

## АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ФАЗ ТВЕРДОЙ КОМПОНЕНТЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ NI-P-ФТОРОПЛАСТ И NI-B-ФТОРОПЛАСТ

Иванов В.В.

ФГУП ОКБ «ОРИОН», Новочеркасск, e-mail:valivanov11@mail.ru

Проанализированы возможные полиморфные модификации фаз твердой компоненты композиционных покрытий системы Ni-P-фторопласт и Ni-B-фторопласт.

**Ключевые слова:** композиционное покрытие, полиморфная модификация, фазовый переход второго рода

## ANALYSIS OF POSSIBLE POLYMORPHIC PHASES MODIFICATIONS OF THE COMPOSITIONAL COATINGS SOLID COMPONENT OF SYSTEMS NI-P-TEFLON AND NI-B-TEFLON

Ivanov V.V.

FGUE SDTU «ORION», Novocherkassk, e-mail:valivanov11@mail.ru

The possible polymorphic phase's modifications of the compositional coatings solid component of systems Ni-P-teflon and Ni-B-teflon was analyzed.

**Keywords:** compositional coatings, polymorphic modification, phase transition of the second order

Для композиционных покрытий на основе системы никель-фосфор-фторопласт [1-13] и электролитических покрытий на основе системы никель-бор-фторопласт [14-21] зарегистрирован эффект синергизма проявления износостойких и антифрикционных свойств. Установлено, что синергизм твердой и смазочной компонент композиционных покрытий заключается в концентрировании фаз смазочной компоненты на поверхности трения и в наличии наночастиц твердых фаз ( $Ni_3P$ ,  $Ni_2P$ ,  $Ni$  [4, 5, 12] или  $Ni_3B$ ,  $Ni_2B$ ,  $Ni$  [14-16]), проявляющих свойства твердых смазок. В работах [1, 12, 22] показано, что износостойкость покрытий при трибологическом воздействии может быть обусловлена, в частности, способностью твердых фаз, в том числе и фазы  $Ni$  ( $Fm\bar{3}m$ ), к самовосстановлению за счет обратимых фазовых превращений.

Возможные фазовые превращения в кристаллах с  $Fm\bar{3}m$  симметрией без изменения ячейки могут быть получены на основе сравнения результатов теоретико-группового анализа высокосимметричных точек  $G$  и  $C$  в ГЦК зоне Бриллюэна [23] и результатов теоретико-решеточного анализа вероятных фаз с занятыми  $F$ -подрешеткой или подрешетками, образующимися при ее расслоении [24]. В табл. 1 для каждого варианта расслоения исходного кубического решеточного комплекса приведены возможные полиморфные модификации «материнской»  $Fm\bar{3}m$ -фазы. Первая строка табл. 1 представлена изорешеточными низко симметричными модификациями, в которых атомами заняты одинаковые подрешетки. Эти модификации отличаются между собой наборами остальных подрешеток и их характеристиками (кратностью, локальной симметрией).

**Таблица 1**

Симметрия фаз, образующихся при обратимых фазовых превращениях второго рода из  $Fm\bar{3}m$ -фазы с занятым решеточным комплексом  $F$

| Возможные изменения решеточного комплекса $F$ | Симметрия возможных полиморфных модификаций $Fm\bar{3}m$ -фазы (число формульных единиц в элементарной ячейке)  |
|---|---|
| $F \rightarrow F$                             | $F\bar{4}3m$ (4), $Fm\bar{3}$ (4), $F432$ (4), $Pn\bar{3}m$ (4), $Pn\bar{3}$ (4), $Pa\bar{3}$ (4), $P4_232$ (4), $P4_2/ncm$ (4), $Fmmm$ (4), $F222$ (4), $Pnnn$ (4), $Pbcn$ (4), $Cmca$ (4), $Ccca$ (4) |
| $F \rightarrow P + J$                         | $Pm\bar{3}m$ (4), $Pm\bar{3}$ (4)   |
| $F \rightarrow 4P$                            | $P4/mmm$ (2), $P422$ (2), $P4/m$ (2), $Pmmm$ (2), $Pnnn$ (4), $P222$ (2), $P2/m$ (2)  |
| $F \rightarrow 2I$                            | $P4_2/nnm$ (2), $P4_2/mnm$ (2), $P4/nnc$ (2), $P4/mnc$ (2), $I4/mmm$ (2), $I422$ (2), $I4/m$ (2), $Pnnm$ (4), $Immm$ (4), $I222$ (4)  |
| $F \rightarrow 2P_c$                          | $P4/mcc$ (4), $P4cc$ (4), $Pccn$ (4), $Pccm$ (4), $Pmma$ (2)  |
| $F \rightarrow 4R$                            | $R\bar{3}m$ (3), $R32$ (3), $R\bar{3}$ (3)  |
| $F \rightarrow 4R\{z\}$                       | $R3m$ (3), $R3$ (3)   |
| $F \rightarrow 4P\{z\}$                       | $P4mm$ (4), $P4$ (2), $Pmm2$ (4), $P2$ (2)  |
| $F \rightarrow 2I\{z\}$                       | $P4nc$ (4), $I4mm$ (2), $I4$ (2), $Pnn2$ (4), $Imm2$ (2)  |

Среди приведенных в таблице 1 фаз присутствуют и деформационные модификации.

В случае совпадения вектора деформации ячейки с осью третьего порядка  $Fm\bar{3}m$ -фазы имеем вариант плотнейшей гексагональной упаковки тригональных слоев из атомов никеля и возможное при трении образование наночастиц. Цепочки обратимых фазовых превращений второго рода, сохраняющих ось третьего порядка  $Fm\bar{3}m$ -фазы в кубических и ромбоэдрических модификациях фаз, могут быть следующими:

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow (Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}m, P4_232) \leftrightarrow (Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, Pa\bar{3});$$

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}m \leftrightarrow (R\bar{3}, R3m, R32) \leftrightarrow R\bar{3};$$

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow (F\bar{4}3m, F432) \leftrightarrow (R\bar{3}m, R32) \leftrightarrow R\bar{3}.$$

В случае совпадения вектора деформации ячейки с осью четвертого порядка  $Fm\bar{3}m$ -фазы имеем вариант плотной тетрагональной упаковки квадратных слоев из атомов никеля. Цепочки обратимых фазовых превращений второго рода, сохраняющих ось четвертого порядка  $Fm\bar{3}m$ -фазы в кубических и тетрагональных, модификациях фаз, могут быть следующими:

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow (F\bar{4}3m, Fm\bar{3}, F432) \leftrightarrow (P4/mmm, P422, P4/m);$$

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow P4_232 \leftrightarrow (Pn\bar{3}m, Pn\bar{3}) \leftrightarrow (I4/mmm, I422, I4/m);$$

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow (P4_2/ncm) \leftrightarrow (P4/mcc, P4cc).$$

Если вектор деформации ячейки с осью второго порядка  $Fm\bar{3}m$ -фазы, то цепочки обратимых фазовых превращений второго рода, сохраняющих эту ось  $Fm\bar{3}m$ -фазы в кубических, ромбических и моноклинных модификациях фаз, могут быть следующими:

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow (Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}m, P4_232) \leftrightarrow (P222, P2/m);$$

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow F432 \leftrightarrow (Pnmm, Immm) \leftrightarrow I222;$$

$$Fm\bar{3}m \leftrightarrow (F\bar{4}3m, F432) \leftrightarrow (Pccn, Pccm) \leftrightarrow Pmma.$$

На основе анализа фазово-разупорядоченного состояния трибосопряженных поверхностей в соответствии с методиками [25-34] и учета вероятного эффекта синергизма свойств компонентов покрытий за счет размерного и наноструктурного факторов возможен целенаправленный выбор эффективных модификаторов [1, 7-12]. Проанализируем некоторые из вероятных наноструктур с атомными оболочками фуллеренов октаэдрической ветви классификации. Характеристики всех полиэдров с симметрией октаэдра  $O_h$ , представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика полиэдров с симметрией  $O_h$

| Полиэдр   | Количество |       |        |
|---|------------|-------|--------|
|   | вершин     | ребер | граней |
| октаэдр $O\{3333\}$   | 6          | 12    | 8      |
| усеченный октаэдр $tO\{366\}$                               | 24         | 36    | 14     |
| кубооктаэдр $CO\{3434\}$                                    | 12         | 24    | 14     |
| усеченный куб $tC\{388\}$                                   | 24         | 36    | 14     |
| куб $C\{444\}$  | 8          | 12    | 6      |
| усеченный кубооктаэдр $tCO\{468\}$                          | 48         | 72    | 26     |
| ромбокубооктаэдр $RCO\{3444\}$                              | 24         | 48    | 26     |
| многогранник с топологией вершин $\{3.8.12\} + \{3.12.12\}$ | 72         | 108   | 38     |
| многогранник $\{3436\}$                                     | 36         | 72    | 38     |

Топологические преобразования с сохранением симметрии октаэдра  $O_h$  определяются известными соотношениями:

$$O\{3333\} \rightarrow tO\{466\} \rightarrow CO\{3434\} \rightarrow tC\{388\} \rightarrow C\{444\},$$

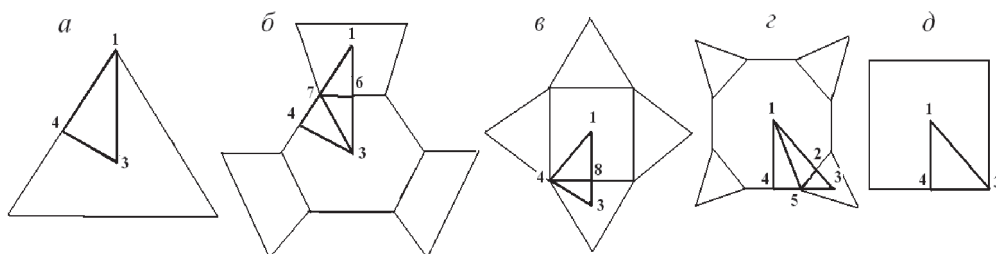
$$CO\{3434\} \rightarrow tCO\{468\} \rightarrow RCO\{3444\},$$

$$tO\{466\} \rightarrow \{2\{3.8.12\} + \{3.12.12\}\} \rightarrow \{3436\}.$$

Данные о возможных деформационных полиморфных модификациях для полиэдров с кубической симметрией могут быть получены при анализе фундаментальной области точечной группы  $O_h$ . Симметрический комплекс группы содержит центр симметрии, 12 поворотных осей симметрии 2-го порядка, 4 инверсионные оси симметрии 3-го порядка, 6 поворотных осей симметрии 4-го порядка и 12 плоскостей симметрии  $m$ .

Фундаментальная область группы – замкнутая неправильная трехгранная пирамида, ребрами которой являются ближайшие друг к другу оси симметрии 2-го, 3-го и 4-го порядка (рис. 1). Используемые в табл. 3 струк-

турные элементы фундаментальной области точечной группы  $O_h$  для фуллереноподобных наночастиц в форме усеченного октаэдра и в форме усеченного куба указаны на рис.1,б и 1,г, соответственно.



Соотношения структурных элементов модификаций фуллереноподобных частиц с симметрией  $O_h$ :  $O\{3333\}$  (а),  $tO\{366\}$  (б),  $CO\{3434\}$  (в),  $tC\{388\}$  (г),  $C\{444\}$  (д)

Таблица 3

Возможные структурные состояния фуллереноподобных наночастиц в форме усеченного октаэдра или усеченного куба

| Размерность структурного элемента | Симметрия орбиты | Собственная симметрия (группа $G^3$ )              |
|-----------------------------------|------------------|--|
| 1                                 | $O_h - m \ 3m$   | $C_{4v} - 4mm, C_{3v} - 3m, C_{2v} - mm2, C_s - m$ |
| 2                                 | $O_h - m \ 3m$   | $C_s - m, C_1 - 1$                                 |
| 3                                 | $O_h - m \ 3m$   | $C_1 - 1$  |

Таким образом, установлено, что фазовая и структурная разупорядоченность на поверхности композиционных покрытий после трибовоздействия может быть обусловлена, в частности, наличием фуллереноподобных наночастиц никеля с диаметром менее 0,5 нм с симметрией группы  $O_h$  и их вероятных деформационных модификаций. Все подобные наночастицы в соответствии с синергической моделью могут рассматриваться как «фазы» твердой компоненты, проявляющие свойства твердых смазочных материалов и эффективно влияющие на трибологические свойства покрытий [1, 12].

Отметим, что для уточнения величины эффекта синергизма квазифрактальный характер структурной организации поверхности композиционных покрытий также может быть учтен по предлагаемым в [35-46] методикам формирования, описания и интерпретации вероятных поверхностных фрактальных структур. Показано, что в случае трибологических воздействий квазифрактальные структуры могут быть аппроксимированы детерминистическими модулярными фракталами в 2D пространстве [47-52].

### Список литературы

- Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. 112 с.
- Иванов В.В. // Изв.вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2001. №3. С. 60-61.
- Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. Проблемы трибоэлектрохимии. 2005. С. 128-130.
- Иванов В.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М., Логинов В.Т. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2005. №4. С. 42-44.
- Иванов В.В., Иванов А.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2005. №3. С. 46-49.
- Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2008. № 4. С. 116-118
- Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2010. №5. С.72-75.
- Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2010. №6. С. 79-82.
- Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2011. №3. С. 54-57.
- Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2011. №5. С.47-50.
- Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2011. №6. С. 99-102.
- Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т. и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. 132 с.

13. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №8-1. С.65-66.
14. Иванов В.В., Иванов А.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В. // Журн. прикладной химии, 2006. Т.79. Вып.4. С.619-621.
15. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Сметанкин Г.П., Балакай И.В. // Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения, 2007. Вып. 1 (53) С. 92-97.
16. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2007. № 5. С. 56-58.
17. Иванов В.В., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В. и др. // Журн. прикладной химии, 2008. Т.81. Вып. 12. С.2059-2061.
18. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И., Христофориди М.П. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2008. № 4. С. 123-128.
19. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. // Ж. прикладной химии, 2009. Т.82. Вып. 5. С.797-802.
20. Иванов В.В., Балакай В.И., Сметанкин Г.П., Балакай И.В. Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения, 2009. Вып.1 (57). С.32-41.
21. Балакай В. И., Иванов В.В., Сметанкин Г.П., Мурзенко К.В. Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения, 2013. Вып.2 (66). С.121-128.
22. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
23. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Издательство АН УССР. 155 с.
24. Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J.D.H. Space groups and lattice complexes. US Dep. Commerce. Nat. Bur. Stand., Washington, 1975. V.134. 178 p.
25. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.4. С.26-29.
26. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №8-1. С.66-67.
27. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.4. С.30-33.
28. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.5. С.21-24.
29. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.5. С.25-28.
30. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №7. С.82-84.
31. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №.7. С.85-87.
32. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №.8. С.131-133.
33. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №8-1. С.25-27.
34. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №8-1. С.65-66.
35. Иванов В.В. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.5. С.29-31.
36. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №8. С.136-137.
37. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №8. С.134-135.
38. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №8. С.129-130.
39. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2013. №11. С.61-65.
40. Иванов В.В. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.9. С.89-93.
41. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.9. С.86-88.
42. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.10. С.158-160.
43. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.10. С.161-163.
44. Иванов В.В. // Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. №10(3). С.493.
45. Иванов В.В. // Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №.5. С.29-31.
46. Иванов В.В. // Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. №10(3). – С. 493-494.
47. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.35-37.
48. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.28-30.
49. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.31-33.
50. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.30-31.
51. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.33-35.
52. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.26-28.