6.5.1 Средства измерений

Средство измерений — это техническое средство, предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящее и (или) хранящее единицу физической величины, размер которой принимают неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени. Законом РФ «Об обеспечении единства измерений» [193] средство измерений определено как техническое средство, предназначенное для измерений. Формальное решение об отнесении технического средства к средствам измерений принимает Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (РОССТАНДАРТ). Сведения о средствах измерений входят в базу данных (РОССТАНДАРТ), которую поддерживает ФГУП «ВНИИМС».

Классификация средств измерений

Все средства измерений можно классифицировать следующим образом [194]:

по техническому назначению:

- мера физической величины - средство измерений, предназначенное для воспроизведения и (или) хранения физической величины одного или нескольких заданных размеров, значения которых выражены в установленных единицах и известны с необходимой точностью;

- измерительный прибор - средство измерений, предназначенное для получения значений измеряемой физической величины в установленном диапазоне;

- измерительный преобразователь - техническое средство с нормативными метрологическими характеристиками, служащее для преобразования измеряемой величины в другую величину или измерительный сигнал, удобный для обработки, хранения, дальнейших преобразований, индикации или передачи;

- измерительная установка (измерительная машина) - совокупность функционально объединенных мер, измерительных приборов, измерительных преобразователей и других устройств, предназначенная для измерений одной или нескольких физических величин и расположенная в одном месте;

- измерительная система - совокупность функционально объединенных мер, измерительных приборов, измерительных преобразователей, ЭВМ и других технических средств, размещенных в разных точках контролируемого объекта и т. п. с целью измерений одной или нескольких физических величин, свойственных этому объекту, и выработки измерительных сигналов в разных целях;

- измерительно-вычислительный комплекс - функционально объединенная совокупность средств измерений, ЭВМ и вспомогательных устройств, предназначенная для выполнения в составе измерительной системы конкретной измерительной задачи;

по степени автоматизации:

- автоматические;

- автоматизированные;

- ручные.

по стандартизации средств измерений:

- стандартизированные;
- нестандартизированные.

по положению в поверочной схеме:

- эталоны;
- рабочие средства измерений.

по значимости измеряемой физической величины:

– основные средства измерений той физической величины, значение которой необходимо получить в соответствии с измерительной задачей;

– вспомогательные средства измерений той физической величины, влияние которой на основное средство измерений или объект измерений необходимо учитывать для получения результатов измерений требуемой точности.

по измерительным физико- химическим параметрам:

- для измерения температуры;
- давления;
- расхода и количества;
- концентрации раствора;
- для измерения уровня и др.

Стандартные образцы

Стандартные образцы материалов (веществ) нашли широкое распространение в системе обеспечения единства измерений, что привело к их массовому производству и, как следствие, вызвало необходимость упорядочения терминологии в области этой научно-технической деятельности [195]. В Российской Федерации и на территории других государств - участников Содружества независимых государств большинство наиболее часто употребляемых терминов в этой области приведены в ГОСТ 8.315-97 [196].

В соответствии с ГОСТ 8.315-97, стандартный образец (СО) состава или свойств вещества (материала) - это средство измерений в виде определенного

количества вещества или материала, предназначенное для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации, используемое для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и утвержденное в качестве стандартного образца в установленном порядке. Из многочисленных свойств, присущих конкретному веществу (материалу): тепловых, механических, химических и др., СО предназначен для воспроизведения размеров только тех из них, которые подлежат количественной оценке путем измерений при контроле, испытаниях или в других целях, обусловленных практическим использованием этого вещества (материала). Стандартный образец как разновидность промышленной продукции подразделяется на единицы продукции - экземпляры СО, комплекты СО. Категория стандартного образца – это признак, определяющий уровень его признания (утверждения) и область применения. Существуют следующие категории стандартных образцов [196]:

– Межгосударственный стандартный образец (МСО) - стандартный образец, созданный в порядке сотрудничества в рамках СНГ, признанный в соответствии с правилами, установленными Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (далее - Межгосударственный Совет), и применяемый в межгосударственных отношениях и во всех областях народного хозяйства стран, присоединившихся к его признанию.

– Государственный стандартный образец (ГСО) - стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации (далее - национальный орган по метрологии), применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора.

– Отраслевой стандартный образец (ОСО) - стандартный образец, утвержденный органом, наделенным соответствующими полномочиями от Государственного органа управления или от объединения юридических лиц,

применяемый на предприятиях и в организациях отрасли или объединения юридических лиц, утвердивших СО.

– Стандартный образец предприятия (СОП) - стандартный образец, утвержденный руководителем предприятия (организации) и применяемый в соответствии с требованиями нормативных документов (далее - НД) предприятия (организации), утвердившего СО.

Исследование СО, имеющее целью определение значений метрологических характеристик стандартного образца в соответствии с программой и (или) методикой аттестации с последующим включением полученных результатов в паспорт СО называют метрологической аттестацией стандартного образца. Под аттестуемой характеристикой стандартного образца понимают величину или зависимость двух величин, характеризующих состав или свойства вещества (материала) СО, значения которых подлежат установлению при аттестации СО.

Аттестованное значение стандартного образца – это значение аттестуемой характеристики СО, установленное при его аттестации и приводимое в паспорте и других документах на СО с указанием его погрешности. Погрешность аттестованного значения СО представляет собой отклонение аттестованного значения от истинного значения аттестуемой характеристики экземпляра СО, а также любой его части (доли, навески), используемой для измерений.

СО предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений для:

- поверки: калибровки, градуировки средств измерений, а также контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа;
- метрологической аттестации методик измерений;
- контроля погрешностей методик выполнения измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а также для других видов метрологического контроля.

1.6.5.2 Метрологические характеристики средств измерений

Согласно ГОСТ 8.009-84 [197], метрологическими характеристиками называются технические характеристики, описывающие эти свойства и оказывающие влияние на результаты и на погрешности измерений, предназначенные для оценки технического уровня и качества средства измерений, для определения результатов измерений и расчетной оценки характеристик инструментальной составляющей погрешности измерений. Характеристики, устанавливаемые нормативно-техническими документами, называются нормируемыми, а определяемые экспериментально — действительными. Ниже приведена номенклатура метрологических характеристик:

- Характеристики, предназначенные для определения результатов измерений (без введения поправок): функция преобразования измерительного преобразователя, а также измерительного прибора с неименованной шкалой, значение однозначной меры, цена деления шкалы измерительного прибора или многозначной меры, вид выходного кода для цифровых средств измерений;
- Характеристики погрешностей средств измерений;
- Характеристики чувствительности средств измерений к влияющим величинам;
- Динамические погрешности средств измерений (переходная характеристика, амплитудно-частотная характеристика и т.д.).

Поверка и сертификация средств измерений

В Российской Федерации средства измерений используются для определения величин, единицы которых допущены в установленном порядке к применению в Российской Федерации и должны соответствовать условиям эксплуатации и установленным требованиям. Решения об отнесении технического устройства к средствам измерений, внесении его в государственный реестр средств измерений, допущенных к использованию в Российской Федерации и об установлении интервалов между поверками принимает Федеральное агентство по техническому

регулированию и метрологии. На средство измерений утверждённого типа оформляется свидетельство (ранее - сертификат) об утверждении типа средств измерений. Поверке подлежат только средства измерений, внесенные в государственный реестр средств измерений, допущенных к использованию в Российской Федерации. После процедуры поверки оформляется свидетельство о поверке. Остальные технические устройства подлежат калибровке. После процедуры калибровки оформляется сертификат калибровки [198].

1.6.5.3 Средства испытаний

Средство испытаний – это техническое устройство, вещество и (или) материал для проведения испытаний. Под испытаниями понимают экспериментальное определение количественных и (или) качественных характеристик свойств объекта испытаний как результата воздействия на него, при его функционировании, при моделировании объекта и (или) воздействий [199]. Экспериментальное определение характеристик свойств объекта при испытаниях может проводиться путем использования измерений, анализов, диагностирования, органолептических методов, путем регистрации определенных событий при испытаниях (отказы, повреждения) и т. д.

Характеристики свойств объекта при испытаниях могут оцениваться, если задачей испытаний является получение количественных или качественных оценок, а могут контролироваться, если задачей испытаний является только установление соответствия характеристик объекта заданным требованиям. В этом случае испытания сводятся к контролю. Поэтому ряд видов испытаний являются контрольными, в процессе которых решается задача контроля. Важнейшим признаком любых испытаний является принятие на основе их результатов определенных решений. Другим признаком испытаний является задание определенных условий испытаний (реальных или моделируемых), под которыми понимается совокупность воздействий на объект и режимов функционирования объекта. Определение характеристик объекта при испытаниях может

производиться как при функционировании объекта, так и при отсутствии функционирования, при наличии воздействий, до или после их приложения [199].

Понятием средство испытаний охватываются любые технические средства, применяемые при испытаниях. Сюда относится, прежде всего, испытательное оборудование, под которым понимаются средства воспроизведения условий испытаний. В средства испытаний включаются средства измерений, как встроенные в испытательное оборудование, так и применяемые при испытаниях для измерений тех или иных характеристик объекта или контроля условий испытаний. К средствам испытаний следует относить также вспомогательные технические устройства для крепления объекта испытаний, регистрации и обработки результатов. К средствам испытаний относятся также основные и вспомогательные вещества и материалы (реактивы и т. п.), применяемые при испытаниях [199].

Аттестация испытательного оборудования заключается в определении нормированных точностных характеристик испытательного оборудования, их соответствия требованиям нормативно-технической документации и установлении пригодности этого оборудования к эксплуатации.

1.6.5.4 Нормативно-техническая документация в метрологии

Методики измерений

Методика измерений - установленная совокупность операций и правил при измерении, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с гарантированной точностью в соответствии с принятым методом [200].

Повышение результатов измерений с известной погрешностью или с погрешностью, не превышающей допустимых пределов, является одним из важнейших условий обеспечения единства измерений. С этой целью разрабатываются методики измерений. Из определения следует, что под методикой измерения понимают технологический процесс измерения, поэтому не следует смешивать методику измерений и документ на методику измерений. Не

все методики измерений могут быть описаны или регламентированы документом на методику измерений. Например, такие простейшие измерения, как измерения давления с помощью показывающих манометров, электрических величин щитовыми приборами, линейно-угловые измерения, измерения массы и многих других величин с помощью простых средств измерений, не требуют документированных методик измерений. Необходимость документации методики измерений устанавливает разработчик конструкторской, технологической или проектной документации. Или же разработку документа на методику измерений может потребовать заказчик.

Методику измерений в зависимости от сложности и области применения излагают в:

- отдельном документе (стандарте, инструкции, рекомендации и т.п.);
- разделе или части документа (разделе стандарта, технических условий, конструкторского или технологического документа и т.п.).

Методики измерений, аттестованные и регламентированные документами (в том числе государственными стандартами), применяемые в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, подлежат регистрации в Федеральном реестре методик измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, являющемся частью информационных ресурсов Федерального фонда государственных стандартов, общероссийских классификаторов технико-экономической информации, международных (региональных) стандартов, правил, норм и рекомендаций по стандартизации, национальных стандартов зарубежных стран [200].

Методики калибровки

Методика калибровки – это документ, регламентирующий процедуру проведения калибровки [201]. Калибровка средств измерений представляет собой совокупность операций, выполняемых с целью определения и подтверждения действительных значений метрологических характеристик и (или) пригодности к

применению средств измерений, не подлежащих государственному контролю и надзору. По назначению подразделяются на:

- методики калибровки, предназначенные для калибровки средств измерений, относящихся к одной или нескольким группам средств измерений;
- методики калибровки, предназначенные для калибровки средств измерений одного или нескольких типов средств измерений;
- методики калибровки, предназначенные для калибровки единичных экземпляров средств измерений.

Документ, регламентирующий методику калибровки, может быть представлен в виде:

- международного, регионального, государственного стандарта;
- специального раздела технических условий на изготовление средств измерений или соответствующего стандарта;
- специального раздела описания типа для Государственного реестра средств измерений;
- документа, оформленного в качестве рекомендаций, утвержденных научным метрологическим центром и зарегистрированных в базе данных ФГУП «ВНИИМС»;
- документа, утверждаемого руководителем предприятия - разработчика методики калибровки;
- документа, утверждаемого руководителем предприятия, применяющего методику калибровки, и зарегистрированного в базе данных данного предприятия.

Разработчиками методики калибровки могут быть:

- научные метрологические центры или научно-исследовательские институты, специализирующиеся на разработке новых методов и средств измерений в конкретных областях применения;
- изготовители (разработчики) средств измерений;
- пользователи средств измерений (клиенты калибровочной лаборатории);
- калибровочные лаборатории.

При калибровке должны использоваться методики калибровки, которые отвечают потребностям клиентов. Преимущественно должны использоваться методики, приведенные в международных, региональных или государственных стандартах. Международные, региональные стандарты, зарегистрированные в качестве действующих на территории Российской Федерации нормативных документов в области метрологии, содержащие достаточную информацию о том, как проводить калибровку и не нуждающиеся в дополнениях, могут не переоформляться в качестве самостоятельных методик калибровки. При необходимости к стандарту на методику калибровки (поверки) может быть разработано дополнение, содержащее дополнительные процедуры и требования, обеспечивающие применение стандартизированной методики в заданных условиях. В этом случае методика калибровки оформляется как самостоятельный документ со ссылкой на используемые разделы стандарта и указанием всех вводимых дополнений. Разработанные нестандартизованные методики калибровки или стандарты на методики калибровки (поверки), используемые за пределами их целевой области распространения, расширенные или модифицированные, должны проходить оценку пригодности [201].

1.7 Выводы по разделу

Несмотря на множество публикаций по теме, остаются существенные пробелы в понимании стратегии поиска интервала легирования и путей развития технологии получения, обработки и единства измерений свойств новых наноструктурированных сплавов и покрытий на основе металлов группы 4 (Ti, Zr) и групп 8-10 (Fe, Co, Ni) периодической системы, проявляющих выдающиеся свойства (стеклообразующая способность, псевдоупругость, механическая и трибологическая биосовместимость).

Цель работы заключается в установлении закономерностей наноструктурирования металлических функциональных материалов и покрытий на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni в условиях применения современных

металлургических технологий для реализации структурных и фазовых превращений, функционализирующих объем и поверхность, также в разработке методик измерений и стандартных образцов для обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств наноматериалов.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- провести систематические физико-химические исследования для выработки стратегии поиска составов с особыми функциональными (ЭПФ и ПУ) и технологическими (стеклообразующая способность) свойствами;

- провести оценку кристаллографического ресурса деформации МП в сплавах Ti(Zr)-Nb(Ta);

- изучить условия формирования при термомеханической обработке сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) приповерхностного оксидного слоя, его механические и трибологические свойства;

- выявить основные закономерности наноструктурирования и формирования свойств, в том числе:

- определить условия протекания обратимых мартенситных превращений при термической и термомеханической обработке (ТО и ТМО) сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) и изучить функциональные свойства сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta), проявляющих ЭПФ и ПУ;

- определить условия стеклообразования при затвердевании металлических расплавов на основе Zr, Ni, Co, Fe в объеме и поверхностных слоях металлических подложек и нанокристаллизации при их нагреве;

- обеспечить единство измерений механических и трибологических свойств наноматериалов:

- выявить аналитические возможности метода измерительного индентирования и измерительного скольжения;

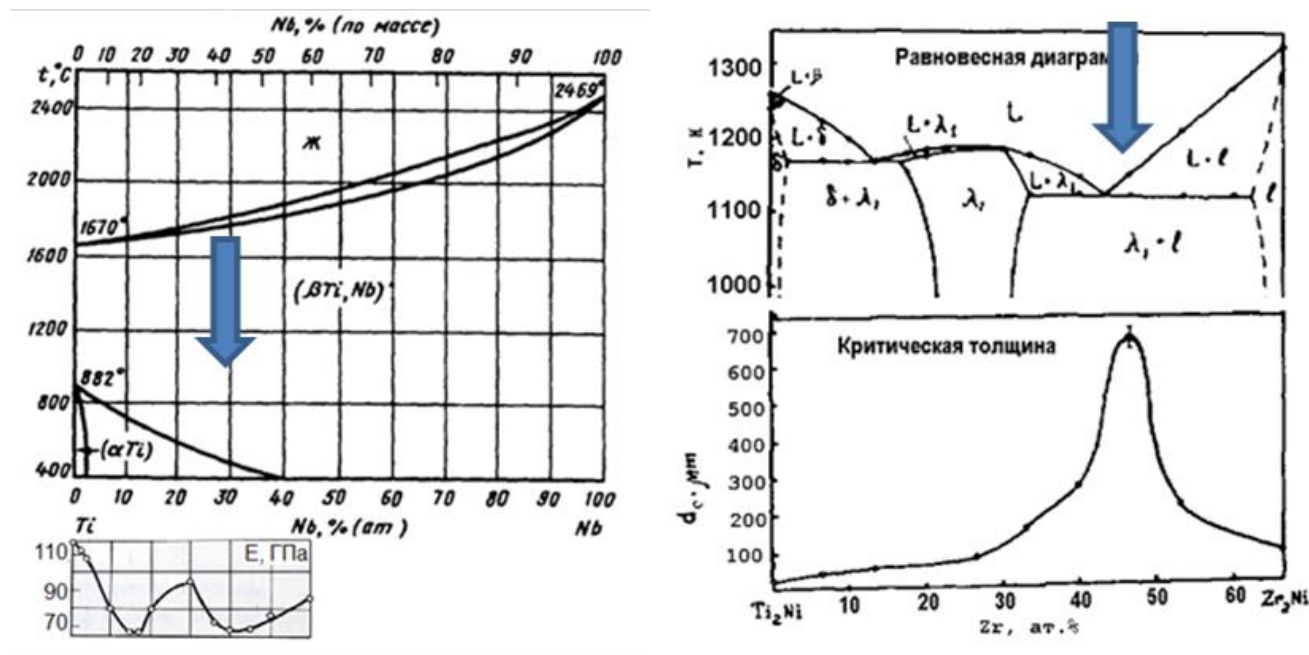
- создать стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Для определения состава сплавов, обладающих особыми функциональными (псевдоупругость) и технологическими (стеклообразующая способность) свойствами было выполнено комплексное физико-химическое исследование образцов, полученных по современным металлургическим технологиям (закалка расплава, закалка твердой фазы, термомеханическая обработка, магнетронное и электроискровое осаждение).

Необходимость такого исследования вызвано отсутствием четких принципов прогнозирования новых составов сплавов, обладающих низким модулем упругости и высокой стеклообразующей способностью (СОС). Как видно из рисунка 2-1 на равновесной фазовой диаграмме нет особенностей, которые коррелируют с этими важными свойствами.



Сплавы с низким модулем Юнга (а)

Сплавы с высокой СОС (б)

Рисунок 2-1 – Сопоставление фазовой диаграммы Ti-Nb и концентрационной зависимости модуля упругости E [239] (а) и сечения четверной фазовой диаграммы $\text{Ti}_2\text{Ni}-\text{Zr}_2\text{Ni}$ и стеклообразующей способности d_c [46] (б)

Объектами исследования являлись наноструктурированные образцы:

- сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta), претерпевающих мартенситное превращение при твердофазной закалке и проявляющих память формы и псевдоупругость;
- стеклообразующих сплавов на основе Zr, Fe, Co и Ni, закаленных из расплава и подвергнутых нагреву;
- покрытий на подложках из сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta), осажденных методом магнетронного или электроискрового осаждения, а также естественных оксидных слоев, формирующихся при проведении термомеханической обработки на воздухе.

Изученные системы сплавов и методы получения представлены в Таблице 2-1.

Таблица 2-1 Методы наноструктурирования и полученные объекты исследования

Система	Основное свойство	Метод получения/наноструктурирования
Ti-Nb-Ta	НМУ	ХП холодная прокатка ($\epsilon=0.3$), отжиг при 450-900 °С с закалкой в воду
Ti-Nb-Zr	НМУ	ХП холодная прокатка ($\epsilon=0.3$), отжиг при 450-900 °С с закалкой в воду
Ni-Mo-B	СОС	Закалка расплава (спинингование), нанокристаллизация при нагреве
Zr-Ti-Cu Zr-Ti-Cu-Ni Zr-Cu-Ni-Al Zr-Ti-Cu-Ni-Al	СОС	Закалка расплава (струйная разливка в медную изложницу), нанокристаллизация при нагреве
Fe-Ni-Si-B	СОС+ Магнитомягкий	Закалка расплава (струйная разливка в воду)
Co-Fe-Si-B Co-Fe-Ni-Mo-B-Si	СОС+ Нулевая магнитострикция	Закалка расплава в кварцевой трубке
FeCoMoWZrB	СОС	Закалка расплава (струйная разливка в медную изложницу) и механическое сплавление
Fe-Ni-Cr-Si-Nb-Mn-B	СОС, нержавеющий	Закалка расплава (струйная разливка в медную изложницу), закалка расплава (спинингование),
Fe-Mn-Ni-Si-C + B	СОС	Электроискровое осаждение электродов, закаленных из расплава
FeCoMoWZrB FeCrMoYCB	СОС	
Ti-C-Ca-P-O-N	МБНП	Магнетронное распыление многокомпонентных СВС мишеней

НМУ - низкий модуль упругости; СОС – стеклообразующая способность

МБНП - многокомпонентное биоактивное наноструктурное покрытие.

2.2 Методы получения и обработки

2.2.1 Приготовление сплавов

Сплавы на основе Zr, Ti готовили из шихтовых материалов высокой чистоты и использовали для сплавов 3-5 кратный вакуумно-дуговой переплав с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия [97,202]. Слиток сплава $Ti_{74}Nb_{19.5}Ta_{6.5}$ (TNZ) длиной 660 мм и диаметром 50 мм выплавлен методом индукционной гарнисажной плавки компанией Flowserve Corporation (США). Сплавы на основе Fe, Co готовили [203] в электропечи сопротивления с графитовым нагревателем с последовательным добавлением в расплав чистых металлов и лигатур Fe-B, Zr-Mo-W, приготовленных из высокочистых исходных компонентов. Для рафинирования расплава в электропечи использовали чередование восстановительной атмосферы и вакуума. Закалку расплава проводили методом струйной разливки [202] в медную изложницу, спиннингования, а также насасывания расплава в капилляры из кварцевого стекла [203].

2.2.2 Термическая и термомеханическая обработка

Сплавы с памятью формы систем Ti-Nb-Ta подвергали горячей ковке при 1000-900 °C и вакуумному отжигу при 900 °C с закалкой в воду. Для создания наноструктур низко модульные сплавы с памятью формы систем Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta подвергали холодной прокатке с последеформационным отжигом и дополнительным старением. Слитки были нарезаны электроискровой резкой или абразивным диском с водяным охлаждением на пластины толщиной 1,2 - 2 мм. Полученные заготовки и образцы подвергались холодной прокатке в несколько проходов без промежуточных отжигов с суммарно накопленной истинной (логарифмической) степенью деформации $e=0.27 - 2$ на четырехвалковом лабораторном стане FENN. Выбор данного интервала степеней деформации обусловлен тем, что деформации с меньшими степенями не приводят к значимым

изменениям в структуре исследуемых сплавов, тогда как большие деформации при холодной прокатке приводят к разрушению образца.

Образцы исследуемых сплавов в исходном состоянии и после холодной прокатки подвергались отжигу в интервале температур 400 – 900 С в течение 10 мин. – 5 ч, а также дополнительному старению при 300 С в течение 10 мин. – 3 ч. Такая температура старения отвечает образованию «изотермической» ω -фазы в СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. Термообработку проводили в воздушной среде при атмосферном давлении в лабораторных печах электросопротивления СНОЛ и PYRADIA с последующей закалкой в воду для предотвращения неконтролируемого образования термических α - и ω -фаз.

2.2.3 Приготовление прекурсоров, в том числе при термообработке расплава

Для приготовления сплавов основе Fe и Co использовали компоненты чистотой не ниже 99,8%. Бор вводили в состав сплава в виде лигатур Co + 6,8% В и Fe + 17% В. Плавку проводили в вакуумной печи сопротивления в корундовых тиглях. Стержни быстрозакаленных прекурсоров диаметром 4 мм, получали насыщением расплава в заполненные аргоном кварцевые трубки с немедленной закалкой в воде, а также методом струйной разливки в медную изложницу диаметром 2,5 – 5 мм. Ленту получали с использованием лабораторной установки методом спинингования струи расплава на медный диск.

2.2.4 Формирование износостойких поверхностных слоев

Поверхностное окисление

Электроискровое осаждение

Для электроискрового осаждения (ЭИО) покрытий на подложки из титановых сплавов использовали закаленные из расплава, изменяя энергию импульса P единичного разряда в интервале от 0,01 до 1,2 Дж.

Осаждение покрытий осуществляли вручную на установке Alier-Metal 2002, в защитной атмосфере аргона. Фиксировался каждый импульс, вызвавший электрический пробой.

Параметры массопереноса (привес массы катода $\Sigma\Delta K$, эрозия (убыль) материала анода $\Sigma\Delta A$) определяли гравиметрическим методом с точностью 10^{-4} г.

Осаждение магнетронных покрытий

МБНП состава TiCCaPON наносили путем магнетронного распыления многокомпонентных мишеней при одновременной ионной имплантации на начальном этапе осаждения. Осаждение проводили с использованием вакуумной установки, оснащенной магнетронами для распыления дисковых мишеней и ионным источником для очистки подложек пучком ионов аргона. В качестве распыляемых катодов использовали композитные мишени состава $\text{TiC}_{0.5}+10\%(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$, полученные по технологии СВС [105,182]. Введение в состав мишеней легирующих элементов осуществляли на этапе приготовления реакционной порошковой смеси. Химический состав покрытия определялся как составом распыляемой мишени, так и парциальным давлением азота в газовой смеси.

Подготовка подложек включала в себя мокрую шлифовку со съемом материала примерно на 0,2 мм для минимизации влияния возможных деформаций при резке заготовок; финишную полировку до шероховатости $R_a = 10$ нм с использованием оксидной суспензии и перекиси водорода. Перед монтажом в вакуумной камере все подложки подвергались ультразвуковой мойке в изопропиловом спирте. Очистка подложек в вакууме перед осаждением покрытия заключалась в нагреве до 250°C и ионном травлении поверхности на глубину около 20 нм, что гарантировало удаление адсорбированных примесей и оксидных слоев. Ионная очистка неизбежно приводила к увеличению шероховатости подложки до $R_a = 15\text{--}25$ нм и, как следствие, к росту шероховатости покрытия. При осаждении покрытий дистанция от подложки до мишени составляла 100 мм,

давление в камере 0,1 Па, парциальное содержание азота в газовой смеси 15%, ток на магнетроне 2 А.

2.3 Методы исследований и испытаний

Были использованы методы структурных исследований, включая рентгеноструктурный анализ, растровую и дифракционную электронную микроскопию, в том числе просвечивающую микроскопию высокого разрешения, термического анализа, измерений твердости, модуля упругости, деформационных и трибологических испытаний

2.3.1 Методики анализа структуры и фазового состава

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенографические съемки проводили в основном на дифрактометрах «PANalytical X'pert Pro» и ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучении в интервале брэгговских углов 2θ от 30° до 100° при комнатной температуре. По дифрактограммам определяли условную ширину рентгеновских линий β -фазы, измеряя ее на половине высоты. По методикам, аналогичным описанным в [204, 205, 96], рассчитывали параметры решетки фаз и максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении. Параметры a , b и c ромбической решетки α'' -мартенсита были рассчитаны по координатам его рентгеновских линий методом наименьших квадратов. Расчет параметров решетки мартенсита проводили для случаев, когда число отчетливых линий α'' -фазы было не меньше пяти из (020), (021), (022), (200), (130), (131), (220), (202) и (132). Для оценки правильности расчета использовали критерий Фишера и обратный перерасчет положения рентгеновских линий α'' -мартенсита по рассчитанным параметрам его решетки. Параметры ОЦК решетки β -фазы, используемые в расчетах, определяли по линиям {110}, {200}, {211}, {220} и {310} методом экстраполяции на $\theta=90^\circ$. По относительной разности соответствующих параметров решеток β - и α'' -фаз рассчитывали кристаллографический ресурс обратимой деформации.

Фазовый состав сплавов на основе Fe определяли с использованием монохроматизированного $\text{Co}_{K\alpha}$ излучений. Для анализа полученных спектров использовали пакет программ, в котором реализованы стандартные методики обработки данных рентгеновского дифракционного эксперимента [220]. Объемные доли фаз, периоды решетки и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивались по результатам «подгонки» экспериментального спектра и линейной комбинации расчетных спектров фаз и задаваемого полиномом фона.

Построение прямых полюсных фигур

Все структурные исследования для построения прямых полюсных фигур проводили на дифрактометре фирмы Bruker (Германия) в центре коллективного пользования при МИСиС.

Строили распределение полюсов плоскостей (110), (100) и (211) для β -Ti и (010) и (131) для α'' мартенсита. Измеренная интенсивность отраженного пучка пропорциональна объему кристаллитов, находящихся в отражающем положении. Для выведения зерен с различной ориентацией в отражающее положение, образец поворачивали вокруг двух осей. Одни поворот был вокруг горизонтальной оси, параллельной поверхности образца на угол α , который изменялся дискретно через 5 угл. град. от 0 до 90 угл. град. Второй поворот - вокруг оси нормальной к поверхности образца (по углам β) - осуществлялся непрерывно в интервале от 0 до 360 угл. град. для каждого значения угла α .

Регистрируя интенсивность неподвижным счетчиком, установленным в положение 2Θ (Брэгговский угол отражения, например для плоскости (110)), для различных значений углов α и β , получали распределение полюсов на сфере нормалей.

Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование структуры и субструктуры образцов при комнатной температуре проводили на электронном микроскопе “JEM-2100” при ускоряющем напряжении 200 кВ. Часть электронно-микроскопических исследований

проводилась на электронном микроскопе JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 кВ. При ускорении электронов разностью потенциалов $E = 100$ кВ длина волны составляла $0,037 \text{ \AA}$. Для получения светлопольного изображения объективной диафрагмой выделяли прямой пучок, для темнопольного — дифрагированный.

Заготовки для исследования получали механической шлифовкой образцов. Формирование лунки в центре проводили с помощью прибора "Dimple Grinder". На последней стадии утонения использовали ионное травление образца до образования отверстия. Травление проводили ионами аргона на установке «PIPS».

Изучение микроструктуры с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа JEM-4000EX осуществлялось при ускоряющем напряжении 400 кВ. Для получения прямого изображения решетки нанокристаллов применялся метод получения серий изображений с разной величиной дефокусировки и их компьютерной регистрацией.

Растровая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования поверхностных слоев, сформированных в результате ПДО, проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV при ускоряющем напряжении 20 кВ. Основной задачей использования являлось определение строения и толщины поверхностного слоя. Анализ химического состава образцов с модифицированной поверхностью проводился методом докальной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние, сопровождающееся переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). Электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определённого

значения. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества. Из полученного спектра можно узнать об интенсивности пиков, атомном уровне элемента (К, М или L), количестве материала, присутствующем в слое [209].

2.3.2 Методы исследования функциональных и механических свойств

Испытания на растяжение

Растяжение при нормальной температуре проводили на разрывной машине типа INSTRON используя образцы по (ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 5 мм. Скорость деформации составляла 1 мм/с. Экспериментальные диаграммы в координатах «удлинение – нагрузка» перестраивали в координатах «деформация – напряжение», используя данные об исходной длине и сечении образца.

Сверхупругое механоциклирование с промежуточными выдержками

Механические испытания по схеме циклического растяжения-разгрузки на циклическое растяжение образцов сплавов с длиной рабочей части 30 мм проводили при комнатной температуре на испытательной машине «MTS MiniBionix 858». Использовали схему «деформация растяжением на $\varepsilon_c=2\%$ – разгрузка» (10 циклов). В исходном состоянии и после первой серии испытаний проводили электронномикроскопическое исследование. Рентгеноструктурный анализ проводили на всех этапах эксперимента. Форму кривых «деформация-разгрузка» для каждого цикла анализировали и по ним определяли условный модуль Юнга E , остаточную деформацию в цикле ε_f , максимальное напряжение в цикле σ_{max} и фазовый предел текучести σ_{tr} по методике, описанной в [206].

Усталостные испытания

Усталостные испытания на растяжение образцов сплава TNZ с длиной рабочей части 80 мм проводили при комнатной температуре на испытательной машине «MTS MiniBionix 858» по схеме «деформация растяжением на $\varepsilon_c=0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1$ и $1,5\%$ – разгрузка» до разрушения. Из полученных диаграмм деформации-разгрузки определяли условный модуль Юнга E , остаточную

деформацию в цикле ε_f , максимальное напряжение в цикле σ_{max} и фазовый предел текучести σ_{tr} по методике, описанной в [206]. Также определяли количество циклов до разрушения (N_{max}) и накопленную в ходе механоциклирования до разрушения остаточную деформацию (ε_{acc}).

Измерительное индентирование

Измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления объемных образцов и покрытий проводили при помощи нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 45022-10 в ГПСИ, в соответствии с разработанной «Методикой выполнения измерений твердости на нанотвердоме «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM (Швейцария). МВИ Тв/09» (ФР.1.28.2010.07810) и «Методикой выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) Е и упругого восстановления R на нанотвердоме «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502).

Основные технические характеристики нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM (Швейцария) в соответствии с Описанием типа приведены в таблице 2-2.

Принцип действия прибора основан на статическом вдавливании наконечника - алмазной пирамиды Берковича, с последующим измерением диаграммы приложения-снятия нагрузки в координатах глубина вдавливания/нагрузка. По диаграмме приложения-снятия нагрузки вычисляется твердость по Берковичу, по которым могут быть также оценены значения чисел твердости Виккерса (HV).

Таблица 2-2 – Основные технические характеристики нанотвердомера «Nano-Hardness Tester»

Параметр	Значение
Испытательные нагрузки, мН	0,1...300
Пределы допускаемой относительной погрешности нагрузки, %	± 1
Диапазон измерений твердости по шкале HV0,01, HV	от 50 до 150
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения твердости по шкале HV0,01, HV, в диапазоне 100 ± 50 HV	± 6
Диапазон измерений твердости по шкале HV0,025, HV	от 50 до 450
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения твердости по шкале HV0,025, HV, в диапазоне: 100 ± 50 HV 200 ± 50 HV 300 ± 50 HV 400 ± 50 HV	± 6 ± 18 ± 30 ± 44
Диапазон измерений модуля упругости, ГПа	10...1000
Пределы допускаемой относительной погрешности при измерении модуля упругости, %, в диапазоне: (10...100) ГПа (100...1000) ГПа	± 3 ± 9
Диапазон измерений упругого восстановления, %	0...100
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения упругого восстановления	± 6
Характеристики интегрального микроскопа: увеличение	$\times 200$; $\times 1000$

Измерительное скольжение

Трибологические испытания исходных подложек и получаемых покрытий проводили на автоматизированной машине трения (трибометре) TRIBOMETER (Рис.2-4) фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 44739-10 в ГПСИ, по схеме “стержень-диск” с использованием вращательного и возвратно-поступательного движения в соответствии с разработанной «Методикой выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

Основные технические характеристики автоматизированной машины трения (трибометра) TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария) в соответствии с Описанием типа приведены в таблице 2-3.

Метод основан на измерении тензодатчиком силы трения, возникающей при взаимном перемещении прижатых друг к другу с заданным усилием испытываемых образцов на воздухе или в среде смазочных материалов. Коэффициент трения равен отношению измеренной силы трения к усилию прижима.

Трибометр управляется компьютером, который осуществляет сбор, хранение и обработку результатов измерений, в том числе расчет приведенного износа образца по площади сечения бороздки износа на образце, определяемой по данным профилометрии (WYKO 1100NT, Veeco) и контртела по диаметру пятна износа на контртеле, наблюдаемого в оптический микроскоп “Axiovert 25”, Zeiss после трибологических испытаний.

Таблица 2-3 – Основные технические характеристики автоматизированной машины трения TRIBOMETER

Параметр	Значение
Диапазон измерений коэффициента трения	0,01...1
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения коэффициента трения, %	± 3
Диапазон нагрузки, создающей усилие прижима, Н	1...10
Относительная погрешность измерения нагрузки, создающей усилие прижима, %	$\pm 1,5$
Диапазон частоты вращения испытываемого образца, об/мин	0,06...600
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения частоты вращения испытываемого образца, %	$\pm 0,5$
Диапазон линейной скорости перемещения образца контртела, см/с	0,01...50
Радиус кольца износа на образце, мм	3...25
Диаметр образца, мм	10...60
Среда испытания	Воздух, жидкость

Определение толщины покрытия методом шар-шлиф

Принцип метода заключается в следующем. Вращающийся шар известного диаметра ($\varnothing_{\text{шара}}$) давит на поверхность с известной силой. Положение шара относительно образца и сила контакта являются постоянными. В зону контакта вращающегося шара и образца добавляют водную суспензию абразива. При этом на поверхности образца возникает сферическая выемка в покрытии и подложке. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2-2.

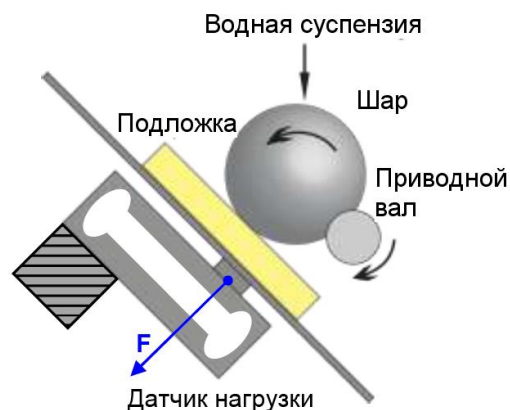


Рисунок 2-2 – Схема установки для определения толщины покрытия методом сферического шлифа

Для определения толщины покрытия на плоской поверхности пользуются способом расчета толщины покрытия, основанным на стандарте EN 1071-2 [238]. В этом случае используется модель «шар-плоскость» (рис. 2-3).

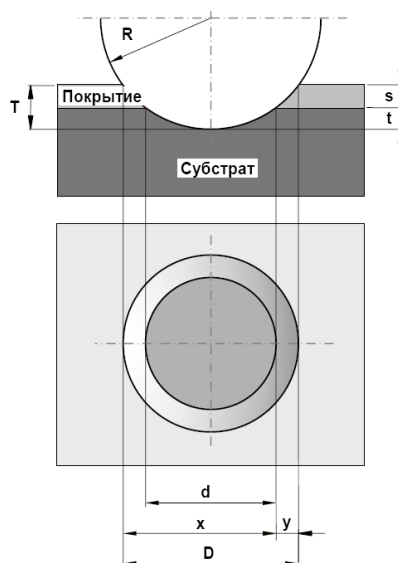


Рисунок 2-3 – Модель «шар-плоскость»

3 Наноструктурирование объемных низкомодульных биосовместимых сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) со структурой твердого раствора

В этом разделе приведены результаты изучения низкомодульных сплавов на основе Ti-Nb со структурой метастабильной бета-фазы и температурой мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha''$ вблизи комнатной, которые актуальны как замена широко известных, но токсичных из-за присутствия никеля сплавов с памятью формы Ti-Ni.

Предельно низкие для металлических сплавов значения модуля упругости связывают с протеканием при закалке, деформации и нагреве этих сплавов обратимых мартенситных превращений $\beta \leftrightarrow \alpha''$, сопровождаемых «размягчением» решетки в окрестности интервала превращений. Необходимость выработки стратегии поиска составов сплавов с особыми функциональными (ЭПФ и ПУ) свойствами определила проведение систематических физико-химических исследований, результаты которых приведены ниже.

3.1 Условия существования обратимого мартенситного превращения

В принципе, можно выделить три условия обратимости мартенситного превращения (МП): кристаллографическое, термическое и механическое [96].

По своей природе мартенситное превращение является сдвиговым (бездиффузионным). Экспериментально установлено, что в разных сплавах с ЭПФ объемный эффект МП мал (не более 0,8 %), и деформация в этом случае близка к деформации чистого сдвига [207]. Важно отметить, что в сплавах Ti(Zr)-Nb(Ta) α'' -мартенсит обладает более низкой симметрией (ромбическая), чем исходная фаза (кубическая), что ограничивает количество кристаллографических вариантов исходной β -фазы при обратном превращении, которые часто сводятся к единственному пути возврата дополнительными ограничениями. Эти факторы обеспечивают *кристаллографическую* обратимость МП.

Термическая обратимость МП подразумевает отсутствие конкурирующих с мартенситным переходом необратимых диффузионных превращений (например, $\beta \rightarrow \omega$) [208], протекающих при нагреве, а также термическую устойчивость низкотемпературной мартенситной (α'') и высокотемпературной (β) фаз.

Условие *механической* обратимости МП выполняется, если при превращении сохраняется когерентность фаз, кристаллов мартенсита и двойников в мартенсите [103] и исключено образование необратимых дефектов (в первую очередь, дислокаций).

Мартенситное превращение характеризуется кооперативным сдвигом атомов. Соответственно, для того, чтобы ПУ и ЭПФ проявлялись наиболее полно, необходимо либо упорядоченное расположение атомов в решетке какой-либо фазы (образование сверхструктур; пример – высокотемпературная В2-фаза в TiNi), или в случае неупорядоченных твердых растворов – благоприятные ориентировка монокристалла или преимущественная ориентировка кристаллитов в поликристаллическом материале, т.е. текстура.

Текстура определяет тенденцию зерен поликристаллического материала принимать определенные кристаллографические направления или плоскости и направления, т.е. их стремление принимать предпочтительную ориентировку. Текстуру можно представить в виде двухмерной карты или полюсной фигуры, которая (как проекция полусферической поверхности на плоскость) определяет набор преимущественных кристаллографических направлений или полюсов.

В качестве примера, подтверждающего склонность сплавов на основе Ti-Nb к образованию сильной текстуры, на рисунке 3-1 приведены изображения прямых полюсных фигур (ППФ) кубической β -фазы и ромбического α'' -мартенсита, образованные в сплава $\text{Ti}_{75.0}\text{Nb}_{22.5}\text{Ta}_{2.5}$ в результате горячейковки при 1000-900 °C и гомогенизирующего отжига при 900 °C с закалкой в воду.

β -фаза (Рис.3-1 а) обладает аксиальной текстурой $\langle 110 \rangle$. Перпендикулярно оси образца, т.е. в поперечном сечении, в большинстве кристаллов лежит в плоскости $\{110\}$. Помимо зерен с основной ориентировкой $\{110\}$ - 90%, в плоскости образца 6% зерен с ориентировкой $\{100\}$ и 4% зерен $\{211\}$. Для

данного материала характерно сильное рассеяние нормалей к плоскостям $\{110\}$. Для 50% текстурованного объема материала рассеяние нормалей к плоскостям $\{110\}$ в радиальном направлении составляет от 20 до 25 угл. град.

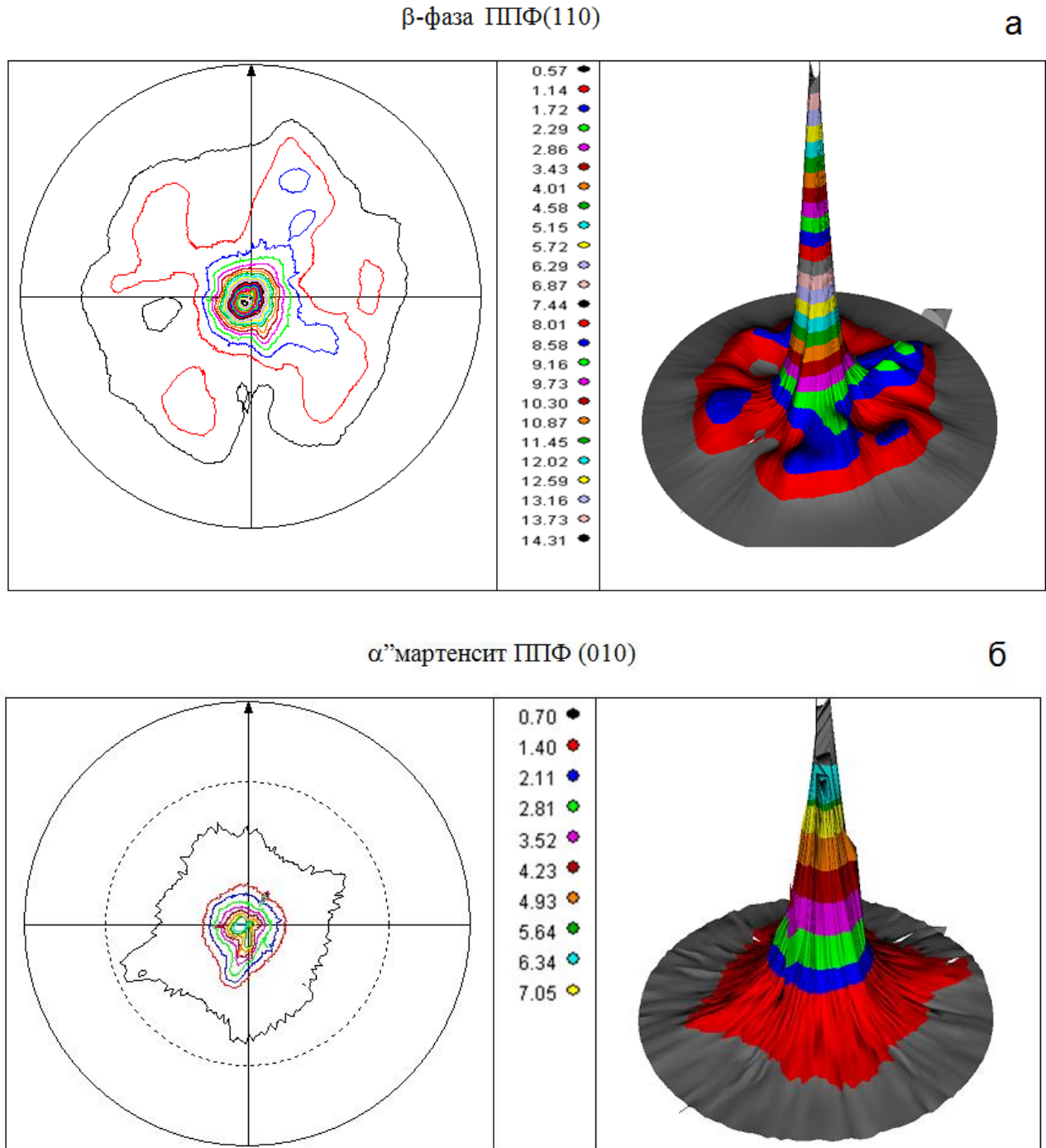


Рисунок 3-1 – Прямые полюсные фигуры кубической β -фазы (а) и ромбического α'' -мартенсита (б) в сплаве $\text{Ti}_{75.0}\text{Nb}_{22.5}\text{Ta}_{2.5}$

По соотношению интенсивностей дифракционных максимумов принадлежащих фазе α'' мартенсита (рис.3-1б) можно сказать, что кристаллиты α'' имеют преимущественное направление $\langle 010 \rangle$. Но по построению ППФ сложно оценить характеристики текстуры. С одной стороны на рис. 3-1 б приведена ППФ (010) с рассеянием нормалей к плоскостям (010) до 15 угл. град. для 90 % текстуры. С другой стороны близкое расстояние дифракционных максимумов (010) α'' мартенсита и (110) β -Ti по углам 2θ не дает уверенности, что данная полюсная фигура построена только для фазы α'' мартенсита. Таким образом проявляется когерентность решеток высокотемпературной и мартенситной фаз.

3.2 Обратимые и необратимые фазовые превращения при твердофазной термической обработке сплавов системы Ti-Nb-Ta

Как было установлено автором [208, 91, 97, 98, 99], в тройных сплавах Ti-Nb-Ta добавки ниобия и тантала плавно понижают температурный интервал мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha''$ (Рисунок 3-2). Обозначения сплавов и химический состав представлены в Таблице 3-1.

Это особенно актуально для поиска новых низко модульных материалов для медицинских имплантатов с высоким комплексом функциональных свойств, поскольку эти сплавы обладают плавной концентрационной зависимостью интервала МП (Рис. 3-2б) и лучшей технологической обрабатываемостью по сравнению со сплавами на основе никелида титана TiNi.

Легирование танталом также повышает температурную стабильность ромбического α'' -мартенсита, поскольку препятствует развитию конкурентного превращения $\beta \leftrightarrow \omega''$ и при закалке и при нагреве закаленных образцов. Растворение ОЦК легирующих элементов приводит к нарастанию ромбического искажения решетки мартенсита от $R=1,08$ до $R=1,16$ как показано в таблице 3-1. Здесь

$$R = \sqrt{3} a/b, \quad (3-1)$$

где a и b - параметры элементарной ячейки.

Из всех сплавов, представленных на Рисунке 3-2 и в Таблице 3-1 только сплав $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{25}$ (обозначен как «f») после закалки от 900 °С имеет структуру метастабильной бета-фазы, то есть его температура начала мартенситного превращения лежит ниже комнатной температуры. На примере сплавов, содержащих 25 ат.% (Ta+Nb) видно, что замещение ниобия танталом повышает термическую устойчивость α' -мартенсита и расширяет концентрационный интервал низких значений модуля упругости.

Таблица 3-1 –Химический состав и ромбическое искажение R сплавов Ti-Nb-Ta

Сплав	№	Символ на Рис. 3.2	R
$\text{Ti}_{82.5}\text{Nb}_{4.4}\text{Ta}_{13.1}$	3	<i>a</i>	1.08
$\text{Ti}_{82.5}\text{Nb}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$	4	<i>b</i>	1.08
$\text{Ti}_{82.5}\text{Nb}_{17.5}$	7	<i>c</i>	1.10
$\text{Ti}_{79}\text{Nb}_{18.9}\text{Ta}_{2.1}$	13	<i>d</i>	1.12
$\text{Ti}_{75.0}\text{Nb}_{18.75}\text{Ta}_{6.25}$	19	<i>e</i>	1.15
$\text{Ti}_{75.0}\text{Nb}_{22.5}\text{Ta}_{2.5}$	20		1.16
$\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{25}$	21	<i>f</i>	1.225

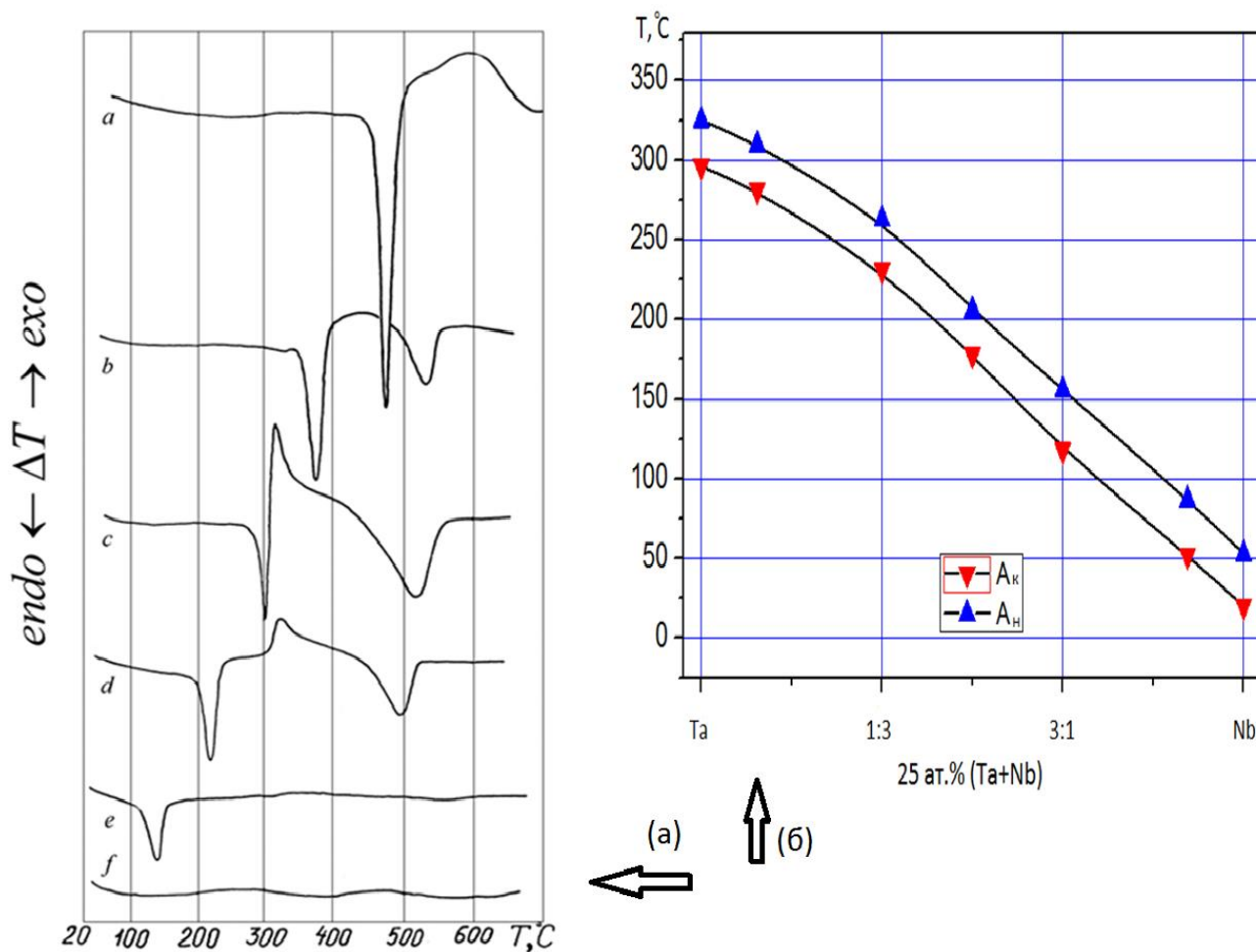


Рисунок 3-2 – Термические эффекты при нагреве закаленных сплавов системы Ti-(Nb,Ta) в разных фазово-структурных состояниях (а) и концентрационная зависимость эндотермического эффекта обратного МП.

3.3 Кристаллографический ресурс деформации

Максимальная величина деформации, которую может накопить и возратить материал за счет деформации кристаллической решетки при обратимом МП $\beta \leftrightarrow \alpha''$, является кристаллографическим ресурсом обратимой деформации (КРД) [204, 103, 96]. Величина КРД зависит от соотношения периодов решеток исходной и конечной фаз, ориентационного соотношения и кристаллографического направления в исходном монокристалле. В изотропном поликристалле КРД от направления не зависит, а в текстурированном проявляет ориентационную зависимость в соответствии с преимущественной ориентировкой

и остротой текстуры.

На практике при получении и обработке сплавов нет необходимости знать КРД для всех кристаллографических направлений, достаточно знать максимальное значение КРД и кристаллографическое направление реализации ЭПФ. Прямая оценка этих параметров для обратимого МП $\beta \leftrightarrow \alpha''$ может быть проведена с использованием схемы Ю.А. Багаряцкого [95]. Учитывая малый объемный эффект превращения и практически неизменное значение параметра решетки c от изменения концентрации легирующих элементов и росте температуры [91], можно считать, что деформация решетки при МП сводится к смещению атомов, лежащих в плоскости (002) элементарной ячейки α'' -мартенсита в направлении $[011]_\beta$. Принимая, что периоды ячейки β -фазы в орторомбических координатах $a'_0 = a_0$ и $b'_0 = c'_0 = \sqrt{2} a_0$, деформация в направлении $[011]_\beta$ составит

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{[011]_\beta} = \frac{b - b'_0}{b'_0} = \frac{b}{\sqrt{2}a_0} - 1 \quad (3-2)$$

Зная матрицу перехода от орторомбической к кубической системе трансляций [205], можно сопоставить результаты расчета деформации ε_i^{uvw} для всех возможных вариантов кристаллографических направлений $\langle uvw \rangle$ в орторомбической системе, что дает возможность построить стереографическое распределение деформации решетки в кристаллографической установке кубической решетки β -фазы, в котором данная деформация реализуется, и определить индексы кристаллографического направления, отвечающего максимальной деформации решетки как это показано на рис.3-3.

В таблице 3-2 приведен результат расчета по описанной схеме по методике [205] с использованием параметров кристаллической решетки кубической β -фазы и орторомбического α'' -мартенсита сплавов $\text{Ti}_{74}\text{Nb}_{19.5}\text{Ta}_{6.5}$ и $\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{22.5}\text{Ta}_{2.5}$ при комнатной температуре после ТМО. Видно, что направление максимальной деформации решетки при мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha''$ совпадает с $\langle 110 \rangle$ β -фазы.

Таблица 3-2 – Расчет КРД в закаленных сплавах Ti-(Nb,Ta)

Сплав	ТМО	a , нм	b , нм	c , нм	a_0 , нм	$\epsilon_{\max}$
$\text{Ti}_{74}\text{Nb}_{19.5}\text{Ta}_{6.5}$	$\epsilon=30\% + \text{ПДО } 900^\circ\text{C}$	0,3145	0,4796	0,4617	0,3296	2,89
$\text{Ti}_{75}\text{Nb}_{22.5}\text{Ta}_{2.5}$	ПДО 900°C	0,3199	0,4789	0,4649	0,3282	3,18

Эти значения близки к обратимой деформации, полученной при нагреве закаленных и деформированных вблизи интервала МП образцов $\text{Ti}_{75.0}\text{Nb}_{18.75}\text{Ta}_{6.25}$ $\text{Ti}_{82.5}\text{Nb}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$, проявляющих ЭПФ [98].

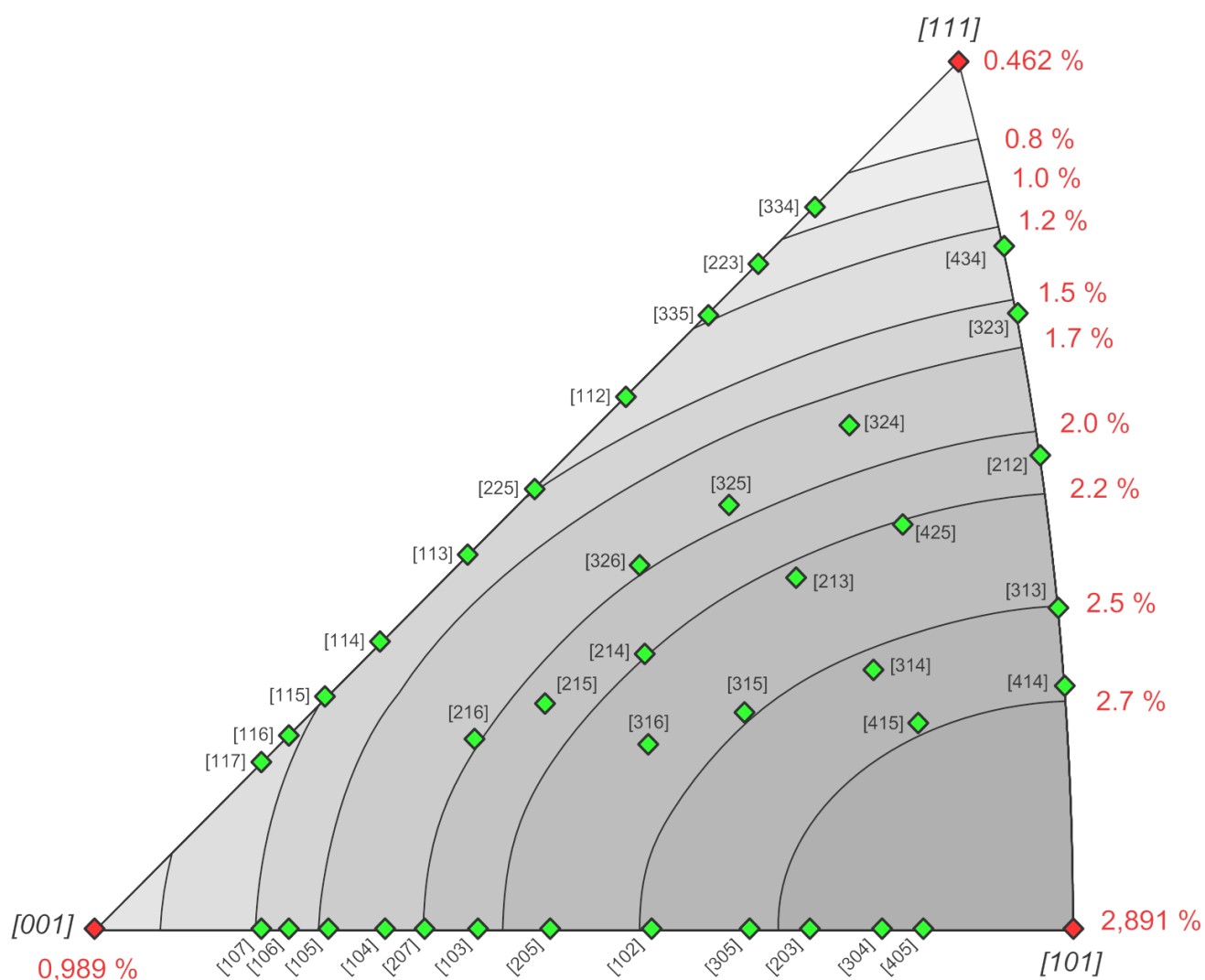


Рисунок 3-3 – Теоретическая оценка по методике [204, 205] величины максимальной обратимой деформации для монокристалла β -аустенита в зависимости от кристаллографического направления $\langle uvw \rangle$ для сплава $\text{Ti}_{74}\text{Nb}_{19.5}\text{Ta}_{6.5}$.

3.4 Механическое поведение закаленных сплавов Ti-Nb-Ta

Механическое поведение сплавов зависит от химического, фазового и структурного состава. Закаленные сплавы со структурой β -фазы (например, f -сплав $Ti_{75}Nb_{25}$) проявляют линейную сверхупругость из-за наведенного напряжением $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращения. Как видно на Рис. 3-4а, оно начинается при нагрузке 240 МПа при растяжении на 4,7%. Низкое значение модуля упругости (50 ГПа) определяет сильный наклон начального участка. Значительна величина обратимой псевдоупругой деформации (около 5%). Испытания приводят к появлению α'' -мартенсита ($R=1,10$). Это означает, что деформация стимулирует $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращение и оно не полностью обратимо, остаточная деформация составляет около 1,5%.

В сплаве $Ti_{75,0}Nb_{18,75}Ta_{6,25}$ с ($\alpha'' + \beta$) структурой отклонение от линейного закона начинается при более низком значении нагрузки (фазовый предел текучести около 130 МПа, а модуль упругости около 60 ГПа), как показано на рисунке 3-4б. За счет переориентировки и двойникования мартенсита сплав способен накапливать деформацию (пологий участок на кривой), а затем испытывать сдвиговое превращение в β -фазу под действием внешних напряжений при тех же значениях внешней нагрузки, как и сплав f . Накопленная деформация восстанавливается при последующем нагревании в интервале 120-140 С в результате проявления эффекта памяти формы [98]. Кристаллографический ресурс обратимой деформации при $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращении в сплавах системы TiNbTa, по оценкам составляет до 3,2% возвратной деформации [96].

Полученные результаты были проанализированы с учетом данных рентгеноструктурного анализа, в том числе степени искажения $R = \sqrt{3} a/b$, ромбического α'' - мартенсита (пространственная группа $Cmcm$) в соответствии с моделью $\beta \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha'$ перехода Ю.А. Багаряцкого [95]. Было установлено, что экспериментальная реализация сверхупругости (до 2,5%) была близка к теоретическому пределу, и это наблюдалось для сплавов, имеющих чрезвычайно

низкий модуль Юнга (около 60 ГПа и меньше), и самый большое ромбическое искажение (около $R = 1,16$)

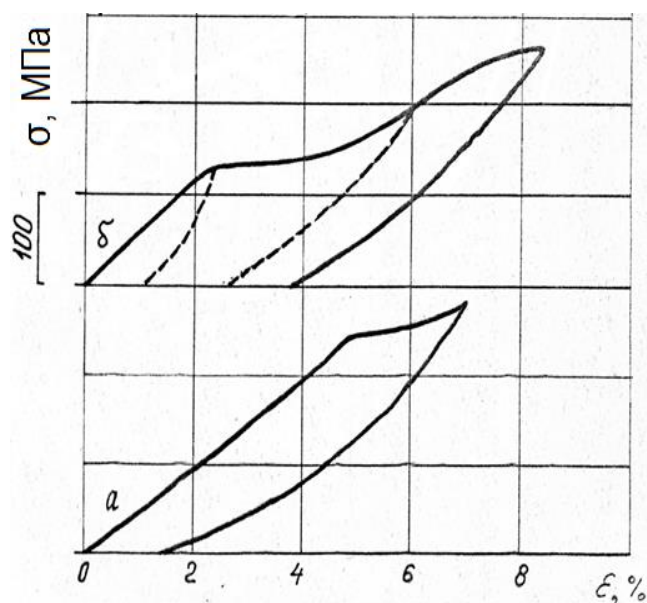


Рисунок 3-4 – Деформационные кривые при растяжении закаленных сплавов системы Ti-(Nb,Ta) в разном фазово-структурном состоянии:

(а) $Ti_{75}Nb_{25}$ и (б) $Ti_{75.0}Nb_{18.75}Ta_{6.25}$

3.5 Наноструктурирование СПФ Ti(Zr)-(Nb,Ta) с помощью термомеханической обработки (ТМО)

Для подготовки наноструктурированных образцов СПФ $Ti_{74.5}Nb_{19.7}Ta_{5.8}$ и $Ti_{72.2}Nb_{21.8}Zr_{5.8}$ (далее обозначены как Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Ta) использовали схему ТМО, включающую холодную пластическую деформацию (ХПД) прокаткой с разными степенями накопленной деформации ($e=0,37, 0,75, 1,14$ и $1,65$) и последеформационный отжигами (ПДО) при температурах $450 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. аналогичную разработанной в [15-19] для наноструктурирования и понижения модуля упругости сплавов на основе никелида титана TiNi. Изменения структуры при ПДО прослежены в работе [101].

По данным оптической микроскопии в сплаве Ti-Nb-Ta после умеренной холодной деформации, $e=0.3$, и ПДО при 450 и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ границы мелких зерен не вытравливаются после холодной деформации, что свидетельствует об отсутствии

рекристаллизации [101]. Полностью рекристаллизованную β -фазу наблюдали после отжига при 700 °С.

О начале процессов рекристаллизации в этих сплавах при 600 °С также свидетельствует резкое уменьшение ширины рентгеновских линий β -фазы после ПДО при этой температуре. При дальнейшем повышении температуры отжига происходит полная рекристаллизация (750 °С) и рост рекристаллизованных зерен (900 °С). Внутри зерен β -фазы наблюдаются отдельные кристаллы α -фазы и их группы.

Как показало электронномикроскопическое исследование [101], умеренная холодная деформация приводит к желаемым структурным превращениям, в ходе которых в матрице β -фазы и пластинах $\alpha(\alpha')$ -фаз формируется развитая дислокационная субструктура, наблюдаются деформационные полосы, обособляется ω -фаза.

После ПДО при 450 °С существенных изменений в дислокационной субструктуре β -фазы и α -фазы не наблюдается, но увеличивается количество частиц ω -фазы. В ходе ПДО при 500 °С формируется полигонизованная наноразмерная субструктура или наносубзеренная структура (НСС): размер субзерен 20–100 нм). При повышении температуры ПДО до 550 °С субзерна растут, достигая границы нано- и субмикронного диапазона (средний размер около 100 нм), а после ПДО при 600 °С длительностью 1 ч их размер увеличивается до субмикронного (200–500 нм). После этой обработки в структуре наблюдаются и отдельные рекристаллизованные зерна β -фазы размером несколько микрон. ПДО при 750 °С приводит к образованию рекристаллизованной структуры β -фазы. Следует отметить, что α -фазу наблюдали во всем интервале температур ПДО 450–600 °С, в отличие от ω -фазы, частицы которой после ПДО при 600 °С в структуре отсутствуют [106, 101].

В сплаве Ti-Nb-Zr в широком интервале степеней исходной деформации, после ПДО в области 500-600°С образуется в основном наносубзеренная структура (НСС) β -фазы, пример которой приведен на рис. 3-5 для сплава Ti-Nb-Zr [109, 103, 85].

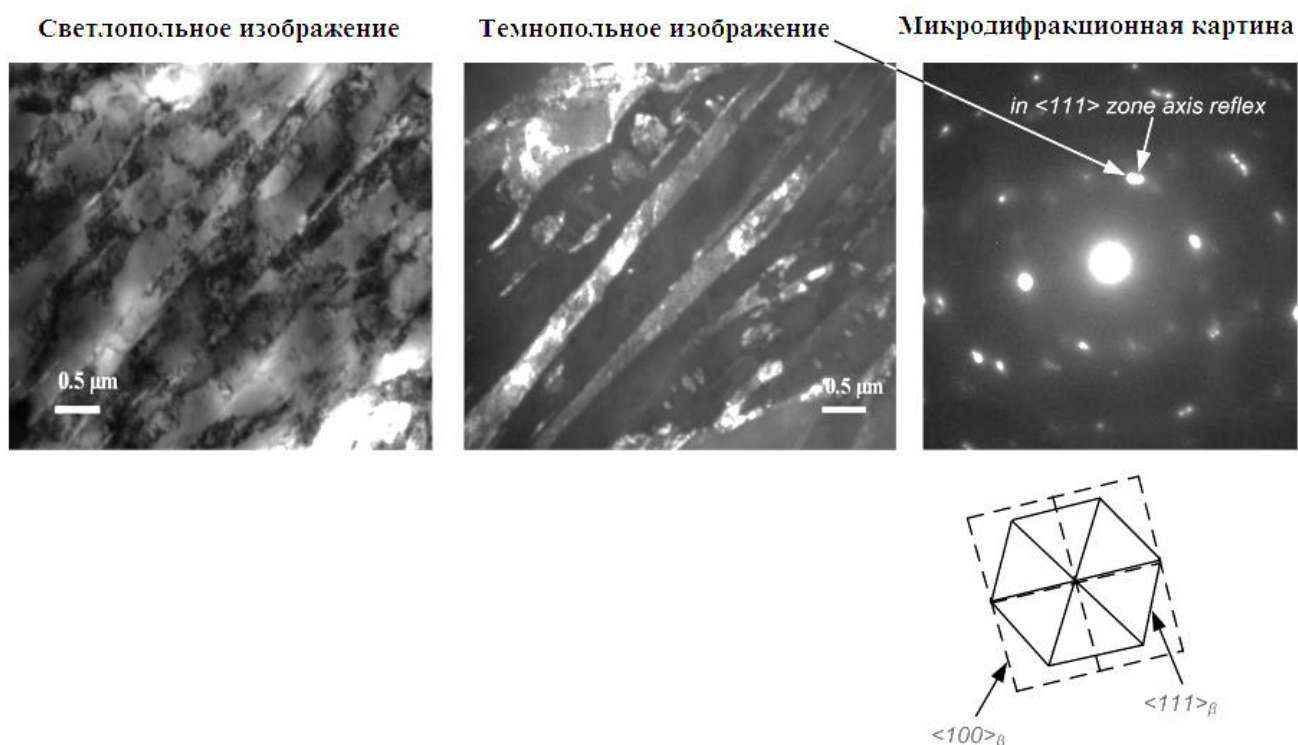


Рисунок 3-5 – Наносубзеренная структура (НСС) β -фазы сплава Ti-Nb-Zr подвергнутого ХП, $e=0,37$ +ПДО 600 °С, 30 мин: (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение в рефлексе β -фазы ось зоны $\langle 111 \rangle$; (в) микродифракционная картина

Основные структурные особенности сплава Ti-Nb-Ta, подвергнутого ТМО по разным режимам, показаны на Рис. 3-6 и представлены в таблице 3-3.

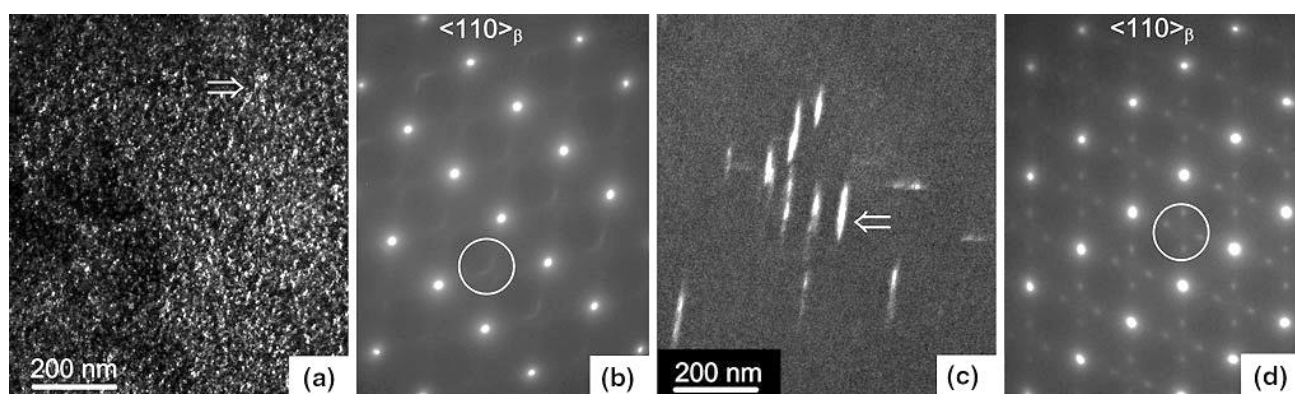


Рисунок 3-6 (а) Темнопольные изображения в рефлексах ω -фазы сплава Ti-Nb-Ta после ХП ($e = 0.37$) + ПДО ($T = 500$ °С, 1 ч.) (а), дополнительного старения 300 °С, 1 ч. (с) и картины микродифракции (б) и (д), ось зоны $\langle 110 \rangle_\beta$. Двойные стрелки показывают вытянутые ряды ω -частиц

Основная особенность сплава Ti-Nb-Ta по сравнению со сплавом Ti-Nb-Zr заключается в гораздо более медленном выделении частиц ω -фазы при изотермическом старении после ПДО, что подтверждается и очень малой интенсивностью соответствующих рефлексов на дифракционной картине и небольшим их усилением в ходе выдержки (Рис. 3-6b, d).

Таблица 3-3 Структурные изменения при наноструктурировании сплава Ti-Nb-Ta методом ТМО

Термообработка после ХПД $e=0,37$	β -фаза	Другие фазы
500 °С, 1 час и 600 °С, 1 час	Наносубзеренная дислокационная структура с размером зерна менее 100 нм	Двойникованный пластинчатый α'' -мартенсит, кристаллы которого наследуют НСС β - фазы, χ -фаза, наблюдаемая только при ПЭМ
700 °С, 1 час	Рекристаллизованная структура с размером зерна около 20-30 нм	Некоторая доля α'' -и α -фаз, но без χ -фазы, α'' -мартенсит, кристаллы которого наследуют НСС β -фазы
500 °С, 1 час+ 300 °С, 1 час	Наносубзеренная дислокационная структура с размером зерна менее 100 нм	Очень мелкие (5-10 нм) произвольно распределенные частицы ω -фазы
500 °С, 1 час+ 300 °С, 3 часа		Рефлексы ω -фазы становятся более четкими; образование вытянутых рядов (до 100-150 нм длиной и 30 нм шириной) из 20- 30 нм частиц ω -фазы

3.6 Характеристики сверхупругого поведения и функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta

Циклические (усталостные) испытания с амплитудой деформации 2–3 % в каждом цикле являются самыми распространенными испытаниями СПФ на основе Ti-Nb. Они позволяют оценить не только такие функциональные свойства, как величину сверхупругой деформации, остаточную деформацию, форму

сверхупругой петли, рассеянную энергию, но и стабильность и долговечность этих свойств в ходе механоциклирования.

Функциональные усталостные испытания по схеме «растяжение - разгрузка» с деформацией 2% в каждом цикле СПФ $\text{Ti}_{72.2}\text{Nb}_{21.8}\text{Zr}_{5.8}$ после термической (закалка, закалка + отжиг $450 - 700^\circ\text{C}$, 1 ч.) и термомеханической (ХП, $\epsilon=0.37 - 1.65$ + ПДО $450 - 700^\circ\text{C}$, 1 ч.) обработок показывают наиболее совершенное сверхупругое поведение сплава после ПДО при 600°C , 30 мин [90] (Рисунок 3-7, 3-8): наибольшее количество циклов до разрушения, наименьшее накопление остаточной деформации в каждом цикле (наиболее совершенная «сверхупругая петля») и наименьший модуль Юнга).

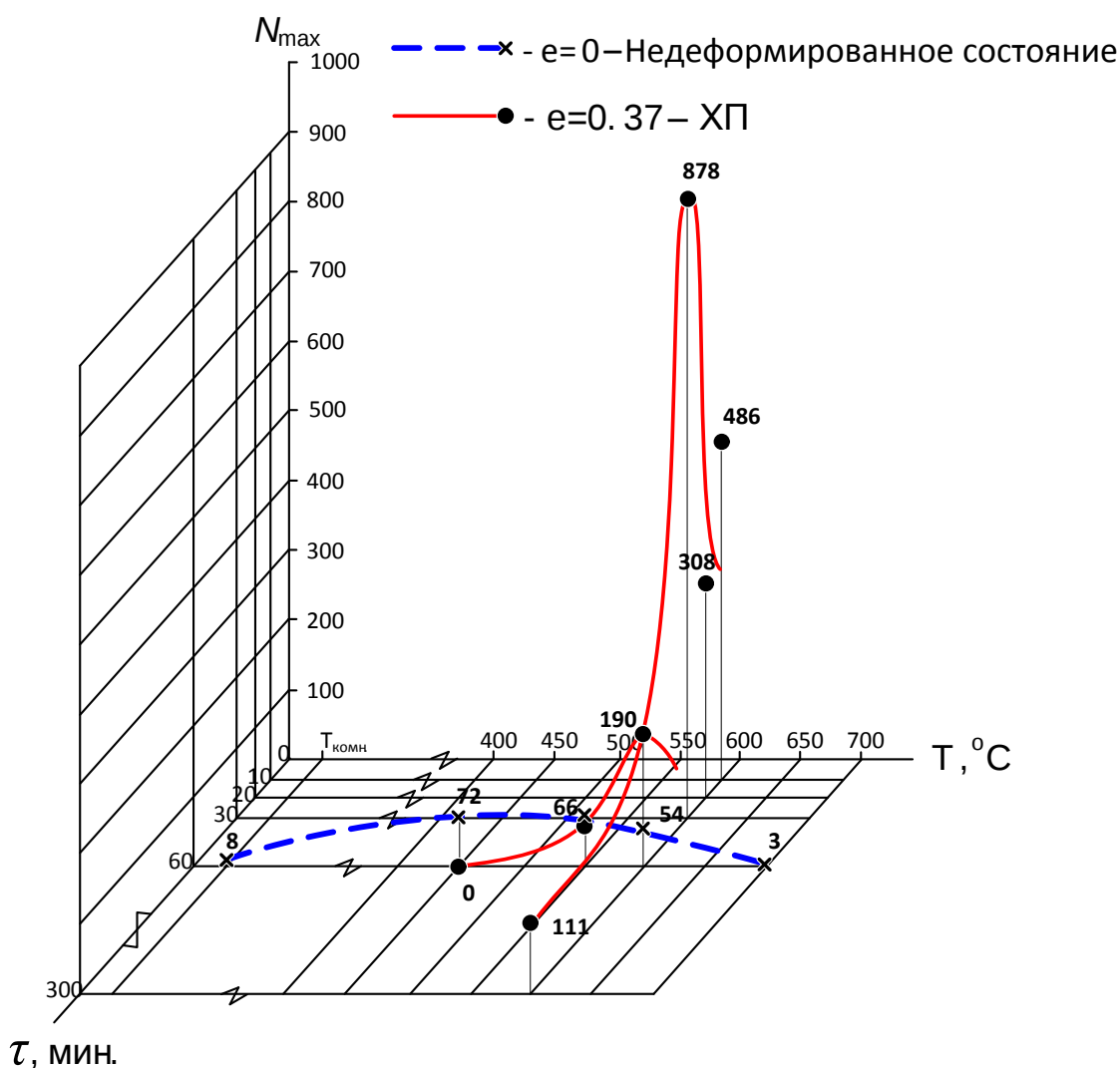


Рисунок 3-7 Количество циклов до разрушения в зависимости от режима последеформационного отжига СПФ Ti-Nb-Zr

Кроме того, этот вывод подтверждается результатами испытаний на растяжение после ХП с разными степенями деформации и последеформационного отжига, согласно которым для всех изученных степеней ХП минимум фазового предела текучести и максимум пластичности наблюдается после отжига при 600 °С.

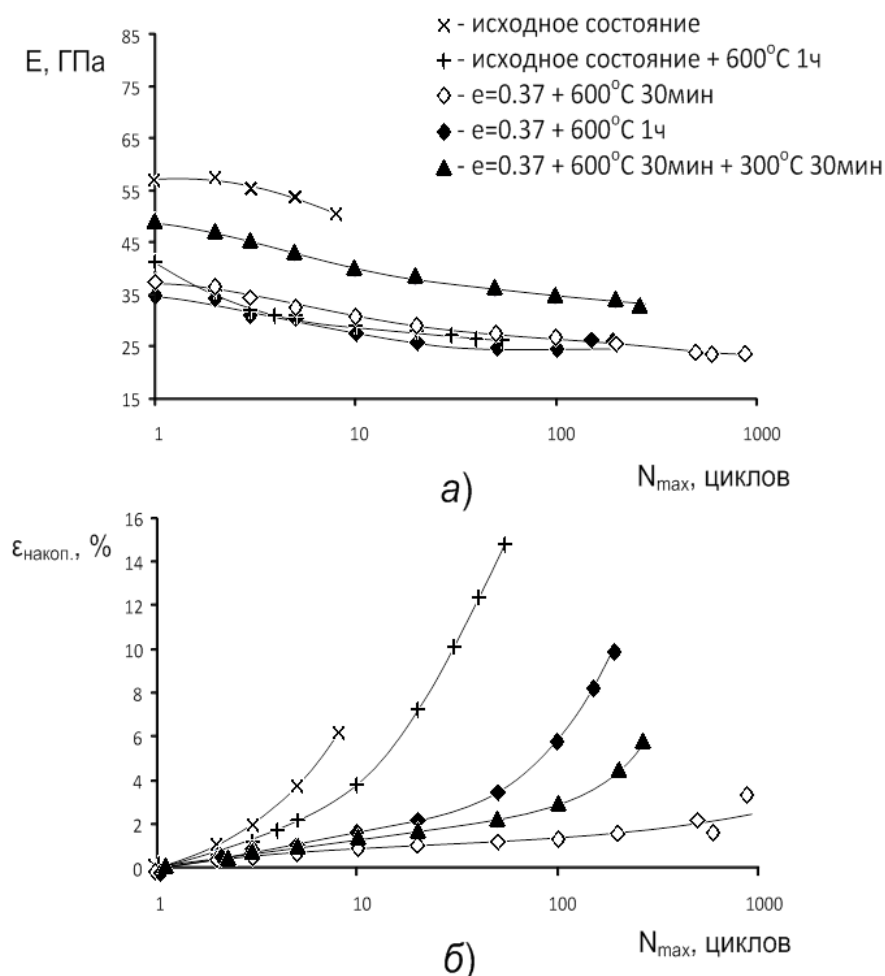


Рисунок 3-8 Изменение модуля Юнга и накопленной деформации при циклировании СПФ Ti-Nb-Zr, наноструктурированным по разным режимам ТМО

На рисунке 3-8 показано изменение вида диаграммы растяжения-разгрузки («сверхупругой петли») СПФ Ti-Nb-Ta при увеличении времени старения после ПДО, формирующего наносубзеренную структуру. «Наложение» на НСС оптимального дисперсионного упрочнения частицами омега-фазы, выделяющейся при старении, обеспечивает наиболее совершенное сверхупругое поведение этого

сплава в результате старения при 300°C в течение 1 часа (рисунок 3-9) и соответственно максимальную долговечность сплава.

Таким образом, в описанных экспериментах были определены закономерности влияния режимов ТМО на структуру и свойства сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) и оптимальные деформационные, температурные и временные условия, при которых материал проявляет свои лучшие характеристики. Оптимизация режимов ТМО для сплавов Ti-Nb-(Zr, Ta) проводилась в три этапа [[90, 100-103].

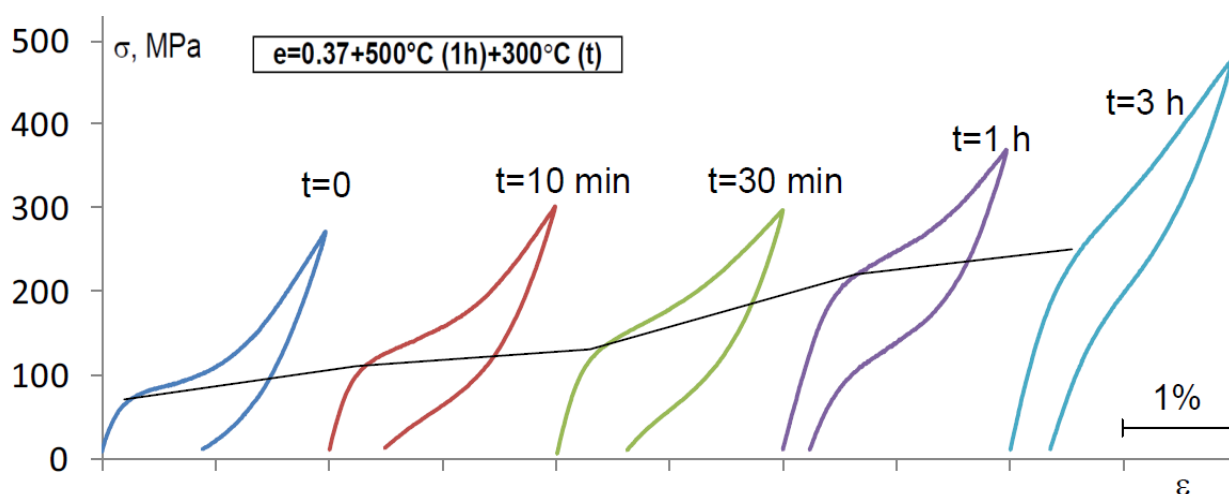


Рисунок 3-8 Пример изменения сверхупругого поведения сплава $\text{Ti}_{74.5}\text{Nb}_{19.7}\text{Ta}_{5.8}$ в ходе старения после ТМО; для каждой кривой показан фазовый предел текучести

Оптимальные температуры отжига определяли из сравнительного анализа диаграмм деформация-разгрузка сплавов после ПДО по разным режимам. Так, для сплава Ti-Nb-Zr, оптимальной температурой ПДО является 600 °C (рис. 3-7). Для сплава Ti-Nb-Ta эта температура лежит несколько ниже, порядка 500 °C [87].

Анализ диаграмм деформации-разгрузки образцов, подвергнутых ХП с различными степенями накопленной деформации ($e=0,37$, $0,75$, $1,14$ и $1,65$) позволил выявить оптимальное для СПФ Ti-Nb-Zr значение этого параметра. Истинная накопленная деформация в ходе ХП $e=0,37$ является оптимальной благодаря наиболее стабильному сверхупругому поведению 3-6 [100].

Анализируя диаграммы деформации-разгрузки образцов из СПФ Ti-Nb-Zr с различным временем выдержки при 600 °C, удалось определить оптимальное

значение этого параметра. Выдержка при 600 °С в ходе 30 минут приводит к проявлению наилучшей функциональной усталостной долговечности сплава (рис. 3-7) [47].

Таким образом, используя разумный выбор химического состава сплавов в системах Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr и ТМО как метод наноструктурирования, удалось приблизиться к основному параметру костной ткани, контролирующему контролируемую благоприятность механического поведения– низкому модулю упругости, получить значение 25 ГПа, а также резко повысить число циклов до разрушения. Эти разработки защищены патентом РФ [210], зарегистрированными «know-how» [211-213]. Кроме того режимы ТМО успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», что подтверждает практическую значимость исследований (Приложение А). Оптимальный режим термомеханической обработки, позволяющий получить полуфабрикат с повышенными усталостными функциональными свойствами и долговечность в условиях упругого механоциклирования, использован при изготовлении прутковых заготовок из сплавов Ti-Nb-Zr для дентальных имплантов.

Однако, для успешного применения новых материалов необходимо сопоставить механические и трибологические свойств разрабатываемых сплавов медицинского назначения в модельных условиях, приближенных к реально существующим, например в ротовой полости человека. Наиболее жестким условиям эксплуатации подвергаются такие изделия как бюбели, мостовые конструкции и коронки, соприкасающиеся с зубной эмалью. Они испытывают различные механические нагрузки и деформации при контакте с тканью зубов в биологически активной среде ротовой полости, что со временем вызывает их неизбежное изнашивание.

3.7 Предварительные трибологические испытания

В настоящее время наряду со сплавами на основе Ti в медицинской практике в частности в стоматологии, используют сплавы на основе Co, Zr, Ni и Au. Как и

металлические имплантаты, внедряемые в костную ткань, они должны исключать возможность реакций биологического отторжения и быть совместимы с ней по механическим свойствам. Последние (предел прочности, предел текучести, модуль упругости, твердость и т.д.) для таких материалов изучены достаточно подробно и гарантируются фирмами-изготовителями. Вместе с тем практически отсутствуют данные об износостойкости допущенных к применению в медицине сплавов, хотя они являются особенно важными для использования в стоматологии. Поэтому были проведены предварительные испытания с целью сопоставить механические и трибологические свойства некоторых сплавов медицинского назначения, указанных в Таблице 3-4, в модельных условиях, приближенных к реально существующим в ротовой полости человека.

Таблица 3-4 Химический состав сплавов медицинского назначения, применяемых в стоматологии

Материал	Обозначение	Состав, % (по массе)								
		Au	Ti	Ni	Co	Zr	Cr	Mo	Al	Другие
TiNi	DA1	–	50	50	–	–	–	–	–	–
Целлит-Н	DA11	–	–	Основа	–	–	23	10	–	–
NiCrMo	DA2	–	–	Основа	–	–	24	15	–	–
Remanium 2000	DA4	–	–	–	Основа	–	25	7	–	5,0W, 1,5Si, Mn
Целлит-К	DA5	–	–	–	Основа	–	23	10	–	1,0Si
Zr	DA7	–	–	–	–	Основа	–	–	–	–
Ti	DA3	–	Основа	–	–	–	–	–	–	P3M
BT5	DA8	–	Основа	–	–	–	–	–	5	2,5Sn
BT14	DA9	–	Основа	–	–	–	–	3	4	1,0V
Au-Pt	DA10	Основа	–	–	–	–	–	–	–	10,6Pt, 1,5Zn, 1,3In и др.

Трибологические испытания, результаты которых показаны на Рис. 3-9, свидетельствуют, что технически чистый титан (DA3) и цирконий (DA7), сплавы на основе титана BT5 (DA8), BT14 (DA9) и никелид титана TiNi проявляют

высокий приведенный износ, более чем 10^{-4} мм³/Н·м, что ограничивает их применение.

Для решения этой проблемы в разделе 5 рассмотрены условия формирования поверхностных слоев на основе карбидов и оксидов титана, в том числе путем осаждения многокомпонентных биоактивных наноструктурированных износостойких покрытий, чтобы повысить биосовместимость разработанных наноструктурированных СПФ.

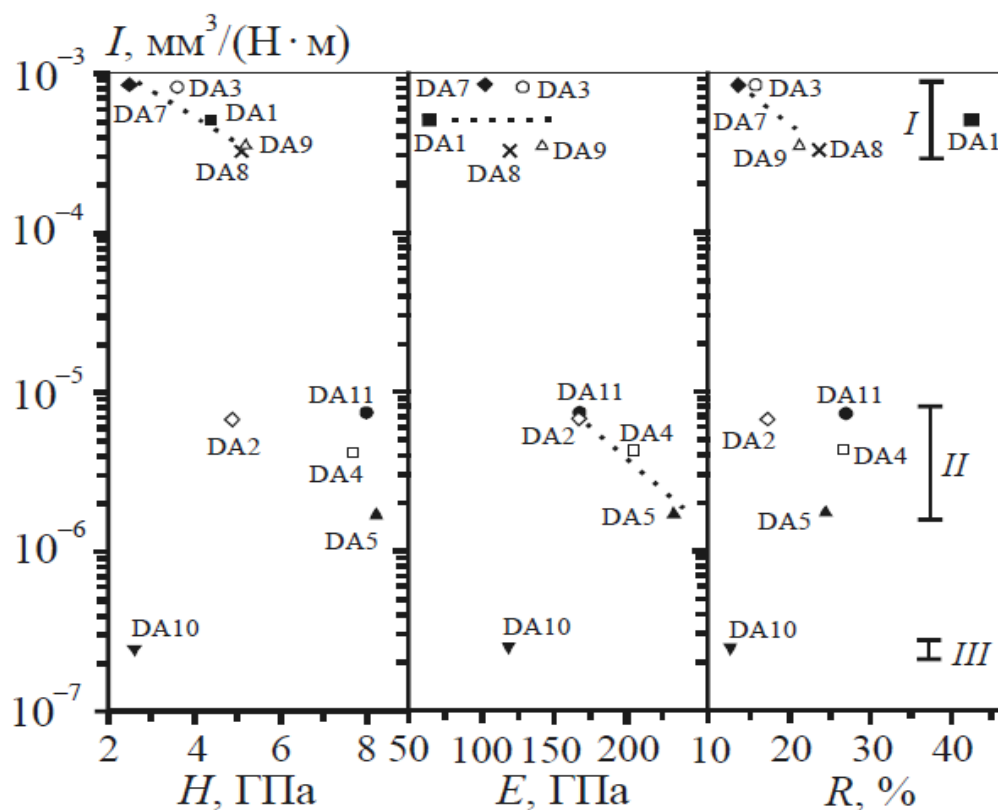


Рисунок 3-9 Сопоставление механических свойств и приведенного износа для изученных стоматологических сплавов на основе Ti, Zr, Ni, Co, Au

3.8 Выводы по разделу

Показано, что выбранные и исследованные сплавы Ti(Zr)-Nb(Ta) проявляют эффекты памяти формы и псевдоупругости (сверхупругости), основанные на обратимом мартенситном превращении $\beta \leftrightarrow \alpha''$, в окрестности комнатной температуры и при достаточно большой величине этих эффектов.

Разработан метод оценки кристаллографического ресурса деформации (КРД).

Найдено, что наиболее совершенное псевдоупругое механическое поведение достигается в сплавах с наименьшим модулем упругости и наибольшим кристаллографическим ресурсом обратимой деформации.

Сформулированы принципы рационального легирования сплавов Ti-Nb-Me:

- Заместительное легирование танталом за счет ниобия повышает термическую устойчивость мартенсита, расширяет концентрационный интервал низких значений модуля упругости и позволяет использовать эффект дисперсионного упрочнения омега-фазой.
- Заместительное легирование цирконием за счет титана повышает КРД и может быть использовано для сплавов с температурным интервалом МП вблизи 20°C, проявляющих псевдоупругость, не прибегая к дополнительному старению.
- Для реализации наиболее высокого комплекса функциональных свойств следует стремиться сформировать наносубзеренную структуру бета-фазы с помощью термомеханической обработки.

Трибологические испытания сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) показали, что они обладают неудовлетворительной износостойкостью и низким ($<0,2$) коэффициентом трения.

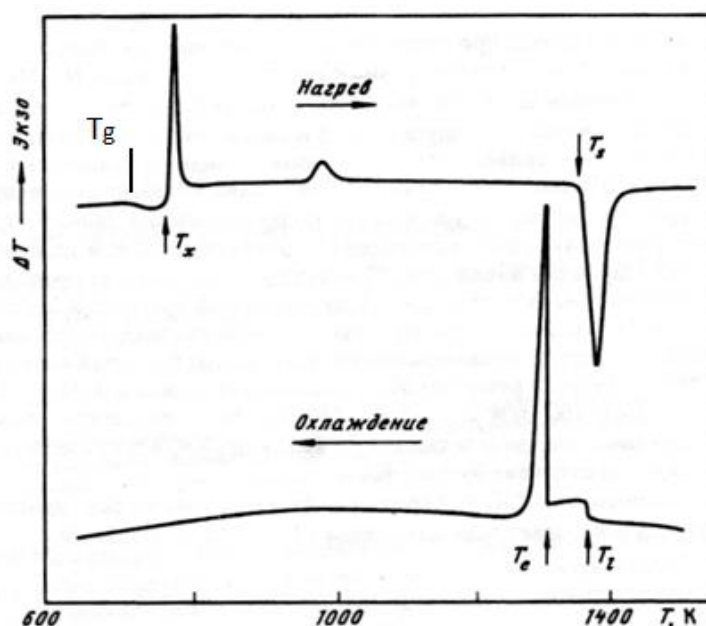
Не все резервы повышения кристаллографического ресурса превращения в сплавах на основе Ti-Nb еще удалось использовать. Часть из них связана с оптимизацией легирования, например при замене Ti на Zr; часть с технологией приготовления: выплавкой (неоднородность слитка и загрязнение кислородом) и термомеханической обработкой (подбор микро- и наноструктуры и текстуры) для проявления наилучших функциональных свойств.

4 Наноструктурирование объемных аморфизируемых металлических сплавов на основе Ni, Zr, Fe

Несмотря на многочисленные публикации [3, 71] о нанокристаллах, образующихся при закалке стеклообразующих расплавов, автор считает, что закалка расплава имеет предельно узкое окно технологических параметров, что не позволяет контролируемо наноструктурировать металлические сплавы. Поэтому исследования, вошедшие в этот раздел были направлены на определение закономерностей стеклообразования с целью получить закалкой расплава отливки с аморфной структурой (металлические стекла), и проводить наноструктурирование при их нагреве. Для этого были изучены факторы, влияющие на стеклообразующую способность (СОС) расплавов и условия управляемой кристаллизации при нагреве металлических стекол.

4.1 Влияние элементов-стеклообразователей на стеклообразующую способность двойных сплавов Ni-Mo

Аморфные и особенно нанокристаллические сплавы на основе Ni-Mo имеют высокую коррозионную стойкость, которая может быть существенно повышена с помощью термической обработки в области структурной релаксации и кристаллизации, однако СОС двойных сплавов Ni-Mo невысока. В работе [214] изучено влияние элементов-стеклообразователей В, Р, Si, Zr на стеклообразующую способность двойных сплавов Ni-Mo. На Рис.4-1 показаны термические эффекты при нагреве спиннингованной ленты толщиной 120 мкм со скоростью 30 К/мин. При нагреве наблюдается область переохлажденной жидкости (T_g-T_x) и экзотермический эффект твердофазной кристаллизации (770 К), а также узкий эндотермический пик одностадийного плавления (1351 К). При охлаждении проходит двухстадийное затвердевание расплава с образованием первичных кристаллов при температуре 1363 К, однако основная часть образца переходит в твердую фазу в условиях переохлаждения при 1303 К по эвтектической реакции. В условиях спиннингования образование первичных кристаллов подавлено, что приводит к формированию полностью аморфной ленты.



Термограмма БЗ-ленты сплава $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{10}\text{B}_{20}$. Скорость нагрева-охлаждения 0,67 К/с. Показаны температуры: кристаллизации T_x , солидуса T_s , ликвидуса T_l , эвтектическая T_e T_g -расстекловования

Рисунок 4-1 - Термограмма спинингованной ленты системы Ni-Mo-B

Температурная устойчивость аморфного состояния в этих сплавах велика, что подтверждает выраженный интервал переохлажденной жидкости T_g - T_x , хорошо заметный на рис.4-1. Это позволяет осуществить в этом сплаве управляемую изотермическую кристаллизацию (рис.4-2) [240], протекающую с образованием нанокристаллов [241] как показано на рис.4-3.

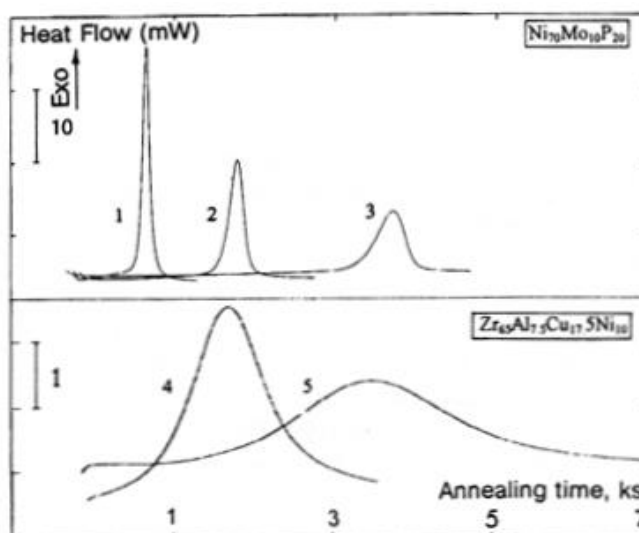


Рисунок 4-2 – Кривые ДСК при изотермических отжигах спинингованных лент на основе Ni (температура отжига 1- 445 °С ; 2 - 440 °С; 3 -420 °С) и Zr (температура отжига 4- 420 °С ; 5 - 410 °С)

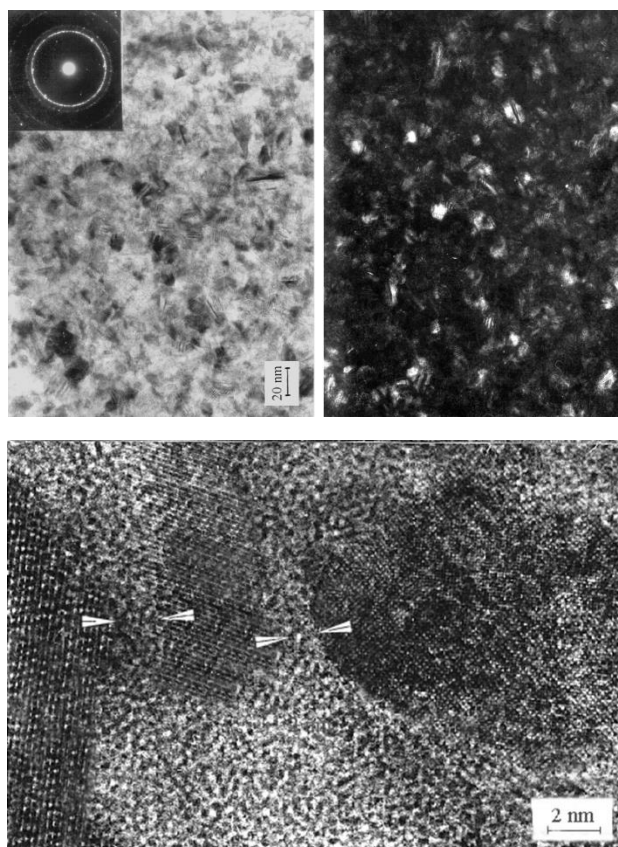


Рисунок 4-3 – Изображения нанокристаллов в сплаве NiMoB: (а) в светлом поле (на вставке микродифракция), (б) в темном поле; (в) изображение в режиме высокого разрешения

4.2 Влияние фаз-стеклообразователей на СОС многокомпонентных сплавов на основе Zr

В последние годы наряду с развитием метода сверхбыстрой (10^6 - 10^5 K/c) закалки расплава, по которой получают аморфные ленты толщиной 20-40 мкм, были открыты сплавы, которые могут образовывать металлические стекла при закалке расплава со необычно низкой (10^2 – 10^0 K/c) скоростью. При охлаждении расплава в этом диапазоне скоростей, который соответствует скоростям охлаждения традиционных литейных технологий, могут быть получены аморфные металлические материалы сечением до нескольких сантиметров, т.н. объемные металлические стекла (ОМС). Появление таких модельных составов позволяет проведение ранее невозможных экспериментов, что весьма актуально для познания природы стеклообразования при затвердевании металлических

расплавов и получения широко используемых сплавов (например чугунов и сталей) в виде металлических стекол.

Были выделены следующие характерные черты сплавов, образующих массивные металлические стекла. Это многокомпонентные сплавы (по крайней мере, трех-четырех компонентные), состав их близок к составу эвтектики, причем в состав эвтектики входят интерметаллические (кристаллические) соединения. Особенность этих соединений состоит в том, что они обладают сложной кристаллической решеткой: так, например, для сплавов циркония это фазы Лавеса (типа $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MoSi_2$) и других фаз (например типа Zr_6CoAl_2). Развивая идеи Гафнера о повышенной СОС сплавов, состав которых близок определенным бинарным интерметаллическим соединениям сложной кристаллической структуры, например фазы Лавеса было показано [46], что в многокомпонентных сплавах взаимодействие этих фаз приводит к еще более значительному увеличению СОС. Поэтому эти соединения получили название "фазы-стеклообразователи" [46] по аналогии с элементами-стеклообразователями (В, Р, Si, Zr), которые способствуют образованию металлических стекол.

Одна из стратегий поиска новых сплавов с высокой стеклообразующей способностью состоит в выборе "фаз-стеклообразователей" и исследовании их взаимодействия при равновесном и неравновесном затвердевании расплава при его охлаждении с целью определить концентрационную область, в которой наблюдается резкий рост СОС. Как правило, это области составов, близкие к точке нон-вариантного превращения. Протекание этих превращений контролируется диффузией и при малых скоростях охлаждения сопровождается значительным перераспределением легирующих элементов. Увеличение скорости охлаждения выше критической (для сплавов, образующих ММС эта скорость может быть меньше нескольких К/с [48]) препятствует перемещению атомов, необходимых для образования кристаллических фаз, приводит к переохлаждению расплава, и способствует сохранению («замораживанию») некристаллической структуры расплава. Наиболее просто переохлаждение расплава достигается в околоэвтектических составах, поскольку даже при равновесных условиях они

имеют наименьшую температуру перехода в твердое состояние среди всех сплавов данной системы, а чем ниже температура, тем меньше диффузия и выше вязкость расплава. Число эвтектических систем сплавов ограничено, ограничено и число эвтектических составов которые служат основой сплавов, образующих ММС. Это облегчает поиск базовых трех-четырех компонентных эвтектических композиций на основе физико-химического подхода, включающего построение и совместный анализ диаграмм состояния и диаграмм состав–свойство.

Основные базовые эвтектические композиции для группы сплавов циркония с высокой стеклообразующей способностью [202], определенные в России (сплавы 1 и 2), Японии (4), Германии (3) на основе систематических физико-химических исследований представлены в таблице 4-1.

Как видно из таблицы 4-1, главной чертой таких эвтектик является их особый фазовый состав. В равновесном состоянии структура состоит из тройных фаз (фаза Лавеса или фаза Zr_6NiAl_2) и двойных фаз, причем соотношение объемных долей тройных и двойных фаз близко к 2:3. [202] Рассматриваемые эвтектические сплавы имеют низкие температуры плавления в интервале 786 - 850 С и склонны к переохлаждению. Даже при охлаждении расплава со скоростью около 10 К/с затвердевание проходит при температуре на 10-20 К ниже температуры плавления. Такие сплавы легко переходят в стеклообразное состояние при струйной закалке (10^2 - 10^3 К/с) расплава в медную изложницу: максимальная толщина аморфного слоя d_c находится в пределах 1-5 мм.

Дальнейшее повышение СОС может быть достигнуто за счет оптимизации состава базовой эвтектической композиции при использовании изоморфного замещения компонентов в составе фаз-стеклообразователей, или введения новых фаз-стеклообразователей в состав базовой эвтектики. Примером первого подхода может служить сплав $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [71]. При введении 3% Be за счет Ni, как фазовый состав, так и соотношение между основными компонентами остаются практически такими же, как и в базовой эвтектике $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$.

Таблица 4-1. Химический и фазовый состав базовых эвтектик с высокой стеклообразующей способностью после вакуумного отжига 700 °С 1 час.

№	Сплав	d_c , мм	Фазовый состав	Структурный тип	Объемная доля, %	Параметры элементарной ячейки, Å
1	$Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ ($T_m=786$ °C)	1,5	$ZrTi(Ni,Cu)$	C14 (MgZn ₂)	45	$a=5.223$ $c=8.590$
			Zr_2Cu	C11 _b (MoSi ₂)	37	$a=3.180$, $c=11.036$
			Zr_2Ni	C16 (Cu Al ₂)	18	$a=6.503$, $c=5.222$
2	$Zr_{40}Ti_{10}Cu_{50}$ ($T_m=824$ °C)	2,5	Zr_2TiCu_3	C15(MgCu ₂)	42	$a=7.33$
			$ZrCu$	B2(CsCl)	58	$a=3.269$
3	$Zr_{69.5}Cu_{12}Al_{7.5}Ni_{11}$ ($T_m=850$ °C)	1	Zr_6NiAl_2	hP9 (Zr ₆ CoAl ₂)	37	$a=7.956$, $c=3.364$
			Zr_2Cu	C11 _b (MoSi ₂)	31	$a=3.222$, $c=11.18$
			Zr_2Ni	C16 (Cu Al ₂)	32	$a=6.636$, $c=5.203$
4	$Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ ($T_m=824$ °C)	2	Zr_6NiAl_2	hP9 (Zr ₆ CoAl ₂)	35	$a=7.915$, $c=3.356$
			Zr_2Cu	C11 _b (MoSi ₂)	65	$a=3.213$, $c=11.14$

При этом критическая толщина d_c возрастает более чем в 10 раз. Во втором случае повышение в несколько раз d_c в сплаве $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ [215] было достигнуто при изменении соотношения компонентов в базовой эвтектике $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ [32], необходимых для образования еще одной тройной фазы-стеклообразователя типа $ZrTi(Ni,Cu)$ и двойной $ZrCu$. Замена части циркония на 3 вес.% титана и на 4 вес. % никеля привела к созданию новой более сложной околоэвтектической композиции $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ с более низкой температурой плавления (792 C) по сравнению с исходной (824 C).

Главным отличием рассмотренных оптимизированных композиций от других известных стеклообразующих составов является то, что они обладают экстремально высокой СОС и могут быть получены методом дуговой плавки на

медной водоохлаждаемой изложнице в виде аморфных слитков сечением 10-25 мм.

Еще один путь повышения СОС - введение элементов-модификаторов (Al, Ga, In и др.), которые не входят в состав эвтектических фаз и не меняют кристаллическую структуру фаз-стеклообразователей, но меняют свойства расплава и способствуют его переохлаждению.

Выбор режимов термообработки расплава для повышения СОС основаны на том факте, что переохлаждение расплава является необходимым условием перевода его в стеклообразное состояние. В этом случае температурный интервал существования стеклообразующего расплава должен быть не более интервала переохлаждения расплава. Если так, то оптимальный интервал закалки расплава для составов, образующих массивные металлические стекла, можно экспериментально оценить по увеличению степени переохлаждения расплава при охлаждении в установке ДТА. Таким способом термоциклирования через интервал плавление-затвердевание была получена температурная зависимость переохлаждения расплавов на основе циркония, образующих ОМС (Рис. 4-4). По излому кривой температуры затвердевания можно заметить ограниченный температурный интервал существования способного к переохлаждению или «переохлаждаемого» расплава.

Аналогичный интервал глубокого переохлаждения (ИГП) расплава был обнаружен для сплавов на основе Fe и Co (Рис.4-3) [49,216]. Как видно из Рис.4-4, наибольшая СОС, соответствует закалке расплава из низкотемпературной части этого интервала [202]. Отсюда следует эмпирическое правило выбора температуры закалки расплава для увеличения СОС: (1) стеклообразное состояние фиксируется после закалке расплава от температур интервала глубокого переохлаждения; (2) в пределах этого интервала СОС возрастает с понижением температуры закалки.

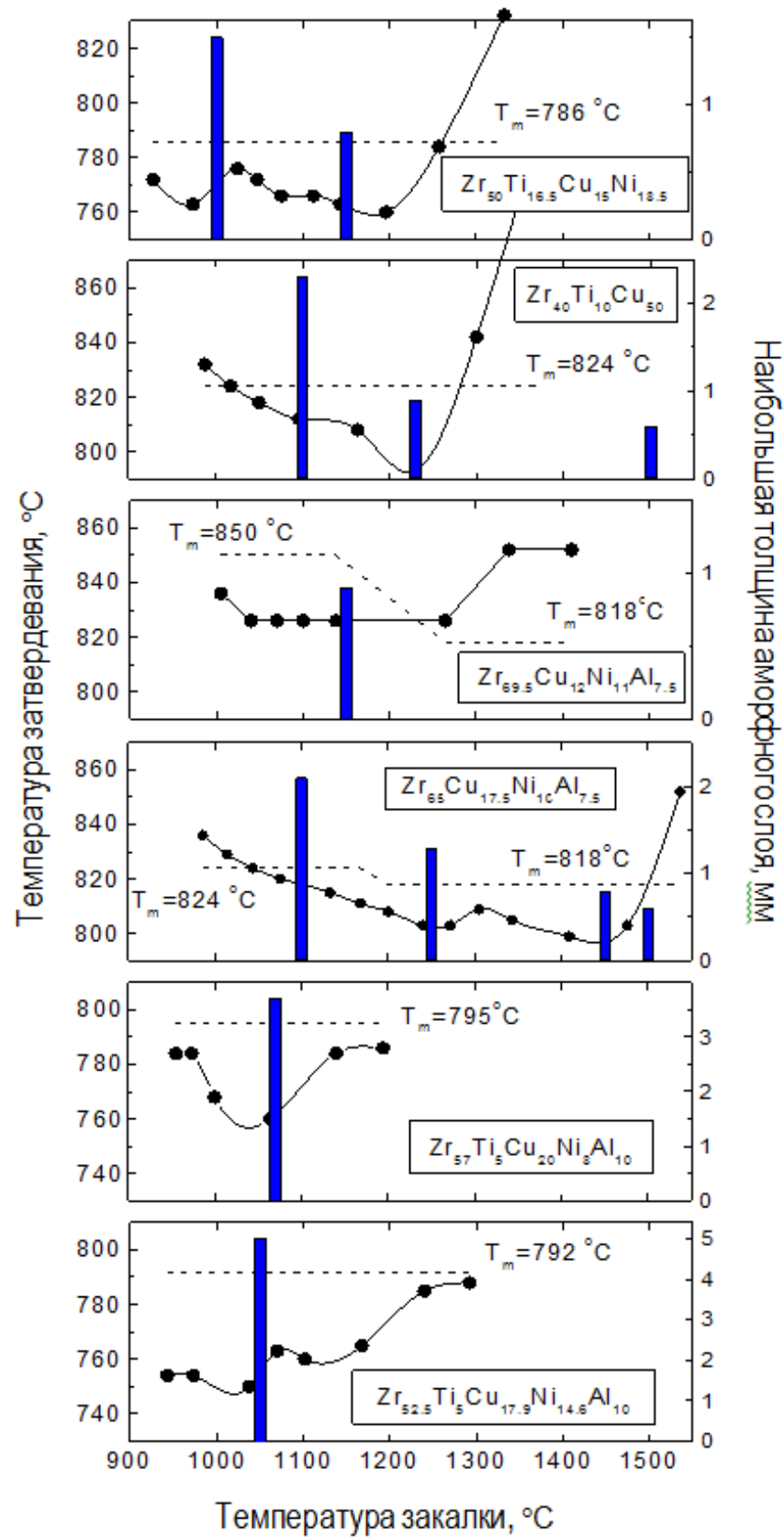


Рисунок 4-4 - Зависимость температуры затвердевания расплава (кружки, скорость охлаждения ~ 10 K/c) и толщины аморфного слоя (столбики, скорость охлаждения $\sim 10^2$ - 10^3 K/c) от температуры закалки.

По-видимому, определенная термо-временная обработка расплава необходима для полного растворения кластеров тугоплавких первичных фаз. Этот процесс определяет нижнюю границу ИГП. Можно предположить, что высокотемпературная граница ИГП и интервала легкого стеклообразования расплава связана с уменьшением вязкости расплава ниже оптимальной при повышении температуры.

4.3 Стеклообразование сплавов на основе Fe

Исследование показали, что принципиальное значение имеет разумный выбор прекурсора аморфной фазы [50], т.е. переплавляемой исходной заготовки (слитка, ленты, порошка и т.д.) околоэвтектического состава с микроструктурой, свободной от выделения тугоплавких фаз, низкой температурой и узким интервалом плавления, которые способны в результате быстрого переплава и закалки образовывать аморфную фазу.

Если учесть, что кластеры со структурой первичных фаз некоторое время сохраняются в расплаве при нагреве выше температуры плавления и могут служить центрами кристаллизации при последующем затвердевании расплава, что исключает его переохлаждение (Рис.4-5) и, соответственно, стеклообразование, то основное требование к структуре переплавляемого слитка - отсутствие грубых выделений первичных фаз.

Такая структура может быть получена при достаточно высокой скорости охлаждения расплава. Из Рис.4-5 видно, что с уменьшением сечения закаленных образцов, возрастает переохлаждение расплава, а температурная область переохлаждаемого расплава расширяется к низким температурам.

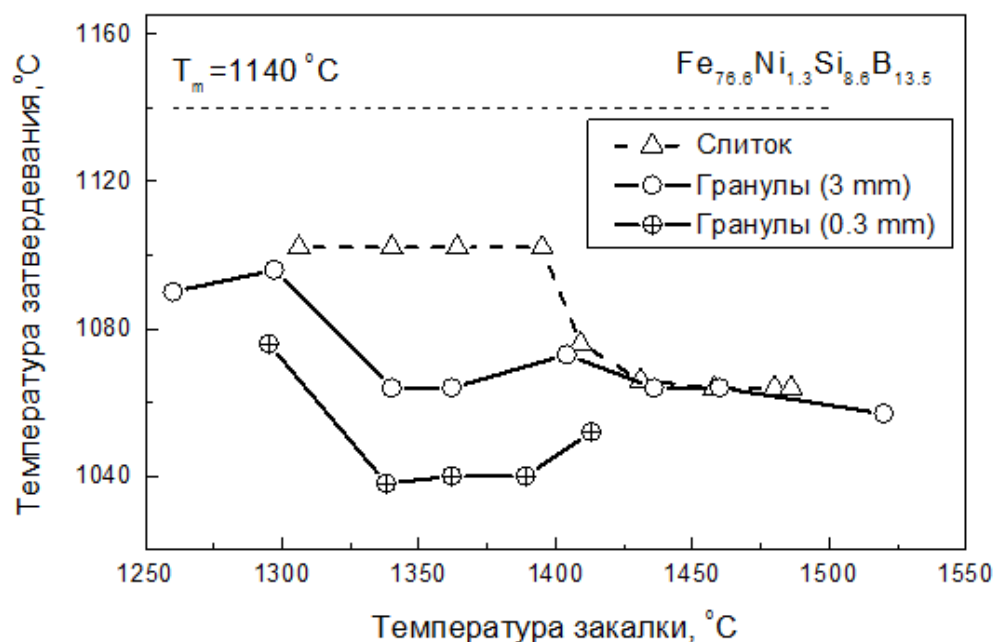


Рисунок 4-5- Влияние сечения прекурсора на способность к переохлаждению

Таким образом, расширение интервала глубокого переохлаждения расплава возможно не только в результате термоциклирования (Рис.4-2), а также при разумном выборе прекурсора (переплавляемого слитка). В обоих случаях более глубокое переохлаждение достигается благодаря высокодисперсной (без первичных кристаллов) структуры прекурсора, который может быть получен при достаточно высокой скорости затвердевания расплава.

4.4 Новый стеклообразующий сплав на основе Fe: поиск состава и свойства

В общем, выбор аморфизаторов и их концентрации является нетривиальной задачей и иногда успешно решается интуитивным перебором легирующих элементов. Альтернативным вариантом является физико-химический подход, рассмотренный в 4.2, который состоит в выборе базовой эвтектики, образуемой при взаимодействии двух или нескольких фаз-стеклообразователей, легировании этих фаз-стеклообразователей при сохранении структурного типа с целью понижения температуры плавления и выбора технологии закалки расплава для подавления образования первичных кристаллов при затвердевании расплава.

Эффективность такого подхода была рассмотрена для ОАС на основе Zr [202], а стратегия поиска новых сплавов с высокой стеклообразующей способностью разработана в [30].

Среди сплавов железа широкое использование получили коррозионностойкие сплавы на основе системы Fe-Ni-Cr, которая служит основой промышленных нержавеющих сталей. Полагали, что получение таких сплавов в аморфном состоянии может привести к улучшению их свойств, расширению областей применения, а также возможному использованию отходов нержавеющей стали для их переработки в аморфные ферромагнитные изделия.

При выборе состава нового ОАС на основе железа была использована идея эвтектического взаимодействия кластеров со структурой фаз-стеклообразователей при затвердевании расплава [46,202]. Анализ состава и механизма кристаллизации ряда известных ОАС железа [48] позволил предположить, что в качестве таких фаз могут выступать метастабильный борид железа Fe_3B (тип Ti_3P) и фаза Лавеса $\text{Fe}_2(\text{Zr},\text{Nb},\text{Ta})$ (тип MgZn_2), имеющие сложные кристаллические структуры (24 и 12 атомов на элементарную ячейку, соответственно).

Предполагали, что взаимодействие в расплаве кластеров этих фаз, взятых в эвтектическом соотношении, может привести к существенному возрастанию стеклообразующей способности. При принятом подходе определение состава ОАС на основе железа сводится к изоморфному замещению элементов в составе фаз-стеклообразователей и определению эвтектического соотношения между ними.

С целью проверки предлагаемого подхода состав известного ОАС $\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Mo}_5\text{W}_2\text{Zr}_9\text{B}_{15}$ с экстремально высокой стеклообразующей способностью [48], представили как сумму двух компонентов на основе фаз-стеклообразователей - борида и фазы Лавеса: $\{\text{Fe}_3\text{B}\}_{0.6} + \{(\text{Fe},\text{Co},\text{Mo},\text{W})_2\text{Zr},\text{Mo},\text{W}\}_{0.4}$ [219]. Были получены слитки двух выбранных фаз. Рентгеноструктурным анализом впервые было установлено наличие многокомпонентного однофазного твердого раствора со структурой фазы Лавеса (тип MgZn_2 , $a=4.988 \text{ \AA}$, $c=8.141 \text{ \AA}$), рис. 1а. Затем сплав $\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Mo}_5\text{W}_2\text{Zr}_{10}\text{B}_{15}$ был

приготовлен как методом жидкофазного (вакуумный переплав), так и твердофазного сплавления (механохимический синтез в шаровой мельнице) этих слитков, взятых в соотношении 3:2 и отвечающих стехиометрии фаз-стеклообразователей. В обоих случаях была подтверждена аморфность его структуры [219].

Основываясь на положительных результатах проверки аналогичный подход был использован для определения состава нового ОАС железа на основе системы Fe-Ni-Cr. В этом случае в качестве компонентов использованы фазы-стеклообразователи типа Fe_3B и Fe_2Nb . Полагали, что замена Zr на Nb в составе фазы Лавеса позволит избежать проблем интенсивного взаимодействия расплава с тиглем и атмосферой печи, отмеченного ранее при использовании лигатуры на основе фазы Fe_2Zr для приготовления сплава $\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Mo}_5\text{W}_2\text{Zr}_{10}\text{B}_{15}$ [203].

Аналогично для остальных элементов системы Fe-Ni-Cr выбирали отвечающую ему фазу Лавеса: $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{Mn}_3$, Cr_2Nb . Долю каждой фазы определяли на основе данных диаграмм состояния исходя из условия сохранения гомогенного твердого раствора со структурой фазы Лавеса. Рентгеноструктурный анализ контрольного слитка весом 20 гр. показал, что сплав, рассчитанный как сумма фаз ($\text{Fe}_2\text{Nb} + \text{Ni}_3\text{Si}_2\text{Mn}_3 + \text{Cr}_2\text{Nb}$), имеет состав $\text{Fe}_{26.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Si}_{8.5}\text{Cr}_{11.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Nb}_{28}$ и является практически однофазным твердым раствором со структурой фазы Лавеса типа MgZn_2 : $a=4.835 \text{ \AA}$, $c=7.871 \text{ \AA}$, рис. 4-6б.

В качестве шихтовых материалов для подготовки сплава использовали лигатуру Fe+8.7 вес.% В и элементы чистотой не ниже 99.8 %.

Дополнительные эксперименты по совместному сплавлению в установке термического анализа микрообразцов от слитков фаз типа Fe_3B и Fe_2Nb , взятых в различных соотношениях, позволили определить соотношение между боридом и фазой Лавеса, отвечающее эвтектической концентрации.

Полученный состав сплава может быть представлен как сумма фаз: $\{\text{Fe}_3\text{B}\}_{0.72} + \{(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{Nb}, \text{Mn}\}_{0.28}$, или в обычном виде: $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$. Совпадение состава с эвтектической точкой в

многокомпонентной системе Fe-Ni-Cr-Si-Nb-Mn-B подтверждается узким эндотермическим пиком плавления при температуре $T_m=1397$ К, (Рис. 4-7).

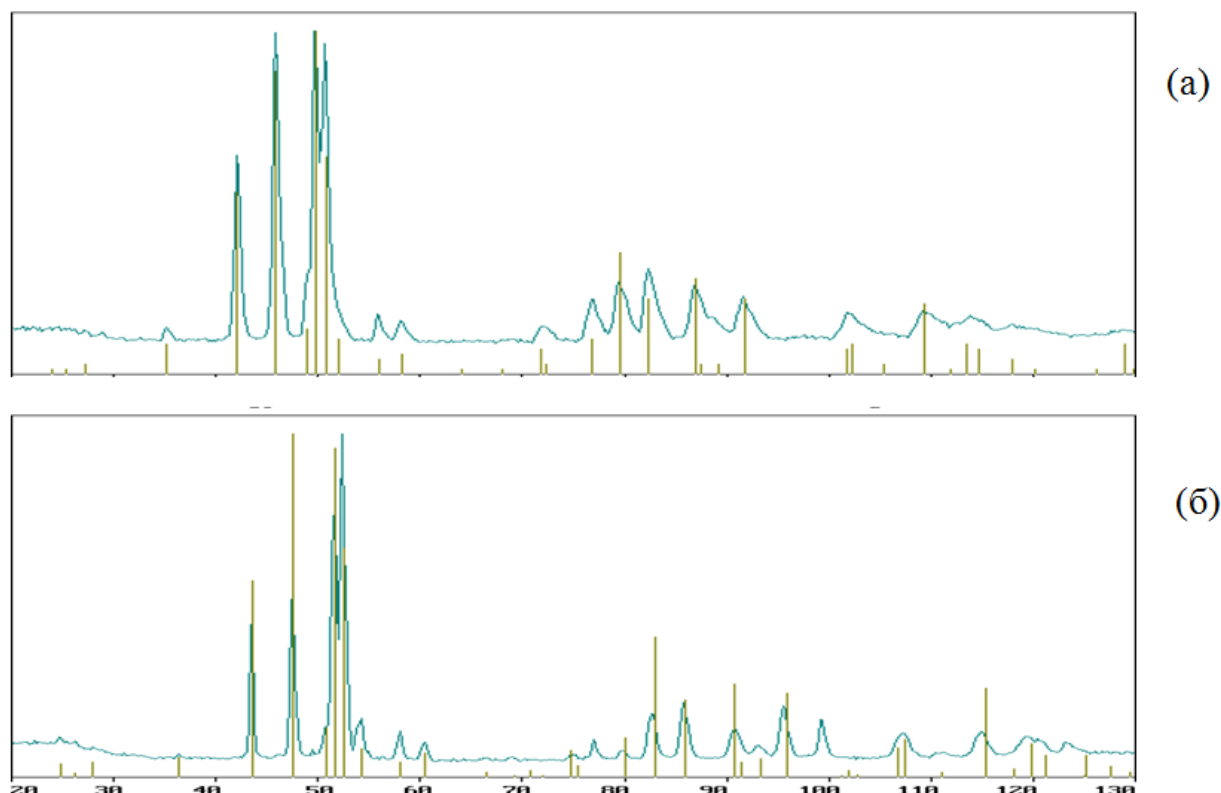


рис.4-6 Экспериментальные дифрактограммы от слитков со структурой фазы Лавеса C14 и расчетные штрих-рентгенограммы этой фазы с указанными периодами решетки: (а) сплав $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{17.5}\text{Mo}_{12.5}\text{W}_5\text{Zr}_{25}$ ($a=4.988$ Å, $c=8.141$ Å),

(б) сплав $\text{Fe}_{26.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Si}_{8.5}\text{Cr}_{11.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Nb}_{28}$ ($a=4.835$ Å, $c=7.871$ Å).

Для изучения зависимости стеклообразования от температуры закалки расплава был разработан специальный метод плавки. Плавку навески 250 г., помещенной в тигель из Al_2O_3 , вели в вакуумной печи электросопротивления в атмосфере He. В процессе нагрева и после расплавления навеску подвергали дополнительной комплексной очистке от примесей путем чередования вакуумирования и раскисления водородом. Далее расплав, нагретый до 1875 К, медленно охлаждали и проводили отбор проб через 30÷60 К в процессе охлаждения вплоть до начала кристаллизации. Расплав насасывали в кварцевые капилляры с внутренним диаметром 1,5 мм и погружали в ледяную воду.

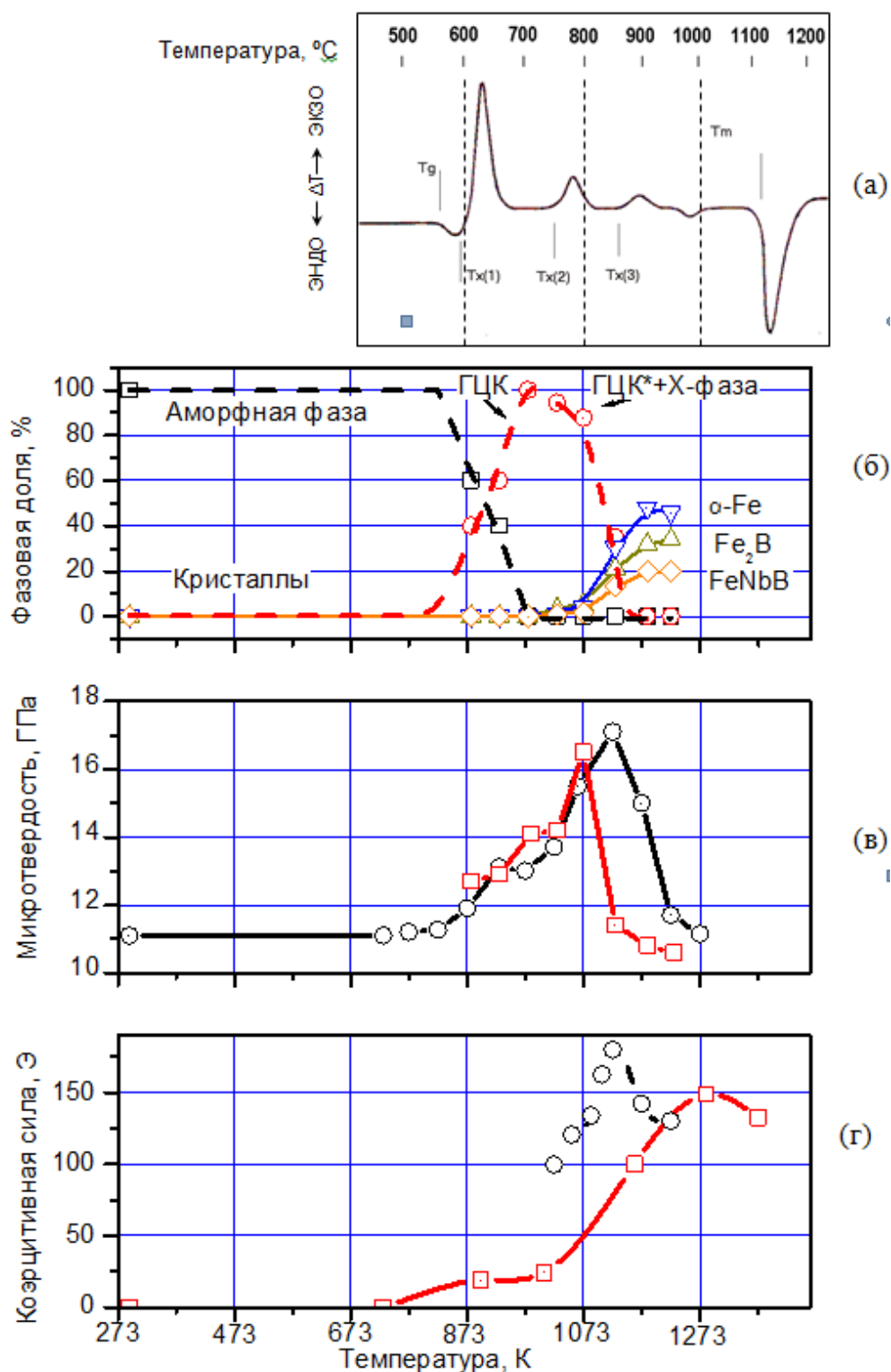


Рис.4-7 - Изменение свойств и фазового состава спинингованных лент сплава $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$ при нагреве: (а) термические эффекты при непрерывном нагреве, (б) фазовый состав сплава по данным рентгеноструктурно анализа после отжигов, (в) температурная зависимость микротвердости и (г) коэрцитивной силы. На рис. (в) и (г) квадраты соответствуют непрерывному нагреву-охлаждению, кружки – отжигам.

Полученные быстрозакаленные стержни длиной 30÷100 мм использовали для определения температурной зависимости стеклообразующей способности расплава. Затвердевший в тигле остаток слитка использовали для получения быстрозакаленной ленты толщиной 50 мкм методом спиннингования расплава, а также для получения быстрозакаленных стержней диаметром 2÷4 мм методом насасывания расплава в медную изложницу.

ДСК проводили с использованием микрокалориметра в интервале 300÷1100 К, скорость нагрева: 20 К/мин. При проведении ДТА в атмосфере He в интервале 300÷1800 К, скорость нагрева/охлаждения составляла 100 К/мин. Микротвердость измеряли методом вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды при нагрузке 100 г. Коэрцитивную силу определяли на вибрационном магнетометре в полях до 6 кЭ.

Оценку СОС проводили методом ДСК. Ранее было отмечено, что в быстрозакаленных стержнях ОАС Fe аморфная фаза формируется преимущественно у нижнего конца стержня, имеющего непосредственный контакт с охладителем [203]. Поэтому для исследования отрезали образец от нижнего конца стержня длиной 3÷5 мм. Долю аморфной фазы в образце оценивали по величине теплового эффекта кристаллизации, отнесенному к эффекту кристаллизации аморфной ленты исследуемого сплава, который принимали за 100 %.

На рис. 4-8 приведена температурная зависимость стеклообразующей способности исследуемого расплава при закалке в кварцевом капилляре. Резкое возрастание СС наблюдается в узком интервале температур 1650-1620 К, максимум СС – при 1640 К.

Для проведения исследований по кристаллизации ОАС $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$ в качестве объекта исследования использовали быстрозакаленную спиннингованную ленту. Как следует из данных, приведенных на Рис.4-6, в аморфном состоянии сплав имеет высокую твердость $\text{HV}=11.0$ ГПа и является магнитомягким - его коэрцитивная сила близка к нулю. На кривой ДТА, полученной при непрерывном нагреве ленты, после стадии расстекловывания

(эндотермический эффект при температуре $T_g=841$ К), фиксируются три экзоэффекта с началом при $T_{x1}=901$ К, $T_{x2}=1046$ К и $T_{x3}=1153$ К, связанных с процессами кристаллизации аморфного состояния, Рис.4-7а.

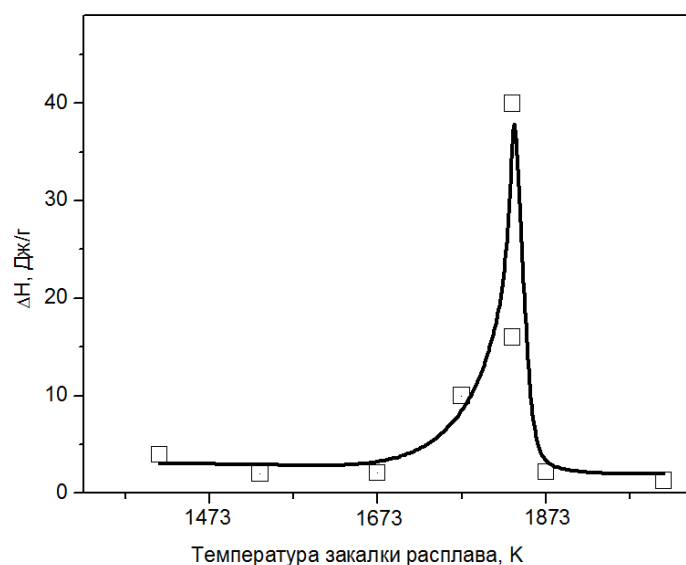


Рис.4-8 - Температурная зависимость стеклообразующей способности расплава $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$, определенная методом ДСК. Быстрозакаленные в воде стержни диаметром 1,5 мм.

Для определения структуры и свойств сплава, связанных с указанными превращениями, были использованы два варианта термической обработки, проводимых в установке ДТА: 1) непрерывный нагрев партий лент до выбранных температур и охлаждение; 2) изохронный отжиг (1 час) лент при различных температурах в интервале 873-1273 К.

Непрерывный нагрев.

Первая стадия кристаллизации, $T_{x1} = 901$ К, приводит к возрастанию микротвердости до $\text{HV}=13,0$ ГПа и коэрцитивной силы до 20 Э. Повышение температуры приводит к развитию второй стадии превращения, $T_{x2}=1046$ К и сопровождается дополнительным возрастанием твердости, максимум которой $\text{HV}=17,0$ ГПа, достигается при 1125 К, Рис.4-7в. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению микротвердости до значений $\text{HV}=11,0$ ГПа, близких к полученным для исходной аморфной фазы. Вторая и третья стадия

превращения, $T_{\text{хз}}=1153 \text{ К}$, характеризуются резким ростом коэрцитивной силы до 150 Э при 1275 К , Рис.4-7г. Увеличение температуры нагрева приводит к небольшому снижению значения коэрцитивной силы до 130 Э , которое сохраняется до температуры плавления сплава.

Изохронный отжиг.

Как показано на Рис.4-7в,г, характер изменения структурно-чувствительных свойств при непрерывном нагреве и после изохронных отжигов совпадает. Поэтому последовательность протекания структурных превращений в сплаве исследовали на образцах, подвергнутых изохронным отжигам, принимая во внимание, что при непрерывном нагреве-охлаждении те же процессы перестройки структуры проходят при более высоких температурах, что приводит к некоторому сдвигу экстремумов температурной зависимости свойств H_v и H_c .

На Рис.4-7б приведена последовательность образования и объемные доли формирующихся кристаллических фаз после изохронных отжигов по данным рентгеноструктурного анализа, а на Рис.4-9 представлены характерные рентгеновские спектры, отвечающие различным стадиям превращений при переходе от аморфного состояния к кристаллическому.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.9 а) при изотермическом отжиге при $T=878 \text{ К}$, которая ниже температуры кристаллизации при непрерывном нагреве, но соответствует первой стадии изотермической кристаллизации, из аморфной фазы выделяется ГЦК твердый раствор (период $a=3.55 \text{ \AA}$) с наноразмерной структурой (размер ОКР составляет $\sim 100 \text{ \AA}$). Кроме того, в образце, возможно, присутствует нанокристаллическое $\alpha\text{-Fe}$ (период $a=2.87 \text{ \AA}$, размер ОКР $\sim 80 \text{ \AA}$). С ростом температуры отжига до температуры $T=978 \text{ К}$ ГЦК-твердый раствор претерпевает изменения, приводящие к нарушению кубической симметрии, что проявляется в расщеплении ГЦК-рефлексов на диффрактограмме (Рис.4-9б). Помимо искаженной ГЦК фазы (ГЦК*) в образце появляется еще одна фаза с неизвестной структурой (Х-фаза).

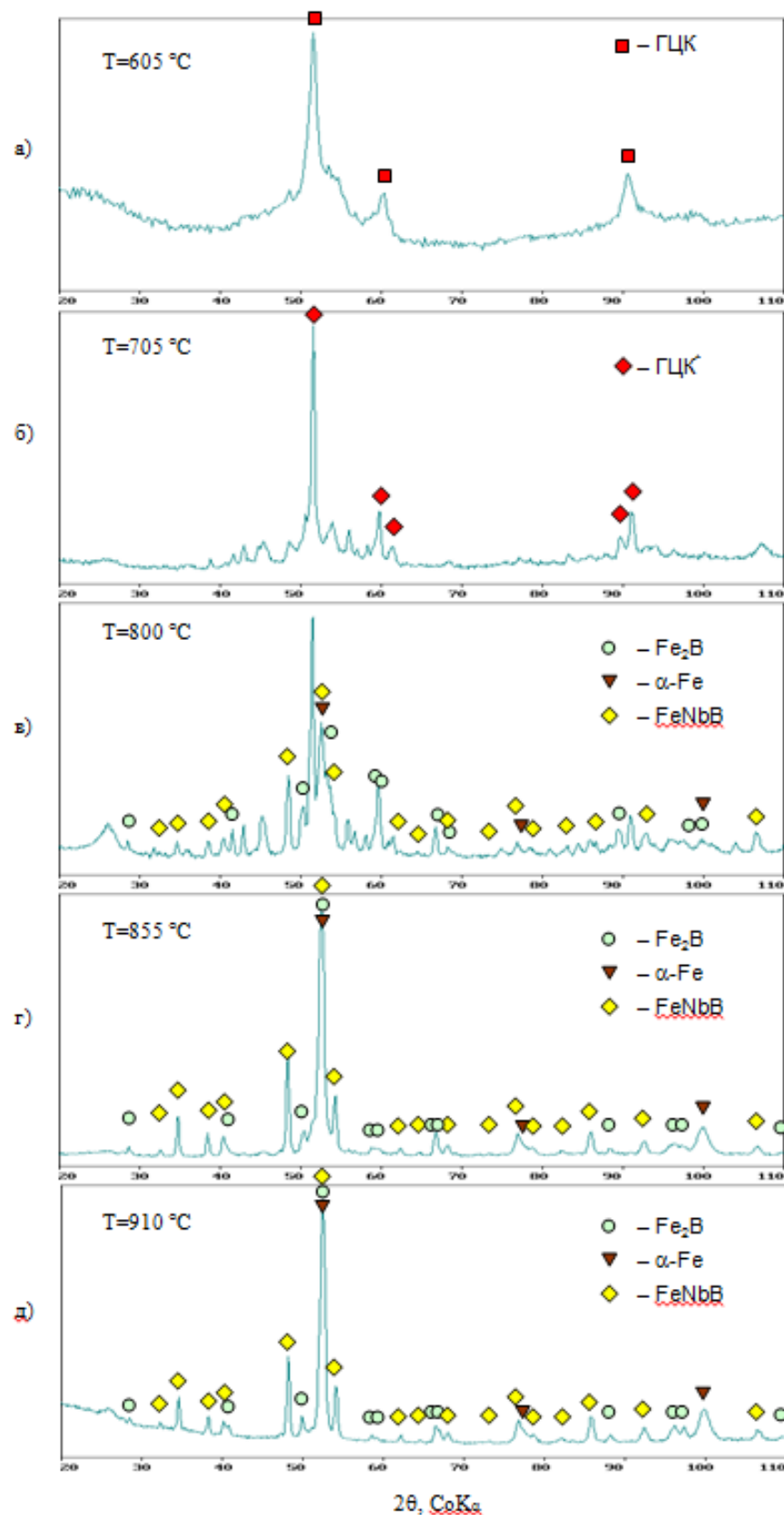


Рис.4-9 - Рентгеновские спектры спинингованных лент сплава $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$ после изотермических отжигов (длительность 1 час): (а) 878 К, (б) 978 К, (в) 1073 К, (г) 1128 К, (д) 1183 К.

По данным электронной микроскопии морфология ГЦК*-фазы и Х-фазы заметно различаются: размер частиц ГЦК*-фазы составляет ~ 1 мкм, тогда как размер частиц Х-фазы меньше по крайней мере на порядок величины, а также установлено, что в образце сохраняется аморфная фаза. По-видимому, первой из аморфной матрицы выделяется ГЦК*-фаза и ее зерна успевают вырасти до большего размера. Доля ГЦК*-фазы в образце меньше, чем доля Х-фазы, а в ее частицах заметны дефекты упаковки. Точечные электронограммы от ГЦК*-фазы подтверждают, что ее структура может быть представлена как искаженная ГЦК-фаза, однако структурный тип и состав фазы установить не удалось.

Повышение температуры отжига до 1073 К приводит к развитию второй стадии превращения. Как следует из Рис.4-9в, на этой стадии происходит распад ГЦК*- и Х-фазы с образованием выделений α -Fe (тип A2, $a = 2.866$ Å), Fe₂B (тип C16, $a = 5.129$ Å, $c = 4.233$ Å), и фазы FeNbB (тип C22, $a = 6.004$ Å, $c = 3.188$ Å). Размер ОКР для всех трех фаз составляет величину порядка 200÷300 Å. Таким образом, в образце после отжига при температуре 1073°К присутствуют пять наноразмерных фаз, что приводит к резкому возрастанию твердости, максимум которой достигается в условиях непрерывного нагрева при 1103 К (HV=17,0 ГПа), а при изохронных отжигах – при 1073 К (HV=16,5 ГПа), Рис.4-6в.

Вторая и третья стадия превращения характеризуется также резким ростом коэрцитивной силы с максимумом 150 Э при 1273 К после непрерывного нагрева и 180 Э при 1103 К после изотермических отжигов, Рис.4-7 г. Из данных Рис.4-7б и рис.4-9 г следует, что на второй стадии происходит одновременное образование ферромагнитных фаз α -Fe и Fe₂B. Оптимальному соотношению размеров этих фаз и их объемных долей соответствует максимум на кривых температурной зависимости коэрцитивной силы.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается завершением распада, ростом структурных фрагментов (Табл. 4-2), что приводит к снижению коэрцитивной силы и снижению микротвердости до значений HV=11,0 ГПа, близких к полученным для исходной аморфной фазы. Однако, как видно из рис. 4-7б, соотношение объемных долей ферромагнитных фаз при повышении

температуры отжигов изменяется незначительно, что способствует сохранению относительно высокой коэрцитивной силы 130 Э вплоть до температуры начала плавления, т.е. даже после полного завершения твердофазной кристаллизации.

На основании результатов ДТА, рис. 4-7а, определены критерии стеклообразования сплава $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$: $\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ (T_{x1} и T_g - температура кристаллизации аморфной фазы и температура стеклования, соответственно), $\Delta T_x = 60$ К; $T_g/T_m = 0,6$ (T_m - температура плавления); $T_{x1}/T_m = 0,65$.

Таблица 4-2. Оценка размеров ОКР при разных температурах отжига спинингованных лент $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$

Температура отжига, °К	Фаза	размер ОКР Å
1128	α -Fe	120
	Fe_2B	200
	FeNbB	300
1183	α -Fe	170
	Fe_2B	300
	FeNbB	350
1223	α -Fe	200
	Fe_2B	380
	FeNbB	370

Максимальная толщина аморфного слоя ($d_{\max}$) исследуемого сплава может превышать 2 мм при закалке расплава в Cu изложницу. Полученные данные свидетельствуют, что толщина аморфного слоя сильно зависит от метода закалки и температуры закалки, рис. 4-8. Интересным результатом, не отмеченным раньше для ОАС на основе железа, является возможность получения значительной доли (более 40 %) аморфной фазы в сплаве после закалки расплава не в металлический, а в жидкий охладитель.

Полученные для сплава значения критериев стеклообразования близки к приведенным для объемно-аморфизируемых сплавов $\text{Fe}_{60}\text{Co}_8\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5\text{W}_2\text{B}_{15}$ с экстремально высокой стекло-образующей способностью ($d_{\max} = 6$ мм): $\Delta T_x = 64$ К,

$T_g/T_m=0.63$ [48] и сплава $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ ($d_{max}= 2.7$ nm): $\Delta T_x=90$ K, $T_g/T_m=0,6$ [48].

Из сопоставления Табл. 4-2 и Рис.4-7 в,г видно, что максимум твердости достигается при более низких температурах термической обработки, чем максимум коэрцитивной силы, что соответствует меньшим значениям ОКР. Это хорошо согласуется с данными для чистых металлов: для железа максимальный размер однодоменной частицы - 20 нм, для никеля - 60 нм [59], что на порядок величины выше размера бездислокационных частиц [60] (для железа -2 нм, для никеля - 10 нм).

Высокая твердость сплава в аморфном и равновесном кристаллическом состояниях $HV=11,0$ ГПа, скорее всего, обусловлена наличием боридов или кластеров на их основе в структуре сплава. Важным моментом, вызывающим практический интерес, является возможность дополнительного повышения твердости сплава в 1,5 раза. Этот эффект обусловлен одновременным образованием нескольких наноразмерных кристаллических фаз при распаде метастабильного ГЦК-твердого раствора, образующегося на первой стадии кристаллизации. Полученное значение $HV=17,0$ ГПа превышает максимальное значение твердости $HV=13,6$ ГПа, полученное нами для закристаллизованного ОАС $Fe_{61}Co_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ [203].

Косвенным подтверждением высокой стеклообразующей способности изученного состава является нулевое значение коэрцитивной силы в быстрозакаленных лентах, что свидетельствует об отсутствии кристаллических ферромагнитных частиц. Рост коэрцитивной силы при развитии кристаллизации обусловлен формированием многофазной структуры, в которой, по крайней мере две составляющие (α -Fe и Fe_2B) являются ферромагнитными. Высокая дисперсность этих наноразмерных фаз на начальной стадии образования определяет максимальные значения коэрцитивной силы (180 Э). Следует отметить, что возможность перехода от магнитомягкой к регулируемой магнитотвердой структуре в сплаве одного состава за счет термообработки,

позволяет создавать различные варианты магнитных композитов и использовать методы магнитного анализа для контроля доли аморфной фазы.

Полученные результаты по высокой стеклообразующей способности исследуемого сплава $\text{Fe}_{61.4}\text{Ni}_{3.6}\text{Cr}_{3.2}\text{Si}_{2.4}\text{Nb}_{7.8}\text{Mn}_{3.6}\text{B}_{18}$ подтверждают эффективность поиска новых составов ОАС как эвтектических композиций, образованных взаимодействием фаз-стеклообразователей, например борида Fe_3B и многокомпонентной фазы Лавеса на основе железа. Выбор композиции ОАС в этом случае состоит в подборе легирующих элементов, сохраняющих структуру фаз-стеклообразователей, что возможно при изоморфном замещении элементов, и определении соотношения, отвечающего эвтектической концентрации взаимодействующих фаз. Среди большого числа элементов, образующих фазы Лавеса, практический интерес в качестве основы могут представлять конгруэнтно плавящиеся фазы $\text{Fe}_2(\text{Zr}, \text{Ti})$, $\text{Fe}_2(\text{Nb}, \text{Ta})$. Наиболее перспективным представляется использование фазы Fe_2Nb , при использовании которой отсутствует взаимодействие с материалом тигля, появляется возможность использования современных металлургических технологий плавки и очистки расплава от примесей, что позволяет снизить требования к чистоте исходных материалов.

4.5 . Повышение стеклообразующей способности расплавов Со

Описанные выше исследование показали, что принципиальное значение имеет разумный выбор прекурсора аморфной фазы [50, 216], т.е. переплавляемой исходной заготовки (слитка, ленты, порошка и т.д.) околоэвтектического состава с микроструктурой, свободной от выделения тугоплавких фаз, низкой температурой и узким интервалом плавления, которые способны в результате быстрого переплава и закалки образовывать аморфную фазу. Это важно для ферромагнитных сплавов, обладающих низкой СОС, используемых для производства спинингованной ленты и микропровода по методу Улитовского-Тейлора. Для этих технологий устойчивый процесс разлива достигается при определенном перегреве расплава, поэтому предпочтительнее использовать как

прекурсоры ферромагнитных сплавов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ и $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{B}_{11}\text{Si}_{14}$ расходные стержни с уже с подготовленной микроструктурой, полученной при термообработке расплава, завершающейся его закалкой.

На основе результатов [50, 216] были выбраны режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта ($\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{B}_{11}\text{Si}_{14}$) для получения стержневых прекурсоров с гомогенной однородной структурой. Прекурсоры использовались при изготовлении микропроводов в стеклянной оболочке по методу Улитовского-Тейлора. Полученные микропровода характеризовались низким полем анизотропии ($H_a \sim 0,8-1,8$ Ое), линейной кривой намагниченности, близким к нулю значением константы магнитострикции $\lambda_s = - (5.4 - 6.5) \times 10^{-7}$ ($\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$), $\lambda_s = - (2.0 - 4.1) \times 10^{-7}$ ($\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{B}_{11}\text{Si}_{14}$) и использовались при изготовлении высокочувствительных датчиков магнитного поля на эффекте гигантского магнитного импеданса.

АКТ о реализации научных результатов диссертационного исследования приведен в Приложении А.

4.6 Выводы по разделу

Найдено, что отожденные сплавы с наиболее высокой стеклообразующей способностью состоят из набора многокомпонентных фаз типа C14 и D0_e со сложной кристаллических структурой. На примере системы FeNiCrNbMnSiB показано, что зная соотношение между «фазами-стеклообразователями» и используя их легирование, можно предсказать границы концентрационной области высокого стеклообразования в неизученных системах сплавов.

На основании систематических физико-химических исследований впервые обнаружено существование температурного интервала гомогенного переохлаждаемого расплава, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение расплава и максимальное сечение аморфной фазы в отливках. В сплавах на основе Zr и Fe изучены условия достижения этого состояния:

отсутствие тугоплавких фаз в структуре переплавляемого слитка-прекурсора и гомогенизация расплава путем подбора термической обработки расплава перед его закалкой. Реализация стеклообразования при закалке расплава является необходимым условием для последующей наноструктурной кристаллизации при отжиге аморфных отливок; ее режимы подобраны для сплавов на основе Fe и Ni.

Найдены оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить многокомпонентные стержневые прекурсоры CoNiBSi и CoFeNiMoSiB с гомогенной структурой, использованные при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

Для сплавов на основе Zr и Fe установлено существование интервала переохлаждаемого расплава 200-300 °С, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение до 40 °С при скорости охлаждения $\sim 10^\circ\text{C}/\text{сек}$ и максимальное сечение аморфной фазы в отливках до 5 мм.

Оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить стержневые прекурсоры с гомогенной структурой, были использованы в ООО «МаКриЭл» при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами

5 Формирование наноструктурированных износостойких поверхностных слоев объемных низкомодульных биосовместимых сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta)

Большинство традиционных металлических материалов для имплантатов за исключением новых сплавов, рассмотренных в Разделе 3, не удовлетворяют требованиям по механической биосовместимости, т.к. они заметно превосходят костную ткань по значению модуля Юнга, что приводит к нарушению закона Вольфа (1.5.2).

Результаты исследований, представленных в разделе 3 показали, что для найденных составов сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) со структурой твердого раствора наноструктурирование при подборе режимов ТМО позволяет реализовать превосходные функциональные свойства: низкий модуль упругости (25 ГПа), близкий по значению к костной ткани, псевдоупругость и усталостную долговечность, но не обеспечивает необходимых для медицинских применений трибологических свойств – повышенной износостойкости и низкого ($<0,2$) коэффициента трения. Такая проблема типична для дентальных изделий из сплавов на основе титана и циркония, работающих в условиях контактного циклического нагружения, которые используют в стоматологии [112].

Для успешных будущих применений наблюдаемый общий недостаток сплавов на основе титана – пониженная износостойкость – должен быть устранен.

Этот параметр контролируется состоянием поверхности, поэтому для защиты основы материала необходимо модифицировать поверхностные слои или разработать износостойкие покрытия. Например, покрытия на основе стабильных оксидов или карбидов титана, которые придадут титановой основе высокую твердость и износостойкость. Однако, при этом следует учитывать, что керамические и металлические материалы имеют весьма ограниченный диапазон упругих деформаций (до 0,2%), где наблюдается выполнение закона Гука. Исключением являются металлические стекла (или аморфные сплавы), в которых

наблюдают до нескольких процентов линейной упругости, или некоторые виды покрытий, проявляющих эластичность за счет высоких сжимающих напряжений.

В этом разделе описано опробование трех способов формирования защитных поверхностных слоев сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta): формирование приповерхностного слоя на основе оксидов титана и циркония, осаждение тонких покрытий Ti-C-Sa-P-O-N на основе карбида титана при магнетронном распылении мишеней, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и электроискровое осаждение (ЭИО) аморфизируемых прекурсоров для формирования износостойких поверхностных аморфно-наноструктурных слоев.

Преимуществ следует ожидать в случае подобия архитектуры поверхностного слоя медицинского изделия живой ткани. Живая ткань, в том числе костная и зубная, является природным композитным или функционально-градиентным материалом (ФГМ). Поэтому представляется естественным и перспективным использовать в качестве материалов для имплантатов также градиентные материалы, близкие по свойствам к костной ткани. Сейчас уже очевидна ошибочность чисто механического подхода к выбору материалов и конструкций для медицинских имплантатов, протезов и стоматологических изделий, когда основным параметром было значение предела прочности или предела текучести. Повышающий износостойкость барьерный слой не должен экранировать полезные свойства псевдоупругой титановой основы, а дополнять ее новым функциональным свойством.

5.1 Поверхностное окисление

При проведении экспериментов, описанных в разделе 3, было обнаружено, что при отжиге сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) в воздушной атмосфере одновременно с гомогенизацией твердого раствора и рекристаллизацией, формируется слой из оксидов титана и циркония. Отжиг завершается закалкой, придающей основе псевдоупругость.

Известно [95], что при низких температурах ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) титан окисляется довольно медленно по логарифмическому закону, а с ростом температуры

окисление проходит по степенному закону [3]. При нагреве до 400-500 °С начинается заметное окисление титана, приводящее к образованию диоксида титана TiO_2 . Выше 800 °С дополнительно образуются фазы TiO , Ti_2O_3 . В интервале 500 – 700 °С оксидный слой еще прочно сцеплен с основным металлом, но при более высокой температуре образуется слой, который легко отслаивается.

На Рис. 5-1 представлена схема термообработки, из которой понятно, что оба процесса, возможно, оптимизировать за счет подбора параметров отжига: температуры и времени. При выборе условий отжига нам нужно руководствоваться тем, что с одной стороны температура должна быть достаточно низкой, и образовавшаяся пленка не отслаивалась, а с другой такие температура и время отжига должны быть достаточными для прохождения частичной или полной рекристаллизации.

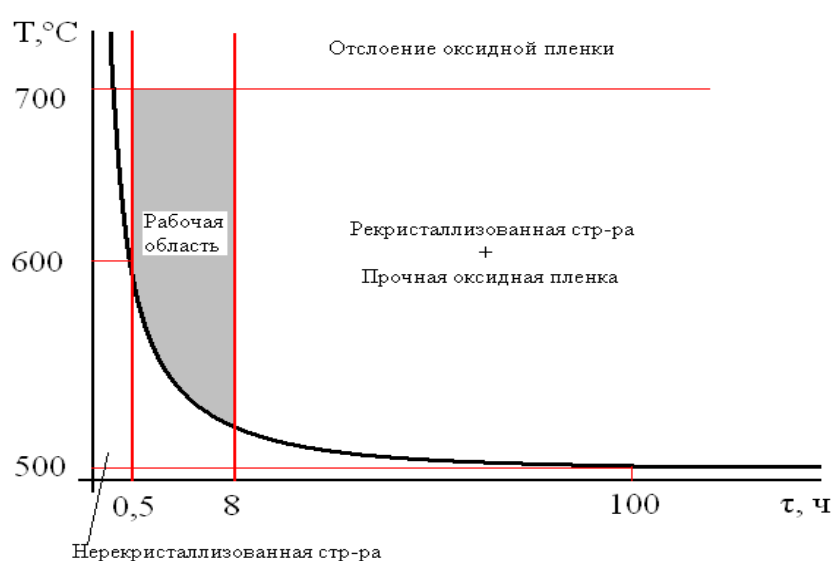


Рисунок 5-1 – Схема отжига образцов сплавов системы Ti-Nb-Ta.

Были изучены режимы ПДО в сплавах (Ti-Nb-Ta) и (Ti-Nb-Zr), которые подходят для протекания рекристаллизации и формирования износостойких слоев при поверхностном окислении.

Кинетика окисления

Оксидный слой, образовавшийся на гладкой поверхности исследуемых сплавов в результате ПДО по разным режимам, отличался по цвету в зависимости от температуры отжига типа сплава. Как видно на Рис. 5-2 в интервале температур ПДО 500-800 оС наблюдали следующие цвета побежалости (желто-золотой, сине-фиолетовый, зелено-красный). После ПДО при 900 С поверхность имеет светло-серый цвет и выглядит неоднородной. Следует отметить, что судя по микроскопическим изображениям лунок, полученных методом сферического шлифа (рис. 46) толщина оксидного слоя, образовавшегося при температуре 900 оС, значительно больше полученной в результате ПДО при других температурах. Результаты расчета толщины поверхностного слоя в зависимости от длительности отжига при 600 оС представлены на Рисунке 5-3.

Видно, что в интервале температур ПДО от 500 °С до 800 °С происходит монотонное увеличение толщины оксидного слоя (h) от ~ 1 мкм до ~ 2 мкм, причем при низких температурах (500-600 °С) толщина слоя на сплаве TNZ систематически больше (рис. 5-3а). При 900 °С оксидный слой резко (в несколько раз) утолщается, поверхность приобретает светло-серый цвет, а слой становится неоднородным и рыхлым снаружи. В ходе ПДО при 600 °С с увеличением времени выдержки от 10 до 60 мин наблюдается нарастание толщины оксидного слоя по логарифмическому закону, которое с учетом погрешности измерения можно считать незначительным (рис. 5-3б). Это означает, что толщина слоя при выдержке 30 мин отличается от толщины слоя после выдержке 60 мин в пределах ошибки изменения, поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана более короткая длительность ПДО, 30 мин.

Для этого времени отжига толщина покрытия составила 0,8 мкм для сплава Ti-Nb-Ta и 1,2 мкм для сплава Ti-Nb-Zr.

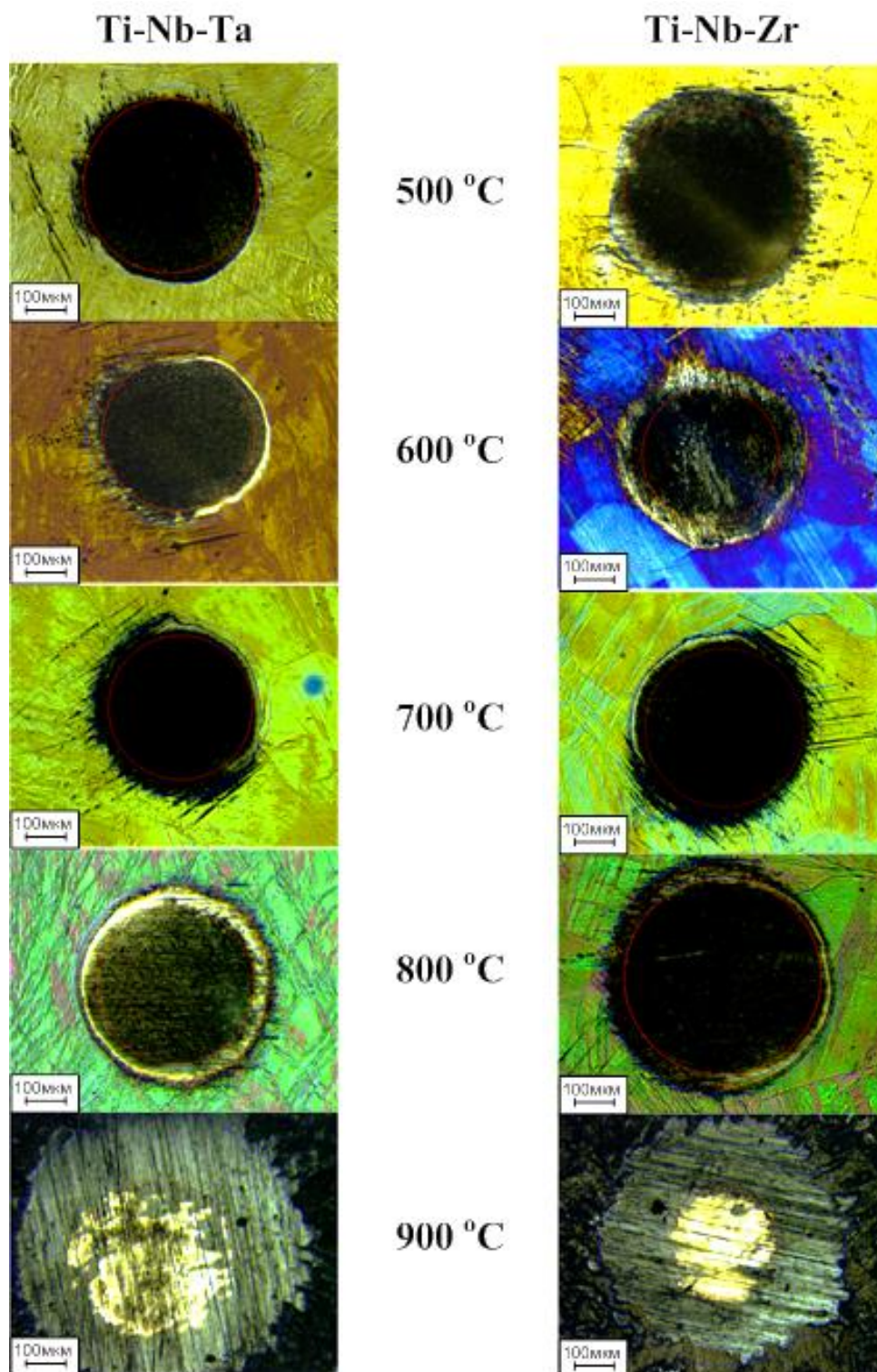


Рисунок 5-2 – Окисленная поверхность сплавов, подвергнутых ПДО течение 1 ч с лунками износа, нанесенными по методу сферического шлифа, для оценки толщины сформированного поверхностного слоя.

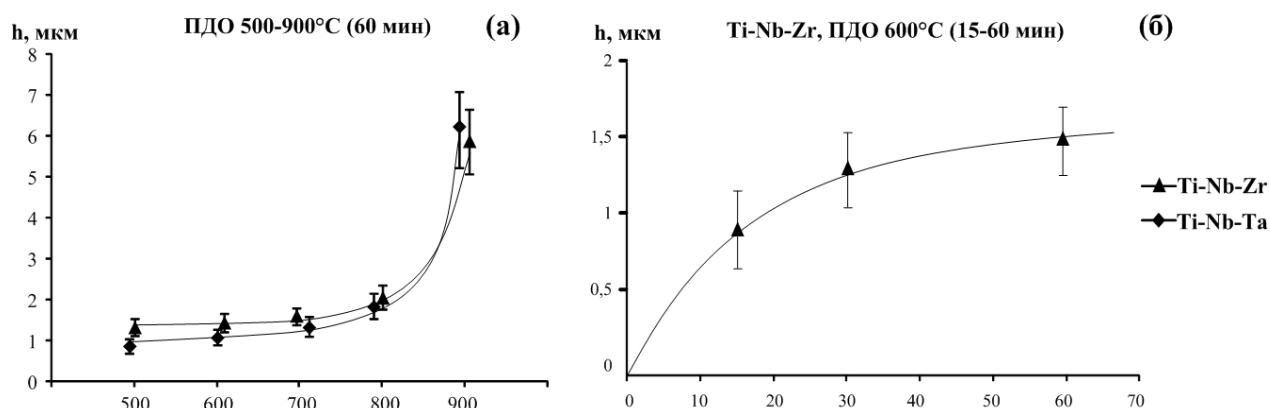


Рисунок 5-3 – Изменение толщины поверхностного оксидного слоя на сплавах TNT (а) и TNZ (а, б) в зависимости от температуры (а) и времени (б) ПДО. Расчет толщины Метод сферического шлифа

Структура поверхностного слоя

В результате рентгеноструктурного исследования исследуемых сплавов после ПДО установлено, что перед, так и после ПДО при температурах 500-800 °C основной фазой в составе СПФ TNZ является β -фаза.

В исходном состоянии (до ПДО) также присутствует небольшое количество ω -фазы. ПДО по режимам 500 °C, 1 ч и 600 °C, 30 мин приводит к появлению на рентгенограмме рефлексов α -фазы, а также слабых линий диоксида титана TiO_2 в модификациях рутила и анатаза. Кроме того, в случае СПФ TNZ наблюдали дополнительные линии, которые исчезли после удаления оксидного слоя. Возможно, они принадлежат ZrO_2 или другой фазе внедрения на основе Zr. С повышением $T_{\text{пдо}}$ от 500 до 800 °C линии рутила и анатаза усиливаются, причем линии рутила усиливаются гораздо быстрее, их положение остается неизменным, в отличие от линий α -фазы, центры тяжести которых смещаются в сторону малых углов 2θ . ПДО при 900 °C приводит к существенному изменению рентгеновской дифрактограммы: наблюдается резкое уменьшение интенсивности линий α - и β -фаз, значительное усиление линий рутила, отсутствие линий анатаза и появление рефлексов новой фазы TiNb_2O_7 . Образование такого трехкомпонентного оксида

белого цвета при температурах выше 900 °C на сплавах системы Ti-Nb-Ta-Zr уже наблюдали авторы [236, 237]. Отсутствие линий анатаза можно объяснить переходом его в рутил при температуре 900 °C, а ослабление линий β - и α -фаз – утолщением оксидного слоя.

После удаления оксидного слоя с поверхности СПФ TNZ линии оксидов и α -фазы после ПДО при 700-900 °C отсутствуют, на рентгенограммах видны только линии β -фазы. После ПДО при 500-600 °C на рентгеновских дифрактограммах кроме линий β -фазы также присутствуют слабые линии α -фазы, которая, вероятно, образуется в основе сплава в ходе ПДО.

В сплаве TNT перед ПДО кроме линий основной β -фазы присутствуют также линии α'' -мартенсита деформации. При повышении температур ПДО от 500 °C до 900 °C наблюдается схожая с сплавом TNZ картина: увеличение интенсивности линий рутила и анатаза, незначительное увеличение интенсивностей и смещение линий α -фазы в сторону меньших углов θ . После ПДО при 900 °C, также как и в случае сплава TNZ, наблюдается появление ряда новых линий, которое согласуется с формированием трехкомпонентного оксида TiNb_2O_7 . Однако в случае СПФ TNT эти линии могут также принадлежать оксиду TiTa_2O_7 [236]. После удаления оксидного слоя при всех температурах ПДО на рентгенограмме присутствуют только линии двух фаз: основной β -фазы и дополнительной – α'' -мартенсита охлаждения.

Судя по изображению участка поверхности СПФ TNZ (рис. 5-4, в состав поверхностного слоя, сформированного в результате ТМО, входит два подслоя: оксидный и переходный от металлической основы к оксиду. Опираясь на данные измерения толщины окисленного поверхностного слоя и фазового рентгеноструктурного анализа приповерхностных слоев можно предположить, что переходный слой является твердым раствором кислорода в α -титане. В этом случае толщина оксидного слоя близка к измеренной методом сферического шлифа, а рефлексы α -фазы, идентифицированные на экспериментальных дифрактограммах, могут быть результатом поверхностного фазового

превращения $\beta \rightarrow \alpha$ и стабилизации α -фазы при растворении кислорода в твердом растворе на основе титана в ходе ПДО.

Для определения профиля распределения элементов от поверхности в объем образца, было выполнено локальный химический анализ на нескольких участках шлифов перпендикулярно поверхности образца. Типичный профиль распределения химических элементов по линии «поверхность-объем» представлен на рисунке 5-4 (металлическая основа - справа, слева – поверхностный слой образца).

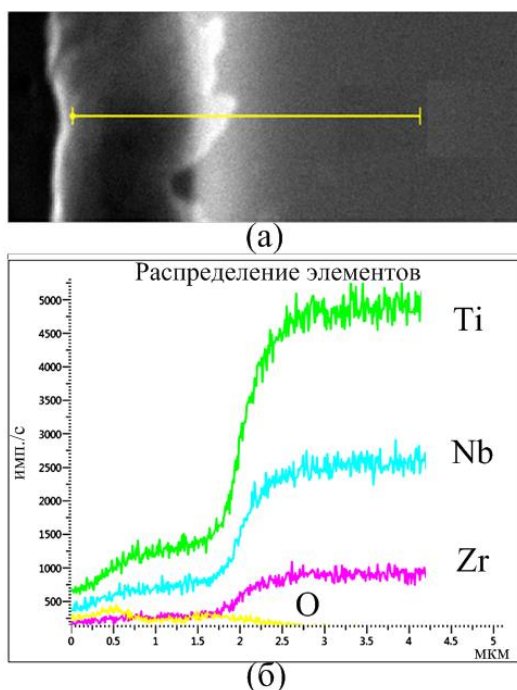


Рисунок 5-4 – Распределение легирующих элементов приповерхностном слое сплава TNZ (ПДО при 600 °С, 30 мин): изображение участка шлифа (а) и кривые распределения элементов вдоль линии анализа (б)

Из полученных кривых распределения элементов видно, что в поверхностном слое присутствуют все основные компоненты сплава (Ti, Nb, Zr) (рис. 57б). В интервале 1,7-2,8 микро наблюдается плавное уменьшение концентрации кислорода и увеличение доли титана и легирующих элементов Nb и Zr. Поверхностный слой насыщен кислородом в значительно большей степени, чем объем металла – это говорит о существовании на поверхности оксидного слоя переменного состава, что типично для функционально-градиентных материалов (ФГМ).

Механические свойства

Сравнительные исследования механических характеристик поверхности сплавов TNZ, TNT, и для сравнения сплава Ti-Ni и технически чистого титана марки Ti Grade4 после ТМО по оптимальным режимам проводили методом измерительного индентирования с разными усилиями на индентор (1 мН и 120 мН). Диаграммы индентирования, по которым определяли механические свойства, представлены на рисунке 5-5. Усилие в 1 мН обеспечивает погружение индентора на глубину до 120 нм (рис. 5-5а) и позволяет оценить механические характеристики в большей степени оксидного слоя сформированного в результате ПДО. Усилие в 120 мН обеспечивает погружение индентора на глубину до 1800 нм и позволяет оценить механические характеристики, как оксидного слоя, так и металлической основы, вовлеченной в процесс деформации в большей степени (рис. 5-5б). Такой подход позволяет сопоставить характеристики покрытия и подложки и оценить механические характеристики разных слоев ФГМ.

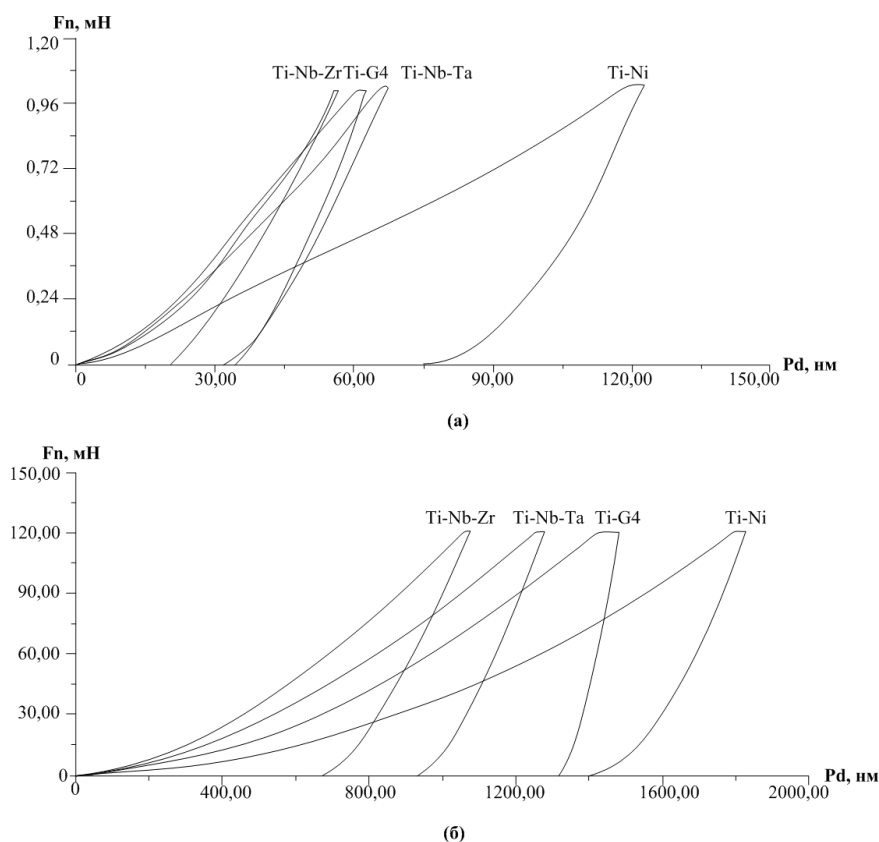


Рисунок 5-5 – Усредненные по 10 экспериментам кривые измерительного индентирования при нагрузках на индентор 1 мН (а) и 120 мН (б)

Механические свойства, рассчитанные по приведенным кривым индентирования, представлены на рисунке 5-6. Величина модуля Юнга технически чистого титана наиболее высокая ($E \approx 120$ ГПа), она увеличивается ($E \approx 130$ ГПа) с увеличением глубины погружения индентора. Модуль Юнга поверхностных слоев сплавов TNT и TNZ составляет 100 и 110 ГПа соответственно, увеличение глубины погружения приводит к его уменьшению ($E \approx 90$ ГПа) для сплава TNZ и ($E \approx 80$ ГПа) для сплава TNT. Наименьший модуль Юнга демонстрирует образец из сплава TN ($E \approx 50$ ГПа), причем он не зависит от глубины погружения индентора.

Значение твердости поверхностных слоев всех исследуемых сплавов заметно выше, чем у металлической основы (рис. 5-6б). Наибольшее значение твердости покрытия наблюдали у сплава TNZ ($H \approx 13$ ГПа), оно снижается до 8 ГПа при увеличении глубины погружения индентора. Значение твердости T и TNT примерно одинаковы (≈ 8 ГПа) и уменьшаются нагрузке на индентор 120 мН: $H \approx 2,5$ ГПа для Ti и $H \approx 4$ ГПа для TNT. Наименьшая твердость наблюдалась у поверхности сплава TN ($H \approx 2,5$ ГПа), она незначительно уменьшилась при погружении индентора ($H \approx 2$ ГПа).

Величина упругого восстановления покрытия всех исследуемых сплавов, ввиду высоких упругих свойств оксидного слоя, значительно выше, чем у металлической основы (рис. 5-6в). Наибольшую величину упругого восстановления наблюдали у сплава TNZ ($R = 66\%$), она снижается до 40% при увеличении глубины погружения индентора. Значения величин упругого восстановления Ti и TNT примерно одинаковы ($R \approx 50\%$), и уменьшается при погружении индентора: до $R \approx 30\%$ и $R \approx 25\%$ соответственно. Наименьшее упругое восстановление наблюдалось у поверхности сплава TN ($R \approx 30\%$), оно незначительно уменьшилось при погружении индентора ($R \approx 20\%$).

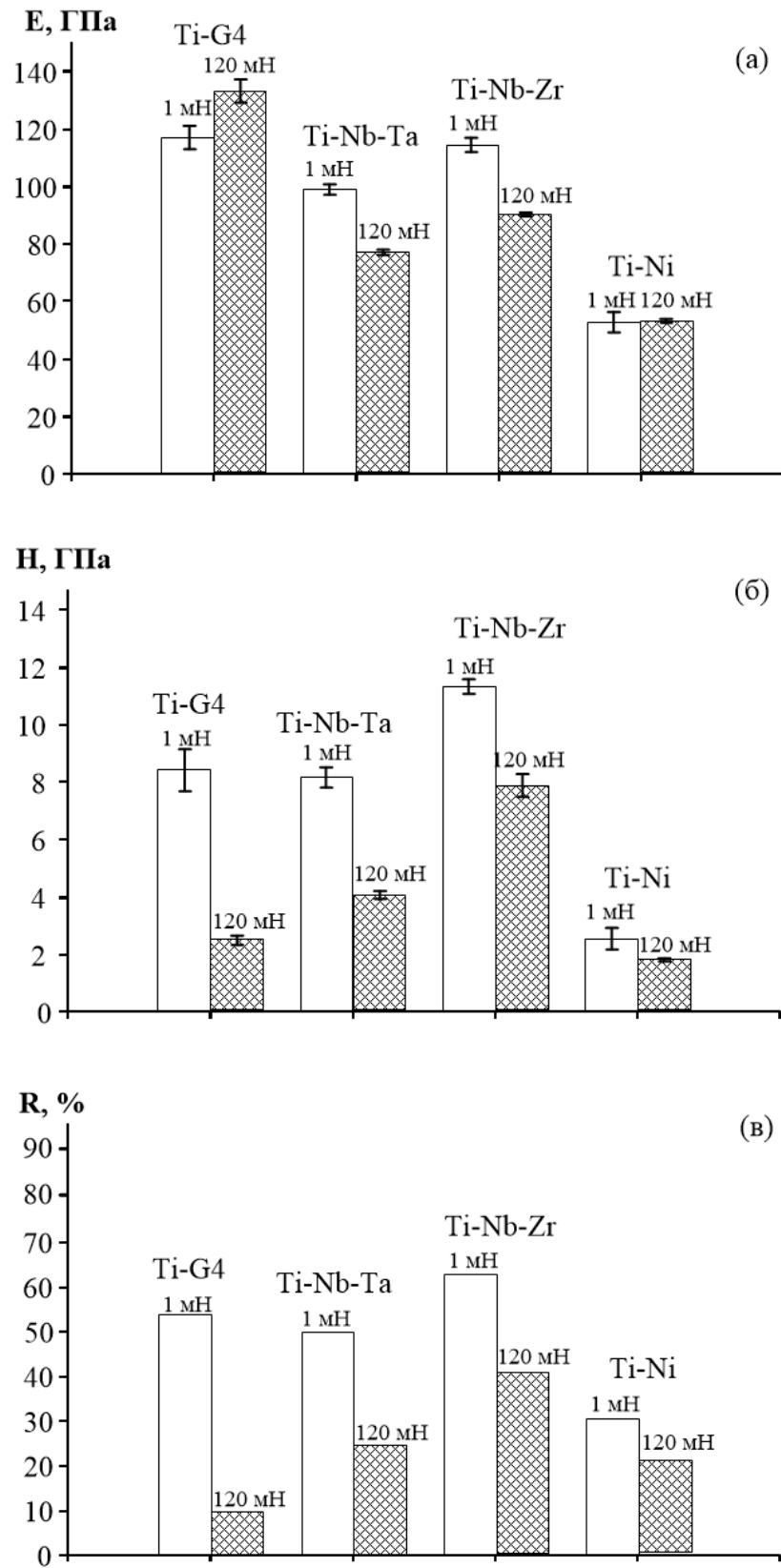


Рисунок 5-6 – Механические свойства поверхности сплавов, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам: (а) модуль Юнга (E_1/E_{120}), (б) твердость (H_1/H_{120}) и (в) упругое восстановление (R_1/R_{120})

Трибологические свойства

В результате трибологических испытаний в физиологическом растворе (нагрузка 1Н, контртело – 3 мм шарик из спеченого оксида алюминия) получали зависимости коэффициента трения от длины пробега контртела по поверхности образцов (рис. 5-7). Приведенный износ поверхностных слоев, которая обратно пропорциональна износостойкости, рассчитывали по профилю бороздок износа, изображения которых в оптическом микроскопе показаны на рис. 5-8. Основные трибологические характеристики представлены в таблице 11.

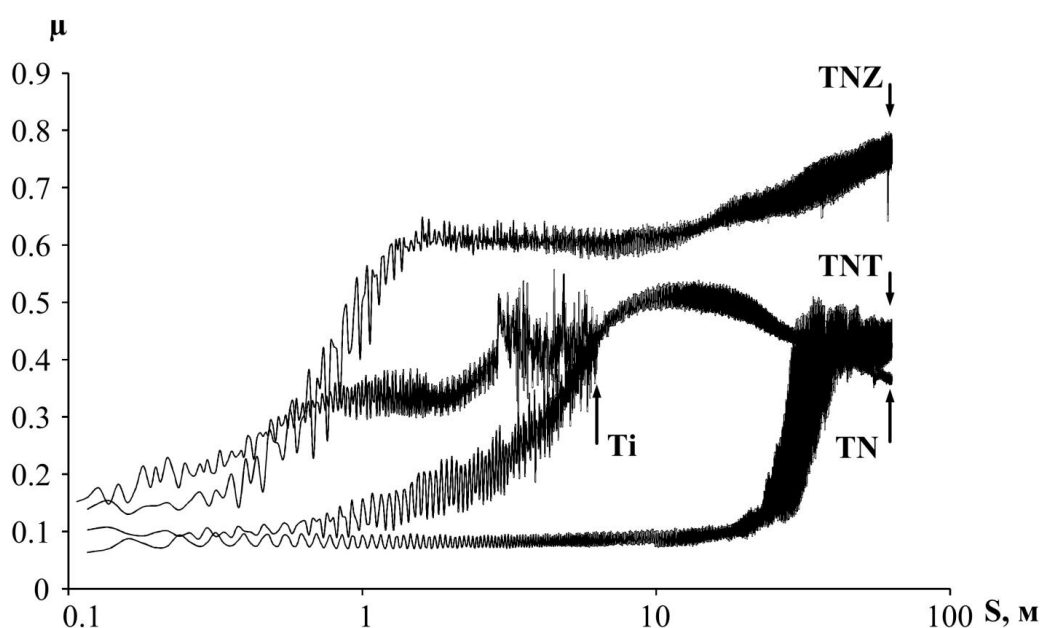


Рисунок 5-7 – Изменение коэффициента трения в зависимости от пробега контртела по поверхности сплавов Ti-Nb-Zr (TNZ), Ti-Nb-Ta (TNT), Ti-Ni (TN) и Ti (TiGr4), подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

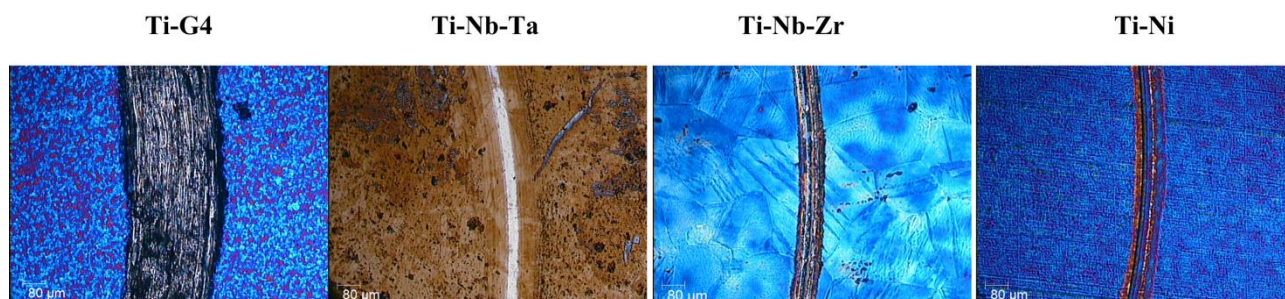


Рисунок 5-8 – Бороздки износа на поверхности образцов, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

Самая широкая канавка износа наблюдается на поверхности технически чистого титана (рис. 5-8). В этом случае эксперимент был прерван, так как сопровождался усиленной звуковой звуковой вибрацией и высокой амплитудой колебаний коэффициента трения (рис. 5-7). Самый низкий коэффициент трения ($\mu \leq 0,1$) при пробеге до 25 м (рис. 67) показал поверхностный слой сплава TNT, при этом на микроскопическом изображении канавки видно, что оксидный слой сохранился после испытания при пробеге 63 м (рис. 68). По виду поверхности СПФ TNZ и TN заметно, что оксидный слой изношен и наблюдается металлическая царапанная поверхность.

Таблица 5-1 – Трибологические характеристики сплавов, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам. Нагрузка 1Н, контртело – 3 мм шарик из спечённого оксида алюминия, физиологический раствор.

Образец	Износ $I, \text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	Коэффициент трения (μ)			
		Начальный	Максимальный	Средний	Конечный
TNZ	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,23	0,79	0,68	0,76
TNT	$9,7 \cdot 10^{-7}$	0,11	0,50	0,30	0,48
TN	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,11	0,53	0,40	0,38
Ti	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,24	0,52	0,45	0,48

Наименьший приведенный износ ($I=9,7 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$) продемонстрировал СПФ TNT. Скольжение контртела по поверхности материала в этом случае происходило при наименьшей величине среднего коэффициента трения ($\mu=0,30$). У сплавов TNZ и TN эта характеристика также оказалась на достаточно высоком уровне (табл. 11), в отличие от оксидного слоя на поверхности технически чистого титана ($I=1,1 \cdot 10^{-4} \text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$).

В целом, износостойкость поверхности термомеханически обработанных СПФ TNZ и TNT находится на достаточно высоком уровне, сопоставимом с износостойкостью современных биоматериалов на основе кобальта и никеля

($I=(1,75-7,35) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) [122], а также перспективных кальцийфосфатных биосовместимых покрытий ($I=(3,3-9,9) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) [230].

Таким образом, показано, что тех же режимах ТМО, при которых формируется наносубзеренная структура и превосходные функциональные свойства (3.6) проходит образование плотного износостойкого оксидного слоя толщиной около 2 мкм с плавным изменением содержания кислорода и легирующих элементов по его толщине.

Оптимальные режимы ТМО для понижения модуля упругости в объеме материала и формирования износостойкой поверхности при ее окислении защищены патентом РФ [64] на «способ получения псевдоупругого функционально-градиентного материала для костных имплантов, который в объеме состоит из сплава титана, ниобия и тантала при определенном соотношении компонентов, а его поверхность покрыта защитной пленкой из оксида титана, образующейся при проведении отжига в содержащей кислород атмосфере». По результатам исследования в депозитарии НИТУ «МИСиС» был также зарегистрирован секрет производства [211].

5.2 Электроискровое осаждение

Были опробованы возможности улучшение функциональных свойств поверхности сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) за счет поверхностного стеклообразования, а именно формирования функциональных аморфных и наноструктурированных поверхностных слоев при взаимодействии известных аморфизируемых сплавов-прекурсоров с этой подложкой.

Аморфные прекурсоры были специально приготовлены с использованием современных металлургических технологий (2.2.1) в виде литых стержней, аттестованы современными методами диагностики и использованы как расходные электроды для модифицирования поверхности кристаллических подложек. Аморфный стержень был получен струйной разливкой расплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ в медную изложницу и использован как электрод-прекурсор.

для электроискрового легирования [34]. Этот метод инженерии поверхности обеспечивает локальный мгновенный переплав прекурсора на воздухе или в защитной атмосфере и перенос материала на подложку [34,26,27].

Из аморфизируемых быстроокаленных прекурсоров как с высокой (литые стержни), так и относительно низкой (спинингованные ленты) стеклообразующей способностью (COC) получены сплошные покрытия, образованные при затвердевании расплавленных капель на неподвижной подложке-холодильнике, как показано на Рис.5-9, полученного методом растровой электронной микроскопии.

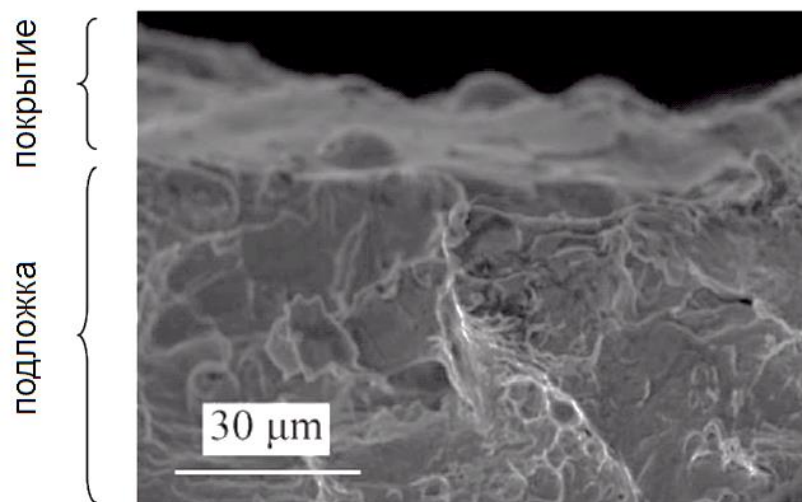


Рисунок 5-9 Изображение излома образца с покрытием. РЭМ.

При прямом наблюдении срезов покрытий методом ПЭМ (Рис. 5-10) найдено, что они состоят как из аморфных, так нанокристаллических объемов. Размер кристаллитов, внедренных в аморфную матрицу, увеличивается от 10-20 нм до 100 нм мере удаления от поверхности вглубь. Переходная зона от аморфных поверхностных слоев до кристаллической подложки составляет 200-400 нм.

Формирование поверхностного слоя связано с осаждением расплава капля за каплей за счет быстрого локального плавления прекурсора, переноса и образовании аморфной структуры при затвердевании на кристаллической подложке отдельных капель эффективным диаметром не более 30 мкм. Такие же

толщины (20-40 мкм) имеют аморфные спиннингованные ленты, получаемые методом заковки струи расплава на вращающемся массивном металлическом диске-холодильнике. Используемые режимы ЭИО не приводят к существенному разогреву подложки (менее 50 град.), что свидетельствует о превосходной диссипации теплового импульса в подложке. Таким образом, можно предположить, что эффективность теплоотвода неподвижной подложкой при ЭИО сравнима с вращаемым металлическим диском при спиннинговании расплава (скорость охлаждения около 1000000 K/c).

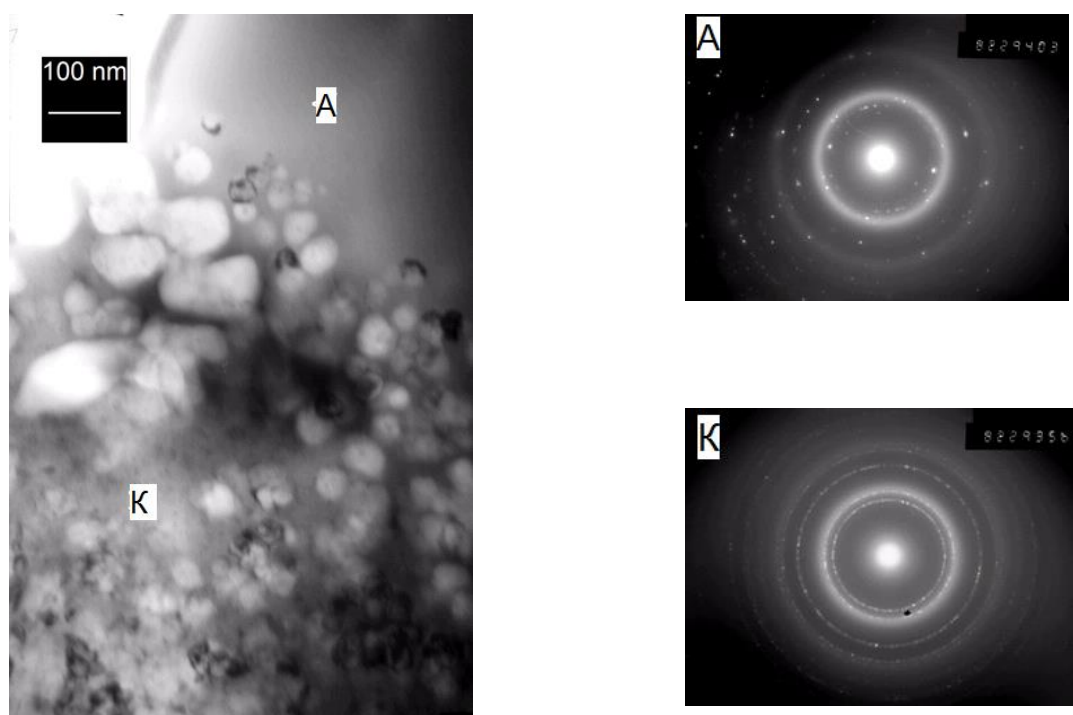


Рисунок 5-10 Изображение переходной зоны от аморфной (А) поверхности к кристаллическому (К) объему. Электроискровое осаждение литого стержня $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ с высокой СОС на титановую подложку

В случае высокой эффективности теплоотвода снижаются требования к СОС прекурсоров. В качестве прекурсоров могут быть использованы не только сплавы с экстремально высокой СОС, образующие металлические стекла, но те, из которых получают аморфные ленты методом спиннингования расплава, в том числе и промышленно производимые сплавы.

Поверхностные слои повторяют высокую твердость, свойственную закаленному прекурсор и обладают высокой износостойкостью.

По результатам исследования был зарегистрирован в депозитарии НИТУ «МИСиС» секрет производства [235].

Было замечено два механизма формирования поверхностных слоев: (1) с активным химическим взаимодействием подложки и электрода и (2) при отсутствии такого взаимодействия. Случай 1 наблюдается при взаимодействии титана из подложки с углеродом цементита из закаленного чугуна электрода с синтезом карбида титана [31]. При осаждении быстрозакаленного чугуна электрода, переплавленного с добавкой бора для увеличения стеклообразующей способности, на титановую подложку происходит химическое взаимодействие материала подложки с материалом электрода. В системе $C - Ti$ установлено образование одного соединения – карбида TiC со структурой типа $NaCl$ [8].

Титан из подложки также взаимодействует с железом с образованием следующих соединений. В системе $Fe - Ti$ образуется две промежуточные фазы – $TiFe_2$ и $TiFe$.

5.3 Магнетронное осаждение

Третьим способом создания защитного износостойкого слоя на поверхности титан содержащих подложек было магнетронное осаждение.

Свойства многофункциональные биоактивные покрытия (МБНП) системы $TiCaPCON$ осажденных методом магнетронного распыления многокомпонентных мишеней на подложку из $TiZr$ показаны на Рис.5-11.

Осаждение МБНП на исследованные подложки приводит к росту механических свойств поверхностных слоев, что особенно заметно при малых нагрузках на индентор [104,105]. С ростом нагрузки наблюдается изменение угла наклона кривой нагружения). Это связано с продавливанием более твердого высокомодульного ($E = 200$ ГПа) покрытия и влиянием на механические свойства

системы «покрытие–подложка» менее твердой низко модульной подложки ($E = 70$ ГПа для СПФ). С увеличением нагрузки твердость, модуль упругости и упругое восстановление понижаются, приближаясь к значениям, типичным для подложек (рис. 5-11).

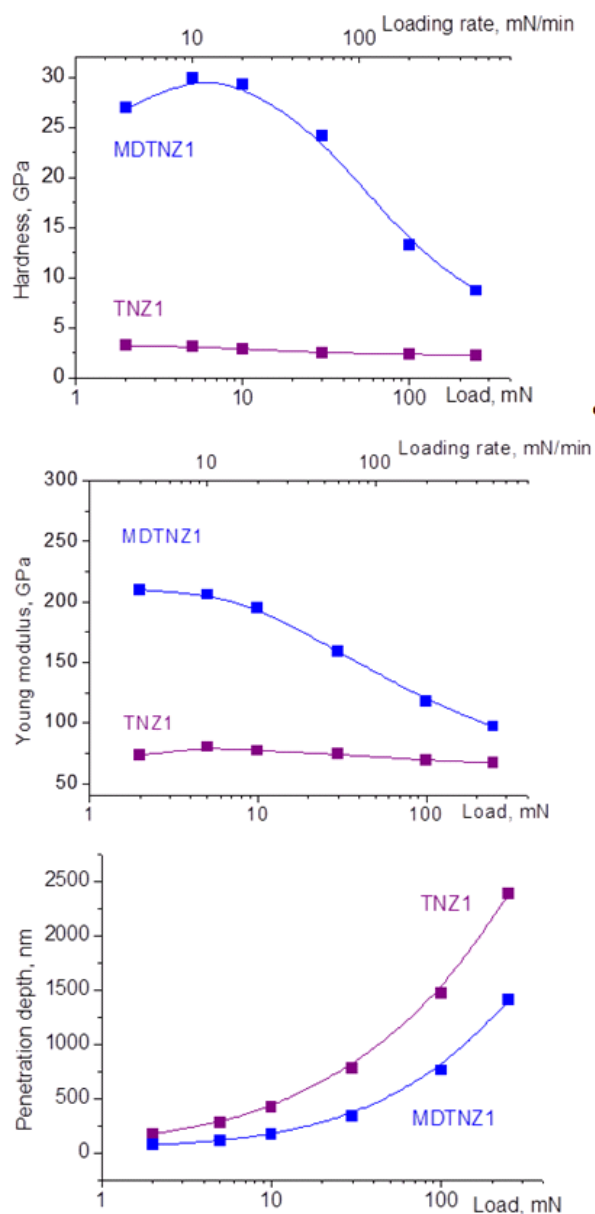


Рисунок 5-11 Зависимость механических свойств и глубины вдавливания индентора от приложенной нагрузки, скорости нагружения по данным измерительного индентирования МБНП покрытий, осажденных на СПФ и TiNbZr

По данным трибологических испытаний можно сделать вывод о том, что покрытия системы TiCaPCON, осажденные методом магнетронного распыления

на низко модульную титановую подложку, практически не отличаются по свойствам от покрытий, осажденных на наноструктурированный и традиционный (микро структурированный) титан марки Ti Grade4 (Рис. 6-5). Поэтому титан марки Ti Grade4 был выбран (6.2.1) как хорошо изученная и стандартизированная подложка для создания стандартного образца коэффициента трения.

5.6 Выводы по разделу

Приведены экспериментальные результаты по улучшению трибологических характеристик функциональных поверхностей титановых низко модульных сплавов при окислении и формировании аморфно-нанокристаллического поверхностного слоя на титановой подложке при электроискровом легировании.

Определены условия создания аморфно-наноструктурных покрытий, которые включают способ приготовления прекурсора и режим электроискрового осаждения (ЭИО), при котором массоперенос проходит наиболее быстро

Показано на примере подложек на основе титана и железа, что такие ФГМ объединяют полезные свойства кристаллического объема и аморфной поверхности. Электроискровое осаждение обеспечивает локальный мгновенный переплав прекурсора на воздухе или в защитной атмосфере и перенос материала при минимальном разогреве подложки, напоминая микросварку.

Покрyтия системы TiCaPCON, осажденные методом магнетронного распыления на низко модульную титановую подложку, практически не отличаются по свойствам от покрытий, осажденных на наноструктурированный и традиционный (микро структурированный) титан марки Ti Grade4.

6 Разработка и аттестация методик измерения и стандартных образцов механических и трибологических свойств наноматериалов

6.1 Разработка и аттестация методик измерения механических и трибологических свойств

Создание наноструктурных покрытий и материалов требует развития методов контроля и сертификации. До недавнего времени в России отсутствовали национальные стандарты и аттестованные методики измерений таких поверхностно-чувствительных свойств как модуль упругости и коэффициент трения. Указанные свойства критически важны для разработки новых наноструктурированных материалов, в том числе низко модульных биосовместимых сплавов $Ti(Zr)-Nb(Ta)$, перспективных для медицинских применений в качестве материала для имплантатов.

В связи с этим в рамках государственного контракта 154-6/334 от 24.10.2008 были разработаны и аттестованы методики измерения модуля упругости на нанотвердомере Nano-HardnessTester фирмы CSM Instruments (Швейцария) и коэффициента трения и приведенного износа на приборе для измерения коэффициента трения (трибометре) TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария). Перечисленные средства измерений были внесены в Государственный реестр средств измерений (раздел “Сведения об утвержденных типах средств измерений” Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений) и поверены.

Процедура разработки и аттестации методики измерения в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 [200] включает в себя подготовку технического задания, методики метрологической аттестации, программы метрологической аттестации, организацию и проведение эксперимента (метрологических исследований) по оценке показателей точности разрабатываемой методики с целью установления неопределенности измерений, исчисление составляющих неопределенности, разработку проекта документа, метрологическую экспертизу проекта документа

на методику измерений, аттестацию методики измерений, утверждение документа в установленном порядке.

Разработку и метрологическую аттестацию методик измерения модуля упругости, коэффициента трения и износа проводили в соответствии с ГОСТ 8.563-96 [200] с использованием контрольных образцов (Плавленный кварц, Сапфир, Поликарбонат, Контрольная пара (пластина из монокристаллического сапфира, контртело - шарик диаметром 3 мм из сапфира), входящих в комплектацию вышеперечисленных средств измерений и прошедших процедуру калибровки с получением Сертификатов о калибровке в Государственном научном метрологическом центре ФГУП «ВНИИФТРИ» (ГНМЦ ФГУП «ВНИИФТРИ»).

Для оценки составляющих неопределенности при разработке методик измерения были проведены метрологические исследования контрольных образцов измеряемых свойств, результаты которых были статистически обработаны и сведены в Отчеты об исчислении составляющих неопределенности в соответствии с ГОСТ 8.207-76 [222], ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002 [223] и РМГ 61-2003 [224].

На основании проведенных исследований были разработаны, аттестованы в ГНМЦ ФГУП «ВНИИФТРИ» с получением Свидетельства о метрологической аттестации и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений») методики измерения модуля упругости МВИ УПР/09 [225] и коэффициента трения МВИ КТИ/10 [226].

Метрологические характеристики методик приведены в таблицах 6-1 и 6-2.

Использованные при разработке методик контрольные образцы были аттестованы в качестве стандартных образцов предприятия (СОП) под № 14 (плавленный кварц), № 7 (поликарбонат), № 6 (сапфир), № 16 (контрольная пара) по Испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП). Аттестация образцов проводилась путем осуществления процедуры измерений в соответствии с разработанными и аттестованными методиками измерения. Объем

экспериментальной части предусматривал определение основных метрологических характеристик – аттестованных значений стандартных образцов и их неопределенности в соответствии с требованиями рекомендаций по метрологии Р 50.2.058-2007 [227]. На основании проведенных испытаний были получены Свидетельства о метрологической аттестации стандартных образцов.

Таблица 6-1 – Метрологические характеристики «Методики выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-HardnessTester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09»

Измеряемый параметр	Диапазон измеряемого параметра	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,m}, \%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{R,m}, \%$	Показатель правильности, $\Delta_{c,m}, \%$	Показатель точности, $\Delta_m, \%$
$E, \text{ГПа}$	10 – 100	1	2	1	3
	100 - 1000	3	4	4	9
$R, \%$	0 - 100	2	2	3	6

Таблица 6-2 – Метрологические характеристики «Методики выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10»

Измеряемый Параметр	Диапазон измеряемого параметра	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,m}, \%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{R,m}, \%$	Показатель правильности, $\Delta_{c,m}, \%$	Показатель точности, $\Delta_m, \%$
f	0,01÷1	1	2	1	4
$I, \text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	10-2÷10-9	4	5	2	10

Разработка и аттестация вышеперечисленных методик измерения позволила провести дальнейшие работы по созданию стандартных образцов (СО) модуля упругости и коэффициента трения, так как установление аттестованного значения СО осуществляют на поверенном и калиброванном оборудовании с использованием аттестованных в установленном порядке методик измерения.

6.2 Разработка и аттестация стандартных образцов механических и трибологических свойств

6.2.1 Экспериментальное исследование механических и трибологических свойств наноструктурных покрытий, перспективных для создания стандартных образцов

Обоснование выбора материалов для создания стандартных образцов

Первым этапом разработки и аттестация стандартных образцов механических и трибологических свойств было проведение экспериментальных исследований механических и трибологических свойств однослойных наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N, перспективных для создания СО, методами измерительного индентирования и скольжения. Целью этого этапа исследований был научно обоснованный выбор материала стандартного образца и условий измерений.

Были сформулированы следующие требования к материалу СО:

- однородность структуры и свойств;
- стабильность структуры и свойств;
- возможность установления аттестованного значения с использованием аттестованных в установленном порядке методик измерения, на поверенном и калиброванном оборудовании.

Наиболее подходящим для создания СО механических и трибологических свойств, определяемых при локальном механическом контакте с индентором (калиброванным наконечником определенной формы из определенного материала), является твердый изотропный материал с плоской и гладкой поверхностью (Рис.6-1а). Указанным требованиям отвечает плавленый кварц (диоксид кремния с аморфной структурой) с модулем упругости (Е) 72 ГПа, который часто используют в качестве материала СО для калибровки нанотвердомеров (наноиндентометров).

Однако для калибровки средств измерений в широком диапазоне модуля упругости необходимы СО с более высокими значениями. Такие значения характерны как для аморфных, так и для микро- и наноструктурированных материалов. Металлические материалы одинакового химического состава с аморфной структурой имеют, как правило, более низкий модуль упругости, чем с кристаллической структурой. К тому же они являются метастабильными (лабильными) и подвержены структурной релаксации [46], что связано с возможным изменением свойств, что недопустимо для стандартных образцов. Преимущество наноструктурированных материалов перед микро-структурированными состоит в том, что при наноиндентировании с малыми нагрузками происходит локальный контакт индентора не с одним зерном или одной границей зерна, но в область контакта попадает несколько зерен и несколько границ [228].

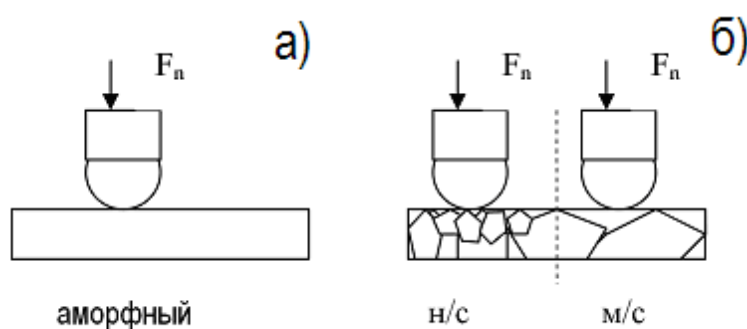


Рисунок 6-1 – Схема взаимодействия индентора с исследуемой поверхностью при измерении механических и трибологических свойств

С точки зрения контактных методов измерения механических и трибологических свойств при вдавливании (измерительное индентирование) или скольжении индентора под нагрузкой (измерительное скольжение/царапание/изнашивание) при определенных условиях нет разницы между покрытиями и объемными материалами, поскольку отклик материала на внедрение контртела (индентора) зависит от структуры и состояния приповерхностных слоев (в первую очередь от шероховатости (дефектности) поверхности) и свойств материала подложки. Но достаточно «толстое» (1-2 мкм)

наноструктурированное покрытие, сформированное из структурных составляющих (частиц/зерен) размером менее 100 нм, проявляет свои свойства независимо от подложки и может быть рассмотрено как типичный наноматериал.

Основным требованием к методу осаждения покрытия является формирование однородных по составу и толщине наноструктурных покрытий, повторяющих рельеф подложки. К таким методам относится магнетронное распыление композитных СВС мишеней, которое как показывают многолетние исследования, проводимые в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН [161] обеспечивает получение однородных, сплошных наноструктурных покрытия на основе карбидов на плоской, сколь угодно гладкой, заранее приготовленной поверхности.

Преимуществом магнетронных покрытий является также то, что для проведения измерений не нужно готовить поверхность, что необходимо для объемных наноматериалов. Альтернативные технологии получения объемных наноматериалов требуют подготовки поверхности для измерений уже после применения нанотехнологии. Неизбежной является механическая обработка поверхности (выравнивание, шлифование, механическая или химическая полировка), которую не всегда удастся контролировать. Это снижает привлекательность для создания СО наноструктурированных металлических сплавов, производство которых путем интенсивной пластической деформации активно развивается в России [229].

В качестве объектов исследования – кандидатов в СО – было выбрано наноструктурированное биосовместимое покрытие Ti-C-Ca-P-O-N, разработанное ранее для биомедицинских применений в НУЦ СВС МИСиС – ИСМАН [230].

Нанокристаллическая структура покрытия была подтверждена в выполненных ранее в НУЦ СВС НИТУ “МИСиС” исследованиях методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в условиях дифракционного контраста (Рисунок 6-2). Установлено, что размер кристаллитов в покрытии Ti-C-Ca-P-O-N не превышает 20 нм, а само покрытие наследует шероховатость исходной подложки.

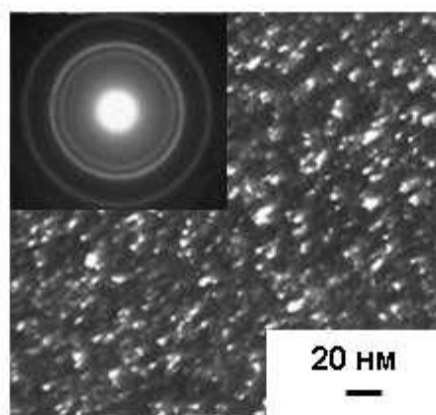


Рисунок 6-2 – Микродифракция и темнопольное изображение покрытия Ti-C-Ca-P-O-N, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) [230]

В качестве подложек для нанесения покрытий использовали специально выбранные материалы, отличающиеся своими механическими, модуль упругости) и технологическими свойствами, а именно микроструктурированный (м/с) титан марки Grade 4 (ASTM F67-13) [83], наноструктурированный (н/с) титан, полученный в Уфимском государственном авиационном техническом университете с использованием интенсивной пластической деформации (ИПД) по технологии РКУП-Конформ К (равноканальное угловое прессование) [229], плавленый кварц (ГОСТ 15130-86) [231], сапфир производства ЗАО «Ростокс-Н»), кремний монокристаллический (ГОСТ 19658-81) [232] производства ОАО «ЭЛМА». Экспериментально определенные значения твердости выбранных подложек приведены в таблице 6-1.

Таблица 6-1 – Механические свойства использованных подложек

Материал подложки	Твердость, ГПа
Плавленый кварц	$10,1 \pm 1,0$
Сапфир монокристаллический	$45,0 \pm 1,5$
Кремний монокристаллический (100)	$12,0 \pm 1,0$
Микроструктурированный (м/с) - титан	$3,8 \pm 0,2$
Наноструктурированный (н/с) - титан	$4,5 \pm 0,3$

Данные подложки в полной мере соответствуют требованиям к материалу СО, поскольку они относятся к классу функциональных материалов и особо чистых веществ, имеющих строго определенную структуру.

Определение условий единства измерений модуля упругости

Одной из фундаментальных задач по определению механических свойств систем «покрытие-подложка» является поиск оптимального диапазона глубин внедрения индентора в покрытие, в котором влияние материала подложки на определяемые значения будет минимальным. В общем, для систем типа «покрытие-подложка» очевидно, что такой интервал заключен между свободной поверхностью и подложкой. В зарубежных стандартах ISO 14577-1:2015 [167], ASTM E 2546-07 [170] приводятся лишь общие рекомендации о том, что для корректной оценки свойств покрытия глубина внедрения индентора не должна быть более 10 % его толщины. Однако эта рекомендация не может быть одинаково справедлива для таких систем как «твердое покрытие–мягкая подложка» и «мягкое покрытие–твердая подложка». Поэтому в соответствии с разработанными методиками измерений МВИ УПР/09 [225] было проведено измерительное индентирование исследуемого покрытия, осажденного на подложки, отличающиеся своими механическими и технологическими свойствами представленными в таблице 6-1 при увеличении нагрузки, т.е. при изменении глубины внедрения индентора в широком диапазоне значений.

При исследовании методом измерительного индентирования в соответствии с методикой измерений МВИ УПР/09 наноструктурированного биосовместимого покрытия Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 1,0 и 1,8 мкм с размером зерна менее 20 нм, осажденного на металлические и неметаллические подложки, найдено, что минимальная толщина покрытия для корректной оценки его механических свойств методом измерительного индентирования составляет 500 нм (Рисунок 6-3), что согласуется с рекомендациями стандартов ISO 14577-1:2015 [167], ASTM E 2546-07 [170].

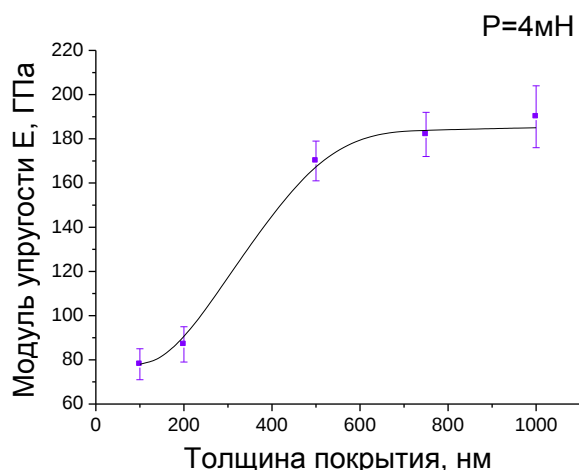


Рисунок 6-3 – Зависимость модуля упругости от толщины покрытия на подложке из плавленого кварца при максимальной нагрузке при индентировании $P=4$ мН

Таким образом, покрытия толщиной около 1,8 мкм заведомо удовлетворяют этому условию и подходят для создания СО по этому критерию.

Для покрытия Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм, осажденного на металлические и неметаллические подложки, найдено, что для определенного интервала нагрузок модуль упругости при измерительном индентировании (Рисунок 6-4) практически не зависит от материала подложки.

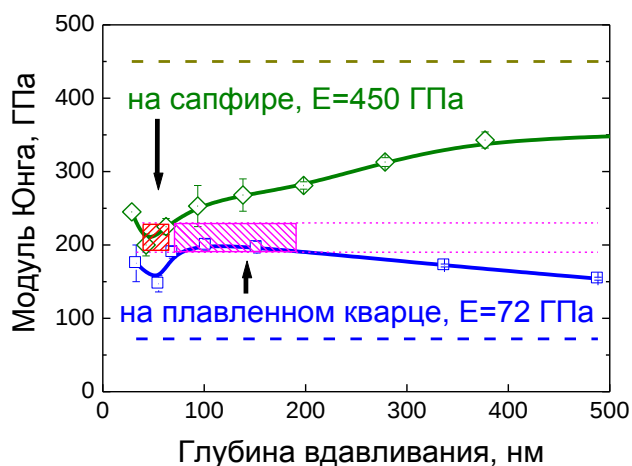


Рисунок 6-4 – Зависимость модуля упругости покрытия Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца и сапфира от глубины погружения индентора

При дальнейшем увеличении нагрузки, а, следовательно, и глубины вдавливания материал подложки начинает оказывать заметное влияние на величину модуля упругости (увеличивается в случае сапфировой подложки и уменьшается в случае подложки из плавленого кварца).

Аналогичные зависимости построены для исследуемого покрытия на металлических подложках из м/с- и н/с - титана. Интересно, что покрытие на н/с - титане имеет характерный максимум твердости, модуля и упругого восстановления на глубине 200 нм. Это, вероятно, обусловлено повышенными остаточными напряжениями в покрытии или физико-химическим взаимодействием при ионно-плазменном осаждении на сильно деформированную подложку.

Для всех «глубинных» кривых можно выделить три интервала, в которых наблюдается разный характер изменения свойств: 1 – интервал, в пределах которого свойства покрытия определяются состоянием поверхности; 2 – интервал, в пределах которого свойства покрытия являются относительно постоянными (показан на Рисунке 6-4); 3 – интервал, в пределах которого свойства покрытия определяются состоянием и свойствами подложки, а также напряжениями на границе раздела покрытие - подложка.

Характер полученных кривых показывает, что влияние относительно твердых оксидных подложек (плавленый кварц и сапфир) начинает проявляться уже при погружении индентора на глубину 100-150 нм (6-8% толщины), а влияние более пластичных металлических подложек (м/с - и н/с - титан) заметно лишь после погружения индентора на глубину 215-300 нм (12-17% от толщины покрытия).

Найдено, что самый протяженный по глубине вдавливания (80...200 нм) интервал постоянных значений модуля упругости характерен для покрытия Ti-C-Sa-P-O-N на подложке из плавленого кварца, что позволило предложить эту систему «покрытие-подложка» для создания стандартного образца модуля упругости.

Определение условий единства измерений коэффициента трения

В соответствии с разработанной методикой измерений МВИ КТИ/10 были проведены трибологические испытания наноструктурированного покрытия Ti-C-Sa-P-O-N (материал контртела – спеченный оксид алюминия) перспективного для создания СО, толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца, сапфира, м/с - и н/с - титана. Зависимость коэффициента трения нс-покрытия Ti-C-Sa-P-O-N на подложках из плавленого кварца, сапфира, м/с - и н/с - титана в паре с контртелом из спеченного оксида алюминия от величины пробега представлена на Рисунке 6-5.

Выбор контртела был проведен по результатам предварительных исследований, которые позволили определить трибологические пары с низким коэффициентом трения.

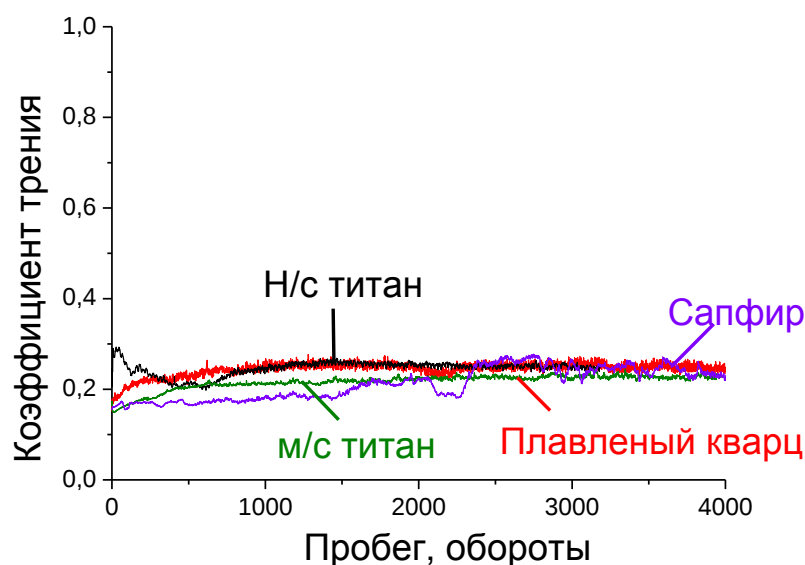


Рисунок 6-5 – Зависимость коэффициента трения от величины пробега наноструктурированного покрытия Ti-C-Sa-P-O-N на подложках из плавленого кварца, сапфира, м/с - и н/с - титана в паре с контртелом из спеченного оксида алюминия

Согласно полученным результатам, исследованное покрытие характеризуется низким установившимся коэффициентом трения, слабо зависящим от материала подложки. Средний коэффициент трения покрытий Ti-C-

Ca-P-O-N составляет менее 0,25, что типично для антифрикционных применений, но самый низкий и стабильный к.т. ($<0,20$) был найден для покрытия Ti-C-Ca-P-O-N, осажденного на микроструктурный титан марки GRADE 4, что определило использование данной системы «покрытие-подложка» для создания стандартного образца коэффициента трения.

6.2.2 Методика аттестации стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения скольжения наноматериалов

Учитывая результаты проведенных экспериментальных исследований, в качестве типичного наноматериала — кандидата ГСО было выбрано наноструктурированное покрытие Ti-C-Ca-P-O-N толщиной 1,8 мкм, полученное методом ионно-плазменного осаждения (магнетронного распыления) на подложки из плавленого кварца (СО модуля упругости) и титана Ggrade 4 (СО коэффициента трения). Процедура разработки ГСО была проведена в соответствии с ГОСТ 8.315-97 [196].

Процедура разработки ГСО в соответствии с ГОСТ 8.315-97 включала в себя подготовку технических заданий на разработку и изготовление экспериментальных образцов по отработанной технологии, программы и методики метрологической аттестации в качестве ГСО, изготовление экспериментальных образцов, проведение метрологических исследований в соответствии с разработанными методиками измерений, метрологическую экспертизу документации на разрабатываемые ГСО, утверждение типа ГСО в установленном порядке и внесение в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов (далее - Госреестр СО).

Программы метрологической аттестации Государственных стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения скольжения наноматериалов разрабатывали с учетом требований ГОСТ 8.315-97 [196] и Рекомендациями МИ 2838-2003 [233]. Данные программы устанавливали объем, виды, последовательность, форму представления отчетных данных и сроки проведения

работ по аттестации стандартных образцов (СО) в качестве государственного стандартного образца (ГСО). Объем работ по аттестации СО предусматривал определение основных метрологических характеристик – аттестованного значения и относительной расширенной неопределенности аттестованного значения от способа его установления, неоднородности и нестабильности материала.

6.2.2.1 Установление аттестованного значения

Для установления аттестованных значений СО использовали Методику метрологической аттестации Государственного стандартного образца, основанную на способе установления аттестованного значения по аттестованной методике измерений в соответствии с Рекомендациями по метрологии Р 50.2.058-2007 [227].

Для установления аттестованного значения СО проводили p групп измерений ($p=5$) при различных уровнях промежуточной прецизионности. На каждом уровне промежуточной прецизионности выполняли $n=4$ измерения в условиях повторяемости (Р 50.2.058-2007, п.7.3.3.2). Таким образом, общее число измерений для установления аттестованного значения СО $n \cdot p=20$ ($p(n-1) \geq 15$, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 [223]). Аттестацию проводили поэкземплярно.

6.2.2.2 Исследование однородности

Исследование однородности СО проводили в соответствии с Р 50.2.058-2007 [227]. Оценивание неопределенности от неоднородности проводили после отработки технологии получения материала СО и разделения его на экземпляры. Для исследования однородности СО на каждом экземпляре партии образцов подготавливали исследуемые поверхности и проводили измерения в соответствии с аттестованными методиками измерений.

На поверхности образца случайным образом выбирали N областей (проб). Число областей N при фиксированном числе многократных измерений j находили

по таблице 6.1 Р 50.2.058-2007 [227]. В каждой из N областей j раз измеряли значение аттестуемой характеристики.

По результатам измерений оценивали неопределенность от неоднородности. Полученные значения обрабатывают в соответствии с Р 50.2.058-2007 (п. 6.2) [227].

6.2.2.3 Исследование стабильности

Оценивание неопределенности от нестабильности проводили в соответствии с Р 50.2.058-2007 по классическому способу исследования нестабильности. Для оценивания неопределенности от нестабильности использовали аттестованные методики измерений.

Периодичность контроля – не реже 1 раза в год. Продолжительность исследования нестабильности τ должна была быть не менее половины предполагаемого срока годности СО или периодичности контроля, таким образом $\tau=0,5$ года. Для оценки неопределенности от нестабильности за период исследования необходимо было получить не менее $N = 4$ результатов измерений аттестуемой характеристики.

В период исследования нестабильности СО измерения проводили через равные промежутки времени.

6.2.2.4 Стандартная суммарная неопределенность аттестованного значения

Стандартную суммарную неопределенность аттестованного значения СО определяли по формуле

$$U_c(A) = \sqrt{U_{char}^2 + U_h^2 + U_{stab}^2} \quad (6-1)$$

6.2.2.5 Расширенная неопределенность аттестованного значения

Число эффективных степеней свободы суммарной стандартной неопределенности $U_c(A)$

$$\nu_{c,эфф} = \frac{U_c^4(\hat{A})}{\frac{U_{char}^4}{\nu_{char,эфф}} + \frac{U_h^4}{\nu_{h,эфф}} + \frac{U_{stab}^4}{\nu_{stab,эфф}}} \quad (6-2)$$

Расширенная неопределенность аттестованного значения СО $U_c(A)$ для уровня доверительной вероятности $P=0,95$

$$U_p(A) = t_p(\nu_{c,эфф}) \cdot U_c(A) \quad (6-3)$$

где $t_p(\nu_{c,эфф})$ – квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы $\nu_{c,эфф}$ при $P=0,95$.

6.2.3 Аттестация Государственного стандартного образца модуля упругости наноматериала

На основании полученных экспериментальных результатов в качестве образцов-кандидатов ГСО модуля упругости наноматериалов были выбраны образцы (Рисунок 6–6), представляющие собой двухслойный материал, состоящий из:

- подложки из плавленого кварца;
- нанесенного на подложку методом магнетронного распыления наноструктурированного покрытия Ti-C-Ca-P-O-N толщиной около 1,8 мкм, полученного в ЗАО «НПО «Металл» по режимам, указанным в ТИ № 04-93490283-2009 «На процесс ионно-плазменного осаждения наноструктурированных покрытий Ti-C-Ca-P-O-N с размером кристаллитов менее 100 нм с использованием композиционных мишеней-катодов СВС-П марки

ССТНДО 3-8 на металлические и неметаллические подложки для измерения механических свойств».

Количество образцов составляло три штуки. Образцы имели две параллельные поверхности. Поверхности для измерения модуля упругости не имели трещин и других структурных дефектов, что определено с помощью оптического микроскопа типа Axio Imager, при увеличении $\times 200$. Определение шероховатости поверхности образцов проводилось с помощью профилометра типа WYKO NT 1100 (VEECO, США) в соответствии с аттестованной «Методикой выполнения измерений шероховатости и топографии поверхности на оптическом профилометре. МВИ ШТПОП/08». Параметр шероховатости $Ra = (1,5 \pm 0,2)$ нм.

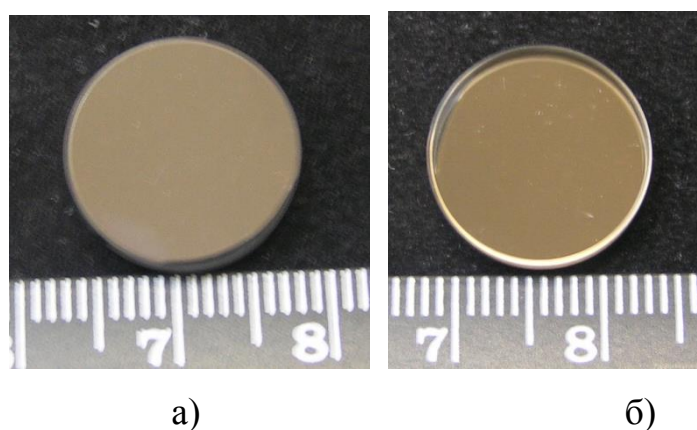


Рисунок 6-6 – Фотографии ГСО (МУ НМ) на фоне миллиметровой линейки:

а) сторона с покрытием; б) сторона без покрытия

Для установления аттестованного значения образцов-кандидатов ГСО (МУ НМ) измерения проводились при нагрузке 4 мН, время нагружения и разгружения – по 30 с, время удержания усилия на контакте 5 сек.

Аттестованные значения модуля упругости исследованных образцов составили: 201 ГПа (ГСО МУ НМ №1), 202 ГПа (ГСО МУ НМ №2), 203 ГПа (ГСО МУ НМ №3), что свидетельствует о хорошей воспроизводимости технологического процесса получения исследуемых образцов-кандидатов ГСО (МУ НМ).

При исследовании на каждом экземпляре партии проводили контроль исследуемых поверхностей в соответствии с аттестованной МВИ УПР/09 [225]. На поверхности каждого образца случайным образом выбирали N точек. В соответствии с Р 50.2.058-2007 (таблица 6-1) при фиксированном числе многократных измерений $j=3$ число точек составляло $N=12$. В каждой из $N=12$ точек $j=3$ раз было измерено значение модуля упругости методом наноиндентирования (Рис. 6-7).

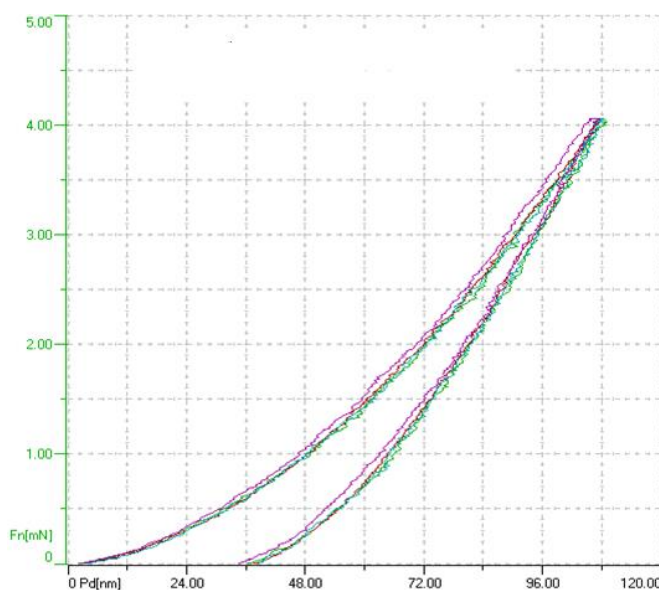


Рисунок 6-7 – Четыре экспериментальные усреднённые кривые, полученные при индентировании ГСО (МУ НМ) в произвольных местах в пределах каждого из четырех секторов диска.

По результатам измерений проведена оценка неопределенности от неоднородности модуля упругости соответствии с Р 50.2.058-2007 (п. 6.2).

Для оценки неопределенности от нестабильности за период исследования (03.2009 – 11.2009) было получено $n=4$ результатов измерений аттестуемой характеристики x_i ($i=1,2,\dots,n$) (в соответствии с Р 50.2.058-2007).

Продолжительность исследования нестабильности τ должна быть не менее половины предполагаемого срока годности ГСО. Период исследования

нестабильности составил $\tau = 8$ месяцев. Полученные результаты дали основание установить срок годности ГСО - 1 год.

Расширенная неопределенность аттестованного значения ГСО модуля упругости наноматериала (МУ НМ) $U_p(A)$ составила 19,9 ГПа или 9,8 %.

В результате проведенных исследований данный образец был аттестован в качестве Государственного стандартного образца (ГСО) модуля упругости наноматериала (МУ НМ) с аттестованным значением 202 ГПа и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 9,8 % и внесен в Госреестр СО под рег. № 9451-2009 (Приложение В).

По результатам проведения двух повторных метрологических аттестаций указанного ГСО в виду его высокой временной стабильности периодичность контроля (метрологической аттестации) была увеличена до 3 лет, а срок действия нормативно-технической документации и Свидетельства об утверждении типа стандартного образца продлен до 2020 года.

6.2.4 Аттестация Государственного стандартного образца коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала

На основании полученных экспериментальных результатов в качестве образца-кандидата ГСО коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала были разработаны и изготовлены экспериментальные образцы с низким (менее 0,25) коэффициентом трения, представляющих собой двухслойный материал, состоящий из подложки из титана марки Grade 4 и наноструктурированного покрытия Ti-C-Ca-P-O-N толщиной 1,8 мкм, полученного методом магнетронного осаждения (обозначение ГСО (КТ НКМ-0,25)).

Титановые подложки представляли собой диск диаметром 27 мм и толщиной 5 мм. Диски были получены путем механической обработки с последующей полировкой из титановых прутков марки Grade 4 размером 28x2500-3000 мм, изготовленных на ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». Титановые прутки прошли испытания на соответствие стандарту ASTM F 67-00 [231] по

химическому составу, пределу текучести, пределу прочности, удлинению и сужению, о чем имеется сертификат соответствия.

Партии экспериментальных образцов были изготовлены с использованием комбинированной вакуумной установки на базе УВН2М по режимам, указанным в зарегистрированной Технологической инструкции (ТИ) ТИ 07-93490283-2010 на процесс ионно-плазменного осаждения наноструктурированных покрытий Ti-C-Ca-P-O-N с размером кристаллитов менее 100 нм с использованием композиционных мишеней-катодов СВС-П марки ССТНДО 3-8 на металлические и неметаллические подложки для измерения адгезионной прочности и трибологических свойств.

Определение шероховатости поверхности образцов проводилось с помощью профилометра типа “WYKO NT 1100” (VEECO, США) в соответствии с аттестованной «Методикой выполнения измерений шероховатости и топографии поверхности на оптическом профилометре МВИ ШТП/08». Параметр шероховатости $R_a = (1,5 \pm 0,2)$ нм.

Измерения коэффициента трения проводили по схеме “стержень-диск” с использованием возвратно-поступательного движения при следующих условиях, длина царапины – 6 мм, линейная скорость – 5 см/с, нормальная нагрузка 1 Н, количество циклов (пробег)– 2000, среда испытания - воздух.

Так как трибологические испытания являются локально разрушающим методом, то испытания по определению аттестованного значения CO , стандартной неопределенности аттестованного значения от способа аттестации и от неоднородности проводили на одном образце из партии.

Аттестованные значения коэффициента трения f составили для покрытия Ti-C-Ca-P-O-N:

$CO\ KT\ HM\ №\ 02/1: f = 0,194 \pm 0,004;$

$CO\ KT\ HM\ №\ 02/2: f = 0,195 \pm 0,004;$

$CO\ KT\ HM\ №\ 02/3: f = 0,197 \pm 0,004.$

Для исследования однородности на поверхности образцов случайным образом выбирали N радиально расположенных областей (проб) (Рисунок 6-8).

В соответствии с Р 50.2.058-2007 (таблица 6-2) при фиксированном числе многократных измерений $J=3$ число областей $N=12$. В каждой из $N=12$ областей при трибологических испытаниях $J=3$ раз было измерено значение коэффициента трения f .

По результатам измерений проведена оценка неопределенности от неоднородности модуля упругости соответствии с Р 50.2.058-2007 (п. 6.2).

Для оценки неопределенности от нестабильности за период исследования было получено $n=4$ результатов измерений аттестуемой характеристики x_i ($i=1,2,\dots,n$) (в соответствии с Р 50.2.058-2007).

Продолжительность исследования нестабильности τ должна быть не менее половины предполагаемого срока годности ГСО. Период исследования нестабильности составил $\tau = 7$ месяцев. Полученные результаты дали основание установить срок годности ГСО -1 год.



Рисунок 6-8 – Внешний вид образца покрытия Ti-C-Ca-P-O-N, осажденного на титановый диск диаметром 27 мм (СО КТ НМ № 02/1) после трибологических испытаний

Исследованные образцы были аттестованы в качестве Государственного стандартного образца (ГСО) коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,25) с аттестованными значениями 0,194, 0,195, 0,197 и относительной расширенной неопределенностью

аттестованного значения 8 % и внесены в Госреестр СО под рег. № 9651-2010 (Приложении В).

По результатам проведения двух повторных метрологических аттестаций указанных экземпляров ГСО в виду их высокой временной стабильности периодичность контроля (метрологической аттестации) была увеличена до 3 лет, а срок действия нормативно-технической документации и Свидетельства об утверждении стандартного образца продлен до 2020 года.

6.3 Выводы по разделу

По результатам проведенных исследований были разработаны и аттестованы в качестве Государственных стандартных образцов:

- стандартный образец (ГСО) модуля упругости наноматериала (МУ НМ) с аттестованным значением 202 ГПа и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 9,8 % (№ 9451-2009 в Госреестре СО);
- стандартный образец (ГСО) коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,25) с аттестованным значением 0,194 и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 8 % (№ 9651-2010 в Госреестре СО).

По результатам двух повторных метрологических аттестаций указанных ГСО в связи с их высокой временной стабильностью периодичность их контроля была увеличена до 3 лет, а срок действия нормативно-технической документации и Свидетельств об утверждении типа данных ГСО продлен до 2020 года.

Заключение

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании систематических физико-химических исследований установлены закономерности наноструктурирования сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) в результате фазовых и структурных превращений и проведена оценка кристаллографического ресурса деформации обратимого мартенситного превращения. Выработана стратегия поиска составов с особыми функциональными (ЭЗФ и ПУ) свойствами, которая состоит в учете кристаллографического ресурса деформации мартенситного превращения в закаленных сплавах Ti(Zr)-Nb(Ta), рассчитанного по экспериментальным данным о параметрах решетки и модуле упругости.

2. Для безникелевых СПФ на основе Ti-Nb найдены режимы ТМО, при которых формируется функционально градиентный материал: наноструктура основы, обеспечивающая наиболее совершенное сверхупругое механическое поведение и плотные оксидные слои на поверхности. Рекомендован оптимальный режим термомеханической обработки, позволяющие получить полуфабрикат с повышенными усталостными функциональными свойствами и долговечностью в условиях упругого механоциклирования, который использован при изготовлении прутковых заготовок из сплавов Ti-Nb-Zr для дентальных имплантатов.

3. Показана возможность эффективного понижения и стабилизации модуля упругости сплавов Ti-Nb до 25 ГПа за счет формирования при ТМО наноразмерной субзеренной структуры бета-фазы; установлены термомеханические условия, обеспечившие наилучшее сочетание структурных состояний и функциональных усталостных свойств основы и поверхности безникелевых СПФ на основе Ti-Nb с точки зрения их биомеханической совместимости.

4. Найдено, что отожденные сплавы с наиболее высокой стеклообразующей способностью состоят из набора многокомпонентных фаз типа C14 и D0_e со сложной кристаллических структурой. На примере системы FeNiCrNbMnSiB

показано, что зная соотношение между «фазами-стеклообразователями» и используя их легирование, можно предсказать границы концентрационной области высокого стеклообразования в неизученных системах сплавов.

5. На основании систематических физико-химических исследований впервые обнаружено существование температурного интервала гомогенного переохлаждаемого расплава, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение расплава и максимальное сечение аморфной фазы в отливках. В сплавах на основе Zr и Fe изучены условия достижения этого состояния: отсутствие тугоплавких фаз в структуре переплавляемого слитка-прекурсора и гомогенизация расплава путем подбора термической обработки расплава перед его закалкой. Реализация стеклообразования при закалке расплава является необходимым условием для последующей наноструктурной кристаллизации при отжиге аморфных отливок; ее режимы подобраны для сплавов на основе Fe и Ni.

6. Найдены оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить многокомпонентные стержневые прекурсоры CoNiBSi и CoFeNiMoSiB с гомогенной структурой, использованные при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

7. Из аморфизируемых быстрозакаленных прекурсоров как с высокой (литые стержни), так и относительно низкой (спиннингованные ленты) стеклообразующей способностью (СОС) получены сплошные наноструктурированные износостойкие покрытия, образованные при затвердевании расплавленных капель на неподвижной подложке-холодильнике. Показано, что по эффективности теплоотвода неподвижная металлическая (Cu, Fe, Ti) подложка при электроискровом осаждении (ЭИО) сравнима с вращаемым металлическим диском при спиннинговании расплава, что подтверждено аморфной структурой осажденных капель. Это обеспечивает снижение требований к стеклообразующей способности (СОС) прекурсоров, используемых при ЭИО для формирования износостойких аморфно-нанокристаллических поверхностных слоев; могут быть

использованы не только литые стержни сплавов с экстремально высокой СОС, но и аморфные ленты, промышленно производимые методом спиннингования расплава.

8. Экспериментально выявлены метрологические и аналитические возможности методов измерительного индентирования (ISO 14577 и ГОСТ Р 8.748-2011) и измерительного скольжения (ASTM G99-05). Установлено, что для МБНП TiSSaPON существует интервал глубин вдавливания алмазного индентора, в котором измеряемый модуль Юнга независимо от материала подложки имеет постоянное значение, но разную величину этого интервала для разных систем «покрытие-подложка»; самый протяженный интервал наблюдали для покрытия на плавленом кварце. Этот экспериментальный результат использован для создания стандартного образца модуля упругости с повышенным значением ($E=202$ ГПа), по сравнению с полированным плавленым кварцем ($E=72$ ГПа). Подобрана трибологическая пара «МБНП на титановой подложке - шарик Al_2O_3 », проявляющая низкое и стабильное (менее 0,2) значение коэффициента трения скольжения.

9. Разработаны, аттестованы и внесены в государственный реестр две методики измерений свойств наноматериалов и два государственных стандартных образца (ГСО) модуля упругости и коэффициента трения для аттестации свойств наноматериалов в условиях локального механического контакта в условиях аккредитованной испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП), заведующим которой является автор.

10. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, использованы в учебном процессе и вошли в авторские программы дисциплин для бакалавров и магистров по направлению подготовки 22.03.02 и 22.04.02 Металлургия, а также в приглашенные доклады 4-ой (2011), 5-ой (2012) и 6-ой (2013) Школ РОСНАНО «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии».

Список использованных источников

1. Н. Gleiter, Nanocrystalline materials//Progress in Materials Science, Volume 33, Issue 4, 1989, P. 223–315.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с
3. Глезер А. М., Пермякова И. Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава// М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2012. 360 с.
4. Волков.А.И., Жарский. И.М. Большой химический справочник. — М: Советская школа, 2005. — 608 с.
5. Tjong S. C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – V. 45. – №. 1. – P. 1-88.
6. Yap C. Y. et al. Review of selective laser melting: Materials and applications //Applied Physics Reviews. – 2015. – V. 2. – №. 4. – P. 041101.
7. Alexandrov I. V. et al. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining //Nanostructured materials. – 1998. – V. 10. – №. 1. – P. 45-54.
8. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation //Progress in materials science. – 2000. – V. 45. – №. 2. – P. 103-189.
9. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 398 с.
10. Duerig T.W., Melton K.N., Stockel D., Wayman C.M., Eds. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys /London: Butterworth-Heinemann Ltd., 1990, 499 p.
11. K. Otsuka, C.M. Wayman, Eds. Shape memory materials /Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999, 284 p.
12. V. Brailovski, S.Prokoshkin, P.Terriault, F.Trochu, Eds. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications /Montreal: ETS Publ., 2003, 851 p.
13. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Под ред. Л.А. Монасевича /Новосибирск: Наука, 1992, 742 с.

14. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть I. Под. ред. В.Г.Пушина /Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 439 с.
15. Brailovski V., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Inaekyan K.E., Demers V., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V. Structure and properties of the Ti-50.0 at% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing // Mater. Trans. 2006. V. 47. № 3. P. 795-804.
16. Prokoshkin S. D., Brailovski V., Inaekyan K. E., Demers V., Khmelevskaya I. Yu., Dobatkin S. V., Tatyannin E. V. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 481-482. P.114-118.
17. Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В., Инаекян К.Э., Глезер А.М. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной // ФММ. 2010. Т. 110. № 3. С. 305-320.
18. V.Demers, V.Brailovski, S.Prokoshkin, K.Inaekyan. Thermomechanical fatigue of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys //Mater. Sci. Eng. A, 2009, v.513-514, p.185-196.
19. V.Brailovski, S.Prokoshkin, K.Inaekyan, V.Demers. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing //Journal of Alloys and Compounds, 2011, v. 509, No. 5, p. 2066-2075.
20. С.Д. Прокошкин, В.В. Столяров, А.В. Коротицкий, К.Э. Инаекян, Е.С. Данилов, И.Ю. Хмелевская, А.М. Глезер, С.М. Макушев, У.Х. Угурчиев. Исследование влияния параметров электроимпульсного воздействия на структуру и функциональные свойства сплава Ti-Ni с памятью формы. //ФММ, 2009, т. 108, №6, с. 649-656.
21. Jeong D. H. et al. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings //Scripta Materialia. – 2001. – V. 44. – №. 3. – P. 493-499.

22. Ebrahimi F. et al. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 11. – №. 3. – P. 343-350.
23. Robertson A., Erb U., Palumbo G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 12. – №. 5. – P. 1035-1040.
24. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электрическая эрозия металлов // Вып. 1. – М.: Гостехиздат., 1944.
25. Перспективные электродные материалы для технологии электроискрового легирования/ Левашов Е.А. и др. // Перспективные электродные материалы для технологии электроискрового легирования Физикохимия ультрадисперсных (нано) систем. Материалы VIII Всероссийской конференции. 10-14 ноября 2008, Белгород, М.: МИФИ, 2008, с. 281-282.
26. Верхотуров А.Д., Муха И. М. Технология электроискрового легирования металлических поверхностей. – К.: Техника, 1982.
27. Левашов Е. А. и др. Об успехах применения технологии электроискрового легирования в металлургии и машиностроении // Цветные металлы. – 2003. – №. 6. – С. 73-77.
28. Бажин М.П., Столин А.М. Исследование свойств покрытий, нанесенных на торцы рабочих лопаток компрессора электродами марки СТИМ // Третья всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых.– Черногоровка, 2005.– С. 8-9.
29. Wang R.J., Qian Y.Y, Liu J. Structural and interfacial analysis of WC92-Co8 coating deposited on titanium alloys by electrospark deposition // Applied Surface Science. – 2004. – №228. – pp.405-409.
30. Петржик М.И., Молоканов В.В. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // Известия Академии Наук. Серия физическая. – 2001. – т.65. – №10. – сс.1384-1389.
31. Inoue A., Wang X.M. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties // Acta Materialia. – 2000. – V48. – p.1383-1395.

32. A. Inoue, High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (Overview) Mater.Trans., JIM 36 (1995), 866-875..
33. Дым А.А., Петржик М.И. Строеие электроискровых аморфных металлических покрытий, осажденных из аморфизируемых прекурсоров // 60-я научная конференция студентов МИСиС. Тезисы докладов. – М., 2005. – с. 88.
34. Petrzhik M.I., Vakaev P.V., Chueva T.R. and others. From Bulk Metallic Glasses to Amorphous Metallic Coatings // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, №24-25, 2005, pp.101-104
35. Филонов, М.Р. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки/ М.Р. Филонов, Ю.А.Аникин, Ю.Б. Левин. – М.: Изд-во МИСиС, 2006. – 328 с.
36. Рошин, В.Е. Физические основы плавления и отвердевания металлов: конспект лекций/ В.Е. Рошин, А.В. Рошин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 129 с.
37. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. - М.: ФИЗМАЛИТ, 2013. – 452 с.
38. Рошин, В. Е. Основы производства нанокристаллических и аморфных металлов : учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по напр. 'Металлургия' / В. Е. Рошин, А. В. Рошин . – Челябинск : Изд-во Южно-Урал. гос. ун-та, 2009 . – 168с.
39. Willens R. H., Klement W., Duwez P. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31. – P. 1136-1137.
40. Мирошниченко И. С., Салли И. В. Установка для кристаллизации сплавов с большой скоростью охлаждения // Зав. лабор. – 1959. № 11. – С. 1398-1399.
41. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – Москва : Металлургия, 1982. – 168 с.
42. Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов: моногр. / И. Б. Кекало. - Москва : Изд. дом МИСиС, 2014.-Т.2 – 834 с.
43. С.С. Грабчиков, Аморфные электролитически осажденные сплавы: структура, магнитные и механические свойства. Минск, изд. БГУ, 2006.186 с.
44. Telford M. The case for bulk metallic glass // Materials Today.-2004.-№3.-с. 36-43

45. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. - М: Металлургия, 1987
46. Molokanov V. V., Chebotnikov V. N. Glass forming ability, structure and properties of Ti and Zr-intermetallic compound based alloys //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 1990. – V. 40. – P. 319-332.
47. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизующиеся металлические сплавы. М. Наука, 1999, 80 с.
48. Лузгин Д.В. Разработка технологии получения и исследование структуры и свойств объемных металлических стекол, а также композитов на их основе : Дис. ... доктора технических наук : - Москва, 2012. – 334 с.
49. Heat treatment of molten rapidly quenched precursor as a method to improve the glass forming ability of alloys / Manov V., Brook-Levinson E., Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N. //Proceedings of the 1998 MRS Fall Meeting. Boston, MA, USA, 1999. P. 81-86.
50. Влияние термической обработки расплава на свойства и стеклообразующую способность магнитомягкого сплава $\text{Fe}_{76,6}\text{Ni}_{1,3}\text{Si}_{8,6}\text{B}_{13,5}$ / Молоканов В.В., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Манов В.П., Попель П.С., Сидоров В.Е. // Расплавы. 2000. № 4. С. 40.
51. Чуева Т.Р., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Умнова Н.В. Формирование «толстых» пластичных аморфных ферромагнитных микропроводов, полученных методом Улитовского-Тейлора, в системе $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{-Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{-Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ // Перспективные материалы, 2014, №3, с. 34-39.
52. Herold U., Koster U. in Proceaedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metals // ed. by Cantor B., Brighton, Metals Society. – London, 1978. – Vol. 1. – 281 p.
53. X.Z. Liao, F. Zhou, E. Lavernia, D. W. He, Y.T. Zhu. Deformation twins in nanocrystalline Al. Appl. Phys. Lett. 83, 2003. P. 5062-5064.
54. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур - Санкт-Петербург: Янус, 2003. - 194 с.

55. Kim H.S., Estrin Y., Bush M.B. Plastic deformation behaviour of fine-grained materials // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 493-504.
56. Kim H.S. A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials // *Scr. Mater.* – 1998. – Vol. 39. – P. 1057-1061.
57. Wang N., Wang Z., Aust K.T., Erb U. Effect of grain size in the mechanical properties of nanocrystalline materials // *Acta Metall. Mater.* -1995. – Vol. 43. – P.519.
58. Gryaznov V.G., Trusov L.I. Size effect in micromechanics of nanocrystals // *Progress in Material Science* – 1993 - Vol. 37. – P.290-400
59. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в микрокристаллах // *Письма в ЖТФ.* - 1989. – Т.15. – С. 39-44.
60. Ю.И. Петров "Кластеры и малые частицы" 1986, М., Наука, 368 с
61. Petch N. J. The cleavage strength of polycrystals // *J. Iron Steel Inst.* – 1953. – V. 174. – P. 25-28.
62. Armstrong R. W. et al. The plastic deformation of polycrystalline aggregates // *Philosophical Magazine.* – 1962. – V. 7. – №. 73. – P. 45-58.
63. Hansen N. Hall–Petch relation and boundary strengthening // *Scripta Materialia.* – 2004. – V. 51. – №. 8. – P. 801-806.
64. Изобретение Псевдоупругий биосовместимый функционально- градиентный материал для костных имплантов и способ его получения Патент Петржик М.И., Филонов М.Р., Трегубов А.А., Поздеев А.И., Олесова В.Н., Левашов Е.А. 2302261 11.05.2006 Российская Федерация, до 2026 г.
65. Li J. C. M., Chou Y. T. The role of dislocations in the flow stress grain size relationships // *Metallurgical and Materials Transactions.* – 1970. – V. 1. – №. 5. – P. 1145-1159.
66. Armstrong R. W., Head A. K. Dislocation queueing and fracture in an elastically anisotropic material // *Acta Metallurgica.* – 1965. – V. 13. – №. 7. – P. 759-764.
67. Pande C. S., Masumura R. A., Armstrong R. W. Pile-up based Hall-Petch relation for nanoscale materials // *Nanostructured materials.* – 1993. – Т. 2. – №. 3. – С. 323-331.

68. Lasalmonie A., Strudel J. L. Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials //Journal of Materials Science. – 1986. – Т. 21. – №. 6. – С. 1837-1852.
69. Pande C. S., Masumura R. A model for flow stress dependence on grain size for nanocrystalline solids //Processing and Properties of Nanocrystalline Materials. – 1995. – С. 387-397.
70. Cheng S., Spencer J. A., Milligan W. W. Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals //Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – №. 15. – P. 4505-4518.
71. Peker A and Johnson W L 1993, Appl Phys. Lett. **63** 2347.
72. Глезер А.М., Молотиллов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов.-М:Металлургия, 1992.
- 73.Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. ж., №5, 2002, с.57-63.
74. Физическое металловедение /Под ред. Кан Дж В. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.
75. Yoshizawa Y., Yamauchi K., Yamane T., Sugihara H. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64. – P. 6044.
76. Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T. High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B and Fe-Zr-B-M (M=Transition Metal) Alloys with Nanoscale Grain Size // Mater. Trans. JIM. - 1991. - Vol. 32. - P. 93.
77. Makino A., Inoue A., Masumoto T. Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-M-B(M-Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization // Nanostruct. Mater. - 1995. - Vol. 6. - P. 985-988.
78. Davis, J.R., Handbook of materials for medical devices. 2004: ASM International. 350 p.
79. Temenoff, J.S. and A.G. Mikos, Biomaterials: The interaction of biology and materials science. 2008, New Jersey: Pearson Prentice Hall. 502 p.

80. Agrawal, C.M., Reconstructing the human body using biomaterials. JOM, 1998. 50 (Compendex): p. 31-35.].
81. Niinomi, M., Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan. //JOM, 1999. 51(6): p. 32-34.
82. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Ф.Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенбергер и др.; Под ред. Х. Зигель, А. Зигель. - М. : Мир, 1993. – 366 с.
83. ASTM F67-13 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013 6 p.
84. ASTM F 2066 Standard Specification for Wrought Titanium-15Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58150) – Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013 – 5 p.
85. Дубинский С.М. Формирование наноструктур методами термомеханической обработки и повышение функциональных свойств сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta с памятью формы : Дис. канд. технических наук : - Москва, 2013. – 148 с.
86. Duerig T.W., Melton K.N., Stockel D., Wayman C.M., Eds. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys /London: Butterworth-Heinemann Ltd., 1990, 499 p.
87. K. Otsuka, C.M. Wayman, Eds. Shape memory materials /Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999, 284 p.
88. V. Brailovski, S.Prokoshkin, P.Terriault, F.Trochu, Eds. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications /Montreal: ETS Publ., 2003, 851 p.
89. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Под ред. Л.А. Монасевича /Новосибирск: Наука, 1992, 742 с.
90. V.Brailovski, S.Prokoshkin, K.Inaekyan, S.Dubinskiy, M.Gauthier. Mechanical properties of thermomechanically processed metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications. //Materials Science Forum, 2012, v. 706-709, p. 455-460.
91. Petrzhik M.I., Fedotov S.G. Thermal stability and dynamics of martensitic structure in Ti-(Ta,Nb) alloys // Proc. XVI Conf. on Applied Crystallography. World Sci.Pbl., 1995, p. 273-276.

92. Kim J.I., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) biomedical alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 403. P. 334-339.
93. Kim H.Y., Sasaki T., Okutsu K., Kim J. I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 423-433.
94. Yoneyama T, Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications //England: Woodhead Publishing Limited, 2010. 352 p.
95. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. -М.: Металлургия, 1968.- 180с.
96. Оценка кристаллографического ресурса деформации при обратимом мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha''$ в титановых сплавах с эффектом памяти формы/ Жукова Ю.С., Петржик М.И., Прокошкин С.Д. // Металлы. 2010. № 6. С. 77-84.
97. Влияние термоциклирования на структуру закаленных сплавов системы Ti-Ta-Nb/ Петржик М.И., Федотов С.Г., Ковнеристый Ю.К., Жебынева Н.Ф.// Металловедение и термическая обработка металлов. 1992. № 3. С. 25-27.
98. Петржик М.И. Высокотемпературный эффект запоминания формы в твердых растворах на основе титана: диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.01 / ИМЕТ РАН - Москва, 1992. - 112 с.
99. Petrzhik M. Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 438. № 1. P. 012-020.
100. Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution based SMA / V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, M. Petrzhik, M. Filonov, Yu. Pustov, S. Dubinskiy, Yu. Zhukova, A. Korotitskiy, V. Sheremetyev// Materials Science Foundations V. 81-82 (2015) P. 342-405.

101. Структурообразование при термомеханической обработке сплавов TiNb(Zr,Ta) и проявление эффекта памяти формы/ Дубинский С.М., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Инакян К.Э., Коротицкий А.В., Филонов М.Р., Петржик М.И. // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. № 5. С. 529-542.
102. Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications / Brailovski V., Inaekyan K., Dubinskiy S., Prokoshkin S., Petrzhik M., Filonov M., Gauthier M. // Materials Science and Engineering: C. 2011. V. 31. № 3. P. 643-657.
103. A comparative study of structure formation in thermomechanically treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMA / Prokoshkin S., Korotitskiy A., Dubinskiy S., Filonov M., Petrzhik M., Brailovski V., Inaekyan K. // Materials Science Forum. 2012. V. 706-709. P. 1931-1936.
104. Структура и механическое поведение при индентировании биосовместимых наноструктурированных титановых сплавов и покрытий / Левашов Е.А., Петржик М.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В., Прокошкин С.Д., Гундеров Д.В., Шевейко А.Н., Коротицкий А.В., Валиев Р.З. // Металлург. 2012. № 5. С. 79-89.
105. Nanostructured titanium alloys and multicomponent bioactive films: mechanical behavior at indentation / Levashov E.A., Petrzhik M.I., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev P., Sheveyko A.N., Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Valiev R.Z., Gunderov D.V., Smolin A.Y. // Materials Science and Engineering. 2013. V. A570. P. 51-62.
106. Structure and properties of Ti-19.7Nb-5.8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical processing including aging / Dubinskiy S., Brailovski V., Pushin V., Inaekyan K., Filonov M., Prokoshkin S., Sheremetyev V., Petrzhik M. // Journal of Materials Engineering and Performance. 2013. V. 22. № 9. P. 2656-2664.
107. Механические и электрохимические характеристики термомеханически обработанных сверхупругих Ti– Nb – (Ta, Zr)-сплавов / Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Жукова Ю.С., Браиловский В., Петржик М.И., Прокошкин С.Д., Пустов Ю.А., Филонов М.Р. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 2 (692). С. 43-52.

108. Mechanical and electrochemical characteristics of thermomechanically treated superelastic Ti-Nb-(Ta, Zr) alloys / SheremetEv V.A., Dubinskii S.M., Zhukova Yu.S., Petrzhik M.I., Prokoshkin S.D., Pustov Yu.A., Filonov M.R., Brailovski V. // *Metal Science and Heat Treatment*. 2013. V. 55. № 1-2. P. 100-108.
109. Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni AND Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior/ Prokoshkin S., Korotitskiy A., Dubinskiy S., Filonov M., Petrzhik M., Brailovski V., Inaekyan K. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 577. № SUPPL. 1. P. S418-S422.
110. Исследование стабильности структуры и сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов с памятью формы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta/ Шереметьев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Дубинский С.М., Коротицкий А.В., Филонов М.Р., Петржик М.И. // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 4. С. 437.
111. Long-term stability of superelastic behavior of nanosubgrained Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys / Sheremetyev V., Prokoshkin S., Dubinskiy S., Filonov M., Petrzhik M., Brailovski V. // *Materials Today: Proceedings*. 2015. P. S26-S31.
112. Износостойкость и механические свойства сплавов медицинского назначения/ Петржик М.И., Филонов М.Р., Печёркин К.А., Левашов Е.А., Олесова В.Н., Поздеев А.И. // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2005. № 6. С. 62-69.
113. Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I. e.a. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys // *Acta Materialia*.—2006.—V. 54.—P. 2419–2429.
114. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // *Materials Science and Engineering A*.—2006.—V. 438-440.—P. 18-24.
115. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*.—2008.—V. 1.—P. 30-42.

116. Пат. 1 614 759 EP, МКИ С 22 С 14/00. Super-elastic titanium alloy for medical uses/ Т. Tanaka, Н. Horikawa, Н. Hosoda, S. Miyazaki (Япония). – N 05109607; Заяв. 03.04.03; Оpubл. 11.01.06, Бюл. №2; Приоритет 04.04.02, № 102531 (Япония). – 6 с., 2 л. ил.
117. Пат. 0011596 США, МКИ С 22 С 14/00. Biomedical superelastic Ti-based alloy, its product and its manufacturing method/ Т. Tanaka, Н. Horikawa, S.Miyazaki, Н. Hosoda, F. Yusuke, Н. Satoru, О. Yoshinori (Япония). – N 10/697,407; Заяв. 30.10.03; Оpubл. 20.01.05; НКИ 148/670; Приоритет 18.07.03, № 199412 (Япония). – 25 с., 5 л. ил.
118. Пат. 0254990 США, МКИ С 22 С 14/00. Super-elastic titanium alloy for living body/ Т. Tanaka, Н. Horikawa, S.Miyazaki, Н. Hosoda (Япония). – N 11/095,511; Заяв. 01.04.05; Оpubл. 17.11.05; НКИ 420/417; Приоритет 02.04.04, № 109972 (Япония). – 9 с., 2 л. ил.
119. Пат. 6,921,441 США, МКИ С 22 С 14/00. Super-elastic titanium alloy for medical uses/ Т. Tanaka, Н. Horikawa, S.Miyazaki, Н. Hosoda (Япония). – N 10/396,917; Заяв. 25.03.03; Оpubл. 26.07.05; НКИ 148/421; Приоритет 04.04.02, № 102531 (Япония). – 9 с., 3 л. ил.
120. Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T., e.a. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at. % Nb alloys // Materials Science and Engineering A.–2006.–V. 438-440.–P. 839-843.
121. Kim H.Y., Hashimoto S., Kim J.I. e.a. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy // Materials Science and Engineering A.–2006.–V. 417.–P. 120-128.
122. Hao Y.L., Niinomi M., Kuroda D. e.a. Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in Relation to α'' Martensite // Metallurgical and Materials Transactions A.–2002.–V. 33A.–P. 3137-3144.
123. Hao Y.L., Niinomi M., Kuroda D. e.a. Aging Response of the Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Applications // Metallurgical and Materials Transactions A.–2003.–V. 34A.–P. 1007-1012.

124. Sakaguchi N., Niinomi M., Akahori T. e.a. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys // *Materials Science and Engineering C*.–2005.–V. 25.–P. 363-369.
125. Santos D.R. dos, Henriques V.A.R., Cairo C.A.A. e.a. Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy // *Materials Research*.–2005.–V. 8.–№ 4.–P. 439-442.
126. Y.W. Chai, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. *Acta Materialia*, 57 (2009) 4054-4064.
127. Y.W. Chai, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. *Acta Materialia*, 56 (2008) 3088-3097.
128. Y.F. Zheng, B.L. Wang, J.G. Wang, C. Li, L.C. Zhao. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440 (2006) 891-895.
129. C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, R. Caram. *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007) 908-913.
130. F. Sun, Y.L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 4 (2011) 1864-1872.
131. T. Inamura, J.I. Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki. *Philosophical Magazine*, 87 (2007) 3325-3350.
132. S. Banumathy, R.K. Mandal, A.K. Singh. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 093518.
133. Y.B. Wang, Y.F. Zheng. *Materials Letters*, 62 (2008) 269-272.
134. Y. Liu, J.V. Humbeeck, R. Stalmans, L. Delaey. *Journal of Alloys and Compounds*, 247 (1997) 115-121.
135. F. Sun, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, A. Eberhardt, F. Prima. *Scripta Materialia*, 63 (2010) 1053-1056.
136. X.L. Meng, W. Cai, Y.D. Fu, Q.F. Li, J.X. Zhang, L.C. Zhao. *Intermetallics*, 16 (2008) 698-705.
137. K.C. Atli, I. Karaman, R.D. Noebe, H.J. Maier. *Scripta Materialia*, 64 (2011) 315-318.
138. L. Straka, O. Heczko, H. Hänninen. *Acta Materialia*, 56 (2008) 5492-5499.

139. C Bil, K Massey, EJ Abdullah, Wing morphing control with shape memory alloy actuators, *J Intell Mater Syst Struct*, 24 (2013) 879–98.
140. M Sreekumar, T Nagarajan, M Singaperumal, M Zoppi, R Molino, Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots. *Ind Rob: Int J*, 34 (2007) 285–94.
141. JM Jani, M Leary, A Subic, MA. Gibson, A review of shape memory alloy 14 / 21 research, applications and opportunities, *Mater Des*, 56 (2014) 1078–113.
142. I Mihalcz, Fundamental characteristics and design method for nickeltitanium shape memory alloy, *Periodica Polytechnica Ser Mech Eng*, 45(1) (2001) 75–86.
143. H Kahn, MA Huff, AH Heuer, The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. *J Micromech Microeng*, 8(3) (1998) 213–21.
144. TW Duerig, AR Pelton, Ti–Ni shape memory alloys. *Materials Properties Handbook, Titanium Alloys*, Materials Park, OH: American Society for Metals, 1994, p. 1035–48.
145. XY Lu, X Bao, Y Huang, YH Qu, HQ Lu, ZH Lu, Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on geneexpression profiles, *Biomaterials*, 30(2) (2009) 141–8.
146. M Abdel-Hady, H Fuwa, K Hinoshita, H Kimura, Y Shinzato, M Morinaga, Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys, *Scripta Mater*, 57 (2007) 1000–3.
147. J R Ion, DM Gordin, V Mitran, P Osiceanu, S Dinescu, T Gloriant, A Cimpean, In vitro bio-functional performances of the novel superelastic beta-type Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-0.5N alloy, *Mater Sci Eng C*, 35 (2014) 411–9.
148. PJS Buenconsejo, HY Kim, H Hosoda, S Miyazaki, Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy. *Acta Mater*, 57(4) (2009) 1068–1077.
149. T Maeshima, M Nishida, Shape Memory Properties of Biomedical Ti-Mo-Ag and Ti-Mo-Sn Alloys, *Mater Trans*, 45 (4) (2004) 1096–100.
150. LC Zhang, T Zhou, SP Alpay, M Aindowa, Origin of pseudoelastic behavior in Ti–Mo-based alloys, *Appl Phys Lett*, 87 (2005) 241909.

151. T Zhou, M Aindow, SP Alpay, MJ Blackburn, MH Wu, Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy, *Scripta Mater*, 50 (2004) 343–8.
152. Y Li, Y Cui, F Zhang, H Xu, Shape memory behavior in Ti-Zr alloys, *Scripta Mater*, 64 (2011) 584–7.
153. JL Murray. Binary alloy phase diagrams, in: H. Baker (Ed.), *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1987, p. 340.
154. Y Cui, Y Li, K Luo, HB Xu, Microstructure and shape memory effect of Ti–20Zr–10Nb alloy, *Mater Sci Eng A*, 527 (2010) 652–6.
155. PF Xue, Y Li, F Zhang, CG Zhou, Shape memory effect and phase transformations of Ti–19.5Zr–10Nb–0.5Fe alloy, *Scripta Mater*, 101 (2015) 99–102.
156. CY Xiong, L Yao, BF Yuan, WT Qu, Y Li, Strain induced martensite stabilization and shape memory effect of Ti–20Zr–10Nb–4Ta alloy, *Mater Sci Eng A*, 658 (2016) 28–32.
157. BL Wang, YF Zheng, LC Zhao, Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti–Nb–Sn alloys, *Mater Sci Eng A*, 486 (2008) 146–51.
158. ZT Yu, YF Zheng, L Zhou, BL Wang, JL Niu, FQ Huang, YF Zhang, Shape Memory Effect and Superelastic Property of a Novel Ti–3Zr–2Sn–3Mo–15Nb Alloy, *Rare Metal Mat Eng*, 37(1) (2008) 1–5.
159. Hertz H.R. // *Zeitschrift fur die reine und angewandte Mathematik*. 1882. № 92. P. 156.
160. Ландау Л., Лифшиц М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
161. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Петржик М.И., Тюрина М.Я., Шевейко А.Н. Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств // *Деформация и разрушение материалов*. –М., 2009.– №11.–С.19-36.

162. Петржик, М.И., Левашов, Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 1002–1010.
163. Gamilton G.M. // Proc.Inst. Mech. Engrs. 1983. V. C197. P.53.
164. Musil J., Zeman H., Kunc F., Vlček J. // J./Mater. Sci. Eng. 2002.V.A340, Iss. 1-2. P. 281.
165. Veprek S., Mukherjee S., Mannling H.-D., He J.L. // Hertzian analysis of the self-consistency and reliability of the indentation hardness measurements on superhard nanocomposite coatings // Thin solid films. 2003.V. A436, Iss.2. P.292.
166. Золотаревский В.С.. Механические свойства металлов: М.: МИСиС, 1998, 400 с.
167. ISO 14577-1:2015 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method.
168. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. N.7. P. 1564.
169. Булычев С.И., Алехин В.П.. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора: М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
170. ASTM E 2546-07. Standard Practice for Instrumented Indentation Testing.
171. URL: <http://www.nanoworld.org/russian/companies.htm>
172. URL: <http://www.hysitron.com>
173. URL: <http://www.mts.com>
174. URL: <http://www.csm-instruments.com>
175. URL: <http://www.micromaterials.co.uk>
176. URL: <http://www.nanoscan.info>
177. Blank V., Popov M., Lvova N., Gogolinsky K., Reshetov V. / J. Mater.Res. 1997.V.12. P.3109.
178. Pharr G.M. // Mater.Sci. Eng.A. 1998.V.253. P.151.
179. ASTM G99–05(2016) Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.

180. DIN 50324 Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System).
181. Петржик М.И., Филонов М.Р., Печёркин К.А. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2005, №6, С. 62.
182. Hard Tribological Ti–B–N, Ti–Cr–B–N, Ti–Si–B–N and Ti–Al–Si–B–N Coatings / D. V. Shtansky, A. N. Sheveiko, E. A. Levashov et al. // Surf. Coat. Technol. – 2005. – V. 200.– P. 208– 212.
183. Теория трения, износа и проблемы стандартизации / Броновец М.А., Добычин М.Н., Зеленская М.Н. и др. –Брянск: Приокское книжное издательство, 1978.
184. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. – М.: Машиностроение, 1977.
185. Экспериментальное исследование параметров контакта цилиндра, покрытого слоем полимера / Старжинский В.Е., Дорошкина Т.А., Можаровский В.В. и др. // Механика полимеров. –1977. –№2. –С.344-346.
186. Миронович Е.М., Петроковец М.И., Савкин В.Г. К расчету площади касания для тонкослойных покрытий с учетом их сцепления с подложкой // Сб.: Метрологические и технологические исследования качества поверхности. –Рига. – 1976. –С.91-98.
187. Беркович И.И., Громаковский Д.Г. трибология. Физические основы, механика и технические приложения.-Сам.:СГТУ, 2000.
188. Горячева И.Г. Механика фрикционного взаимодействия. -М.:Наука, 2001.
189. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. –М.: Мир, 2000.
190. Гаркунов Д.Н. Триботехника. Износ и безызносность. –М.:МСХА, 2001.
191. Либенсон Г.А. Производство спеченных изделий.-М.:Металлургия, 1982.
192. K.-D.Bouzakis, N. Vidakis, T. Leyendecker, O. Lemmerb, H.-G.Fuss, G. Erkens. Determination of the fatigue behaviour of thin hard coatings using the impact test and a FEM simulation // Surface and Coatings Technology.-1996.-V.86-87.- P. 549-556.

193. Федеральный Закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений".
194. РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения.
195. Р50.2.056-2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Образцы материалов и веществ стандартные. Термины и определения.
196. ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
197. ГОСТ 8.009-84 Государственная система обеспечения единства измерений. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.
198. URL:http://ru.wikipedia.org/wiki/%D1%F0%E5%E4%F1%F2%E2%EE_%E8%E7%EC%E5%F0%E5%ED%E8%E9
199. ГОСТ 16504-81. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения.
200. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений.
201. Р РСК 002-06. Российская система калибровки. Основные требования к методикам калибровки, применяемым в Российской системе калибровки.
202. Formation of bulk (Zr, TiI)-based metallic glasses / Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N., Sviridova T.A., Djakonova N.P. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. V. 250-252. P. 560-565.
203. Влияние температуры закалки расплава на стеклообразование и кристаллизацию массивного металлического стекла Fe₆₁Co₇Zr₁₀Mo₅W₂B₁₅ / Молоканов В.В., Петржик М.И., Филиппов К.С., Свиридова Т.А., Кастеллеро А., Барикко М., Баттеццати Л. // Материаловедение. 2002. № 1. С. 42.
204. С. Д. Прокошкин, В. Браиловский, С. Тюренин и др. О параметрах решетки В19'-мартенсита в бинарных сплавах Ti-Ni с памятью формы, Физика металлов и материаловедения, 2003, т. 96, № 1, с. 62-71.

205. S. D. Prokoshkin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski et al. On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys, *Acta Materialia*, 2004, v. 52, no. 15, pp. 4479-4492.
206. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan et al., Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing, *Journal Alloys and Compounds*, 2011, v. 509, pp. 2066-2075.
207. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990 – 224 с.
208. Петржик М.И., Жебынева Н.Ф. Термически стимулированные обратимые и необратимые мартенситные превращения в сплавах Ti-Ta-Nb // Доклады Всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле МАРТЕНСИТ'91, г. Косов, Украина, 7-11 октября. – Киев.–1992.–С. 378-381.
209. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М.: Металлургия, 982.-632с.
210. Патент РФ 2011. Изобретение Металлический наноструктурный сплав на основе титана с памятью формы и низким модулем упругости и способ его получения Патент С.Д.Прокошкин, М.И.Петржик, М.Р.Филонов, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, К.Э.Инаекян 2485197 03.10.2011 Российская Федерация, до 2031 г.
211. Секрет производства (ноу-хау) Способ термомеханической обработки для реализации линейной сверхупругости и низкого модуля Юнга сплавов с памятью формы Ti- Nb-Ta. Свидетельство о регистрации В.Браиловский, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин, М.Р.Филонов, К.Э.Инаекян. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС №30-017-2009 ОИС 26.11.2009 Российская Федерация, до 2014 г.

212. Секрет производства (ноу-хау) Способ механоциклической тренировки для уменьшения модуля Юнга и стабилизации сверхупругого поведения сплавов с памятью формы систем Ti-Nb-Zr, Ti- Nb-Ta. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, К.Э.Инаекян, Ю.С.Жукова. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС №48-017-2012 ОИС 12.11.2012, Российская Федерация, до 2017 г.
213. Секрет производства (ноу-хау) Способ термомеханической обработки тренировки для временной стабилизации модуля Юнга в условиях сверхупругого механоциклирования сплавов с памятью формы систем Ti-Nb- Zr, Ti-Nb-Ta. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, К.Э.Инаекян, Ю.С.Жукова. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС №76-017-2013 ОИС 09.10.2013, Российская Федерация, до 2018 г.
214. Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Молоканов В.В. Влияние третьего компонента на стеклообразующую способность сплавов Ni-Mo// Металлы. 1996. № 4. С. 151-154
215. X.H. Lin, W.L. Johnson, W.K. Rhim, Mater.Trans., JIM 38 (1997), 473
216. Повышение стеклообразующей способности сплавов $Zr_{50}Ti_{16,5}Cu_{15}Ni_{18,5}$ и $Co_{69,6}Fe_{1,3}Mn_{4,5}Si_{14,3}B_{9,3}Mo_{1,0}$ при использовании быстрозакаленной заготовки и термической обработки расплава./ Молоканов В.В., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Кузнецов И.В., Калита В.И., Свиридова Т.А., Дьяконова Н.П // Металлы. 1999. № 6. С. 100.
217. Новый объемно-аморфизируемый сплав на основе железа: выбор состава, получение, структура и свойства / Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Дьяконова Н.П., Свиридова Т.А., Захарова Е.А. // Перспективные материалы. 2003. № 1. С. 5-12.

218. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных литых стержней объемного аморфного сплава на основе железа / Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Кашин В.И., Свиридова Т.А., Дьяконова Н.П. // Перспективные материалы. 2003. № 3. С. 10-17.
219. Н.П.Дьяконова, Е.А.Захарова, В.В.Молоканов, М.И.Петржик, Т.А.Свиридова. Формирование аморфного состояния в сплаве с высокой стеклообразующей способностью $\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5\text{W}_1\text{B}_{15}$ методами механического сплавления и закалки расплава. Перспективные Материалы, 2002, №5, с.46.
220. Е.В.Шелехов. Пакет программ для рентгеновского анализа поликристаллов. Сб. трудов «Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов (РСНЭ'97), т.3, с. 316-321.
221. On the synthesis of Zr-based bulk amorphous alloys from glass-forming compounds and elemental powders/ Djakonova N.P., Sviridova T.A., Zakharova E.A., Molokanov V.V., Petrzhik M.I.// Journal of Alloys and Compounds. 2004. Т. 367. № 1-2. С. 191-198.
222. ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
223. ГОСТ Р ИСО 5725-1÷6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
224. РМГ 61-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.
225. Методика выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-HardnessTester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09 (ФР.1.28.2010.07502).
226. Методика выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10 (ФР.1.28.2010.07504).

227. Р 50.2.058-2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов.
228. Петржик М.И., Бычкова М.Я., Козлова Н.С., Садикова А.В., Левашов Е.А. Разработка стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения наноматериалов // Сборник трудов III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», Екатеринбург, 12-17 сентября 2011 г., с.134-136.
229. Валиев, Р.З., Семенова, И.П., Латыш, В.В. и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 9/10. –С. 80–89.
230. D. V. Shtansky, N. A. Gloushankova, I. A. Bashkova, M. A. Kharitonova, T. G. Moizhess, A. N. Sheveiko, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.I. Petrzhik, E.A. Levashov. Multifunctional Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) films for load-bearing implants // Biomaterials, V. 27, 2006, P. 3519-3531.
231. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия.
232. ГОСТ 19658-81 Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия.
233. МИ 2838-2003 Рекомендация. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации.
234. Столин А.М., Стельмах Л.С., Филонов М.Р., Замяткина Е.В. (в наст. Костицына) / Аналитическая модель процесса получения аморфных лент методом сверхбыстрой закалки // Цветные металлы, - № 5, - 2007 г. - С. 75-78.
235. Коммерческая тайна (ноу-хау) Электроискровой метод формирования аморфно-нанокристаллических металлических покрытий. Свидетельство о регистрации. М.И. Петржик, П.В. Вакаев, Е.А. Левашов, В.В. Молоканов, Ю.К. Ковнеристый, Н.П. Дьяконова, Т.А. Свиридова. 17.12.2004 №77-164-2004 ОИС, до 2009 г.
- 236 A.O. Obata, E. Miura-Fujiwara, A. Shimizu et al., White-Ceramic Convesion on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Surface for Dental Applications, Advances in Materials Science and Engineering, 2013, v. 2013, Article ID 501621 9 pages.

- 237 E. Miura-Fujiwara, K. Mzushima, Y. Watanabe et al., Color tone and interfacial microstructure of white oxide layer on commercially pure Ti and Ti-Nb-Ta-Zr, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, v. 53, 11RD02.
238. EN-Advanced technical ceramics Methods of test for ceramic coatings Part 2: *Determination of coating thickness by the crater grinding method-AMD 15227:2004*
239. S. G. Fedotov, Peculiarities of changes in elastic properties of titanium martensite. in R.I. Jaffe, and H.M. Burte, (Eds.) *Titanium Science and Technology*, Boston, 1973, pp. 871-881
240. Comparative DSC-study of Ni₇₀Mo₁₀P₂₀ and Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ metallic glasses in TG-TX temperature range / Molokanov V.V., Mikhailova T.N., Kliger I.A., Petrzhik M.I. // *Materials Science and Engineering: A*. 1997. VOL. 226-228. № 23. P. 474-478.
241. The structure of nanocrystalline Ni_{58.5}Mo_{31.5}B₁₀ and structure evolution at heat treatment / Aronin A.S., Abrosimova G.E., Zver'kova I.I., Kir'janov Yu.V., Molokanov V.V., Petrzhik M.I. // *Materials Science and Engineering*. 1997. A 226-228. № 23. P. 536-540.

ПРИЛОЖЕНИЯ



117449, г. Москва, ул. Карьер, д. 2А, стр. 1, офис 137

тел./факс: (495) 545-42-98

Сайт: <http://matek-sma.ru>E-mail: matek-sma@matek-sma.ru

Для представления
в диссертационный совет
Д 212.132.12
НИТУ «МИСиС»

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

к.т.н.

Андреев В.А.

2016 года



АКТ

о реализации научных результатов диссертационного исследования

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», настоящим актом подтверждаем, что полученные в диссертационном исследовании «Методы наноструктурирования и аттестации механических и трибологических свойств функциональных сплавов и покрытий на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni» на соискание ученой степени доктора технических наук Петржика Михаила Ивановича результаты являются практически значимыми, а приведенные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

В диссертационной работе М.И. Петржика было показано, что режим термомеханической обработки СПФ Ti-22Nb-6Zr (ат.%), включающий холодную деформацию со степенью 25...30 % и последеформационный отжиг при 600 °C в течение 30 мин., обеспечивает максимальную долговечность при циклических механических испытаниях с амплитудой деформации в цикле $\epsilon_c=2\%$. Этот режим рекомендован в работе как оптимальный.

Рекомендованный оптимальный режим термомеханической обработки, позволяющий получить полуфабрикат с повышенными усталостными функциональными свойствами и долговечность в условиях упругого механоциклирования, использован при изготовлении прутковых заготовок из сплавов Ti-Nb-Zr для дентальных имплантов.

Начальник производственного участка
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Якушевич Н.В.



Общество с ограниченной ответственностью
«Магнитные и криоэлектронные системы»
(ООО «МаКриЭл системс»)

ИНН 7731270083 КПП 775101001

142190, г. Москва, г. Троицк, Шоссе Калужское, дом 4, ИЗМИРАН
Тел. 8(495)851-97-46, Тел/факс: 8(495)851-97-68,
E-mail: macry@izmiran.ru, http://www.macryel.com

Для представления
в диссертационный совет
Д 212.132.12
НИТУ «МИСиС»



«Утверждаю»
Генеральный директор
ООО «МаКриЭл системс»
Красновский О.А.

«5» *декабря* 2016 года

АКТ

о реализации научных результатов диссертационного исследования

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «МаКриЭл системс», настоящим актом подтверждаем, что результаты, полученные в диссертационном исследовании на соискание ученой степени доктора технических наук Петржика Михаила Ивановича «Методы наноструктурирования и аттестации механических и трибологических свойств функциональных сплавов и покрытий на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni» являются практически значимыми, а приведенные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «МаКриЭл системс».

На основе предложенных оптимальных режимов термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта ($\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{B}_{11}\text{Si}_{14}$), были получены стержневые прекурсоры с однородной структурой. Прекурсоры использовались при изготовлении микропроводов в стеклянной оболочке по методу Улитовского-Тейлора. Полученные микропровода характеризовались низким полем анизотропии ($H_a \sim 0,8-1,8$ Ое), линейной кривой намагниченности, близким к нулю значением константы магнитострикции $\lambda_s = - (5,4 - 6,5) \times 10^{-7}$ ($\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$), $\lambda_s = - (2,0 - 4,1) \times 10^{-7}$ ($\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{B}_{11}\text{Si}_{14}$) и использовались при изготовлении высокочувствительных датчиков магнитного поля на эффекте гигантского магнитного импеданса.

Заместитель Генерального Директора
ООО «МаКриЭл системс»
Начальник производственного участка
ООО «МаКриЭл системс»

Попова Н.В.

Ишук В.С.



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, Москва, 119991
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
http://www.misis.ru
E-mail: kancela@misis.ru
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

На № _____ № _____
Для представления
в диссертационный совет
Д 212.132.12 НИТУ «МИСиС»



"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по учебной работе
НИТУ "МИСиС"
В.Л. Петров

12 2016г.

СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

Выдана доценту Петржику Михаилу Ивановичу о том, что результаты его диссертационной работы «Методы наноструктурирования и аттестации механических и трибологических свойств функциональных сплавов и покрытий на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni» используются в процессе обучения студентов 4 курса бакалавриата и 1-2 курса магистратуры по направлению подготовки 22.03.02 и 22.04.02 Металлургия на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ "МИСиС", а именно:

Что внедрено	Дисциплина	Уровень подготовки
1. Развитие научных принципов формирования износостойких функциональных электроискровых покрытий	"Теория и технология покрытий"	бакалавр
2. Петржик М.И. Методы аттестации наноструктурных поверхностей: методы формирования и исследования функциональных поверхностей. Лабораторный практикум / М.И. Петржик, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, М.В. Воробьева – М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. – 53 с.	"Метрология порошковых материалов и покрытий"	бакалавр
	"Методы аттестации наноструктурных поверхностей"	магистр
3. Современные методы аттестации наноструктурных поверхностей в условиях локального механического контакта	"Многокомпонентные наноструктурированные покрытия. Нанопленки" (на английском языке)	магистр

Заведующий кафедрой порошковой металлургии
и функциональных покрытий,
д.т.н., профессор

Е.А. Левашов

Исп. В.Ю. Лопатин
Тел.: 8-495-6384409

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор МИСиС
по науке и инновациям
Аксенов А.А.



«5» _____ 2009 г.

Методика выполнения измерений
модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R
на нанотвердомере «Nano-Hardness Tester»
фирмы CSM (Швейцария)
МВИ УПР/09

Москва
2009 г.

11.3 Контрольный образец (СОП) должен подвергаться аттестации не реже одного раза в два года.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Результаты наблюдений следует оформлять записью в Рабочем журнале по форме, представленной в Приложении В, с обязательным указанием даты измерений, условий окружающей среды и подписью лица проводившего измерения, а также хранить на жестком диске ПК.

12.2 Результаты измерений и их обработки занести в протокол, который должен быть подписан лицом, проводившим измерения, а при необходимости руководителем лаборатории, по форме, представленной в Приложении Г.

Методику разработали:

/Н.С. Козлова/

/М.И. Петржик/

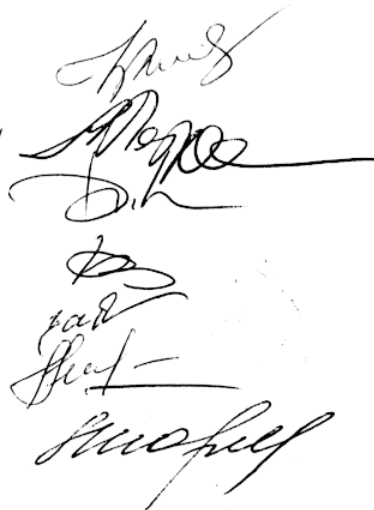
/И.С. Диденко/

/М.Б. Быкова/

/Е.В. Забелина/

/Ж.А. Гореева/

/М.Я. Тюрина/



Министерство промышленности и торговли
Российской Федерации
Федеральное агентство
по техническому регулированию и метрологии

00007053



Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский
институт физико-технических и радиотехнических измерений»



ФГУП «ВНИИФТРИ»

п/о Менделеево
Солнечногорский р-н
Московская обл. 141570

Телефон 8-(499)-720-92-10 • Факс 8-(499)-720-93-34
• www.vniiftri.ru
E-mail: office@vniiftri.ru • E-mail: director@vniiftri.ru

№ _____

На № _____ от _____

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 001-161-2009

об аттестации МВИ

Дата выдачи: **15 июня 2009 г.**

МВИ «Методика выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM (Швейцария) МВИ УПР/09», разработанная Федеральным государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС) аттестована ФГУП «Государственный научный метрологический центр Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ГНМЦ «ВНИИФТРИ» в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и материалов экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обеспечивает измерения модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R с погрешностью, указанной на обороте.

Главный метролог
ФГУП «ВНИИФТРИ»



А.С. Дойников

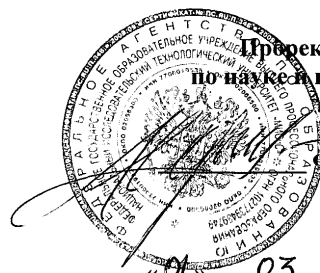
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор МИСиС
по науке и инновациям

Филонов М.Р.



«01» 03 2010 г.

Методика выполнения измерений
коэффициента трения f и приведенного износа I
на трибометре «TRIBOMETER»
фирмы CSM (Швейцария)
МВИ КТИ/10

Москва
2010 г.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Результаты наблюдений следует оформлять записью в Рабочем журнале по форме, представленной в Приложении В, с обязательным указанием даты измерений, условий окружающей среды и подписью лица проводившего измерения, а также хранить на жестком диске ПК.

11.2 Результаты измерений и их обработки занести в протокол, который должен быть подписан лицом, проводившим измерения, а при необходимости руководителем лаборатории, по форме, представленной в Приложении Г.

Методику разработали:

/Н.С. Козлова/



/М.И. Петржик/



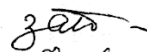
/И.С. Диденко/



/М.Б. Быкова/



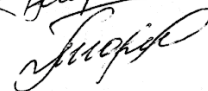
/Е.В. Забелина/



/Ж.А. Гореева/



/М.Я. Тюрина/



Министерство промышленности и торговли
Российской Федерации
Федеральное агентство
по техническому регулированию и метрологии

00010677



Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский
институт физико-технических и радиотехнических измерений»



ФГУП «ВНИИФТРИ»

п/о Менделеево
Солнечногорский р-н
Московская обл. 141570

Телефон 8-(499)-720-92-10 • Факс 8-(499)-720-93-34
• www.vniiftri.ru
E-mail: office@vniiftri.ru • E-mail: director@vniiftri.ru

№ _____
На № _____ от _____

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 001-165-2010 об аттестации МВИ

Дата выдачи: 18 марта 2010 г.

МВИ Методика выполнения измерений коэффициента трения f и приведенного износа I на машине трения TRIBOMETER фирмы CSM (Швейцария) МВИ КТИ/10, разработанная Федеральным государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») аттестована «ФГУП «Государственный научный метрологический центр Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ГНМЦ «ВНИИФТРИ») в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и материалов экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обеспечивает измерения коэффициента трения и приведенного износа с показателями точности, указанными на обороте.

Главный метролог
ФГУП «ВНИИФТРИ»



А.С. Дойников

**Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

«СОГЛАСОВАНО»

Зам. директора ФГУП «УНИИМ»


С.В. Медведевских
_____ 2009 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

**Проректор «МИСиС»
по науке и инновациям**


М.Р. Филонов
_____ **«25»** ноября 2009 г.



Техническое задание

**на разработку
Государственного стандартного образца
модуля упругости наноматериала
с размером кристаллитов менее 100 нм**

Москва 2009 г.

- Подготовка пакета документов и передача в аккредитованную организацию для утверждения СО в качестве ГСО (11.2009).

7 Перечень разрабатываемой технической документации

- Описание типа ГСО;
- Паспорт ГСО;
- Инструкция по применению ГСО;
- Образец этикетки ГСО;
- Отчет о разработке ГСО;
- Программа метрологической аттестации;
- Методика метрологической аттестации.

8 Оформление и приемка

Требования к составу и оформлению пакета документов, предоставляемых на метрологическую экспертизу, изложены в ГОСТ 8.315-97, п. 5.8.

Отчет о разработке ГСО утверждается Проректором НИТУ «МИСиС» по науке и инновациям.

Партия СО (в качестве ГСО) с пакетом документов, утвержденным Проректором НИТУ «МИСиС» и сопроводительным письмом, направляется в компетентный орган.

Исполнители:

Петржик М.И.

Тюрина М. Я.

Козлова Н.С.

Диденко И.С.

Быкова М.Б.





№ 0001173

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1052

об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действительно до "10" декабря 2014 г.

Настоящее свидетельство удостоверяет,
что на основании положительных результатов испытаний
утвержден тип стандартного образца

ГСО модуля упругости наноматериала с размером кристаллитов
наименование ГСО
.....
менее 100 нм (МУ НМ).....

разработанный НИТУ "МИСиС", г. Москва
наименование организации-разработчика
.....

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
ГСО 9451-2009.....
и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему свидетельству



Заместитель Руководителя

Крутиков В. Н.
30.12.09


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.C.02.999.A № 4530

Срок действия до 17 июля 2020 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СО модуля упругости наноматериала с размером кристаллитов
менее 100 нм (МУ НМ)

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ЗАО "НПО "МЕТАЛЛ", г.Москва/Россия

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № **ГСО 9451-2009**

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от **17.07.2015 г., № 842**

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства по
техническому регулированию
и метрологии


подпись
М.П.

С.С.Голубев
инициалы, фамилия
"22" 04 2015 г.

Серия СО

№ 003130

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

«СОГЛАСОВАНО»

Зам. директора Научного
методического центра ГССО


С.В. Медведевских
“ ” 2010 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
“ ” 2010 г.

Техническое задание

на разработку

Государственного стандартного образца
коэффициента трения скольжения нанокристаллического
материала (КТ-НКМ-0,25)

Москва 2010 г.

- Подготовка пакета документов и передача в компетентную организацию для утверждения СО в качестве ГСО (09.2010).

7 Перечень разрабатываемой технической документации

- Описание типа ГСО;
- Паспорт ГСО;
- Инструкция по применению ГСО;
- Образец этикетки ГСО;
- Отчет о разработке ГСО;
- Программа метрологической аттестации;
- Методика метрологической аттестации.

8 Оформление и приемка

Требования к составу и оформлению пакета документов, предоставляемых на метрологическую экспертизу, изложены в ГОСТ 8.315-97, п. 5.8.

Отчет о разработке ГСО утверждается Проректором НИТУ «МИСиС» по науке и инновациям.

Партия СО (в качестве ГСО) с пакетом документов утвержденным Проректором НИТУ «МИСиС» и сопроводительным письмом, направляется в компетентный орган.

Исполнители:

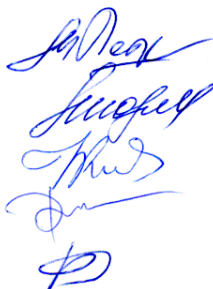
Петржик М.И.

Тюрина М. Я.

Козлова Н.С.

Диденко И.С.

Быкова М.Б.





№ 0001860

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1577

об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действительно до "29" июля 2015 г.

Настоящее свидетельство удостоверяет,
 что на основании положительных результатов испытаний
 утвержден тип стандартного образца

ГСО коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала
 наименование ГСО
 (КТ-НКМ-0,25)

разработанный НИТУ "МИСиС", г.Москва
 наименование организации-разработчика

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
 ГСО 9651-2010

и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему свидетельству



Заместитель Руководителя М. П. Крутиков В. Н.

"..." 2010 г.


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.C.02.999.A № 4531

Срок действия до 17 июля 2020 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СО коэффициента трения скольжения нанокристаллического
материала (КТ-НКМ-0,25)

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ЗАО "НПО "МЕТАЛЛ", г.Москва/Россия

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № **ГСО 9651-2010**

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от **17.07.2015 г., № 842**

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства по
техническому регулированию
и метрологии


подпись
М.П.

С.С.Голубев
инициалы, фамилия
"22" "07" 2015 г.

Серия СО

№ 003131