

**В. С. Гаврилова**, канд. техн. наук; **Є. О. Пашенко**, **С. Є. Шейкін**, доктори технічних наук<sup>1</sup>; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук<sup>2</sup>; **І. Ю. Ростозький**, канд. техн. наук;  
**В. М. Ткач**, д-р. фіз.-мат наук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, Україна, e-mail: vsgavrilova@gmail.com

<sup>2</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21021 м. Вінниця, Україна

## **ЗМІНА СТРУКТУРИ ТОНКИХ ШАРІВ ПОЛІМЕРНОГО ПОКРИТТЯ І ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ПІД ЧАС ХОЛОДНОГО ПЛАСТИЧНОГО ДЕФОРМУВАННЯ**

*Проведено дослідження структури та елементного складу приконтактних шарів полімерне покриття – титановий сплав до та після холодного пластичного деформування (ХПД) втулок з титанового сплаву ВТ1-0 з нанесеним епоксидним наноккомпозитом, який являє собою епоксидний полімер, модифікований полісилоксановими частинками з додаванням високодисперсного вуглецевого наповнювача. Показано, що в процесі пластичної деформації покриття відбувається фрагментація (подрібнення) його зерен. Між титановим сплавом і полімерним покриттям в процесі ХПД при контактному тиску до 2,2 ГПа утворюється перехідний шар товщиною близько 3 мкм, в якому ідентифіковані хімічні елементи як сплаву, так і полімерного покриття.*

***Ключові слова:** епоксидно-полісилоксановий наноккомпозит, титановий сплав, холодне пластичне деформування, структура, перехідний шар.*

### **Вступ**

В ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України були виконані дослідження, спрямовані на створення технологічного наповненого епоксидно-полісилоксанового покриття, структурованого модифікуючими і антифрикційними добавками, з комплексом властивостей, які вперше забезпечили можливість холодного пластичного деформування деталей із титанових сплавів з нанесеним покриттям без схоплювання з матеріалом інструменту в діапазоні контактних тисків до 3,2 ГПа [1, 2]. Експлуатаційні властивості полімерних покриттів, що застосовуються для формування пар тертя, залежать від хімічної природи, геометричних характеристик поверхні виробів та фізико-хімічних характеристик полімеру, які визначаються структурою, сформованою в результаті взаємодії між полімерною матрицею, наповнювачами і речовинами виробів, на які наносяться покриття [1]. Однак найменш вивченим аспектом при холодному пластичному деформуванні (ХПД) титанових сплавів є зміна структури контактуючих тонких шарів полімеру і металу [3].

В даній роботі описано результати дослідження методами сканувальної електронної мікроскопії зміни структури приконтактних шарів полімерне покриття – титановий сплав під час холодного пластичного деформування. Для дослідження вибрано полісилоксановий епоксидний наноккомпозит, склад і структура якого забезпечують ХПД титанових сплавів ВТ-6, ВТ-22 за контактних тисків до 3,2 ГПа [2].

### **Методика експерименту**

Полімерне покриття на основі епоксидної смоли з додаванням 3 % (за масою) полісилоксанових частинок (ПСЧ), ангідридного твердника, амінного прискорювача тверднення, а також антифрикційного наповнювача (графіт) наносили на попередньо

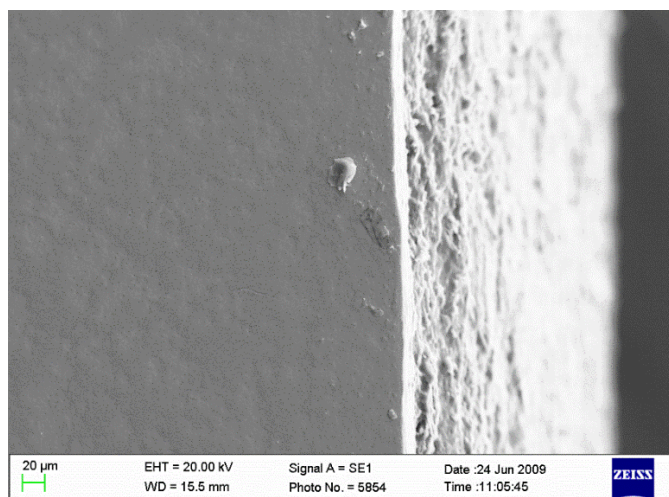
підготовані і знежирені робочі поверхні деталей з титанового сплаву ВТ1-0. Потім деталі з нанесеним покриттям поміщали в термошафу і проводили термообробку до повного отвердіння полімерної композиції.

Пластичне деформування одержаних деталей (втулок) здійснювали наступним чином [4]: через отвір втулки з нанесеним на його поверхню покриттям протягували низку деформуючих елементів. Розмір кожного наступного елемента більше попереднього на 0,1 мм, внаслідок чого контактний тиск підвищується. У процесі випробувань проводили вимірювання осьової сили за допомогою динамометра, оснащеного тензометричними датчиками. Контактний тиск визначали за методикою, описаною в [4].

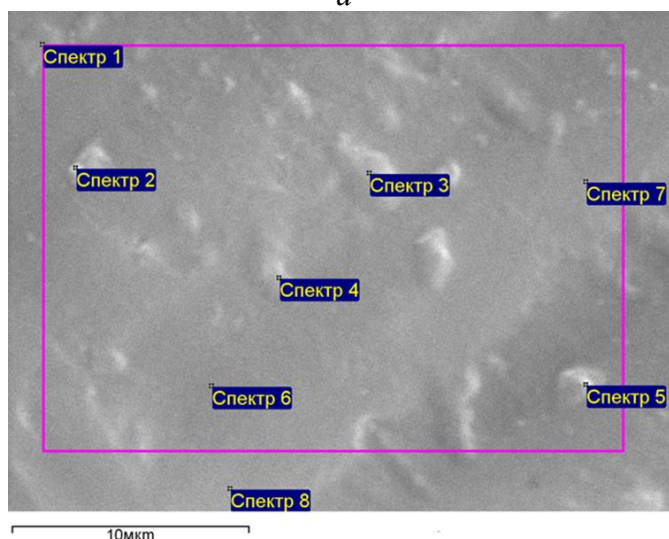
Вивчення структури та елементного складу приконтактних шарів полімерне покриття – титановий сплав проводили на растровому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50XVP.

### Результати дослідження та їх обговорення

Методом сканувальної електронної мікроскопії було проведено дослідження зразків титанового сплаву з нанесеним покриттям епоксидного композиту (рис. 1).



*a*



*б*

Рис. 1. Структура полімерного композитного покриття, нанесеного на титановий сплав ВТ1-0: переріз сплав – покриття (а) і поверхня покриття (б); елементний склад виділених ділянок наведено в табл. 1

Видно, що товщина покриття епоксидного композиту становить близько 150 мкм (рис. 1, *a*). На рис. 1, *б* показано структуру поверхні покриття. Як видно з рис. 1, стан поверхні характеризується рівномірним розміщенням в полі рисунка віддалених одне від одного окремих зерен розміром близько 200 нм. Зерна розміром близько 500 нм утворюють подобу ланцюжків. І є окремі великі зерна розміром 1,0–1,5 мкм. Слід зазначити, що вказані зерна не фрагментовані, тобто не діляться на більш дрібні субзерна. Як видно з рис. 1, *a*, в площині перерізу зерна видовжені, причому розміщені вздовж площини ковзання деформуючого елемента при здійсненні ХПД.

Таблиця 1. Вміст елементів на різних ділянках структури покриття, показаного на рис. 1, *б*

Ділянка	Вміст елементів, % (за масою)		
	C	O	Si
1	76,65	21,87	1,48
2	74,17	24,14	1,69
3	75,27	23,54	1,19
4	73,42	25,01	1,57
5	74,01	24,22	1,77
6	77,46	20,40	2,14
7	77,16	21,14	1,70
8	75,81	22,14	2,05

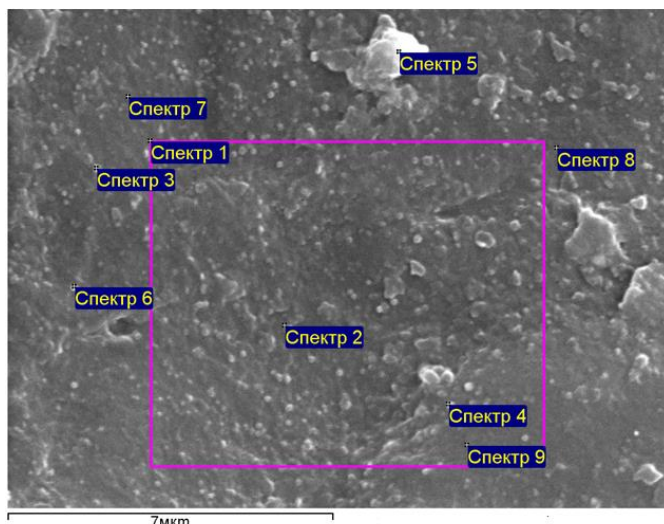
У процесі пластичної деформації структура покриття зазнає кардинальних змін (рис. 2). На рис. 2, *a* можна виділити досить великі агломерати розміром 1–3 мкм. Проте вони складаються з пов'язаних між собою дрібних зерен розміром 100–200 нм. Межі між ними, як правило, суцільні, чітко виражені. Таким чином, за рахунок пластичного деформування покриття сталася фрагментація (подрібнення) його зерен. Формування такої структури зазвичай сприяє підвищенню міцності покриття, оскільки значення мікроскопічної межі пружності, межі плинності або напруження течіння, що відповідає фіксованому ступеню пластичної деформації, зростає зі зменшенням розміру зерна згідно зі співвідношенням Холла–Петча [5]:

$$\sigma_s = \sigma_0 + K_y d_z^{-0,5}$$

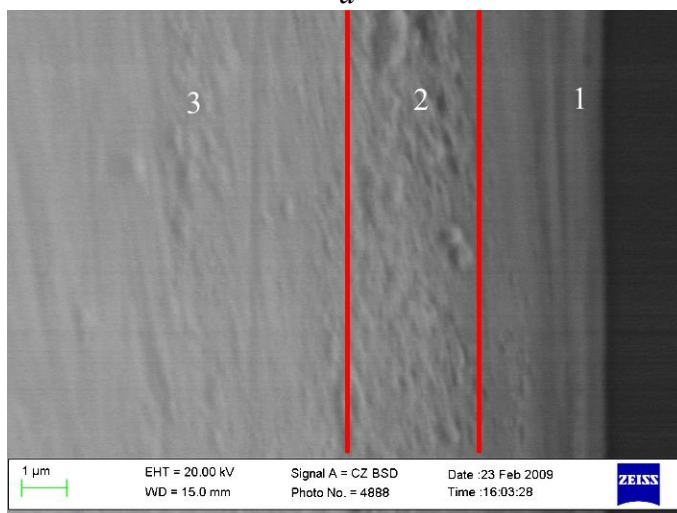
де  $\sigma_s$  – напруження течіння;  $\sigma_0$ ,  $K_y$  – константи,  $d_z$  – розмір зерна.

На рис. 2, *б* показано структуру перерізу полімерне композитне покриття – титановий сплав, виготовленого після проведення процесу холодного пластичного деформування. У структурі чітко виділяються три області: перша відповідає пластично деформованому полімерному покриттю, третя показує пластичну деформацію титанового сплаву, і центральна, перехідна, відрізняється характерними довгастими зернами довжиною 1–2 мкм і шириною від 200 до 700 нм.

Дослідження методом локального рентгеноспектрального аналізу складу зазначеного перерізу показало, що між титановим сплавом і полімерним композиційним покриттям (див. рис. 2, *б*) в процесі ХПД при контактному тиску до 2,2 ГПа утворюється перехідний шар товщиною близько 3 мкм, в якому ідентифіковані хімічні елементи як сплаву (Ti, концентрація за масою C ~ 66 %), так і полімерного покриття (C, C ~ 28 %) [6]. Товщина решти покриття становить близько 3 мкм. У ньому встановлено наявність хімічних елементів (карбону C, кремнію Si, кисню O), властивих тільки нанесеному полімерному покриттю, та незначна кількість титану (C = 0,66–3,84 %, див. табл. 2).



а



б

Рис. 2. Структура полімерного композитного покриття, нанесеного на титановий сплав VT1-0, після ХПД: поверхня покриття (а) і переріз сплав – покриття (б); елементний склад виділених ділянок наведено в табл. 2

Таблиця 2. Вміст елементів на різних ділянках структури покриття після ХПД, наведеного на рис. 2, б

Ділянка	Вміст елементів, % (за масою)			
	C	O	Si	Ti
1	83,04	12,19	2,30	2,47
2	84,57	10,21	2,45	2,77
3	85,63	12,14	1,36	0,87
4	75,42	16,70	4,04	3,84
5	72,36	23,91	2,65	1,08
6	82,01	15,68	1,55	0,76
7	89,88	8,10	1,36	0,66
8	88,38	8,48	1,73	1,41
9	81,28	10,16	4,37	4,19

## Висновки

При нанесенні на титановий сплав VT1-0 епоксидного композиту з додаванням 3 % (за масою) ПСЧ і графіту формується покриття товщиною близько 150 мкм. Стан його поверхні характеризується рівномірним розміщенням віддалених одне від одного окремих зерен розміром близько 200 нм. Зерна розміром близько 500 нм утворюють подобу ланцюжків. При цьому розмір окремих зерен становить 1–1,5 мкм. У процесі пластичної деформації структура покриття зазнає кардинальних змін. Формуються крупні агломерати розміром 1–3 мкм, які складаються з пов'язаних між собою дрібних зерен розміром 100–200 нм. Межі між ними, як правило, суцільні, чітко виражені, тобто за рахунок пластичного деформування покриття відбувається фрагментація (подрібнення) його зерен.

Між титановим сплавом і полімерним покриттям в процесі ХПД при контактному тиску до 2,2 ГПа утворюється перехідний шар товщиною близько 3 мкм, в якому ідентифіковані хімічні елементи як сплаву (Ti, концентрація за масою  $C \sim 66\%$ ), так і полімерного покриття ( $C, S \sim 28\%$ ). Товщина решти покриття складає близько 3 мкм. У ньому виявлено наявність хімічних елементів (карбону, кисню, кремнію), властивих тільки нанесеному полімерному композиту, та незначна кількість титану ( $C = 0,66\text{--}3,84\%$ ).

V. S. Havrylova, E. O. Pashchenko, S. E. Sheikin<sup>1</sup>, S. V. Zhylytova<sup>2</sup>, I. Yu. Rostotskii, V. M. Tkach<sup>1</sup>

<sup>1</sup>N :V :Bakul Institut for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

<sup>2</sup>Vasily Stus Donetsk National University

## THE STRUCTURE CHANGE OF THIN LAYERS OF POLYMER COATING AND TITANIUM ALLOY DURING COLD PLASTIC DEFORMATION

*A study of the structure and elemental composition of the contact layers of a polymer coating – a titanium alloy before and after cold plastic deformation (CPD) of VT1-0 titanium alloy bushings coated with an epoxy nanocomposite was made. A nanocomposite is an epoxy polymer that has been modified with polysiloxane particles with the addition of a highly dispersed carbon filler. It is shown that in the process of plastic deformation of the coating, fragmentation (crushing) of its grains occurs. Between the titanium alloy and the polymer coating during the CPD process at a contact pressure of up to 2.2 GPa, a transition layer of a thickness of about 3 μm is formed, in which the chemical elements of both the alloy and the polymer coating are identified.*

**Key words:** epoxy-polysiloxane nanocomposite, titanium alloy, cold plastic deformation, structure, transition layer.

В.С. Гаврилова, Е.А. Пашченко, С.Е. Шейкин<sup>1</sup>, С.В. Жильцова<sup>2</sup>, И.Ю. Росточкий, В.Н. Ткач<sup>1</sup>

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет имени Василия Стуса

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ И ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВО ВРЕМЯ ХОЛОДНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

*Проведено исследование структуры и элементного состава приконтактных слоев полимерное покрытие – титановый сплав до и после холодного пластического деформирования (ХПД) втулок из титанового сплава VT1-0 с нанесенным эпоксидным наноккомпозитом. Наноккомпозит представляет собой эпоксидный полимер, который был модифицирован*

полисилоксановыми частицами с добавлением высокодисперсного углеродного наполнителя. Показано, что в процессе пластической деформации покрытия происходит фрагментация (дробление) его зерен. Между титановым сплавом и полимерным покрытием в процессе ХПД при контактном давлении до 2,2 ГПа образуется переходный слой толщиной около 3 мкм, в котором идентифицированы химические элементы как сплава, так и полимерного покрытия.

**Ключевые слова:** эпоксидно-полисилоксановый наноккомпозит, титановый сплав, холодное пластическое деформирование, структура, переходной слой.

### Література

1. Gavrilova V.S., Pashchenko E.A., Zhil'tsova S.V., Mikhal'chuk V.M., Mamunya E.P., Dub S.N., Tkach V.N. Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys // *Journal of Superhard Materials*. – 2017. – Vol. 39, N 6. P. 405–415.
2. Пат. на винахід 107527 Україна, МПК, С10М 175/00 С08L 63/00. Антифрикційний матеріал для холодної обробки металів тиском / В.С. Гаврилова, В.М. Михальчук, С.В. Жильцова, Т.І. Григоренко, І.Ю. Ростоцький, С.Є. Шейкін, Є.О. Пащенко, О.М. Кошкін; заявник і патентовласник – Інститут надтвердих матеріалів НАН України. Заявл. 24.07.13. Опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1.
3. Havrylova V. S., Zhyltsova S. V., Pashchenko E. O., Babkina N. V., Hryhorenko T. I., Tkach V. M. Transformation of the epoxy-polysiloxane nanocomposite structure under the action of high shear stresses // *International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018)*. Book of abstracts, 27–30 August 2018. – Kyiv: Publishing House SME “Burlaka”, Kyiv, Ukraine, 2018. – P. 377.
4. Розенберг А.М., Розенберг О.А., Пасечник М.С. и др. Новая комплексная методика испытания технологических смазок для обработки металлов давлением // *Технологические смазки*. Вып. II. – Киев, 1971. – С. 46–52.
5. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – К.: Наукова думка, 1975. – 315 с.
6. Шило А.Е., Шейкин С.Е., Гаврилова В.С., Ткач В.Н., Ростоцкий И.Ю. Антифрикционное покрытие из полимерного композита для холодного пластического деформирования деталей из титановых сплавов // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Вып. 12. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – С. 467–470.

Надійшла 26.06.20

### References

1. Gavrilova, V.S., Pashchenko, E.A., Zhil'tsova, S.V., et al. (2017). Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys. *J. of Superhard Materials*, Vol. 39, 6, 405–415.
2. Havrylova, V. S., Mykhalchuk, V. M., Zhyltsova, S. V., Hryhorenko, T. I., Rostotskyj, I. Yu., Sheikin, S.E., Pashchenko, E. O., & Koshkin, O. M. (2015). Patent of Ukraine 107527 [in Ukrainian].
3. Havrylova, V. S., Zhyltsova, S. V., Pashchenko, E. O. et al. (2018) Transformation of the epoxy-polysiloxane nanocomposite structure under the action of high shear stresses. *Proceedings from Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018) '18: бнд*

- International Research and Practice Conference (August 27 to 30, 2018)*.(p. 377). Kyiv: Publishing House SME “Burlaka”.
4. Rozenberg, A. M., Rozenberg, O. A., Pasechnik M. S. at al. (1971). Novaia kompleksnaia metodika ispytaniia tekhnologicheskikh smazok dlia obrabotki metallov davleniem [New comprehensive test method for technological lubricants for pressure treatment of metal]. *Tekhnologicheskie smazki. – Technological lubricants*, 2, 46–52 [in Russian].
  5. Trefilov V. I., Milman Yu. V., Firstov S. A. (1975). *Fizicheskie osnovy prochnosti tugoplavkikh metallov [Physical basis of the refractory metals strength]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
  6. Shilo, A. E., Sheikin, S.E., Gavrilova, V. S. at al. (2009). Antifriktsionnoe pokrytie iz polimernogo kompozita dlia kholodnogo plasticheskogo deformirovaniia detalej iz titanovykh splavov [The polymeric composite antifriction coating for cold plastic deformation of titanium alloy parts]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 12, 467–470 [in Russian].

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-349-356

**Є. О. Пашенко**, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**<sup>1</sup>, кандидати технічних наук; **О. В. Бурячек**<sup>2</sup>, **Ю. Ю. Рум'янцева**, **В. М. Бичихін**, **Н. А. Щур**; **В. В. Шатохін**, канд. техн. наук; **А. Г. Довгань**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина, E-mail: lab6\_1@ukr.net

<sup>2</sup>ДП «Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро Прогрес» ім. акад. О. Г. Івченка, вул. Іванова, 2, м. Запоріжжя, Україна, 69068, E-mail: oleg1789@ukr.net

## ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ГІБРИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ В ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З РІЗНОЮ ЕНЕРГІЄЮ ЗВ'ЯЗКУ З КИСНЕМ

Досліджено процеси утворення та оптимізовано умови отримання олігомерних систем, що містять кластери ванадію, заліза, міді. Показано, що фізико-хімічна природа аніону в складі солей металів визначає положення рівноваги між іонами і кластерами в складі синтезованих олігомерів, причому зменшення здатності аніону до поляризації в 11,3 рази приводить до збільшення в 2,3–3,2 рази частинок металу, які знаходяться в олігомері у вигляді кластера.

**Ключові слова:** олігомерні системи; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; кластерна форма металу; здатність аніону до поляризації

В ІСМ НАН України розроблено перспективні зв'язуючі для створення високоміцних волокнистих композитів на основі гібридних полімерів, отриманих полімеризацією комплексних сполук олігофеніленів з металами, які здатні до адаптивної поведінки у відповідь на знакозмінні навантаження [1, 2]. Зазначені матеріали мають високі фізико-механічні властивості, але вимагають удосконалення структури для досягнення підвищених фізико-механічних характеристик.