

УДК 539.12.04:669.14.255:691.793

## НАНОТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ 38ХНЗМФА И ШХ-15, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ (Al+V), (Ti+V), Ti

В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин, О.В. Сергеев, \*Г.В. Пушкарева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск  
 \*Томский государственный архитектурно-строительный университет  
 E-mail: techimpl@mail.tomsknet.ru

*Исследовано изменение нанотвердости и износостойкости поверхностного слоя образцов сталей 38ХНЗМФА и ШХ-15 при облучении пучками ионов (Al+V), (Ti+V) и Ti. Обнаружено более высокое увеличение механических свойств при облучении композициями ионов. Величина эффекта возрастает с увеличением дозы облучения. При этом наиболее значительное увеличение износостойкости наблюдается при облучении сталей ионами (Al+V), а нанотвердости – при облучении ионами (Ti+V). Интерпретация результатов основывается на изменении структурно-фазового состояния и элементного состава приповерхностного слоя при имплантации, которое исследовалось методами просвечивающей электронной микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов.*

### 1. Введение

Известно, что обработка поверхностного слоя пучками ионов высокой энергии может значительно изменить механические характеристики металлов и сплавов [1–3]. Величина эффекта зависит от вида бомбардирующих ионов, режима облучения и материала мишени. Так, микротвердость поверхностного слоя закаленной подшипниковой стали 52100, измеренная в области малых нагрузок  $P=5$  мН [2], при имплантации ионов углерода с энергией 100 кэВ и флюенсом  $4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> возрастает в 1,8 раза, износостойкость – более чем в 3 раза при достижении флюенса  $30 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> [3]. Повышение износостойкости стали 52100 также наблюдалось при имплантации ионов Ti и (Ti+C) [4]. При этом бомбардировка двухэлементным ионным пучком приводила к более высокому эффекту, чем одноэлементными. При имплантации ионов титана в железо (99,9 %) [5] микротвердость возрастает с увеличением флюенса, достигая значения в 1,4 раза выше исходной при  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, и далее сохраняет эту величину в связи с образованием тонкой аморфной прослойки Fe-Ti-C на поверхности имплантированных образцов. При исследовании [6] концентрационных профилей имплантированных ионов показано, что в условиях вакуумно-дуговой импульсно-периодической имплантации многозарядных ионов, включающих несколько химических элементов, наблюдается более сложное распределение концентрации внедренных элементов в поверхностном слое, распространяющееся на большую глубину по сравнению с имплантацией однозарядных ионов одного вида. В связи с этим целью настоящей работы является сравнительное изучение влияния вакуумно-дуговой импульсно-периодической имплантации двухэлементными пучками ионов (Ti+V) и (Al+V) относительно одноэлементных пучков ионов Ti на износостойкость и нанотвердость высокопрочных сталей ШХ-15 и 38ХНЗМФА и взаимосвязи свойств с изменениями структуры и фазового состава поверхностного слоя.

### 2. Методика эксперимента

Для проведения исследований были приготовлены образцы размером 6×6×20 мм, которые проходили закалку в масле и отпуск на воздухе, соответственно, от 840 °С и при 160 °С для стали ШХ-15 и от 850 °С и при 500 °С для стали 38ХНЗМФА. После термообработки две противоположные большие грани образцов шлифовали и полировали до  $R_a=0,08$  мкм и облучали ионным пучком при одинаковых условиях. Ионнолучевую обработку образцов выполняли с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника “ДИАНА-2” в режиме, предотвращающем нагрев образцов в ходе процесса облучения [7]: ускоряющее напряжение – 70 кВ, амплитуда тока ионного пучка – 300 мА, частота импульсов – 50 Гц, длительность импульса – 250 мкс. Остаточное давление в вакуумной камере было  $1 \cdot 10^{-3}$  Па. Исследовали результат воздействия на образцы двух видов ионных пучков, состоящих из ионов алюминия и бора (1) и ионов титана и бора (2). Облучение ионными пучками выполняли при двух дозах – 16 и 32 мКл/см<sup>2</sup>. Двухэлементные ионные пучки 1 и 2 получали при использовании композиционных катодов, состоящих, соответственно, из борида алюминия  $AlB_2$  и борида титана  $TiB_2$ , изготовленных методом порошковой металлургии.

Испытания на трение и износ проводили на машине 2070СМТ-1 по схеме “вращающийся диск – неподвижная колодка”. В качестве контртела устанавливали диск из закаленной стали ШХ-15 твердостью HRC=62, у которого рабочая внешняя цилиндрическая поверхность шлифовалась с целью уменьшения шероховатости до  $R_a=0,16$  мкм. Исследуемый образец с имплантированной рабочей поверхностью служил колодкой. Процесс изнашивания проводили на воздухе в условиях сухого скольжения вращающегося контртела со скоростью 50 об/мин относительно неподвижного образца, прижатого к контртелу с силой 49 Н, приложенной по нормали к рабочей поверхности. Износ контролировали по убыли массы образцов путем

взвешивания на аналитических весах ВЛР-200 и контролировали путем измерения глубины лунки профилографом К-296. Данные двух методов совпадали в пределах ошибок эксперимента. Износостойкость покрытий определялась как отношение времени изнашивания  $\Delta t$  к величине убыли массы покрытия  $\Delta m$ .

Исследование нанотвердости  $H$  и модуля упругости  $E$  проводили с помощью нанотвердомера NanoHardnessTester, CSM. Для всех образцов применялось нагружение со скоростью 5,0 мН/мин до максимальной величины нагрузки на индентор  $P=2,0$  мН. С целью уменьшения влияния погрешностей эксперимента каждое полученное значение исследуемой величины определялось усреднением по 5...6 образцам, для которых условия ионнолучевого воздействия и испытания были одинаковыми. Концентрационные профили внедренных элементов в поверхностный слой определяли методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на приборе MC7201M, структурно-фазовое состояние – методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием режима микродифракции на приборе BS-550 “Tesla”.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

При приложении нагрузки  $P$  к индентору нанотвердомера происходит внедрение его в поверхностный слой образца на глубину  $h_m$ . При снятии нагрузки в результате произведенной индентором пластической деформации в поверхностном слое остается отпечаток глубиной  $h_0$ . Типичный вид кривых наноиндентирования  $h(P)$  приведен на рис. 1. С помощью метода Оливера и Фарра [8] и использования полученных кривых  $h(P)$  были определены значения твердости  $H$  и модуля упругости  $E$  поверхностного слоя образцов. В табл. 1 приведены средние величины значений  $H$  и  $E$ , а также износостойкости  $\Delta t/\Delta m$ . Видно, что облучение ионными пучками Ti образцов, изготовленных из сталей ШХ-15 и 38ХНЗМФА, приводит к повышению в ~1,5...2 раза нанотвердости, но оставляет неизменной в пределах погрешности измерения величину износостойкости поверхностного слоя. Облучение ионными пучками (Ti+V) и (Al+V) образцов этих сталей приводит к более значительному повышению (в ~ 2...3 раза) нанотвердости и такому же увеличению износостойкости поверхностного слоя, а также небольшому возрастанию (на ~10–20 %) модуля упругости. Наибольшее возрастание нанотвердости наблюдается при облучении сталей пучками ионов (Ti+V), а износостойкости – при облучении пучками ионов (Al+V). Величина этих эффектов возрастает с увеличением дозы облучения и проявляется существеннее для стали 38ХНЗМФА в сравнении со сталью ШХ-15.

На рис. 2 приведены кривые изменения тока вторичных ионов  $I_s$  титана, алюминия и бора с ростом глубины  $d$  ионно-имплантированного поверхностного слоя образцов стали ШХ-15 в про-

цессе распыления пучком ионов аргона в камере масс-спектрометра. Для стали 38ХНЗМФА при тех же условиях облучения получены аналогичные кривые. Известно [9], что величина  $I_s$  пропорциональна атомной концентрации элементов.

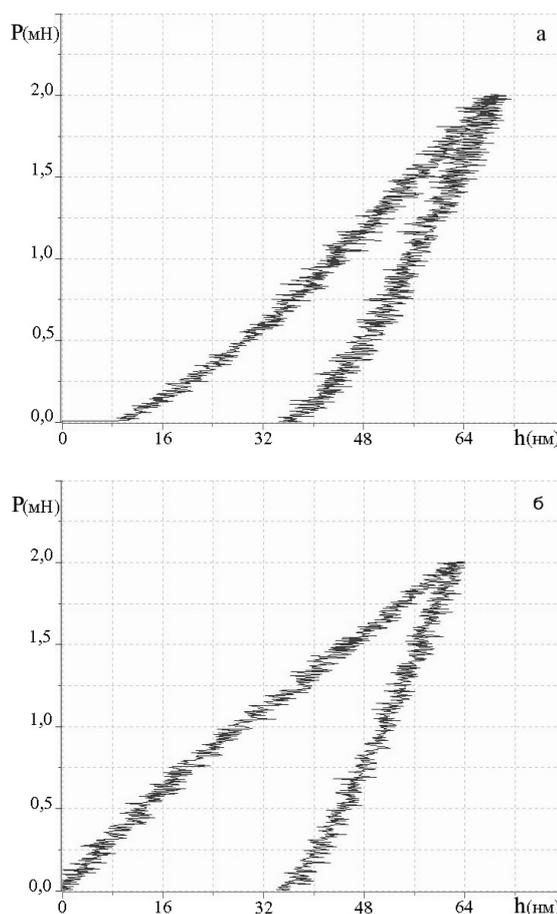
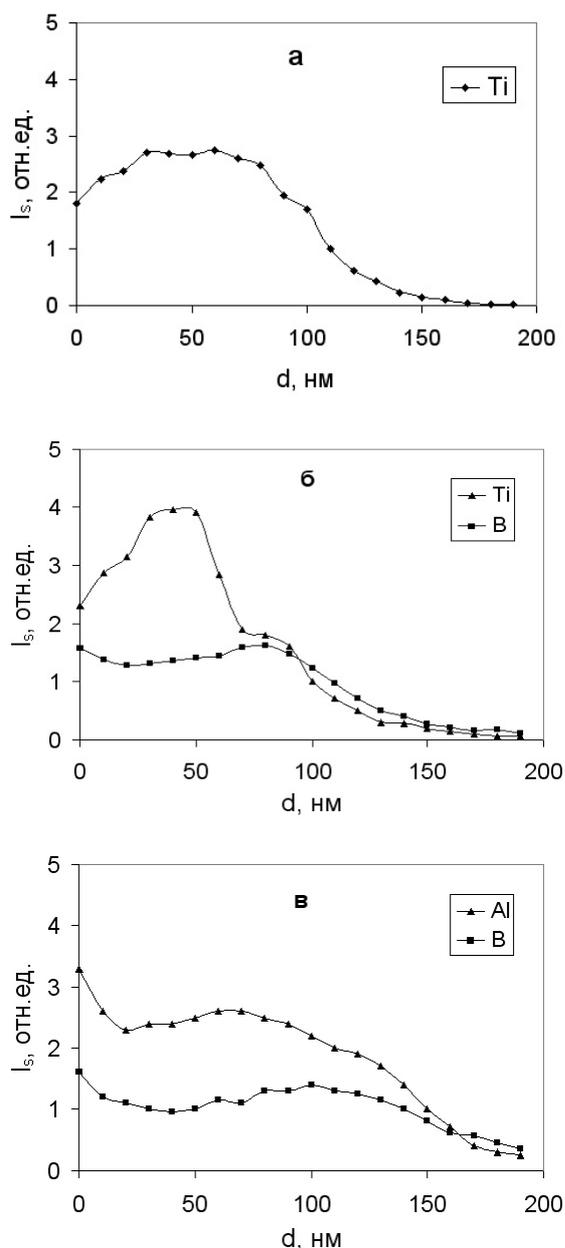


Рис. 1. Кривые изменения глубины внедрения индентора ( $h$ ) в поверхностный слой образцов с ростом нагрузки ( $P$ ) при наноиндентировании облученных пучком ионов (Ti+V) сталей ШХ-15 (а) и 38ХНЗМФА (б)

Таблица 1. Средние значения нанотвердости  $H$ , модуля упругости  $E$  и износостойкости  $\Delta t/\Delta m$  образцов в зависимости от дозы облучения и элементного состава ионных пучков

Материал образцов	Состав ионного пучка	Доза облучения, мКл/см <sup>2</sup>	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\Delta t/\Delta m$ , 10 <sup>2</sup> ·с/мг
38ХНЗМФА	–	–	6,9±0,8	186±20	2,3±0,4
	Al +V	32,0	14,2±2,2	281±34	8,0±1,0
		16,0	9,8±1,4	206±15	3,9±0,6
	Ti +V	32,0	22,0±3,4	242 ±25	6,3±1,0
	Ti	32,0	14,6±1,6	250±20	2,3±0,7
ШХ-15	–	–	10,1±0,8	199±23	11,2±1,2
	Al +V	32,0	19,9±2,1	267±29	36,0±3,4
		16,0	14,2±1,4	206±15	14,8±1,6
	Ti +V	32,0	24,1±3,0	236±27	18,0±4,7
	Ti	32,0	16,0±2,1	214±23	11,3±2,0

Сравнение кривых  $I_s(d)$  показывает, что при облучении стали однокомпонентным пучком ио-



**Рис. 2.** Распределение концентрации элементов по толщине поверхностного слоя образцов стали ШХ-15 при имплантации пучками ионов Ti (а), (Ti+V) (б) и (Al+V) (в) при дозе облучения 32 мКл/см<sup>2</sup>

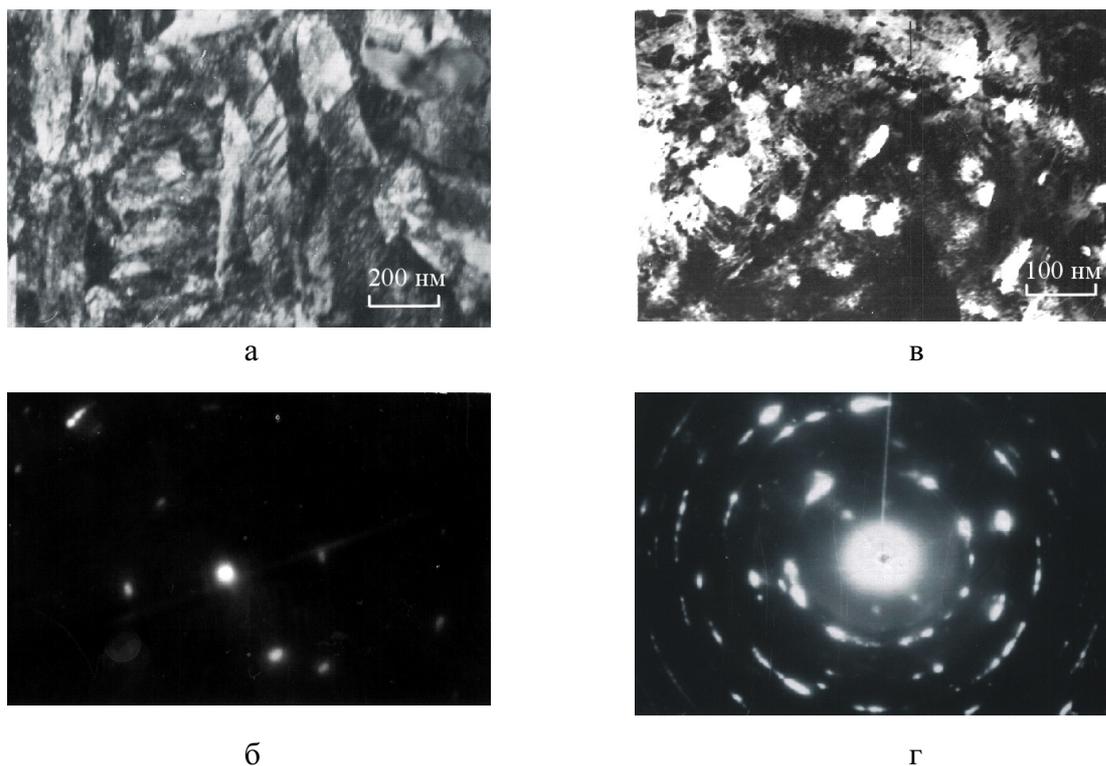
нов Ti и двухкомпонентным (Ti+V) в поверхностном слое создается более высокая (в ~1,6 раза) концентрация атомов титана во втором случае. Толщина легированного титаном слоя в обоих случаях достигает 100...110 нм. Кроме того, при имплантации композиции ионов (Ti+V) поверхностный слой на глубину 140...150 нм обогащается бором с примерно одинаковой концентрацией по всей толщине слоя (рис. 2, б). Применяемые в настоящей работе режимы имплантации ионов Ti, (Ti+V) и (Al+V) не приводят к перераспределению углерода в поверхностном слое, так что его концентрация остается на уровне исходной. При имплантации композиции ионов (Al+V) поверхностный слой равномер-

но обогащается алюминием и бором на глубину 150...160 нм (рис.2, в). Определенное на основе полученных концентрационных профилей среднее значение глубины внедрения ионов бора несколько ниже расчетной величины 82 нм проективной длины их пробега  $R_p$  в железе [10] при величине зарядности этих ионов, равной 1. Отклонение экспериментального значения от расчетного может быть связано с влиянием на распределение имплантированных ионов реального структурно-фазового состояния и химического состава стали, отличающихся от чистого железа, для которого проводился расчет. В то же время, для ионов титана и алюминия они в ~2 раза превышают величину  $R_p=23$  и 41 нм [10], соответственно, что может быть обусловлено увеличением их зарядности выше 1, что, как показано в [11, 12], имеет место для пучков ионов металлов, генерируемых вакуумно-дуговыми ионными источниками.

Наблюдения с помощью ПЭМ фольг, приготовленных из ионно-имплантированных образцов исследуемых сталей, показали следующие изменения в приповерхностном слое. Исходная микроструктура стали ШХ-15 – мартенсит отпуска плюс карбиды  $(FeCr)_3C$  и  $(CrFe)_{23}C_6$  (рис. 3, а, б). Дефектная структура кристаллов пакетного и пластинчатого мартенсита представлена дислокационными сетками и двойниками. Скалярная плотность дислокаций  $\langle \rho \rangle$  равна  $\approx 0,8 \dots 1,0 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, избыточная плотность дислокаций одного знака  $\rho_2 \approx 0,3 \dots 0,5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Отличие исходной микроструктуры стали 38ХНЗМФА заключается в значительном снижении объемной доли пластинчатого мартенсита и карбидов  $(CrFe)_{23}C_6$  и меньшей в ~2...3 раза плотности дислокаций в кристаллах, а также наличии дополнительной мелкодисперсной карбидной фазы VC.

При имплантации ионов Ti с дозой 32 мКл/см<sup>2</sup> выделяется интерметаллидная фаза  $TiFe_2$  с размером частиц 15...20 нм. Плотность дислокаций повышается в ~1,2...1,3 раза. В стали ШХ-15 дополнительно происходит частичный распад цементита  $(FeCr)_3C$  и образование микровыделений карбидной фазы TiC размером 3...5 нм.

Облучение двухэлементным пучком ионов (Al+V) приводит к образованию в поверхностном слое сталей интерметаллидов  $Fe_3Al$  и боридов  $Fe_2B$ , а также дополнительно – боридов  $AlFe_3B_3$  в стали 38ХНЗМФА и карбидов  $AlFe_3C$  в стали ШХ-15. Размеры микровыделений этих фаз не превышают 5...10 нм. При уменьшении дозы облучения до 16 мКл/см<sup>2</sup> понижается плотность боридных и карбидных частиц. Уровень внутренних упругих напряжений внутри мартенситных кристаллов выше, чем при имплантации ионов титана. На электроннограммах наблюдается расщепление матричных рефлексов, свидетельствующее о больших азимутальных разориентировках кристаллов, достигающих 10...15°. Одной из причин фрагментации кристаллов мартенсита при имплантации ионов



**Рис. 3.** Микроструктура (а, в) приповерхностного слоя стали ШХ-15 и картина микродифракции (б, г), полученные с помощью ПЭМ. (а, б – необлученный образец, в, г – облученный композицией ионов (Ti +V) при дозе 32 МКл/см<sup>2</sup>)

(Al+V) может быть значительное превышение концентрации бора в  $\alpha$ -Fe над равновесной. Бор является примесью внедрения и производит сильные упругие искажения решетки. Другой причиной может быть повышение избыточной плотности дислокаций одного знака до  $0,6...0,7 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, вызывающих значительную величину изгиба-кручения кристаллической решетки [13].

При имплантации композиции ионов (Ti+V) (рис. 3, в, г) выделяются новые фазы – бориды Fe<sub>2</sub>B, TiB и интерметаллид TiFe<sub>2</sub>, а в стали ШХ-15 также карбид TiC. При дозе облучения 16 МКл/см<sup>2</sup> размеры выделившихся фаз малы, при этом плотность боридных и карбидных частиц значительно выше, чем интерметаллидных. По границам мартенситных реек наблюдаются небольшие участки аморфной фазы. С увеличением дозы размер и плотность боридных и карбидных частиц возрастает. Размер интерметаллидных частиц достигает 15...20 нм, боридов и карбидов – менее 5 нм. Интерметаллидная фаза TiFe<sub>2</sub> растворяется. Поскольку она принадлежит к типу легкоаморфизируемых [13], то, возможно, частицы TiFe<sub>2</sub> являются центрами зарождения аморфной фазы внутри мартенситных кристаллов, концентрируя в своей окрестности атомы бора. Повышается плотность дислокаций, при этом ее зарядовая величина  $\rho_{\pm}$  достигает весьма высоких значений  $0,8...1,0 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. В результате происходит более глубокое наноструктурирование матричной кристаллической решетки. Азимутальная разориентировка кристаллов, изме-

ряемая по расщеплению матричных рефлексов, достигает 15...20°. Аморфизация затрагивает не только приграничные области мартенситных кристаллов, но и начинает распространяться внутри них. На картине микродифракции вначале наблюдается вытягивание матричных рефлексов, а затем с увеличением дозы облучения образование прерывистых дифракционных колец и возникновение слабого диффузного гало внутри одного или двух первых кольцевых рефлексов матричной фазы (рис. 3, г). При снятии электронограммы с участка поверхности со значительной долей аморфной фазы получается картина, состоящая из центрального гало и диффузных кольцевых рефлексов, положения максимумов интенсивности которых соответствуют отражениям (110) и (211)  $\alpha$ -Fe.

Согласно [1] основной вклад в увеличение нанотвердости образцов исследованных сталей при облучении пучком ионов титана, по-видимому, дает механизм дисперсионного упрочнения. Эффективность дисперсионного упрочнения может быть обусловлена выделением мелкодисперсных интерметаллидных и карбидных частиц в поверхностном слое. Роль твердорастворного упрочнения в силу небольшого различия атомных радиусов титана и железа будет менее заметной, поскольку титан является примесью замещения и не производит значительных упругих искажений решетки. Также небольшим будет вклад в упрочнение наблюдаемого при имплантации ионов титана слабого увеличения плотности дислокаций. Отсутствие влияния

облучения ионами Ti на износостойкость сталей, несмотря на упрочнение поверхностного слоя, может быть связано с повышенной хрупкостью интерметаллидной фазы TiFe<sub>2</sub>, принадлежащей к фазам Лавеса. Образование этой фазы приводит к увеличению вероятности зарождения трещин и сколов в поверхностном слое [14] и выкрашиванию фрагментов вследствие хрупкого разрушения в процессе изнашивания.

При обработке поверхности пучком ионов (Ti+B) происходит выделение тонкодисперсных частиц боридов титана и железа с высокой плотностью, что делает вероятным дополнительный прирост величины дисперсионного упрочнения. Замена в пучке части ионов титана на бор, который является примесью внедрения и производит значительные упругие искажения решетки, приводит в свою очередь к увеличению вклада твердорастворного упрочнения. Как показывают результаты электронномикроскопического исследования, плотность дислокаций в этом случае имеет наибольшую величину, поэтому более значительным должен стать дислокационный вклад в упрочнение. Поскольку существенное развитие приобретает процесс наноструктурирования решетки (величина азимутальных разориентировок 15...20°), то возрастает также вклад механизма зернограничного упрочнения. Таким образом, наблюдаемое при облучении сталей двухкомпонентным пучком ионов (Ti+B) значительное повышение нанотвердости обусловлено одновременным увеличением вкладов в упрочнение четырех указанных выше механизмов. Как показано, при облучении поверхностного слоя сталей пучком ионов (Ti+B) происходит растворение хрупкой фазы Лавеса TiFe<sub>2</sub> с образованием на ее месте аморфной фазы, что при одновременном общем упрочнении поверхностного слоя должно приводить к повышению его износостойкости. Дополнительное повышение износостойкости производят тонкодисперсные частицы боридов титана и железа, выделяющиеся в поверхностном слое с высокой плотностью.

При облучении поверхностного слоя сталей двухкомпонентным пучком ионов (Al+B) вклад дисперсионного упрочнения также будет повышаться в силу увеличения количества и плотности микровыделений. В то же время более значительной становится роль твердорастворного упрочнения и упрочнения за счет повышения плотности дислокаций. Первое – по причине дополнительно-

го к алюминию легирования решетки атомами бора, которые являются примесью внедрения и производят более сильные упругие искажения решетки, чем атомы алюминия. Второе – в силу более значительного роста плотности дислокаций, чем в случае имплантации только ионами титана, но меньшего, чем при обработке пучком ионов (Ti+B). Кроме того, в улучшение механических свойств вносит свой вклад механизм зернограничного упрочнения, так как при имплантации композиции ионов (Al+B) наблюдается достаточно существенная фрагментация кристаллической решетки и уменьшение величины зерна основной фазы. Более высокие значения износостойкости, наблюдаемые при имплантации ионов (Al+B), могут быть обусловлены выделением кроме тонкодисперсных частиц боридов также высокоизносостойкой интерметаллидной фазы Fe<sub>3</sub>Al. В отличие от имплантации ионами Ti и (Ti+B) в поверхностном слое отсутствуют хрупкие фазы, которые могут снижать его износостойкость.

#### ВЫВОДЫ:

1. Вакуумно-дуговая импульсно-периодическая имплантация пучками ионов (Al+B), (Ti+B) и Ti поверхностного слоя сталей 38ХН3МФА и ШХ-15 может приводить к увеличению в 2...3 раза нанотвердости и износостойкости.
2. Облучение сталей в исследованных условиях двухкомпонентными ионными пучками (Al+B) и (Ti+B) приводит к более значительному улучшению механических свойств, чем однокомпонентным пучком ионов Ti.
3. Наибольшее возрастание нанотвердости наблюдается при облучении сталей пучками ионов (Ti+B), а износостойкости – при облучении пучками ионов (Al+B). Величина этих эффектов возрастает с увеличением дозы облучения.
4. На основе исследования структурно-фазового состояния модифицированных слоев и концентрационных профилей внедренных элементов методами ПЭМ и МСВИ показано, что наблюдаемое изменение трибомеханических свойств сталей 38ХН3МФА и ШХ-15, облученных пучками ионов (Al+B), (Ti+B) и Ti, может быть связано с различной величиной вклада в упрочнение поверхностного слоя четырех основных действующих механизмов – дисперсионного, твердорастворного, дислокационного и зернограничного.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашенко О.В., Гирсова Н.В., Гашенко С.А., Шаркеев Ю.П., Кривококов В.П. Микротвердость ионно-имплантированных металлов // Физика и химия обработки материалов – 1997. – № 4. – С. 13–18.
2. Kluge A., Langguth K., Öchsner R., Kobs K., Ryssel H. Examination of Wear, Hardness and Friction of Nitrogen-, Boron-, Silver-, Lead- and Tin-implanted Steels with Different Chromium Contents // Mater. Sci. Eng. – 1989. – V. A115. – P. 261–265.
3. Kobs K., Dimigen H., Denisstn C.J.M., Gerritsen E. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57. – № 16. – P. 1622–1624.
4. Sioshansi P., Au J.J. Improvements in Sliding Wear for Bearing-grade Steel Implanted with Titanium and Carbon // Mater. Sci. Eng. – 1985. – V. 69. – P. 161–166.
5. Fukui Y., Hirose Y., Iwaki M. Process of structure change in iron during titanium implantation // Thin Solid Films. – 1989. – V. 176. – № 1. – P. 165–172.

6. Пучкарева Л.Н., Чесноков С.М., Шулепов И.А. Особенности ионной имплантации вольфрама, молибдена и углерода при использовании одноэлементных и композиционных катодов в частотно-импульсном режиме // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 5. – С. 11–15.
7. Абдрашитов В.Г., Рыжов В.В., Сергеев В.П., Яновский В.П. Исследование температурного режима мартенситных сталей при высокодозной ионной имплантации // Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 4. – С. 22–27.
8. Oliver W., Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7. – №. 6. – P. 1564–1583.
9. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983. – 296 с.
10. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей / Под ред. А.Ф. Буренкова, Ф.Ф. Комарова, М.А. Кумахова, М.М. Темкина – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
11. Brown I.G., Feinberg B. and Galvin J.E. Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63. – № 10. – P. 4889–4898.
12. Sasaki J., Brown I.G. Ion spectra of vacuum arc plasma with compound and alloy cathodes // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 66. – № 11. – P. 5198–5203.
13. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н. Аморфизация металлов методами ионной имплантации и ионного перемешивания // Известия вузов. Физика. – 1994. – № 8. – С. 3–29.
14. Grummon D.S., Morrison D.J., Jones J.W., Was G.S. Ion implantation and fatigue crack initiation: interaction of persistent slip bands with modified surface layers // Mater. Sci. Eng. A. – 1989. – V. 115. – P. 331–336.

УДК 678.5

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ КОНТАКТЕ С ЖИДКИМИ СРЕДАМИ

Н.Н. Минакова, А.Ю. Бортников

Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул

*Рассматривается поведение в жидких агрессивных средах полимеров, наполненных высокодисперсными марками технического углерода. Установлено, что вклад технического углерода в стабильность объемного электрического сопротивления при работе в жидкой агрессивной среде не ограничен параметрами дисперсности и структурности. На примере печного технического углерода показано, что существенную роль играют органические соединения поверхности, которые избирательно реагируют на вид растворителя.*

Резистивные изделия из наполненных техническим углеродом полимеров зачастую работают в агрессивных средах самого широкого спектра. В литературе, в том числе и в ряде монографий, описана природа дестабилизирующего воздействия, зависимость интенсивности набухания от надмолекулярной структуры полимера, формы и строения макромолекул, вида растворителя и т.д. [1, 2]. Основное внимание при этом уделяется вкладу деструкции полимера в изменение физико-механических характеристик композиционных материалов.

Поведение в агрессивных средах резистивных наполненных техническим углеродом полимеров, в частности, изменение их электрофизических характеристик, рассматривается существенно меньше. При этом в основном изучается роль связующей основы, поскольку давно известен факт увеличения объемного сопротивления ( $\rho_v$ ) композита за счет проникновения жидкой среды в полимер [3]. Вкладу наполнителя в физикохимию диффузионных процессов уделяется существенно меньше внимание. Он, согласно исследованиям, зависит от уровня активности технического углерода [4]. Увеличение энергетической активности технического углерода в наполненном полимере приводит к возрастанию межфазных взаимодействий, повышая как стойкость к набуханию, так и механические

свойства [5]. В настоящее время не подвергается сомнению общий принцип действия активного наполнителя, заключающийся не только в физическом уменьшении доли полимера в композиции, но и в появлении развитой пространственной сетки, увеличивающей долю межфазного слоя [4]. На основании этого были предсказаны и подтверждены экспериментально существенное повышение  $\rho_v$  композиционного материала в любом растворителе при уменьшении концентрации дисперсного наполнителя, его ярко выраженная зависимость от вида связующего [3]. Однако процессы, изменяющие массу и объем материала в присутствии растворителя, из-за эффектов сложного межфазного взаимодействия не могут быть однозначно спроецированы на природу формирования  $\rho_v$  при набухании. Одни из них могут превалировать, другие — не оказывать существенного влияния. Возможно появление новых эффектов, заметно влияющих только на величину  $\rho_v$ . Представляет значительный интерес для прогнозирования свойств и выявления условий функционирования конкретных резистивных изделий исследование изменения  $\rho_v$  композиционного материала в агрессивной среде в зависимости от типа активного наполнителя.

Данная работа посвящена изучению влияния высокодисперсного наполнителя на стабильность