

Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

Учредители:

ИФТТ РАН

ООО «Научно-техническое предприятие
«Виразж-Центр»

Редакция: ИФТТ РАН

Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл.

Тел./Факс: +7(49652)22493

<http://www.issp.ac.ru>

Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко

Издательство:

МАШИЗДАТ®

ООО НТП «Виразж-Центр»

Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомай-
ская, д. 49, корп. 1 офис 401.

Почтовый адрес: Россия, 105043, Москва, а/я 29

Тел.: 7 495 780-94-73

<http://www.machizdat.ru>

e-mail: virste@dol.ru

Директор журнала

М.А.Мензуллов

Вёрстка

А.А.Мензуллов

Отпечатано: ООО «РПЦ ОФОРТ» г. Москва, пр-кт

Будённого, 21

Заказ №

Тираж 100

Цена – договорная

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи и массовых коммуни-
каций.

Свидетельство о регистрации средства массовой
информации № ФС77-33449 от 08.10.2008.

*Авторы опубликованных материалов несут полную ответствен-
ность за достоверность приведённых сведений, а также за нали-
чие в них данных, не подлежащих открытой публикации. Мате-
риалы рецензируются.*

*Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материа-
лов, публикуемых в журнале, осуществляются только с
разрешения редакции.*

Главный редактор

С.Т. Милейко

д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия

Редакционная коллегия

М.И. Алымов

чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия

Р. А. Андриевский

д-р физ.-мат. наук, ИПХФ РАН, Россия

Ю.О. Бахвалов

д-р техн. наук, ГКНПЦ им. Хруничева, Россия

С.И. Бредихин

д-р физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Россия

Л.Р. Вишняков

д-р техн. наук, ИПМ НАНУ, Украина

В. В. Викулин

проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ»

В.М. Кийко

канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия

Ю.Р. Колобов

д-р физ.-мат. наук, проф., БелГУ, Россия

В.И. Костиков

чл.-корр. РАН, МИСИС, Россия

А.М. Куперман

д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия

С.А. Лурье

д-р физ.-мат. наук, ВЦ РАН, Россия

Б.Е. Победря

д-р физ.-мат. наук, проф., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия

В.Г. Севастьянов

д-р хим. наук, ИОНХ РАН, Россия

А.В. Серебряков

д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия

A.R. Bunsell

проф., Франция

K. Chawla

проф., США

T.W. Chou

проф., США

George C. Sin

проф., США

Shanyi Du

проф., Китай

T. Ishihara

проф. Япония

A. Kelly

проф., Великобритания

A. Koyama

проф. Япония

W.M. Kriven

проф., США

L.M. Manocha

проф., Индия

V.M. Orera

проф., Испания

H. Schneider

проф., Германия

K. Schulte

проф., Германия

M. Singh

проф., США

H.D. Wagner

проф., Израиль

Composites and Nanostructures

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

ISSN 1999-7590

Editor-in-Chief:

Professor **S.T. Mileiko**,
Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Editorial Board:

Professor **M.I. Alymov**

A.A. Baikov

Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia

Professor **R. A. Andriyevskii**

Institute of Problem of Chemical Physics of RAS, Russia

Dr **Yu.O. Bakhvalov**

Khronichev State Research and Production Space Center, Russia

Dr **S.I. Bredikhin**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **A.R. Bunsell**

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France

Professor **K. Chawla**

University of Alabama, USA

Professor **T-W. Chou**

University of Delaware, USA

Professor **T. Ishihara**

Japan

Professor **Shanyi Du**

Harbin Institute of Technology, China

Professor **A. Kelly**

University of Cambridge, UK

Dr **V.M. Kiiko**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **A. Koyama**

Kyoto University, Japan

Professor **Yu.R. Kolobov**

Belgorod State University, Russia

Professor **V.I. Kostikov**

State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys»,
Russia

Professor **W.M. Kriven**

The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

Dr **A.M. Kuperman**

Institute of Chemical Physics of RAS , Russia

Professor **S.A. Lurie**

Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia

Professor **L.M. Manocha**

Sardar Patle University, India

Professor **V.M. Orera**

Instituto de Cinica de Materiales, Spain

Professor **B.E. Pobyedrya**

Lomonosov Moscow State University, Russia

Professor **H. Schneider**

Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany

Professor **K. Schulte**

Technical University Hamburg – Hamburg, Germany

Professor **George C. Sih**

Lehigh University, Bethlehem, USA

Professor **A.V. Serebryakov**

Institute of Solid State Physics of RAS , Russia

Professor **V.G. Sevastyanov**

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS , Russia

Dr **M. Sing**

NASA Glenn Centre, USA

Professor **V.V. Vikulin**

FSUE ORPE «TEKNOLOGIYA» State Research Centre of the Russian
Federation, Russia

Dr **Leon Vishnyakov**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukrain

Professor **H.D. Wagner**

Weizmann Institute of Science, Israel

Established by:

Solid State Physics Institute
Russian Academy of Sciences
(ISSP RAS)
and
Science Technical Enterprise
«Virag-Centre» LTD
(MASHIZDAT)

ISSP RAS:

2, Institutskaya str., Chernogolovka, Moscow district., Russia, 142432

Tel./Fax: +7(49652)22493

<http://www.issp.ac.ru/journal/composites/>

Editor: Nelli Prokopenko

Publishing House:

STE Virag-Centre LTD
49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow,
Russia, 105264.
Phone: 7 495 780 94 73
<http://www.mashizdat.ru>

Director of journal

M.A. Menzullov

Making-up

A.A.Menzullov

*Subscriptions: please apply to one of the partners
of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC
«MK-Periodica» directly:
39, Gilyarovsky Street, Moscow Russia, 129110;
Tel: +7(495) 681-9137, 681-9763;
Fax +7(495) 681-3798
E-mail: info@periodicals.ru
<http://www.periodicals.ru>
(Inquire Komposity i nanostructurey)*

СОДЕРЖАНИЕ

Н.И.Новохатская, А.Н.Толстун, В.М.Кийко, А.А.Колчин, С.Т.Милейко

Влияние неоднородности упаковки волокон на механические свойства оксид-никелевых композитов 5

Исследуется важный аспект механического поведения композитов с оксидными волокнами и матрицами на основе никеля: влияние неоднородности распределения волокон в поперечном сечении на прочность и сопротивление ползучести композитов. Акцент сделан на свойствах ползучести. Показано, что для таких композитных систем, для которых характерно падение прочности границы раздела при больших объёмных содержаниях волокна, неоднородность распределения волокон в поперечном сечении приводит к уменьшению прочности границы раздела волокна и матрицы в волоконных кластерах, что в свою очередь, снижает сопротивление ползучести композита относительно такого же материала с той же средней объёмной долей волокна и однородным его распределением по сечению. Для системы с независимой от объёмного содержания волокна прочностью границы раздела неоднородность укладки волокон в поперечном сечении не будет приводить к снижению характеристик ползучести композита (с. 5–17; ил. 7).

И.Х.Бадамшин

Моделирование упругих характеристик нанокompозитов и нанотрубок 18

Показана возможность теоретического определения упругих характеристик нанокompозитов и их компонентов на примере композиции Ni–углеродная нанотрубка. Получено удовлетворительное соответствие расчетов и результатов эксперимента. Разработанный метод можно использовать для компьютерного моделирования моно- и поликристаллических материалов в условиях отсутствия экспериментальных данных (с. 18–23; ил. 3).

П.А.Белов

Теория сред с сохраняющимися дислокациями: обобщение модели Миндлина 24

В работе строится обобщенная модель среды с полями сохраняющихся дислокаций. Для построения модели используется «кинематический» вариационный принцип. В отличие от модели Миндлина осуществлен учет не только кривизн, связанных с градиентом свободной дисторсии, но и кривизн, связанных с градиентом стесненной дисторсии. В результате, в предположении обратимости процессов деформирования и физической линейности определяющих соотношений, строятся лагранжиан теории, уравнения Эйлера и спектр краевых задач (с. 24–38).

Л.Р.Вишняков, С.Ф.Кораблев

Углерод и композиты на его основе, получаемые гидротермальным синтезом(Обзор) 39

В обзоре кратко рассмотрены энергетический и природосберегающий аспекты производства новых материалов. Обоснована важность разработки низкоэнергетических технологий, в частности, гидротермального синтеза. Описаны преимущества растворных процессов и области их применения. Показано, что гидротермальная обработка биомасс в водных растворах приводит к образованию разнообразных углеродных материалов с развитой мезопористостью, в том числе наноструктурированных. Этот метод дает простой (в одну стадию), недорогой, экологически чистый путь получения углеродных материалов из других природных источников, нежели, например, сырая нефть и природный газ (с. 39–49; ил. 6).

Патенты 50

CONTENS

N.I.Novokhatskaya, A.N.Tolstun, V.M.Kiiko, A.A.Kolchin, S.T.Mileiko
AN EFFECT OF NON-HOMOGENEOUS FIBRE PACKING
ON MECHANICAL PROPERTIES OF OXIDE/NICKEL COMPOSITES 5

An important aspect of the mechanical behavior of oxide-fibre/nickel-based-matrix composites has been studying, that is an effect of non-homogeneous fibre distribution in a cross-section of the specimen on strength and creep resistance of the composites. A case of the creep resistance is emphasized. It has been shown that a non-homogeneous fibre distribution in composite systems characterized by decreasing the fibre/matrix interface strength at high fibre volume fractions yields a decrease in the composite creep resistance due to a decrease in the interface strength within fibre clusters. For composite systems, in which the interface strength does not depend of fibre volume fraction, a non-homogeneous fibre packing will not yield a decrease in the composite creep resistance (p. 5-17; fig. 7).

I.KH.Badamshin
MODELING OF ELASTIC CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITES
AND NANOTUBES 18

Possibility of theoretical evaluation of elastic characteristics of nanocomposites and their components CNT/Ni composite being an example composition is shown. Comparison of the results with experimental data is sufficiently good. The method developed can be used in computer simulation to obtain the data for mono- and polycrystals materials(p. 18-23; fig. 3).

P.A.Belov
THE THEORY OF CONTINUUM WITH CONSERVED DISLOCATIONS: GENERALIZATION OF
MINDLIN THEORY 24

In work the model of continuum with fields of conserved dislocations is constructed. The «kinematic» variation principle is used for theory formulation. Unlike the model of Mindlin the account not only curvatures, connected with a gradient of free distortion, but also curvatures, connected with a gradient of constrained distortion is carried out. As result, in the assumption of convertibility of processes of deformation and physical linearity of Hook's law, Euler's equations and a spectrum of boundary problems are constructed (p. 24–38).

L.R.Vishnyakov, S.F.Korablov
CARBON AND CARBON-BASED COMPOSITES OBTAINED
BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS (Review) 39

In this review the energy and ecological aspects of the productions of new materials are briefly discussed. An importance of developing low-energy technologies, in particular, hydrothermal synthesis is substantiated. The advantages of solution processes and their applications are described. It is shown that hydrothermal treatment of a biomass in aqueous solutions leads to the formation of various carbon materials with well-developed mesoporosity, including nanostructured carbon. This method gives a simple in one stage, inexpensive, environmentally friendly way to obtain carbon materials from natural sources other than crude oil and natural gas (p. 39-49; fig. 6).

Patents 50

УДК 539.2:539.4:678.076

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ВОЛОКОН НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИД-НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТОВ

(поступила 31 марта 2011 г, принята к печати 29 апреля 2011 г.)

Н.И.Новохатская, А.Н.Толстун, В.М.Кийко, А.А.Колчин, С.Т.Милейко

Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл.

Исследуется важный аспект механического поведения композитов с оксидными волокнами и матрицами на основе никеля: влияние неоднородности распределения волокон в поперечном сечении на прочность и сопротивление ползучести композитов. Акцент сделан на свойствах ползучести. Показано, что для таких композитных систем, для которых характерно падение прочности границы раздела при больших объёмных содержаниях волокна, неоднородность распределения волокон в поперечном сечении приводит к уменьшению прочности границы раздела волокна и матрицы в волоконных кластерах, что в свою очередь, снижает сопротивление ползучести композита относительно такого же материала с той же средней объёмной долей волокна и однородным его распределением по сечению. Для системы с независимой от объёмного содержания волокна прочностью границы раздела неоднородность укладки волокон в поперечном сечении не будет приводить к снижению характеристик ползучести композита.

Ключевые слова: ползучесть, оксидное волокна, никелевая матрица, неоднородность распределения волокон, прочность границы раздела

AN EFFECT OF NON-HOMOGENEOUS FIBRE PACKING ON MECHANICAL PROPERTIES OF OXIDE/NICKEL COMPOSITES

N.I.Novokhatskaya, A.N.Tolstun, V.M.Kiiko, A.A.Kolchin, S.T.Mileiko

Institute of Solid State Physics of RAS, Chernogolovka, Moscow distr.

An important aspect of the mechanical behavior of oxide-fibre/nickel-based-matrix composites has been studying, that is an effect of non-homogeneous fibre distribution in a cross-section of the specimen on strength and creep resistance of the composites. A case of the creep resistance is emphasized. It has been shown that a non-homogeneous fibre distribution in composite systems characterized by decreasing the fibre/matrix interface strength at high fibre volume fractions yields a decrease in the composite creep resistance due to a decrease in the interface strength within fibre clusters. For composite systems, in which the interface strength does not depend of fibre volume fraction, a non-homogeneous fibre packing will not yield a decrease in the composite creep resistance.

Keywords: creep, oxide fibre, nickel-based-matrix, interface strength, non-homogeneous fibre distribution.

1. Введение

Композиты с монокристаллическими и эвтектическими оксидными волокнами и матрицей на основе никеля являются потенциальными жаропрочными материалами с высоким сопротивлением ползучести до температур 1150-1200°C и малой плотностью [1]. Для того, чтобы потенции стали реальностью, такого типа композиты должны быть тщательно исследованы; их поведение в условиях эксплуатации газовых турбин и других тепловых машин должно быть понятным не менее, чем это понимание достигнуто в случае суперсплавов, температурный потолок использования которых в тяжело нагруженных, но критически важных для приложений элементах конструкций, таких, как рабочая лопатка турбины, вряд ли превзойдёт в перспективе 1100 °C. Важность исследования механического поведения рассматриваемого типа композитов определяется ещё и тем, что их результаты формируют базу для разработки более высокотемпературных композитов, которые должны основываться на более тугоплавких металлических и интерметаллидных матрицах.

В настоящей работе исследуется один из аспектов механического поведения композитов, сформулированный в заголовке статьи; при этом исследование ведётся на фоне полученных ранее знаний о влиянии структуры и химического состава композитов на их механические свойства.

В рассматриваемом контексте удобно разделить композиты с металлической матрицей и хрупким волокном на две группы, включив в первую группу композиты, в которых достаточно прочная связь на границе раздела волокна и матрицы формируется достаточно просто в силу особенностей физико-химического взаимодействия материалов волокна и матрицы (примером такого типа может служить бороалюминий [2,3]), и во вторую группу – композиты, в которых для формирования прочной связи необходимо разрабатывать специальные составы матриц и выбирать волокна подходящего химического состава и структуры. Примером композитов этой группы являются рассматриваемые в настоящей статье материалы.

В композитах типа бороалюминия влияние неоднородности упаковки хорошо изучено и в настоящее время понятно [2,3,4] объединение волокон в хрупкие кластеры, в том числе – через «зоны влияния», возникающие в окрестности волокна в результате упрочнения наночастицами боридов алюминий-магниевого сплава матрицы, приводит к формированию неустойчивой макротрещины вследствие обрыва лишь одного волокна в кластере и к разрушению композитного элемента в целом. В композитах типа оксид-никель возможны и иные причины уменьшения прочности и сопротивления ползучести материала [5].

Изучение неоднородности укладки волокон в композитном элементе может показаться не очень важной задачей, поскольку, как правило, разработчики материала стремятся получить однородное распределение волокна при наибольшей возможной объёмной доли его. Однако, если рассматривать работу композита в элементах конструкций типа турбинной лопатки, конфигурация армирования которых может требовать неоднородности укладки волокон (система охлаждения, острые кромки и т.п.), то эта задача представляется принципиально важной. Полученные в настоящей работе данные служат основой для построения модели ползучести композитов с неоднородной укладкой волокон. Принципиальных трудностей построения таких моделей нет. Они вряд ли приведут к аналитической формы результатам, поскольку имеет место сильная зависимость показателя степени в степенном законе ползучести от объёмного содержания волокна [1], но компьютерное моделирование, несомненно, даст необходимые результаты.

2. Эксперименты

Эксперименты выполнялись на композитах с четырьмя типами оксидных волокон, получаемыми методом внутренней кристаллизации [6] – сапфир и эвтектики Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 (AYZ), Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$ (AEr) и Al_2O_3 - $LaAlO_3$ (AL). В качестве матриц использовались жаропрочные сплавы серии ВКНА-4У и ВКНА-25 [7,8], представляющие собой сплавы с характерной γ'/γ -структурой. Кроме основы – Ni и основного легирующего элемента Al сплав ВКНА-4У содержит Cr, W, Ti, Co, Mo, C. Сплав ВКНА-25 дополнительно легирован рением.

Композитные образцы диаметром 3.5 – 4.5 мм и длиной около 50 мм получились литьём под давлением по схеме, описанной ранее [9]. Температура заливки – 1550 °С, давление – 6 атм, время выдержки перед охлаждением – 2.5 мин. Образцы охлаждались в температурном поле с осевым градиентом, с тем чтобы получить столбчатую или монокристаллическую структуру матрицы.

При комнатной температуре образцы испытывались на изгиб с перерезывающей силой (3-точечный изгиб), при этом регистрировалась кривая прогиб – сила. Испытания на ползучесть производились при температуре 1150 °С путем нагружения образцов изгибом (также 3-точечный изгиб), при этом по зависимостям скорости установившегося прогиба от силы вычислялись константы в степенной зависимости скорости ползучести от напряжения растяжения и сопротивление ползучести, определённое как напряжение растяжения, вызывающее деформацию ползучести 1% за 100 ч. Основы соответствующей техники интерпретации экспериментальных данных заложены в [5] и описаны достаточно детально в недавней публикации [1], поэтому здесь не приводится.

2.1. Макроструктура образцов, прочность при изгибе и кривые деформирования при комнатной температуре

Зависимость прочности при изгибе образцов композитов с эвтектическими волокнами Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 (AYZ) и матрицей ВКНА-25 от объёмного содержания волокна приведена на рис. 1, где приводятся также макроструктуры испытанных образцов, что позволяет качественно соотнести прочность образцов с однородностью упаковки волокон в поперечном сечении. Здесь и далее на фотографиях поперечных сечений образцов нейтральная ось располагается горизонтально, растянутая зона – в нижней части образца.

В продолжение рис. 1 даётся рис. 2, на котором величинам прочности образцов сопоставлены кривые их деформирования. Средние объёмные содержания волокна по сечению, приведенное на указанных иллюстрациях, определялись путем обращения исходных фотографий, полученных в оптическом микроскопе Neophot – 2 (образцы a1937, a1943, a1955 на) в черно-белую версию (остальные фотографии на рис. 1) и далее - компьютерной оценки доли черного (волокна) в общей площади поперечного сечения.

Качественные выводы, вытекающие из рассмотрения приведенных экспериментальных данных, можно сформулировать следующим образом:

1. Зависимость прочности композитов при комнатной температуре от объёмного содержания волокна имеет максимум, положение которого зависит от неоднородности упаковки волокон и его определить затруднительно.

2. Неоднородность упаковки волокон существенно снижает прочность композита, так же как и в случае иных композитов того же класса.

3. Кривые деформирования демонстрируют, во-первых, квази-пластическое поведение композитов, при этом, однако, следует иметь в виду, что эти кривые получены при изгибе. При больших объёмных содержаниях волокна (например, образец a1942 и, локально, - образец a1937) зуб-

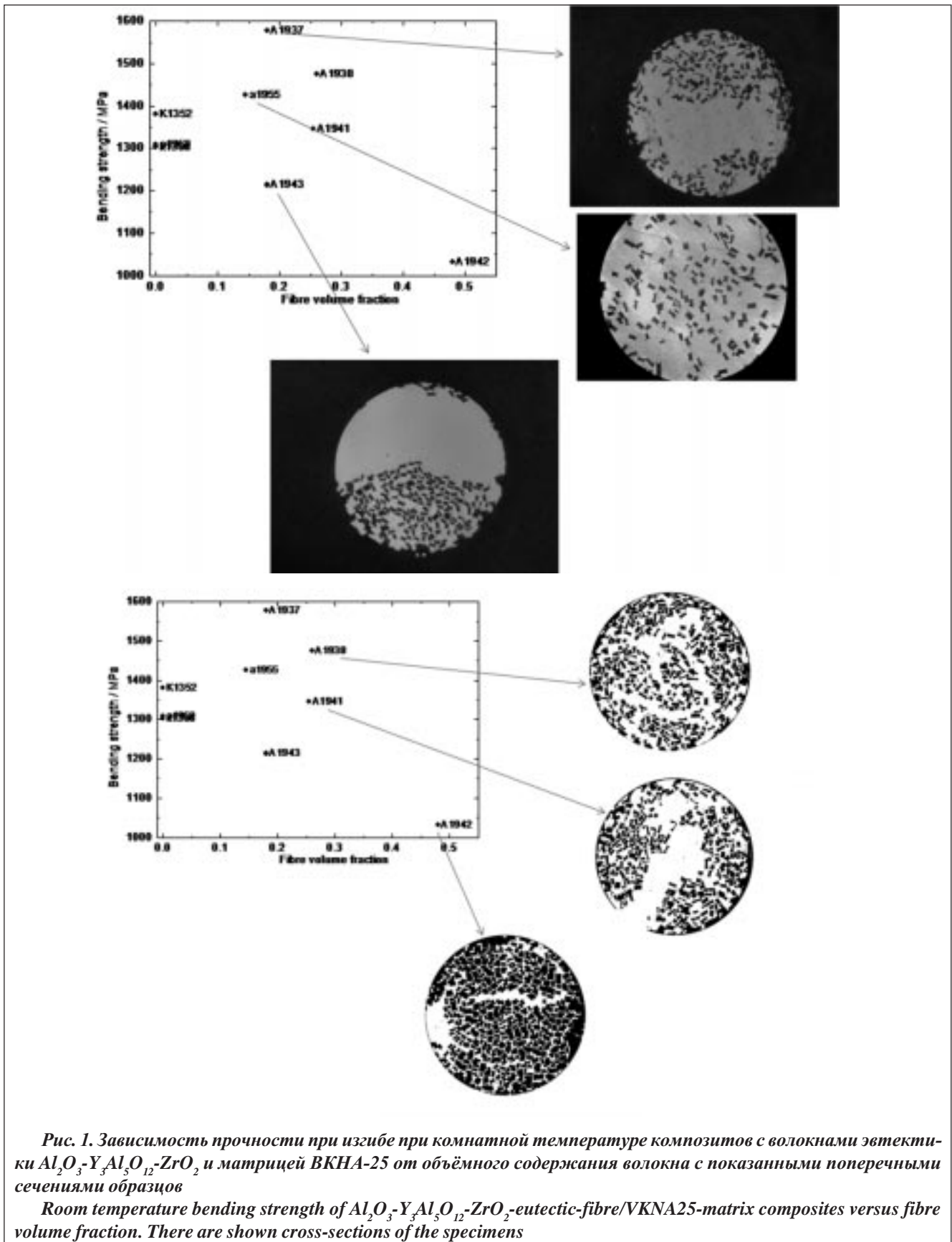


Рис. 1. Зависимость прочности при изгибе при комнатной температуре композитов с волокнами эвтектики $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}-ZrO_2$ и матрицей ВКНА-25 от объёмного содержания волокна с показанными поперечными сечениями образцов

Room temperature bending strength of $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}-ZrO_2$ -eutectic-fibre/VKNA25-matrix composites versus fibre volume fraction. There are shown cross-sections of the specimens

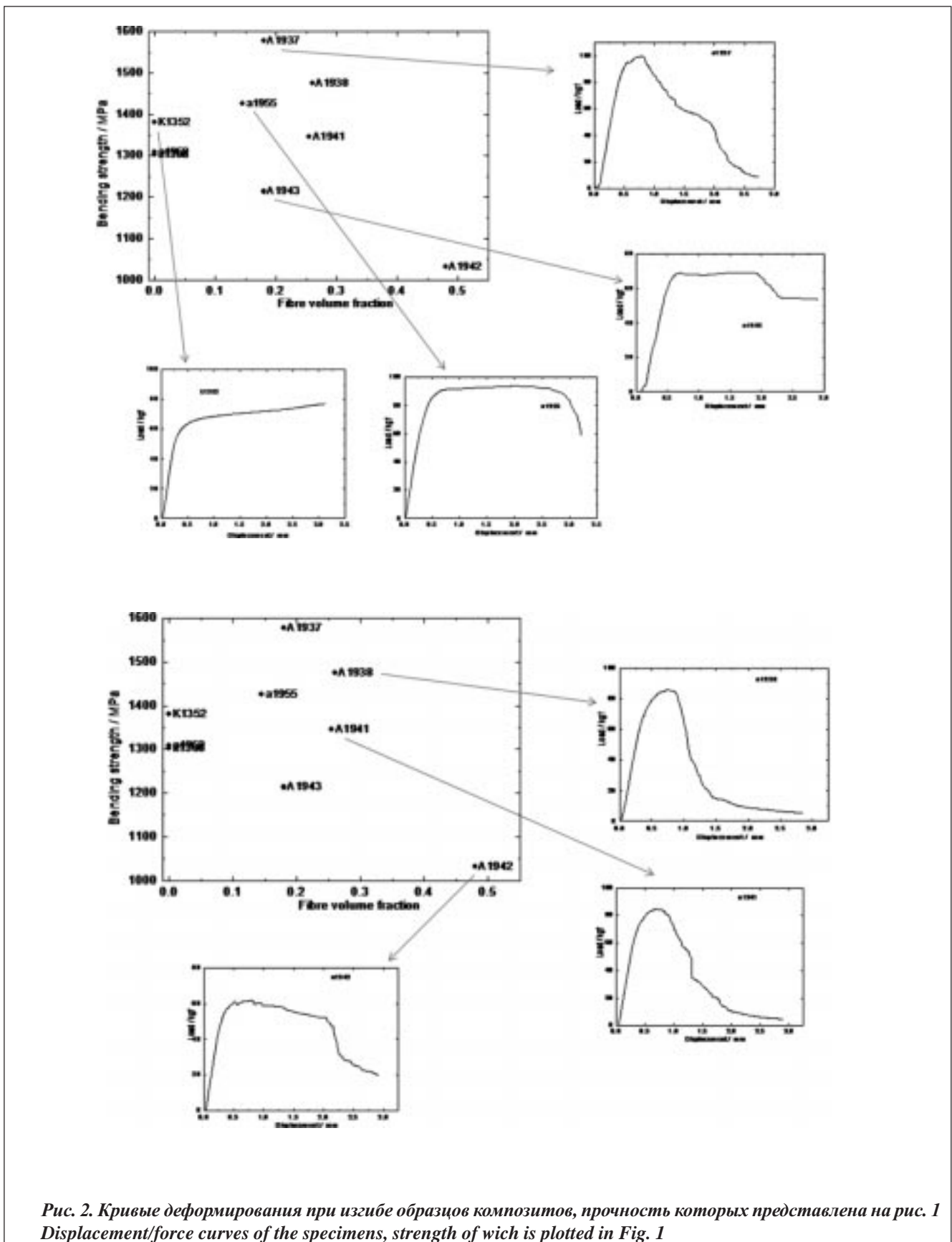


Рис. 2. Кривые деформирования при изгибе образцов композитов, прочность которых представлена на рис. 1
Displacement/force curves of the specimens, strength of wich is plotted in Fig. 1

цы на восходящей ветви кривой могут свидетельствовать об обрыве волоконного кластера с последующим торможением микротрещины.

2.2. Макроструктура образцов и сопротивление ползучести при температуре 1150 °С

На рис. 3 даются результаты испытаний на ползучесть композитных образцов с волокнами АYZ, в форме зависимости сопротивления ползучести от объёмного содержания волокна. Сопротивление ползучести, как всегда в серии публикаций авторов по жаропрочным композитам, принимается равным напряжению, соответствующему 1% деформации за 100 ч. Для некоторых характерных точек даны также макроструктуры композитов, демонстрирующие неоднородность упаковки волокон в поперечном сечении. На рис. 4 аналогичные данные приводятся для композита с эвтектическими волокнами AL. Рис. 5 даёт представление о влиянии среднего объёмного содержания волокна и неоднородности укладки на сопротивление ползучести композита с эвтектическими волокнами АЕг. Все эти композиты имеют матрицу ВКНА-25. И, наконец, на приводятся аналогичные данные для композита с сапфировыми волокнами и матрицей ВКНА-4У.

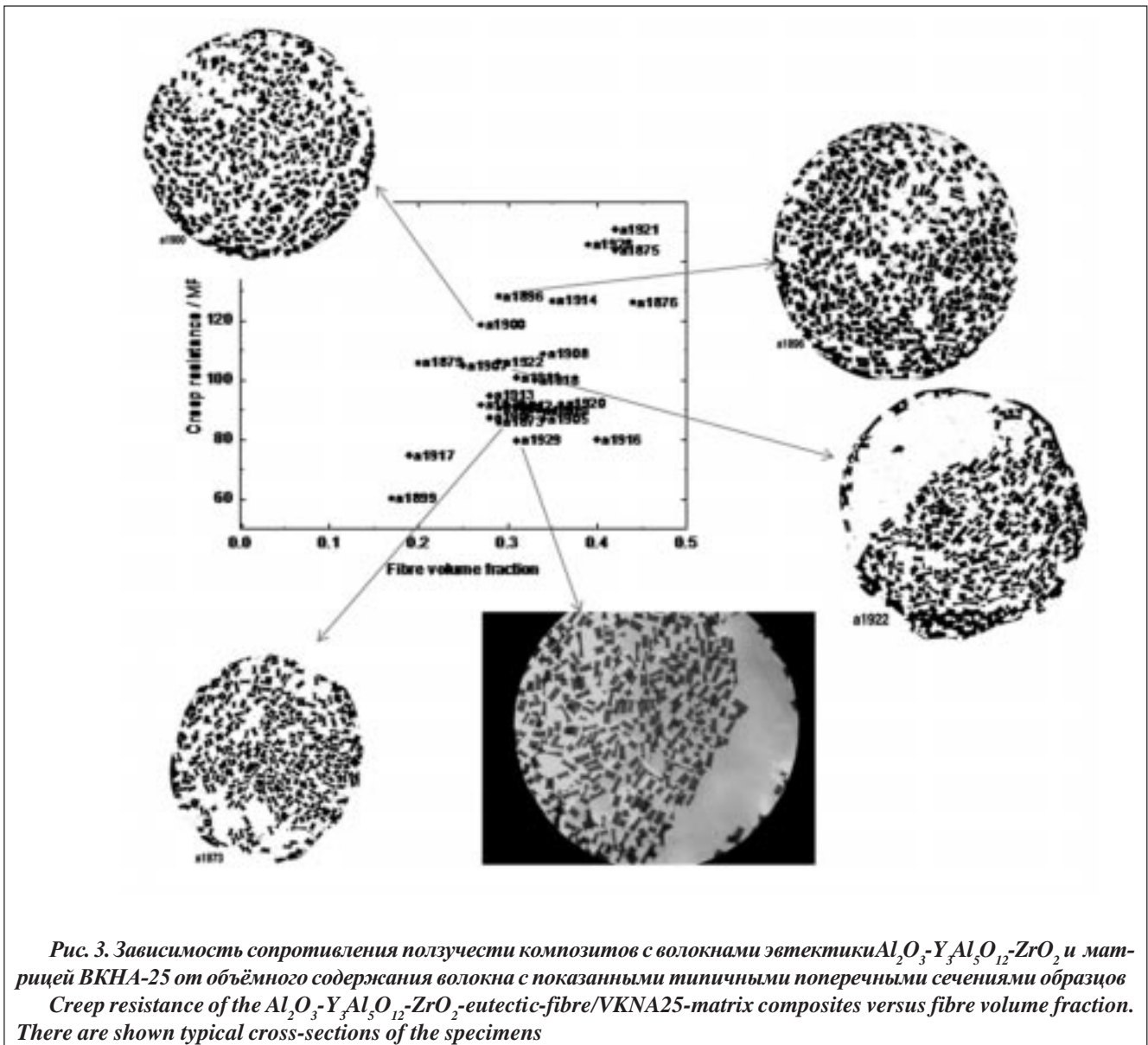


Рис. 3. Зависимость сопротивления ползучести композитов с волокнами эвтектики Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 и матрицей ВКНА-25 от объёмного содержания волокна с показанными типичными поперечными сечениями образцов
Creep resistance of the Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 -eutectic-fibre/VKNA25-matrix composites versus fibre volume fraction. There are shown typical cross-sections of the specimens

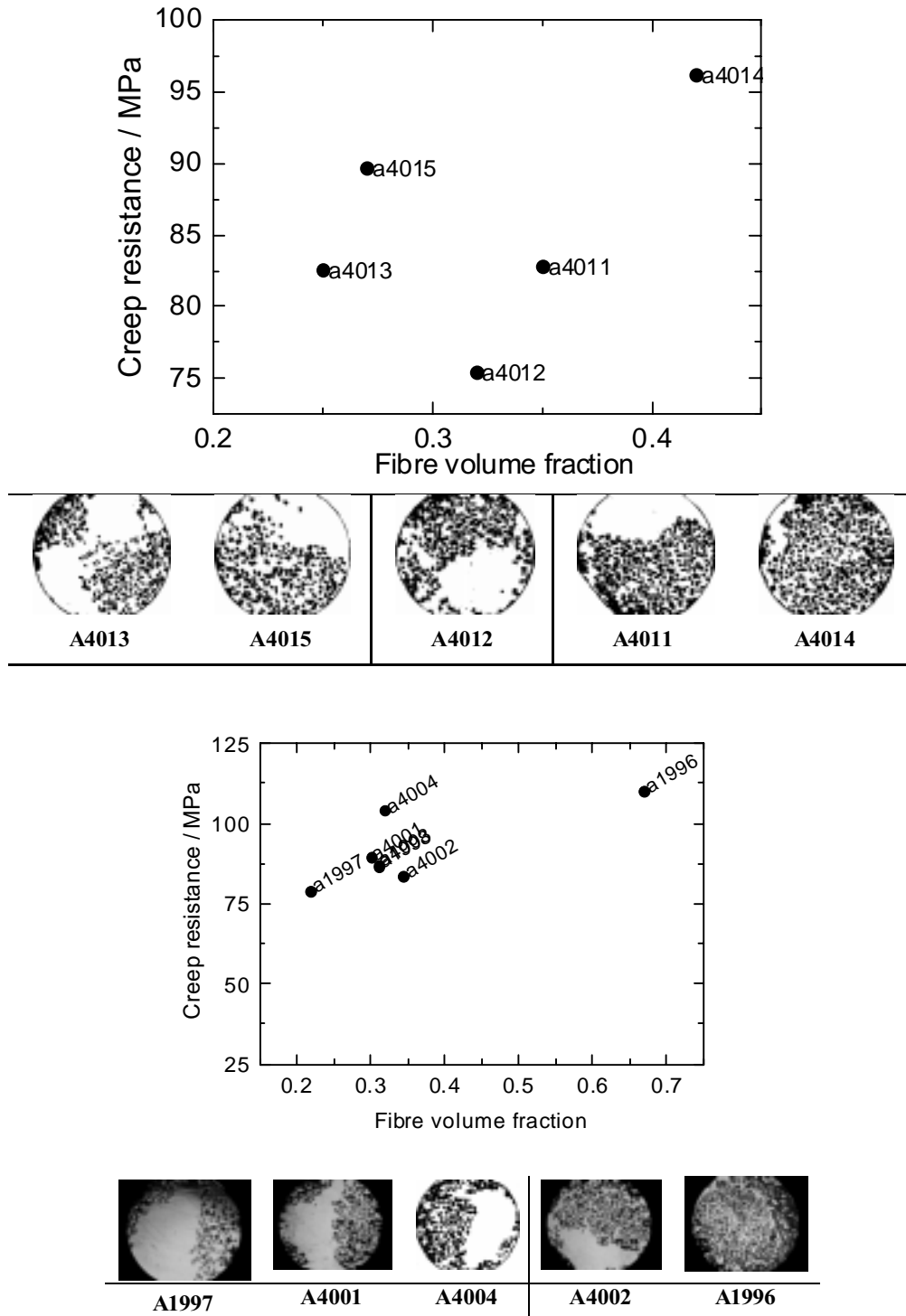
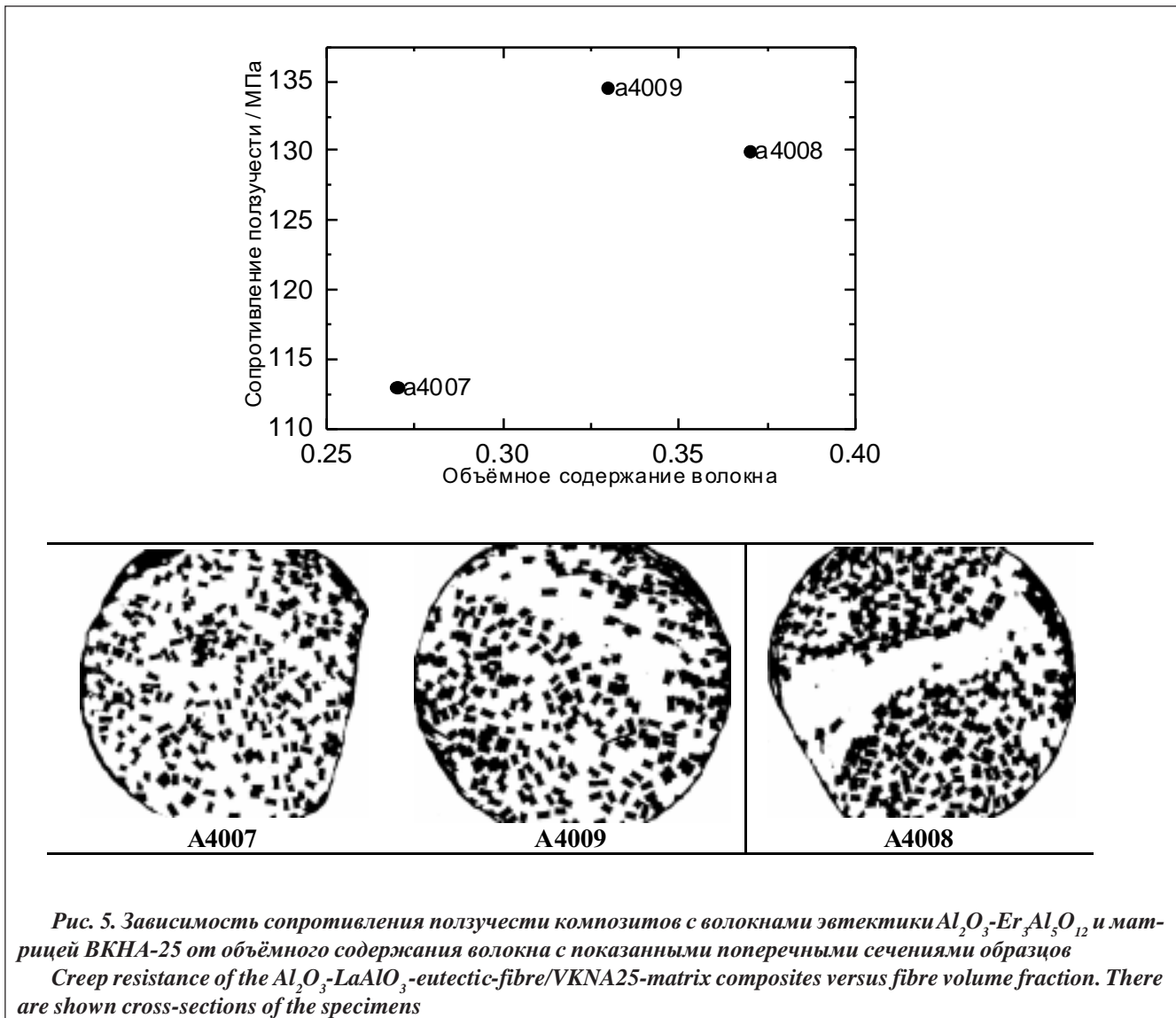


Рис. 4. Зависимость сопротивления ползучести композитов с волокнами эвтектики $Al_2O_3-LaAlO_3$ и матрицей ВКНА-25 от объёмного содержания волокна с показанными поперечными сечениями образцов
Creep resistance of the $Al_2O_3-LaAlO_3$ -eutectic-fibre/VKNA25-matrix composites versus fibre volume fraction. There are shown cross-sections of the specimens



3. Обсуждение экспериментальных данных по ползучести

Полученные результаты нуждаются в качественной и количественной интерпретации. Ограничимся здесь лишь качественной стороной по причинам, которые будут понятны позже. При интерпретации данных о влиянии неоднородности упаковки волокон на ползучесть композитов рассматриваемого типа нужно учитывать следующие обстоятельства:

1. Прочность границы раздела может, для некоторых комбинаций волокна и матрицы, существенно зависеть от объемного содержания волокна, начиная снижаться по достижении некоторого объемного содержания [10]. Это приводит к падению сопротивления ползучести и, таким образом, зависимость сопротивления ползучести от объемного содержания волокна характеризуется максимумом [5]. Этот факт обнаружен для случая достаточно однородного распределения волокон в сечении образца.

2. Указанный выше эффект может, в случае неоднородного распределения волокна, проявляться локально, в областях с высокой концентрацией волокон.

3. Волоконные кластеры могут, как и в случае композитов с идеально-прочной границей раздела, подвергаться «коллективному» растрескиванию. Условием для этого служит достаточно прочная граница раздела, пропускающая через себя микротрещину, возникающую в результате обрыва одного из волокон кластера.

4. Если описывать зависимость скорости ползучести композита от напряжения степенной функцией

$$\dot{\varepsilon} = \eta \left(\frac{\sigma}{\sigma_q} \right)^q, \quad (1)$$

где η , σ_q и q – константы, - то существенные константы (за исключением произвольно выбранной η), оказываются зависящими от объёмного содержания волокна [1].

К указанным обстоятельствам добавляется тот факт, что все испытания проведены в условиях изгиба с перерезывающей силой, что приводит к существенно неоднородному напряженному состоянию образца как по длине, так и по сечению. Таким образом, достаточно строгая постановка задачи о влиянии неоднородности упаковки волокон требует применения громоздких вычислительных процедур. Они могут быть оправданы, поскольку затраты на их реализацию в настоящее время существенно меньше затрат на объёмный физический эксперимент. Результаты такого рода вычислительного эксперимента могут быть использованы двояко: во-первых, с целью восстановления зависимости сопротивления ползучести от объёмного содержания волокна для случая однородной упаковки волокон – это может быть существенным для оптимизации структуры композита; во-вторых, такого рода оценки важны с точки зрения оценки работоспособности элементов конструкций с заложенной, по конструктивным соображениям, неоднородностью упаковки волокон. В то же время важно подчеркнуть, что во многих случаях целесообразно стремиться к наибольшему возможному объёмному содержанию волокна (~ 50%) – это приводит к росту удельных характеристик композита в силу существенно меньшей плотности материала волокна по сравнению с плотностью матрицы на основе никеля. В этом случае, как показано выше, укладка волокон вынужденно оказывается достаточно однородной.

Рассмотрим модельный случай композитной системы, характеристики ползучести которой представлены на рис. 3. Сравним расчетные величины сопротивления ползучести композита с однородным распределением волокна и композита, половина поперечного сечения которого однородно заполнена волокном с плотностью V_f , вторая половина не содержит волокна вообще, так что среднее объёмное содержание волокна в композите $V_f/2$. Пусть ползучесть композита описывается приведённой выше степенной зависимостью скорости ползучести от напряжения. Константы в этой приближенной зависимости могут быть определены так, как приближение к зависимости напряжения от скорости ползучести композита [5]:

$$\sigma = \lambda \sigma_m \left[\left(\frac{\sigma_o^{(f)}}{\lambda \sigma_m} \right)^\beta \left(\frac{l_o}{d} \right) \right]^{\frac{m+1}{n}} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\eta_m} \right)^{\frac{1}{n}} V_f + \sigma_m \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\eta_m} \right)^{\frac{1}{m}} V_m, \quad (2)$$

в котором характеристики волокна ясны из принятой вейбулловой масштабной зависимости прочности:

$$\sigma_*^{(f)}(l) = \sigma_o^{(f)}(l_o) \left(\frac{l}{l_o} \right)^{-\frac{1}{\beta}}, \quad (3)$$

где $\sigma_o^{(f)}(l_o)$ есть средняя прочность на длине l_o , β - показатель степени в распределении Вейбулла, при этом для описания ползучести матрицы принят степенной закон (1) с константами η_m , σ_m и m (показатель степени). Константа λ определяется геометрией армирования и прочностью границы раздела, задаваемой величиной сплошности границы α ($\alpha = 0$ соответствует отсутствию связи на границе, $\alpha = 1$ соответствует идеальной связи):

$$\lambda = \alpha \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{m}{2m+1} \right) \left[\left(\frac{2\sqrt{3}}{\pi} V_f \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{-\frac{1}{m}}.$$

Величины V_f и V_m суть объёмные содержания волокна и матрицы, d есть характерный поперечный размер волокна, $n = m + \beta + m\beta$.

Процедура приближения даёт расчетные величины q и σ_q . Однако при определении характеристик ползучести в эксперименте с измерением скорости деформации лишь при одном приложенном напряжении (или при измерении скорости прогиба при одной приложенной силе в случае испытания изгибом) расчетами определяются лишь величины показателя степени q . Силовая константа σ_q определяется затем с использованием экспериментальных данных.

Для целей моделирования будем определять расчетом обе константы. Примем характеристики структуры следующими:

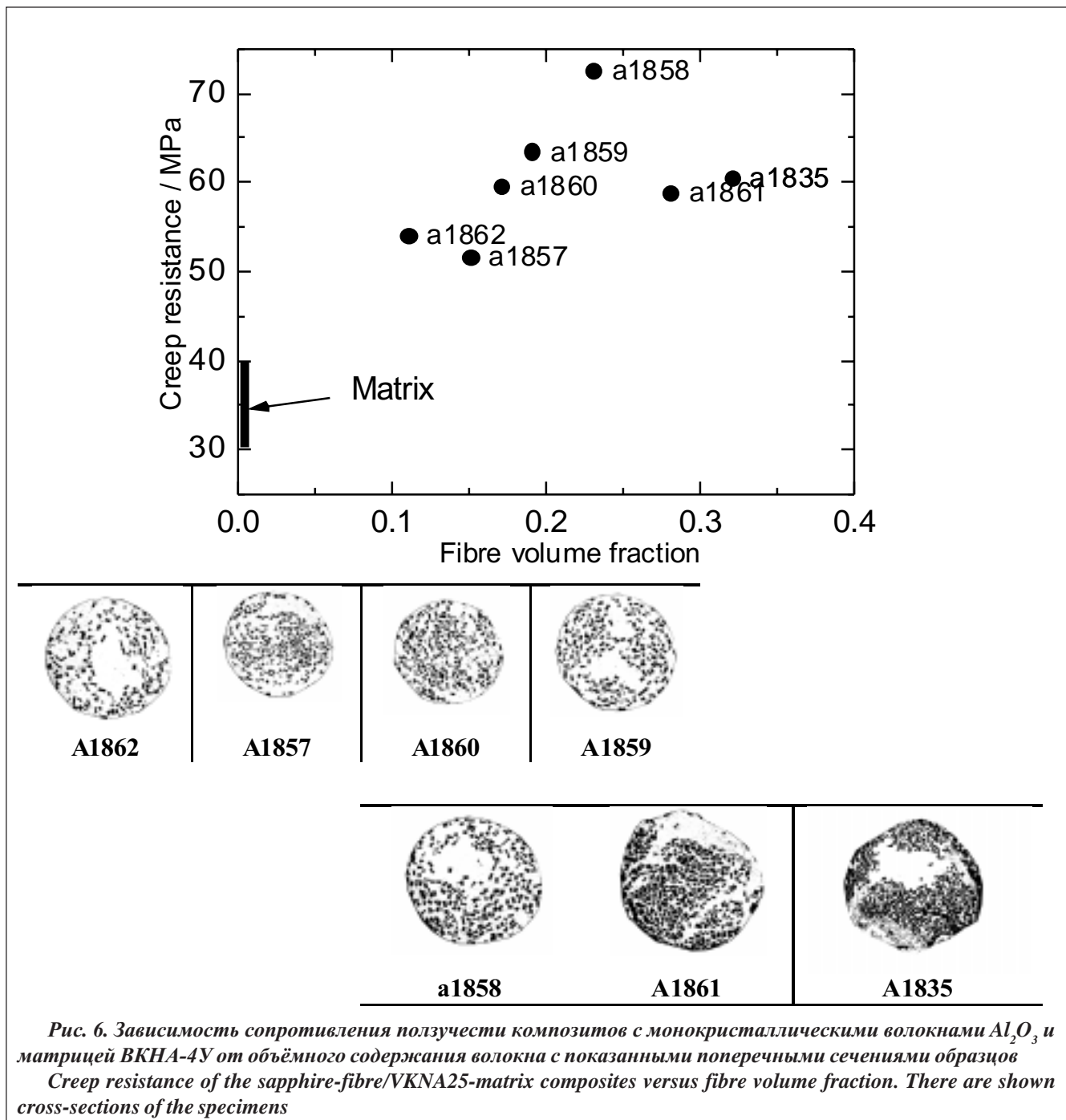
$$\eta = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}, m = 5, \beta = 3, l_o = 1 \text{ мм}, d = 0.1 \text{ мм}$$

и определим зависимости σ_q от объёмного содержания волокна для двух величин α , 0.1 и 0.4, приняв соответствующие величины эффективной прочности волокна в матрице 300 и 600 МПа [5].

Сравнивая зависимости сопротивления ползучести для случая однородного распределения волокна и неоднородного для принятой модели (рис. 7), а также сравнение этих зависимостей с экспериментальными данными (рис. 3) приводят сразу к двум важным выводам:

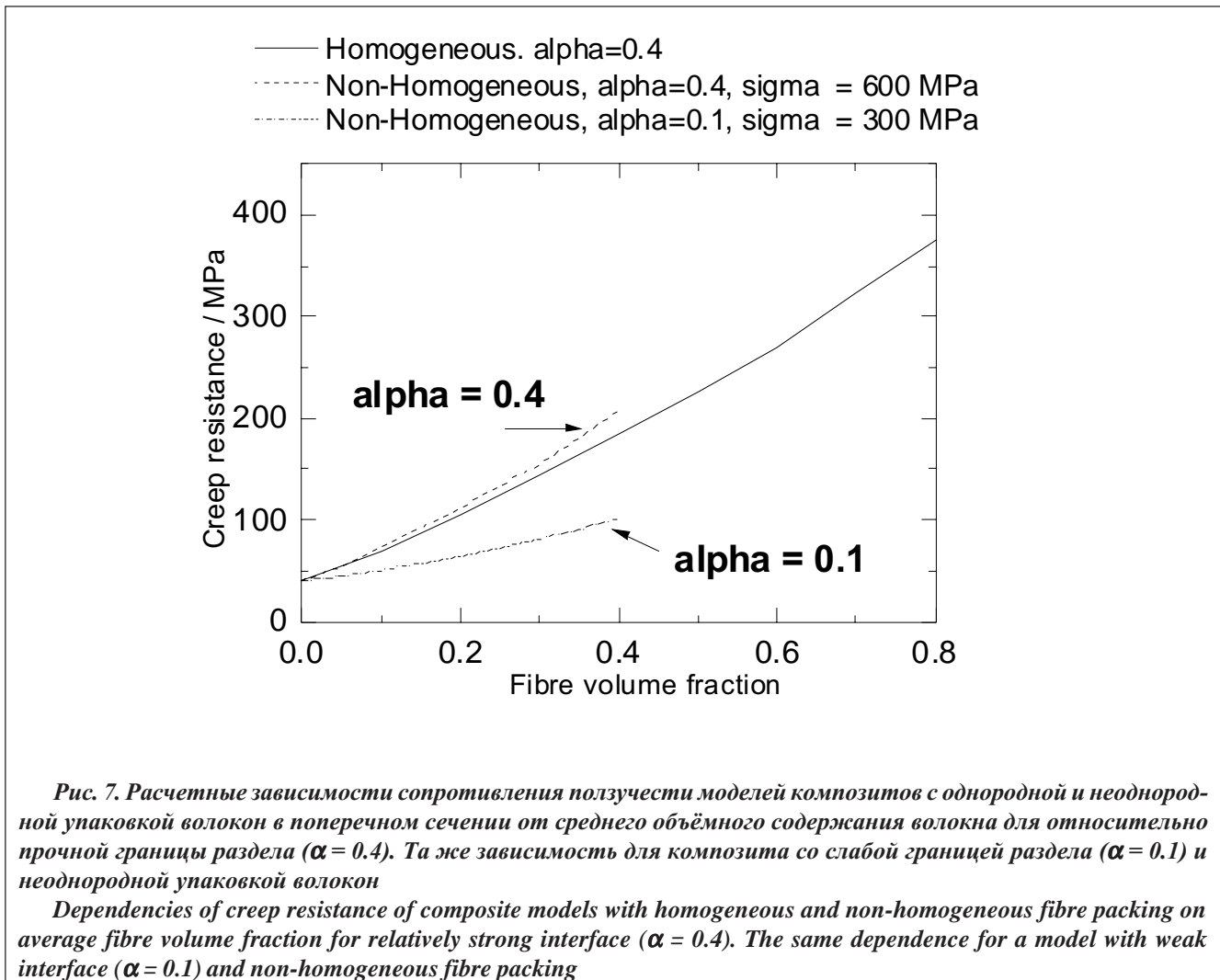
1. Если принять прочность границы раздела не зависящей от объёмного содержания волокна, что не характерно для композитной системы, поведение которой показано на рис. 3, то сильно неоднородная упаковка волокон в сечении не приводит к уменьшению сопротивления ползучести по сравнению с этой величиной для композитов с однородно распределёнными волокнами. Более того, имеет место небольшой рост сопротивления ползучести. Качественно причина такого явления лежит в сильной зависимости показателя степени в зависимости скорости ползучести от напряжения от объёмного содержания волокна.

2. Поскольку системы типа той, что характеризуется данными на рис. 3, отличаются падением прочности границы раздела, начиная с некоторой величины объёмного содержания волокна [5], то полученные оценки являются дополнительным подтверждением этой особенности компози-



тов такого типа. В действительности, с ростом объёмного содержания, зависимость сопротивления ползучести переходит с кривой $\alpha = 0.4$ на кривую $\alpha = 0.1$, достигая максимума при некотором значении V_f .

Приведённые данные дают вполне резонные основания предположить, что для оксид-никелевых систем с прочностью границы раздела, не зависящей от объёмного содержания волокна, неоднородность укладки волокон в поперечном сечении композитного элемента не приведёт к падению сопротивления ползучести материала. Это не означает, однако, что образование волоконных кластеров не приведёт к падению прочности и, возможно, некоторому ускорению ползучести по



механизму, характерному для композитов с прочной границей раздела. В любом случае, полученные экспериментальные данные и их интерпретация оставляет неотвеченными целый ряд важных вопросов в понимании механического поведения этого класса композитов.

4. Выводы

1. Прочность границы раздела в композитах с оксидными волокнами и матрицей на основе никеля играет решающую роль в реализации потенциальной прочности волокна и формировании механических свойств композитов.

2. В композитных системах, для которых характерно уменьшение прочности границы раздела при больших объёмных содержаниях волокна, неоднородное распределение волокон в поперечном сечении композитного элемента приводит к уменьшению сопротивления ползучести в результате уменьшения прочности границы раздела в волоконных кластерах.

3. В композитных системах, в которых прочность границы достаточно высока и не зависит от объёмного содержания волокна, неоднородная упаковка волокон не будет приводить к падению сопротивления ползучести.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-01068 и 11-03-01239). Авторы также высоко ценят помощь в экспериментальной работе Н.А. Прокопенко, И.А. Сидорова, А.Я. Мицкевича и Д.Г. Пиженкина.

Библиографический список

1. С.Т. Милейко, В.М. Кийко, А.А. Колчин, Н.И. Новохатская, К. В. Ван, О.А. Базылева, Ю.А. Бондаренко, Ползучесть оксид-никелевых композитов, *Композиты и Наноструктуры*, 2009, № 4, 5-18.
2. Mileiko, S. T., Sarkissyan, N. S., Serebryakov, A. V., and Trifonov, S. V., Structure and properties of boron-aluminium composites, *Comp. Sci. & Tech.*, **50** (1994) 423-430.
3. Mileiko, S. T. Metal and Ceramic Based Composites, Elsevier, Amsterdam, 1997.
4. S. T. Mileiko, Composites reinforced with single crystalline oxide fibres: experiments and modeling, *J Mater Sci*, **41** (2006) 20, 6708-6717.
5. S. T. Mileiko, Oxide-fibre/Ni-based matrix composites - III: A creep model and analysis of experimental data, *Compos. Sci. and Technol.*, 2002, **62**, 2, 195-204.
6. С.Т.Милейко и А.А. Колчин, Монокристаллические оксидные волокна - основа композитов нового поколения, Деформация и разрушение материалов, 2006, № 1, 2-11.
7. В.П. Бунтушкин, В.И. Буркина, О.Б. Тимофеева, Ф.В. Юшакова, Состав, структура и свойства монокристаллического сплава ВКНА-25, *Авиационные Материалы и Технологии*, 2008, № 1, 10-14.
8. Е.Н. Каблов, В.П. Бунтушкин, К.Б. Поварова, О.А. Базылева, Г.И. Морозова, Н.К. Казанская, Малолегированные легкие жаропрочные высокотемпературные материалы на основе интерметаллида Ni₃Al, *Металлы*, 1999, № 1, 58-65.
9. S. T. Mileiko, V. M. Kiiko, A. A. Kolchin, A. V. Serebryakov, V. P. Korzhov, M. Yu. Starostin and N. S. Sarkissyan, Oxide-fibre/Ni-based matrix composites - I: Fabrication and microstructure, *Compos. Sci. and Technol.*, 2002, **62**, 2, 167-179.
10. V. M. Prokopenko and S. T. Mileiko, Evaluation of the fibre/matrix interface strength by the pushing-out of fibres of non-symmetrical cross-section, *Compos. Sci. and Technol.*, 2001 **61** 11 1649-1652.

Сведения об авторах

С.Т. Милейко: д-р техн. наук, главный научный сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Институтская ул, 2, Россия 142432, тел/факс +7 (49652) 22493, mileiko@issp.ac.ru

В.М. Кийко: к. техн. наук, зав. лабораторией, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Институтская ул, 2, Россия 142432, тел +7 (49652) 25284, kiiko@issp.ac.ru

А.А. Колчин: инженер-технолог 1 категории, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Институтская ул, 2, Россия 142432, тел +7 (49652) 22569, kolchin@issp.ac.ru

Н.И. Новохатская: к. техн. наук, ст. научный сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Институтская ул, 2, Россия 142432, тел +7 (49652) 25346, novoch@issp.ac.ru

А.Н. Толстун: к. техн. наук, научный сотрудник, Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Институтская ул, 2, Россия 142432, тел +7 (49652) 25346, tolstun@issp.ac.ru

УДК 539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ И НАНОТРУБОК

(Получено редакцией - 14.12.2010, исправленный вариант – 20.02.2011, принято к печати 28.03.2011)

И.Х.Бадамшин, д-р техн. наук

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа,
Республика Башкортостан, Россия*

Показана возможность теоретического определения упругих характеристик нанокompозитов и их компонентов на примере композиции Ni–углеродная нанотрубка. Получено удовлетворительное соответствие расчетов и результатов эксперимента. Разработанный метод можно использовать для компьютерного моделирования моно- и поликристаллических материалов в условиях отсутствия экспериментальных данных.

Ключевые слова: нанокompозит, модуль упругости, монокристалл, углеродная нанотрубка, графен.

MODELING OF ELASTIC CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITES AND NANOTUBES

I.KH.Badamshin

Ufa State Aviation Technical University, Russia

Possibility of theoretical evaluation of elastic characteristics of nanocomposites and their components CNT/Ni composite being an example composition is shown. Comparison of the results with experimental data is sufficiently good. The method developed can be used in computer simulation to obtain the data for mono- and polycrystals materials.

Keywords: nanocomposite, modulus of elasticity, monocrystal, carbon nanotube, graphen.

1. Введение

Одним из направлений развития нанотехнологий является полное трехмерное управление структурой материалов на атомном уровне с целью размещения каждого атома в заданном положении. В этих условиях важно заранее знать упругие и прочностные свойства нанобъемов монокристаллов с бездефектной структурой, а также наноструктур с целью прогнозирования их свойств и проектирования будущих материалов. Однако такие методы находятся в стадии разработки (в частности, для полупроводников), а в настоящее время используются традиционные технологии, одной из которых является создание композитов с армирующей составляющей из углеродных нанотрубок (УНТ).

Основными параметрами, которые выделяют углеродные нанотрубки среди других материалов, являются модуль упругости, предел прочности и относительное удлинение. Комбинация высокой прочности и твердости, большого удлинения и гибкости делают углеродные нанотрубки перспективным материалом для упрочнения металлов и сплавов [1] (табл.1).

Кроме того, их высокая теплопроводность позволяют расширить спектр применения этого материала.

Таблица 1

Характеристики материалов при температуре 20 °С

Наименование параметра	Величина параметра для материалов	
	ЖС-32 моно	Ni-УНТ
Предел текучести, МПа	800-950	1290
Предел прочности, МПа	990-1208	1715-2000
Относительное удлинение, %	6-20	18-21

2. Модель и сравнение с экспериментом

Для определения упругих характеристик нанокompозита, в частности, Ni–УНТ необходимо знать упругие характеристики его компонентов: матрицы и армирующего волокна.

Формула для расчёта модуля упругости выведена с использованием кристаллографических соображений, закона Гука и закона Кулона. При этом в условиях равновесия сил притяжения и отталкивания в кристаллической решётке решается статическая задача.

Принимаем закон Кулона в следующем виде:

$$F_{\text{кул}} = Q_1 Q_2 / (4\pi\epsilon_0 r^2),$$

где Q_1, Q_2 - взаимодействующие заряды, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Нм² - диэлектрическая постоянная; r – расстояние между взаимодействующими зарядами.

Закон Гука:

$$F_{\text{упр}} / A = E \Delta r / r,$$

где A – площадь рассматриваемого сечения, $\Delta r/r$ – относительное удлинение рассматриваемого объема тела; E - модуль упругости.

Принимая, что силы упругости обусловлены кулоновскими силами межатомного взаимодействия,

$$F_{\text{упр}} = F_{\text{кул}},$$

где $F_{\text{упр}}$ - сила упругости; $F_{\text{кул}}$ - кулоновская сила взаимодействия зарядов. По определению модуля упругости $\Delta r = r$, отсюда следует, что:

$$E = Q_1 Q_2 / (4\pi\epsilon_0 r^2 A),$$

или

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2 a_0^2},$$

где $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд, равный по модулю заряду электрона; $\pi = 3,14$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Н·м² – электрическая постоянная; a_0 – период кристаллической решётки; r – расстояние между ближайшими соседями – атомами.

Схема расчёта: в элементарной атомной ячейке рассматривается плотноупакованная плоскость; в свою очередь, в плоскости – кристаллографическое направление; затем, вдоль этого направления рассматривается два взаимодействующих заряда.

Например, для монокристалла железа Fe $a_0 = 2,8665 \times 10^{-10}$ м; расстояние между ближайшими соседями-атомами в объёмно-центрированной решётке (ОЦК) $r = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2}$. Расстояние между ближайшими разноимёнными зарядами в кристаллографическом направлении [100] $0,5a_0$. Тогда:

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2 a_0^2} = 137,6 \times 10^9 \text{ Па.}$$

Расстояние между ближайшими разноимёнными зарядами в кристаллографическом направлении [110] $0,5a_0 \frac{\sqrt{3}}{2}$. Тогда:

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2 a_0^2} = 183,5 \times 10^9 \text{ Па.}$$

Результаты расчета модуля упругости E для бездефектной кристаллической решетки меди и железа приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, в частности, что для меди в направлении [111] расчётный модуль упругости равен 108,4 ГПа.

В соответствии со схемой расчёта, переходя от взаимодействия двух зарядов к группе зарядов в плотноупакованной плоскости, необходимо учитывать её ретикулярную плотность. В данном случае коэффициент ретикулярной плотности для плоскости (111) равен

$$k_r = (1/8) \times 3 + (1/2) \times 3 = 1,875$$

С учётом этой величины для плоскости (111) модуль упругости в направлении [111] будет равен

$$E = 108,4 \times 1,875 = 203,2 \text{ ГПа}$$

Экспериментальное значение модуля - 194 ГПа. Расхождение с результатом эксперимента в этом случае снижается с 44% (см. табл. 2) до 4,7%.

Таблица 2

Результаты расчёта и экспериментальные значения модуля упругости нитевидных монокристаллов (усов) при температуре 20 °С

Наименование элемента и направление действия нагрузки	Величина модуля упругости, ГПа		Расхождение, %
	расчетная	экспериментальная	
Cu (ГЦК) [100] [111]	54,2	67 [5]	19
	108,4	194 [5]	44
Fe (ОЦК) [100] [110]	137,6	132 [5]	4
	183,5	222 [5]	17

Примечания
1 ОЦК – объёмно-центрированная кубическая решетка;
2 [100], [110], [111] – кристаллографическое направление в элементарной атомной ячейке.

Для теоретического определения модуля упругости компонентов композита Ni–УНТ в зависимости от температуры, используется развёрнутая базовая формула [2, 3, 4]

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \frac{1}{(a_0 + \Delta a_0)^2},$$

где Δa_0 – изменение периода кристаллической решётки. В свою очередь, изменение периода кристаллической решётки в зависимости от температуры, определяется по теоретической формуле [2, 3, 4]

$$\Delta a_0 = 0,5 \left(\frac{e^2}{\frac{e^2}{a_0} - c_v^1 \Delta T 2\pi\epsilon_0} - a_0 \right),$$

где c_v^1 – теплоемкость атома при постоянном объеме; ΔT – изменение температуры.

По приведённым формулам получены теоретические зависимости модуля упругости от температуры. В частности, на рис. 1 такая зависимость приведена для монокристаллического никеля в кристаллографическом направлении [111].

Таким же образом определяются упругие характеристики никелевой матрицы нанокompозита в других кристаллографических направлениях.

Армирующим компонентом нанокompозита является УНТ. Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость (графен), то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Среди возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника с началом координат не требует искажения его структуры. На рис. 2 [6] указаны векторы сворачивания. Однослойные углеродные нанотрубки обладающие конфигурацией зигзаг (2n, n) имеют наибольший модуль упругости.

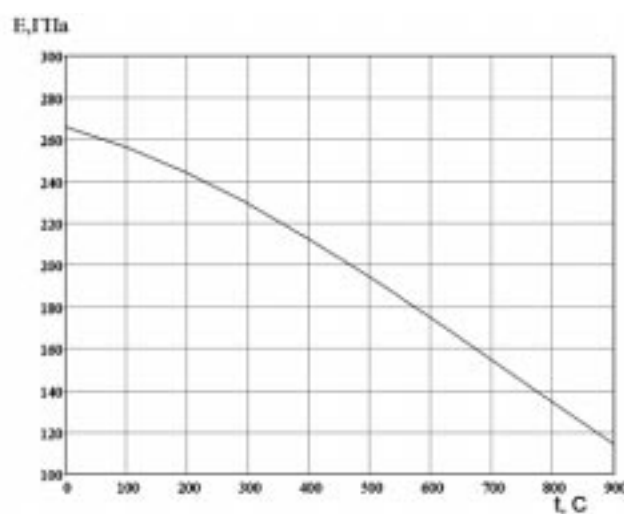


Рис. 1 Теоретическая зависимость расчетного модуля упругости Ni [111] от температуры.
Calculated elasticity modulus of Ni [111] versus temperature

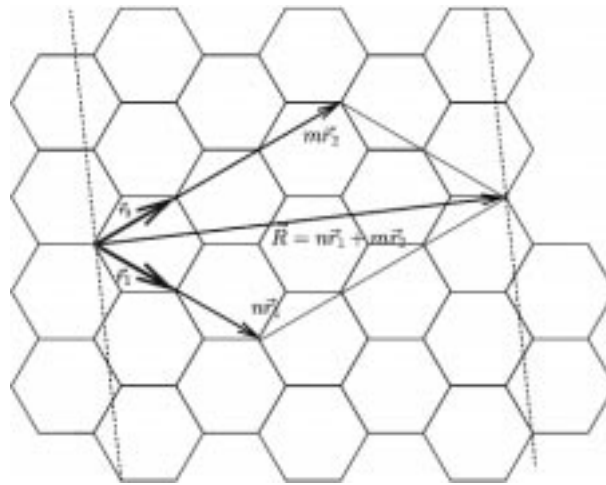


Рис. 2. Развёртка углеродной нанотрубки [6]
Surface carbon nanotubes [6]

Результаты расчёта модуля упругости УНТ в направлении векторов r_1 и r_2 (Рис. 2) по приведённым выше формулам при температуре 20 С° представлены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что результат расчета – 1750 ГПа удовлетворительно сходится с результатом эксперимента – 1700 ГПа, проведённым другими авторами [7], с расхождением 2,9 %.

В табл. 4 и на рис. 3 приведены расчётные величины модуля упругости УНТ в зависимости от температуры. Полученные величины модуля упругости для никеля и УНТ позволяют рассчитать упругие характеристики для нанокompозита по одному из известных методов, например, методу смеси. Однако, при незначительной объёмной доле УНТ (от 1% до 4%) модуль упругости композиции Ni–УНТ будет определяться свойствами матрицы.

3. Выводы

1. Показана возможность теоретической оценки упругих характеристик нанокompозита типа Ni–УНТ и его компонентов. Разработанный метод позволяет использовать его для компьютерного моделирования материалов в условиях отсутствия экспериментальных данных.
2. Получено удовлетворительное соответствие результатов расчёта модуля упругости УНТ (а также графена) при комнатной температуре экспериментальным данным других авторов [7].
3. Получена теоретическая зависимость модуля упругости УНТ (а также графена) от температуры.

Таблица 3

Результаты расчёта модуля упругости УНТ при температуре 20 °С

Конфигурация углеродной нанотрубки	Результат расчёта	Эксперимент (А. Krishnan, 1998) [5]	Расхождение, %
(2n, n)	1750 ГПа	1700 ГПа	2,9

Таблица 4

Расчётные значения модуля упругости УНТ в зависимости от температуры

t, С	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
E, ГПа	1750	1712	1660	1596	1519	1432	1337	1235	1128	1018

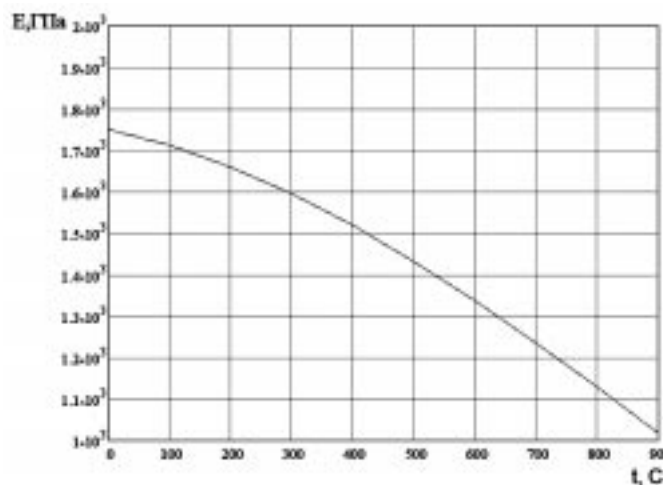


Рис. 3. Расчетная зависимость модуля упругости УНТ от температуры
Calculated elasticity modulus of carbon nanotube versus temperature

Библиографический список

1. Sie Chin Tjong, Carbon Nanotube Reinforced Composites: Metal and Ceramic Matrices - Wiley-VCH, 2009, 243.
2. Бадамшин И. Х., Расчёт упругих и теплофизических характеристик металлов и их тугоплавких соединений для оценки остаточных термических напряжений в эвтектических композитах и теплозащитных покрытиях, *Тяжёлое машиностроение*, 2007, №4, 33 – 34.
3. Бадамшин И. Х., Расчет упругих, прочностных и теплофизических характеристик монокристаллических сплавов и нанокompозитов, предназначенных для лопаток газовых турбин, *III Международная Научно-Техническая Конференция «Авиадвигатели XXI века»*, ЦИАМ им. П.И.Баранова М., ЦИАМ, 2010, 964-967, <http://aeroconf.ciam.ru/upload/abstract.pdf>.
4. Бадамшин И. Х. Расчет упругих, физических и теплофизических характеристик эвтектических композиционных материалов, применяемых для рабочих лопаток газовых турбин, *«Научные идеи С.Т. Кушкина и современ. материаловедение» Труды междунар. науч.-техн. конф., 25-26 апреля 2006 г.*, М.: ВИАМ, 2006, **378**, 33-135.
5. Свойства элементов. В двух частях. Ч.1. Физические свойства: Справочник. 2-е изд. –М.: Металлургия, 1976, 600.
6. Харрис П., Углеродные нанотрубы и родственные структуры. *Новые материалы 21 века* – М., Техносфера, 2003, 336.
7. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N. and Treacy M.M.G., Young's modulus of single-walled nanotubes, *Phys. Rev.B.*, 1998, **58**, № 20, 14013-14019.

Сведения об авторе.

И.Х.Бадамшин: канд. техн. наук, доцент кафедры «Авиационные двигатели» Уфимского государственного авиационного технического университета; 450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, adbadamshin@ugatu.ac.ru, тел. (347) 273-79-54.

От редакции

Статья получила положительную оценку рецензента. Тем не менее, она публикуется в порядке дискуссии.

ТЕОРИЯ СРЕД С СОХРАНЯЮЩИМИСЯ ДИСЛОКАЦИЯМИ: ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ МИНДЛИНА

(Поступила в редакцию - 19.10.2010, в переработанном виде – 28.04.2011, принята к печати – 4.05.2011)

П.А.Белов, канд. физ.-мат. наук

*ГК «Ростехнологии», НПК «Композиционные материалы и технологии»,
ОАО «Московский Машиностроительный Экспериментальный
Завод – Композиционные Технологии»*

В работе строится обобщенная модель среды с полями сохраняющихся дислокаций. Для построения модели используется «кинематический» вариационный принцип. В отличие от модели Миндлина осуществлен учет не только кривизн, связанных с градиентом свободной дисторсии, но и кривизн, связанных с градиентом стесненной дисторсии. В результате, в предположении обратимости процессов деформирования и физической линейности определяющих соотношений, строятся лагранжиан теории, уравнения Эйлера и спектр краевых задач.

Ключевые слова: механика дефектных сред, поля сохраняющихся дислокаций, масштабные эффекты, наномеханика, когезионные взаимодействия, адгезионные взаимодействия, теория межфазного слоя, композиты, неклассические упругие характеристики.

THE THEORY OF CONTINUUM WITH CONSERVED DISLOCATIONS: GENERALIZATION OF MINDLIN THEORY

P.A.Belov

RUSSIAN TECHNOLOGIES STATE CORPORATION

In work the model of continuum with fields of conserved dislocations is constructed. The «kinematic» variation principle is used for theory formulation. Unlike the model of Mindlin the account not only curvatures, connected with a gradient of free distortion, but also curvatures, connected with a gradient of constrained distortion is carried out. As result, in the assumption of convertibility of processes of deformation and physical linearity of Hook's law, Euler's equations and a spectrum of boundary problems are constructed.

Keywords: defectness continuum mechanics, fields of conserved dislocations, multiscale effects, nanomechanics, cohesion, adhesion, interface layer, composites, nonclassical moduli.

1. Введение

Объективные свойства дефектных сред намного сложнее и многообразнее свойств сплошных (бездефектных) сред. Градиентные теории Миндлина, Тупина [1,2] в значительной степени способствовали развитию прикладных градиентных моделей механики деформируемых твердых тел, которые начали стремительно развиваться, начиная с 80-х годов прошлого века. Они явились теоретической базой для развития прикладных градиентных теорий упругости, а затем и градиен-

тных теорий пластичности [3-8], и фактически являются базовым инструментом изучения свойств дефектных сред и масштабных эффектов в механике деформируемых сред в рамках континуальных подходов. Все градиентные теории описываются дифференциальными уравнениями повышенного порядка и наличием большого количества неклассических модулей. Для инженерных приложений требуются корректно упрощенные модели, содержащие минимум новых модулей, подлежащих экспериментальному определению. В недавних работах [9-18] построены градиентные теории сред со спектром масштабных эффектов в объеме деформируемого тела и на его поверхности, и тем самым даны обобщения предложенных ранее моделей путем дополнения их согласованным описанием спектра соответствующих адгезионных свойств. Предложены варианты прикладных теорий межфазного слоя, показана эффективность их применения для прогноза свойств материалов с микро- и наноструктурой. В работе [19] показана полная согласованность решений, найденных по градиентным континуальным моделям с решениями, соответствующими моделям молекулярной динамики.

В данной работе предлагается обобщение модели Миндлина, которое связано с учетом взаимодействий между кривизнами стесненных и свободных дисторсий. Предполагается что такая расширенная модель более полно отражает свойства сред с полями дефектов. Поскольку модель Тупина можно в определенном смысле рассматривать как частный случай модели Миндлина [1], если справедливость гипотезы о пропорциональности свободных и стесненных дисторсий, то фактически развивается и обобщение модели Тупина. Конечно, за возможность построения модели с более широким спектром взаимодействий приходится расплачиваться усложнением физической модели, т.е. число физических параметров модели резко возрастает. Однако ожидается, что в результате рассмотрения конкретных физических процессов предложенная модель может дать новые качественные результаты.

2. Геометрический аспект теории

Общая теория полей дефектов изложена в работе [20]. Приведем здесь некоторые соотношения и определения из этого исследования, необходимые для дальнейшего построения модели.

Пусть кинематическая переменная третьего ранга D_{ijn} в среде определена следующим образом:

$$D_{ijn} = \frac{\partial^3 D^0}{\partial x_n \partial x_j \partial x_i} + \frac{\partial^2 D_i^1}{\partial x_n \partial x_j} + \frac{\partial D_{ij}^2}{\partial x_n}. \quad (1)$$

Здесь D^0, D_i^1, D_{ij}^2 - кинематические переменные нулевого, первого и второго рангов, которые в [20] трактовались соответственно как потенциал интегрируемой части перемещений, неинтегрируемая часть перемещений и неинтегрируемая (свободная) дисторсия. Верхние индексы кинематических переменных являются номером «сорта» переменных. «Сорт» - общее свойство кинематических переменных разных рангов. Он равен рангу сохраняющегося («материнского») псевдотензора-источника дефектов.

Можно убедиться, что в соответствии с (1) псевдотензор-источник дефектов третьего сорта T_{ijk} тождественно равен нулю:

$$\frac{\partial D_{ijp}}{\partial x_q} \mathcal{E}_{pqk} = T_{ijk} \equiv 0 \quad (2)$$

Здесь \mathcal{E}_{pqk} - псевдотензор Леви-Чивиты.

Таким образом, равенство (2) является необходимым и достаточным условием отсутствия полей дефектов третьего сорта (обобщенных дисклинаций) в рассматриваемой среде. Сворачивая (1) с тензором Леви-Чивиты, получим ненулевой псевдотензор-источник дефектов второго сорта - сохраняющихся дислокаций:

$$D_{inm} \mathcal{E}_{nmj} = \frac{\partial D_{in}^2}{\partial x_m} \mathcal{E}_{nmj} = T_{ij}^2 \neq 0 \quad \frac{\partial T_{ij}^2}{\partial x_j} \equiv 0. \quad (3)$$

Соотношение (3) является условием указывающим, что в среде со связями (1) существуют поля именно сохраняющихся дислокаций, с ненулевым псевдотензором-источником T_{ij}^2 (тензором Де Вита). Соотношение (2) является необходимым и достаточным условием существования квадратур уравнений (1) $D_{ij} = \int_{M_0}^{M_x} D_{ijn} dx_n$ (где M_0 - начальная, а M_x - конечная точка траектории интегрирования):

$$D_{ij} = \frac{\partial^2 D^0}{\partial x_j \partial x_i} + \frac{\partial D_i^1}{\partial x_j} + D_{ij}^2. \quad (4)$$

Последующая квадратура $D_i = \int_{M_0}^{M_x} D_{ij} dx_j$ дает определение вектора дефектных перемещений D_i и вектора дислокаций D_i^2 :

$$D_i = \frac{\partial D^0}{\partial x_i} + D_i^1 + D_i^2. \quad (5)$$

В разложении (5) $D_i^2 = \int_{M_0}^{M_x} D_{ij}^2 dx_j$ - дислокации второго сорта (три типа сохраняющихся дислокаций). Тип дислокаций определен разложением свободной дисторсии и, следовательно, вектора дислокаций на девиаторную, шаровую и антисимметричную части:

$$D_{ij}^2 = \gamma_{ij}^2 + \frac{1}{3} \theta^2 \delta_{ij} - \omega_k^2 \mathcal{E}_{ijk}. \quad (6)$$

$$D_i^2 = \int_{M_0}^{M_x} \gamma_{ij}^2 dx_j + \int_{M_0}^{M_x} \frac{1}{3} \theta^2 \delta_{ij} dx_j + \int_{M_0}^{M_x} (-\omega_k^2 \mathcal{E}_{ijk}) dx_j. \quad (7)$$

Из равенств (6), (7) следует, что вектор дислокаций является суммой трех типов дислокаций, для каждого из которых справедлив свой закон сохранения.

Для γ -дислокаций:

$$(D_i^2)_\gamma = \int_{M_0}^{M_s} \gamma_{ij}^2 dx_j \quad (T_{ij}^2)_\gamma = \frac{\partial \gamma_{im}^2}{\partial x_n} \mathcal{E}_{mij} \quad \frac{\partial (T_{ij}^2)_\gamma}{\partial x_j} \equiv 0. \quad (8)$$

Для θ -дислокаций:

$$(D_i^2)_\theta = \int_{M_0}^{M_s} \frac{1}{3} \theta^2 \delta_{ij} dx_j \quad (T_{ij}^2)_\theta = \frac{1}{3} \frac{\partial \theta^2}{\partial x_n} \mathcal{E}_{inj} \quad \frac{\partial (T_{ij}^2)_\theta}{\partial x_j} \equiv 0. \quad (9)$$

Для ω -дислокаций:

$$(D_i^2)_\omega = \int_{M_0}^{M_s} (-\omega_k^2 \mathcal{E}_{ijk}) dx_j \quad (T_{ij}^2)_\omega = -\frac{\partial \omega_k^2}{\partial x_n} \mathcal{E}_{imk} \mathcal{E}_{mij} \quad \frac{\partial (T_{ij}^2)_\omega}{\partial x_j} \equiv 0. \quad (10)$$

Равенства (8)-(10) расшифровывают структуру вектора дислокаций.

Поле дефектных перемещений D_i (5) можно представить как сумму непрерывной части перемещений $R_i = \frac{\partial D^0}{\partial x_i} + D_i^1$ и поля разрывов перемещений D_i^2 , обусловленных сохраняющимися дислокациями.

$$D_i = R_i + D_i^2. \quad (11)$$

Непрерывное поле дисторсии (4) также может быть представлено как сумма двух полей непрерывных дисторсий $D_{ij}^1 = \frac{\partial^2 D^0}{\partial x_j \partial x_i} + \frac{\partial D_i^1}{\partial x_j} = \frac{\partial R_i}{\partial x_j}$ и D_{ij}^2 (соответственно, стесненной и свободной дисторсии):

$$D_{ij} = D_{ij}^1 + D_{ij}^2. \quad (12)$$

Соотношение (1), которое является общим решением условия отсутствия дефектов третьего сорта (2), может быть представлено в таком же виде:

$$D_{ijk}^1 = \frac{\partial D_{ij}^1}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 R_i}{\partial x_k \partial x_j} \quad D_{ijk}^2 = \frac{\partial D_{ij}^2}{\partial x_k} \quad D_{ijk} = D_{ijk}^1 + D_{ijk}^2. \quad (13)$$

Таким образом, в качестве непрерывных аргументов лагранжиана формулируемой теории могут быть выбраны: непрерывная часть вектора перемещений R_i в соответствии с (11), дисторсии двух сортов D_{ij}^1, D_{ij}^2 в соответствии с (12) и кривизны двух сортов D_{ijk}^1, D_{ijk}^2 в соответствии с (13). Здесь, также, следует учесть сформулированные выше связи между этими кинематическими переменными:

$$D_{ij}^1 = \frac{\partial R_i}{\partial x_j} = R_{i,j} \quad D_{ijk}^1 = \frac{\partial D_{ij}^1}{\partial x_k} = R_{i,jk} \quad D_{ijk}^2 = \frac{\partial D_{ij}^2}{\partial x_k}. \quad (14)$$

Связи (14) являются кинематической моделью формулируемой среды.

3. Вариационная постановка

В соответствии с «кинематическим» вариационным принципом, сформулированным в [21] и развитым в работах [9-11], связи (14) полностью определяют и силовую модель среды для физически линейных сред через неопределенные множители Лагранжа, на которых они вводятся в выражение возможной работы внутренних сил. Выражение возможной работы внутренних сил для моделируемой среды $\delta \bar{U}$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \delta \bar{U} = & \iiint [\sigma_{ij}^1 \delta(D_{ij}^1 - \frac{\partial R_i}{\partial x_j}) + \sigma_{ijk}^1 \delta(D_{ijk}^1 - \frac{\partial D_{ij}^1}{\partial x_k}) + \sigma_{ijk}^2 \delta(D_{ijk}^2 - \frac{\partial D_{ij}^2}{\partial x_k})] dV + \\ & + \iint [a_{ik}^1 \delta(D_{ij}^1 - \frac{\partial R_i}{\partial x_j}) \delta_{jk}^* + a_{ijq}^1 \delta(D_{ijk}^1 - \frac{\partial D_{ij}^1}{\partial x_k}) \delta_{qk}^* + a_{ijq}^2 \delta(D_{ijk}^2 - \frac{\partial D_{ij}^2}{\partial x_k}) \delta_{qk}^*] dF + \\ & + \sum \int [b_i^1 \delta(D_{ij}^1 - \frac{\partial R_i}{\partial x_j}) s_j + b_{ij}^1 \delta(D_{ijn}^1 - \frac{\partial D_{ij}^1}{\partial x_n}) s_n + b_{ij}^2 \delta(D_{ijn}^2 - \frac{\partial D_{ij}^2}{\partial x_n}) s_n] ds = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь n_i - орт нормали к поверхности, s_i - орт касательной к ребру поверхности (если таковое существует), $\delta_{ij}^* = \delta_{ij} - n_i n_j$ - «плоский» тензор Кронекера на поверхности среды, $\sigma_{ij}^1, \sigma_{ijn}^1, \sigma_{ijn}^2$ - неопределенные множители Лагранжа, являющиеся силовыми факторами, обеспечивающими выполнение соответствующих кинематических связей (14) внутри объема среды, $a_{ik}^1, a_{ijk}^1, a_{ijk}^2$ - на поверхности среды, и $b_i^1, b_{ij}^1, b_{ij}^2$ - на ребрах поверхности среды. Обратим внимание: так как производные на поверхности определены только в касательной плоскости, а на ребрах – только в направлении орта касательной к ребру s_i , на поверхности используются только те связи, которые содержат «касательные» производные вида $\delta_{ij}^* \partial(\dots) / \partial x_j$, а на ребрах – производные вдоль ребра $s_i \partial(\dots) / \partial x_i$.

Следуя алгоритму построения моделей сред в соответствии с «кинематическим» вариационным принципом, выражение возможной работы внутренних силовых факторов (15) преобразует-

ся в линейную вариационную форму:

$$\begin{aligned}
 \delta \bar{U} = & \iiint \left[\frac{\partial \sigma_{ij}^1}{\partial x_j} \delta R_i + \left(\frac{\partial \sigma_{ijk}^1}{\partial x_k} + \sigma_{ij}^1 \right) \delta D_{ij}^1 + \frac{\partial \sigma_{ijk}^2}{\partial x_k} \delta D_{ij}^2 + \sigma_{ijk}^1 \delta D_{ijk}^1 + \sigma_{ijk}^2 \delta D_{ijk}^2 \right] dV + \\
 & + \iint \left[\left(\frac{\partial a_{ik}^1}{\partial x_j} \delta_{jk}^* - \sigma_{ij}^1 n_j \right) \delta R_i + \left(\frac{\partial a_{ijq}^1}{\partial x_k} \delta_{qk}^* + a_{ik}^1 \delta_{jk}^* - \sigma_{ijk}^1 n_k \right) \delta D_{ij}^1 + a_{ijq}^1 \delta (D_{ijk}^1 \delta_{qk}^*) + \right. \\
 & + \left. \left(\frac{\partial a_{ijq}^2}{\partial x_k} \delta_{qk}^* - \sigma_{ijk}^2 n_k \right) \delta D_{ij}^2 + a_{ijq}^2 \delta (D_{ijk}^2 \delta_{qk}^*) \right] dF + \\
 & + \sum \iint \left[\left(\frac{\partial b_i^1}{\partial x_j} s_j - a_{ik}^1 v_k \right) \delta R_i + \left(\frac{\partial b_{ij}^1}{\partial x_n} s_n + b_i^1 s_j - a_{ijq}^1 v_q \right) \delta D_{ij}^1 + b_{ij}^1 \delta (D_{ijn}^1 s_n) + \right. \\
 & + \left. \left(\frac{\partial b_{ij}^2}{\partial x_n} s_n - a_{ijq}^2 v_q \right) \delta D_{ij}^2 + b_{ij}^2 \delta (D_{ijn}^2 s_n) \right] ds + \sum [-b_i^1 \delta R_i - b_{ij}^1 \delta D_{ij}^1 - b_{ij}^2 \delta D_{ij}^2] = 0.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Если полученная линейная вариационная форма интегрируема, то существует такой потенциал (потенциальная энергия), что его вариация равна возможной работе внутренних сил в форме (16). Следовательно, можно выяснить структуру потенциальной энергии U :

$$U = \iiint U_V dV + \iint U_F dF + \sum \iint U_S ds + \sum U_P. \tag{17}$$

Здесь: U_V - объёмная плотность потенциальной энергии,

U_F - поверхностная плотность потенциальной энергии,

U_S - погонная плотность потенциальной энергии ребер (если они есть),

U_P - потенциальная энергия угловых точек (если они есть).

Вектор перемещений должен быть исключен из списков аргументов плотностей, чтобы в предельном случае бездефектной неградиентной среды потенциальная энергия совпадала с выражением потенциальной энергии классической теории упругости. В соответствии с (16) и этой оговоркой, аргументами плотностей в общем случае являются:

$$U_V = U_V(D_{ij}^1, D_{ij}^2, D_{ijn}^1, D_{ijn}^2). \tag{18}$$

$$U_F = U_F(D_{ij}^1, D_{ij}^2, D_{ijn}^1 \delta_{nk}^*, D_{ijn}^2 \delta_{nk}^*). \tag{19}$$

$$U_S = U_S(D_{ij}^1, D_{ij}^2, D_{ijn}^1 s_n, D_{ijn}^2 s_n). \tag{20}$$

$$U_P = U_P(D_{ij}^1, D_{ij}^2). \tag{21}$$

Для каждой плотности (см. (18)-(21)) можно записать свои формулы Грина, определяющие силовые факторы соответственно: в объёме тела, на поверхности, ребрах и угловых точках. В объёме среды формулы Грина имеют вид:

$$\sigma_{ij}^1 = \frac{\partial U_V}{\partial D_{ij}^1} \quad \sigma_{ij}^2 = \frac{\partial U_V}{\partial D_{ij}^2} \quad \sigma_{ijn}^1 = \frac{\partial U_V}{\partial D_{ijn}^1} \quad \sigma_{ijn}^2 = \frac{\partial U_V}{\partial D_{ijn}^2}. \quad (22)$$

В равенствах (22) для обозначения двух сортов напряжений $\sigma_{ij}^1, \sigma_{ij}^2$ и моментных напряжений $\sigma_{ijn}^1, \sigma_{ijn}^2$ использованы те же символы, что и для соответствующих множителей Лагранжа, так как множители Лагранжа более нигде не будут использованы. То же самое касается обозначений и адгезионных напряжений a_{ij}^1, a_{ij}^2 и моментов a_{ijn}^1, a_{ijn}^2 на поверхности, ограничивающей среду:

$$a_{ij}^1 = \frac{\partial U_F}{\partial D_{ij}^1} \quad a_{ij}^2 = \frac{\partial U_F}{\partial D_{ij}^2} \quad a_{ijn}^1 = \frac{\partial U_F}{\partial D_{ijn}^1} \quad a_{ijn}^2 = \frac{\partial U_F}{\partial D_{ijn}^2}. \quad (23)$$

По тем же причинам для «реберных» силовых факторов на ребрах поверхности среды в формулах Грина использованы обозначения $b_{ij}^1, b_{ij}^2, B_{ij}^1, B_{ij}^2$:

$$b_{ij}^1 = \frac{\partial U_S}{\partial D_{ij}^1} \quad b_{ij}^2 = \frac{\partial U_S}{\partial D_{ij}^2} \quad B_{ij}^1 = \frac{\partial U_S}{\partial D_{ijn}^1 s_n} \quad B_{ij}^2 = \frac{\partial U_S}{\partial D_{ijn}^2 s_n}. \quad (24)$$

Спектр силовых факторов в угловых точках:

$$f_{ij}^1 = \frac{\partial U_P}{\partial D_{ij}^1} \quad f_{ij}^2 = \frac{\partial U_P}{\partial D_{ij}^2}. \quad (25)$$

Таким образом, следуя алгоритму построения модели в рамках «кинематического» вариационного принципа, достаточно формально получена структура потенциальной энергии (17)-(21), формулы Грина и силовая модель формулируемой теории (22)-(25), соответствующие выбранной кинематической модели (14).

Далее, в целях упрощения, будут рассматриваться тела, ограниченные гладкой поверхностью (без ребер и угловых точек).

4. Уравнение закона Гука в объёме среды

В предположении физической линейности уравнений закона Гука, объёмная плотность потенциальной энергии U_V должна быть положительно определенной изотропной квадратичной формой своих аргументов.

$$2U_V = C_{ijmn}^{ab} D_{ij}^a D_{mn}^b + C_{ijkml}^{ab} D_{ijk}^a D_{mnl}^b. \quad (26)$$

Здесь индексы сортности a, b пробегает значения 1, 2 (по количеству сортов дефектов). Тензоры модулей должны удовлетворять условиям существования потенциальной энергии:

$$C_{ijmn}^{ab} = C_{mnij}^{ba}. \quad (27)$$

$$C_{ijkml}^{ab} = C_{mnljk}^{ba}. \quad (28)$$

Тензоры модулей четвертого ранга строятся в виде разложения по базисным тензорам четвертого ранга, которые являются произведениями пары тензоров Кронекера со всеми возможными перестановками индексов:

$$C_{ijmn}^{ab} = \lambda^{ab} \delta_{ij} \delta_{mn} + (\mu^{ab} + \chi^{ab}) \delta_{im} \delta_{jn} + (\mu^{ab} - \chi^{ab}) \delta_{in} \delta_{jm}. \quad (29)$$

Условие (27) при $a \neq b$ сокращает количество тензоров с четырех до трех. При $a = b$ эти тензоры тождественно удовлетворяют условию (27).

Тензоры модулей шестого ранга строятся в виде разложения по базисным тензорам шестого ранга, которые являются произведениями троек тензоров Кронекера со всеми возможными перестановками индексов:

$$\begin{aligned} C_{ijkml}^{ab} = & \\ = & C_1^{ab} (\delta_{ij} \delta_{km} \delta_{nl} + \delta_{mn} \delta_{li} \delta_{jk}) + C_2^{ab} (\delta_{ij} \delta_{kn} \delta_{ml} + \delta_{mn} \delta_{lj} \delta_{ik}) + \\ & + C_3^{ab} (\delta_{ik} \delta_{jn} \delta_{nl} + \delta_{ml} \delta_{ni} \delta_{jk}) + C_4^{ab} (\delta_{in} \delta_{jl} \delta_{km} + \delta_{mj} \delta_{nk} \delta_{li}) + \\ & + C_5^{ab} \delta_{ij} \delta_{kl} \delta_{mn} + C_6^{ab} \delta_{ik} \delta_{jn} \delta_{ml} + C_7^{ab} \delta_{im} \delta_{jk} \delta_{nl} + C_8^{ab} \delta_{in} \delta_{jm} \delta_{kl} + \\ & + C_9^{ab} \delta_{im} \delta_{jl} \delta_{nk} + C_{10}^{ab} \delta_{in} \delta_{mj} \delta_{kl} + C_{11}^{ab} \delta_{il} \delta_{jn} \delta_{mk}. \end{aligned} \quad (30)$$

Условие (28) при $a \neq b$ сокращает количество тензоров с четырех до трех. При $a = b$ (28) сокращает количество модулей в каждом из тензоров с пятнадцати до одиннадцати.

С учетом (29), (30) и (26), уравнения закона Гука для силовых факторов в объеме среды можно получить из обобщенных формул Грина (22):

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^1 = C_{ijmn}^{11} \frac{\partial R_m}{\partial x_n} + C_{ijmn}^{12} D_{mn}^2 & \quad \sigma_{ijk}^1 = C_{ijkml}^{11} \frac{\partial^2 R_m}{\partial x_l \partial x_n} + C_{ijkml}^{12} \frac{\partial D_{mn}^2}{\partial x_l} \\ \sigma_{ij}^2 = C_{ijmn}^{21} \frac{\partial R_m}{\partial x_n} + C_{ijmn}^{22} D_{mn}^2 & \quad \sigma_{ijk}^2 = C_{ijkml}^{21} \frac{\partial^2 R_m}{\partial x_l \partial x_n} + C_{ijkml}^{22} \frac{\partial D_{mn}^2}{\partial x_l}. \end{aligned} \quad (31)$$

5. Уравнение закона Гука на поверхности среды

Алгоритм построения поверхностной плотности потенциальной энергии U_F аналогичен алгоритму построения объёмной плотности потенциальной энергии U_V .

В предположении физической линейности уравнений закона Гука, поверхностная плотность потенциальной энергии U_F должна быть положительно определенной трансверсально-изотропной квадратичной формой своих аргументов.

$$2U_F = A_{ijmn}^{ab} D_{ij}^a D_{mn}^b + A_{ijklmnl}^{ab} D_{ijk}^a D_{mnl}^b. \quad (32)$$

В целях упрощения, здесь не учтены четыре билинейных слагаемых, учитывающих возможное взаимодействие дисторсий с кривизнами. Тензоры модулей должны удовлетворять условиям существования потенциальной энергии:

$$A_{ijmn}^{ab} = A_{mnij}^{ba}. \quad (33)$$

$$A_{ijklmnl}^{ab} = A_{mnljik}^{ba} \quad A_{ijklmnl}^{ab} n_l = A_{ijklmnl}^{ab} n_k = 0. \quad (34)$$

В отличие от изотропных тензоров модулей в объеме, тензоры модулей на поверхности обязаны быть трансверсально-изотропными, так как на поверхности среды существует естественно выделенное направление – нормаль к поверхности. Третье из условий (34) определено тем, что в (32), в соответствии с (19), должны отсутствовать слагаемые, содержащие кривизны с нормальными к поверхности производными.

Тензоры модулей четвертого ранга строятся в виде разложения по базисным тензорам четвертого ранга, которые являются произведениями пар «плоских» тензоров Кронекера $\delta_{ij}^* = (\delta_{ij} - n_i n_j)$ и/или тензоров вида $(n_i n_j)$ со всеми возможными перестановками индексов:

$$\begin{aligned} A_{ijmn}^{ab} = & \lambda^{abF} \delta_{ij}^* \delta_{mn}^* + (\mu^{abF} + \chi^{abF}) \delta_{im}^* \delta_{jn}^* + (\mu^{abF} - \chi^{abF}) \delta_{in}^* \delta_{jm}^* + \\ & + \alpha^{qb} (n_i n_n \delta_{jm}^* + n_m n_j \delta_{in}^*) + \beta^{ab} (n_i n_j \delta_{mn}^* + n_m n_n \delta_{ij}^*) + \\ & + \delta^{abF} n_i n_m \delta_{jn}^* + B^{ab} \delta_{im}^* n_j n_n + A^{ab} n_i n_j n_m n_n. \end{aligned} \quad (35)$$

Условие (33) при $a \neq b$ сокращает количество тензоров с четырех до трех. При $a = b$ - сокращает количество модулей в каждом тензоре с десяти до восьми.

Тензоры модулей шестого ранга строятся в виде разложения по базисным тензорам шестого ранга, которые являются произведениями троек «плоских» тензоров Кронекера $\delta_{ij}^* = (\delta_{ij} - n_i n_j)$ и/или тензоров вида $(n_i n_j)$ со всеми возможными перестановками индексов. Первое из условий

(34) при $a \neq b$ сокращает количество тензоров с четырех до трех. При $a = b$ - сокращает количество модулей в каждом из тензоров с семидесяти шести до сорока восьми, а второе – с сорока восьми до двадцати четырех.

$$\begin{aligned}
 A_{ijkml}^{ab} = & A_1^{ab} (\delta_{ij}^* \delta_{km}^* \delta_{nl}^* + \delta_{mn}^* \delta_{li}^* \delta_{jk}^*) + A_2^{ab} (\delta_{ij}^* \delta_{kn}^* \delta_{ml}^* + \delta_{mn}^* \delta_{lj}^* \delta_{ik}^*) + \\
 & + A_3^{ab} (\delta_{ik}^* \delta_{jm}^* \delta_{nl}^* + \delta_{ml}^* \delta_{ni}^* \delta_{jk}^*) + A_4^{ab} (\delta_{in}^* \delta_{km}^* \delta_{jl}^* + \delta_{mj}^* \delta_{li}^* \delta_{nk}^*) + \\
 & + A_5^{ab} \delta_{ij}^* \delta_{kl}^* \delta_{mn}^* + A_6^{ab} \delta_{ik}^* \delta_{jn}^* \delta_{ml}^* + A_7^{ab} \delta_{im}^* \delta_{kj}^* \delta_{nl}^* + A_8^{ab} \delta_{im}^* \delta_{nj}^* \delta_{kl}^* + \\
 & + A_9^{ab} \delta_{im}^* \delta_{lj}^* \delta_{nk}^* + A_{10}^{ab} \delta_{in}^* \delta_{lk}^* \delta_{jm}^* + A_{11}^{ab} \delta_{il}^* \delta_{km}^* \delta_{nj}^* + \\
 & + A_{12}^{ab} (n_i n_j \delta_{km}^* \delta_{nl}^* + n_m n_n \delta_{li}^* \delta_{jk}^*) + A_{13}^{ab} (n_i n_j \delta_{kn}^* \delta_{ml}^* + n_m n_n \delta_{lj}^* \delta_{ik}^*) + \\
 & + A_{14}^{ab} (n_i n_j \delta_{kl}^* \delta_{mn}^* + n_m n_n \delta_{lk}^* \delta_{ij}^*) + \\
 & + A_{15}^{ab} (n_i n_n \delta_{km}^* \delta_{jl}^* + n_m n_j \delta_{li}^* \delta_{nk}^*) + A_{16}^{ab} (n_i n_n \delta_{ml}^* \delta_{jk}^* + n_m n_j \delta_{ik}^* \delta_{nl}^*) + \\
 & + A_{17}^{ab} (n_i n_n \delta_{lk}^* \delta_{jm}^* + n_m n_j \delta_{kl}^* \delta_{ni}^*) + \\
 & + A_{18}^{ab} n_i n_m \delta_{kj}^* \delta_{nl}^* + A_{19}^{ab} n_i n_m \delta_{nj}^* \delta_{kl}^* + A_{20}^{ab} n_i n_m \delta_{lj}^* \delta_{nk}^* + \\
 & + A_{21}^{ab} n_j n_n \delta_{ik}^* \delta_{ml}^* + A_{22}^{ab} n_j n_n \delta_{im}^* \delta_{kl}^* + A_{23}^{ab} n_j n_n \delta_{il}^* \delta_{km}^* + A_{24}^{ab} \delta_{kl}^* n_i n_j n_m n_n.
 \end{aligned} \tag{36}$$

С учетом (32), (35) и (36), уравнения закона Гука для силовых факторов на поверхности среды можно получить из обобщенных формул Грина (23):

$$\begin{aligned}
 a_{ij}^1 = A_{ijmn}^{11} \frac{\partial R_m}{\partial x_n} + A_{ijmn}^{12} D_{mn}^2 \quad a_{ijn}^1 = A_{ijkml}^{11} \frac{\partial^2 R_m}{\partial x_l \partial x_n} + A_{ijkml}^{12} \frac{\partial D_{mn}^2}{\partial x_l} \\
 a_{ij}^2 = A_{ijmn}^{21} \frac{\partial R_m}{\partial x_n} + A_{ijmn}^{22} D_{mn}^2 \quad a_{ijn}^2 = A_{ijkml}^{21} \frac{\partial^2 R_m}{\partial x_l \partial x_n} + A_{ijkml}^{22} \frac{\partial D_{mn}^2}{\partial x_l}
 \end{aligned} \tag{37}$$

Сравним уравнения закона Гука в объеме среды (31) и на её поверхности (37). Можно убедиться, что структура уравнений одна и та же. В то же время, есть существенное отличие: тензоры упругих модулей в объеме являются изотропными, в то время как на поверхности среды они обладают трансверсальной изотропией в направлении нормали к поверхности n_i .

6. Лагранжиан и уравнения Эйлера

Используя формулировки плотностей потенциальной энергии (26) и (32), лагранжиан формулируемой теории можно представить в следующем виде:

$$L = A - \frac{1}{2} \iiint [C_{ijmn}^{11} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + 2C_{ijmn}^{12} D_{ij}^1 D_{mn}^2 + C_{ijmn}^{22} D_{ij}^2 D_{mn}^2 +$$

$$\begin{aligned}
 &+C_{ijknml}^{11} D_{ij}^1 D_{mnl}^1 + 2C_{ijknml}^{12} D_{ij}^1 D_{mnl}^2 + C_{ijknml}^{22} D_{ij}^2 D_{mnl}^2]dV - \\
 &-\frac{1}{2} \iint [A_{ijmn}^{11} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + 2A_{ijmn}^{12} D_{ij}^1 D_{mn}^2 + A_{ijmn}^{22} D_{ij}^2 D_{mn}^2 + \\
 &+A_{ijknml}^{11} D_{ij}^1 D_{mnl}^1 + 2A_{ijknml}^{12} D_{ij}^1 D_{mnl}^2 + A_{ijknml}^{22} D_{ij}^2 D_{mnl}^2]dF.
 \end{aligned} \tag{38}$$

Модель Миндлина. Если в лагранжиане общей теории тензоры «объемных» модулей C_{ijknml}^{11} , C_{ijknml}^{12} и все тензоры адгезионных модулей положить равными нулю, лагранжиан сформулированной теории совпадет с лагранжианом модели Миндлина [1,9]:

$$L = A - \frac{1}{2} \iiint [C_{ijmn}^{11} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + 2C_{ijmn}^{12} D_{ij}^1 D_{mn}^2 + C_{ijmn}^{22} D_{ij}^2 D_{mn}^2 + C_{ijknml}^{22} D_{ij}^2 D_{mnl}^2]dV .$$

Как было доказано в [22], из модели Миндлина, в свою очередь, следуют как строгие частные случаи: «простейшая» теория сред с сохраняющимися дислокациями [9-11, 14], теория сред Коссе-ра (теория сред с ω - дислокациями), теория пористых сред (теория сред с θ - дислокациями) и теория сред с γ - дислокациями [9].

Модель Тупина. Пусть все тензоры модулей, содержащие индекс сортности 2, равны нулю. Тогда лагранжиан теории принимает вид, совпадающий с лагранжианом идеальной (бездефектной) среды Тупина с адгезионными свойствами поверхности, а при $A_{ijmn}^{11} = 0$ и $A_{ijknml}^{11} = 0$ - с «классической» моделью Тупина [2, 22]:

$$L = A - \frac{1}{2} \iiint [C_{ijmn}^{11} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + C_{ijknml}^{11} D_{ij}^1 D_{mnl}^1]dV . \tag{39}$$

Сформулированная теория позволяет предложить новую точку зрения место модели Тупина в иерархии градиентных моделей. Если раньше модель Тупина трактовалась как приближенная (прикладная) модель, вытекающая из модели Миндлина, благодаря использованию обобщения гипотезы Аэро-Кувшинского, то теперь она занимает, наравне с моделью Миндлина, положение строго частного случая более общей теории. Из неё, в свою очередь, вытекают как строгие частные случаи: «простейшая» модель когезионного поля [9-11], модель Аэро-Кувшинского [23] и др.

Математическое обоснование обобщения гипотезы Аэро-Кувшинского. Представим плотности потенциальных энергий в (38) в виде канонических квадратичных форм:

$$\begin{aligned}
 L = A - \frac{1}{2} \iiint \{ &C_{ijmn} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + C_{ijmn}^{22} (D_{ij}^2 + C_{ijab}^{-22} C_{abcd}^{21} D_{cd}^1)(D_{mn}^2 + C_{mijfg}^{-22} C_{fghk}^{21} D_{hk}^1) + \\
 &+C_{ijknml} D_{ij}^1 D_{mnl}^1 + C_{ijknml}^{22} (D_{ijk}^2 + C_{ijkabc}^{-22} C_{abcdfg}^{21} D_{dfg}^1)(D_{mnl}^2 + C_{mnlpqr}^{-22} C_{pqrstu}^{21} D_{stu}^1) \}dV - \\
 - \frac{1}{2} \iint \{ &A_{ijmn} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + A_{ijmn}^{22} (D_{ij}^2 + A_{ijab}^{-22} A_{abcd}^{21} D_{cd}^1)(D_{mn}^2 + A_{mijfg}^{-22} A_{fghk}^{21} D_{hk}^1) + \\
 &+A_{ijknml} D_{ij}^1 D_{mnl}^1 + A_{ijknml}^{22} (D_{ijk}^2 + A_{ijkabc}^{-22} A_{abcdfg}^{21} D_{dfg}^1)(D_{mnl}^2 + A_{mnlpqr}^{-22} A_{pqrstu}^{21} D_{stu}^1) \}dF .
 \end{aligned}$$

Здесь введены тензоры податливостей $C_{abcd}^{-22}, C_{abcmnl}^{-22}, A_{abcd}^{-22}, A_{abcmnl}^{-22}$, как решения линейных алгебраических систем:

$$\begin{cases} C_{ijab}^{22} C_{abcd}^{-22} = \delta_{ic} \delta_{jd} \\ C_{ijkabc}^{22} C_{abcmnl}^{-22} = \delta_{im} \delta_{jn} \delta_{kl} \end{cases} \quad \begin{cases} A_{ijab}^{22} A_{abcd}^{-22} = \delta_{ic} \delta_{jd} \\ A_{ijkabc}^{22} A_{abcmnl}^{-22} = \delta_{im} \delta_{jn} \delta_{kl} \end{cases} \quad (40)$$

Так же как и в [17], даны определения тензоров поврежденных модулей:

$$\begin{cases} C_{ijmn} = C_{ijmn}^{11} - C_{ijab}^{21} C_{abcd}^{-22} C_{cdmn}^{21} \\ C_{ijkmnl} = C_{ijkmnl}^{11} - C_{ijkpqr}^{21} C_{pqracb}^{-22} C_{abcmnl}^{21} \end{cases} \quad \begin{cases} A_{ijmn} = A_{ijmn}^{11} - A_{ijab}^{21} A_{abcd}^{-22} A_{cdmn}^{21} \\ A_{ijkmnl} = A_{ijkmnl}^{11} - A_{ijkpqr}^{21} A_{pqracb}^{-22} A_{abcmnl}^{21} \end{cases} \quad (41)$$

Определим эффективные кинематические переменные D_{ij}^* и D_{ijk}^* следующим образом:

$$(D_{ij}^2 + C_{ijab}^{-22} C_{abcd}^{21} D_{cd}^1) = D_{ij}^* \quad D_{ijk}^* = D_{ij,k}^* \quad (42)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} (D_{ijk}^2 + C_{ijkabc}^{-22} C_{abcdfg}^{21} D_{dfg}^1) &= D_{ij,k}^* + (C_{ijkabc}^{-22} C_{abcdfg}^{21} - C_{ijab}^{-22} C_{abdf}^{21} \delta_{gk}) D_{d,fg}^1 \\ (D_{ij}^2 + A_{ijab}^{-22} A_{abcd}^{21} D_{cd}^1) &= D_{ij}^* + (A_{ijab}^{-22} A_{abcd}^{21} - C_{ijab}^{-22} C_{abcd}^{21}) D_{cd}^1 \\ (D_{ijk}^2 + A_{ijkabc}^{-22} A_{abcdfg}^{21} D_{dfg}^1) &= D_{ij,k}^* + (A_{ijkabc}^{-22} A_{abcdfg}^{21} - C_{ijab}^{-22} C_{abdf}^{21} \delta_{gk}) D_{dfg}^1 \end{aligned} \quad (43)$$

Здесь введены обозначения:

$$\begin{aligned} a_{ijmn} &= C_{ijab}^{-22} C_{abmn}^{21} & a_{ijkmnl} &= C_{ijkabc}^{-22} C_{abcmnl}^{21} - a_{ijmn} \delta_{lk} \\ b_{ijcd} &= A_{ijab}^{-22} A_{abcd}^{21} - a_{ijcd} & b_{ijkdfg} &= A_{ijkabc}^{-22} A_{abcdfg}^{21} - a_{ijdf} \delta_{gk} \end{aligned} \quad (44)$$

С учетом введенных определений и обозначений, лагранжиан (38) принимает вид:

$$\begin{aligned} L &= A - \frac{1}{2} \iiint \{ C_{ijmn} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + C_{ijmn}^{22} D_{ij}^* D_{mn}^* + \\ &+ C_{ijkmnl} D_{ijk}^1 D_{mnl}^1 + C_{ijkmnl}^{22} (D_{ij,k}^* + a_{ijkabc} D_{abc}^1) (D_{mn,l}^* + a_{mnlpqr} D_{pqr}^1) \} dV - \\ &- \frac{1}{2} \iint \{ A_{ijmn} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + A_{ijmn}^{22} (D_{ij}^* + b_{ijab} D_{ab}^1) (D_{mn}^* + b_{mncd} D_{cd}^1) + \\ &+ A_{ijkmnl} D_{ijk}^1 D_{mnl}^1 + A_{ijkmnl}^{22} (D_{ij,k}^* + b_{ijkabc} D_{abc}^1) (D_{mn,l}^* + b_{mnlpqr} D_{pqr}^1) \} dF . \end{aligned} \quad (45)$$

Сделаем предположение о том, что модули тензора C_{abcdfg}^{21} таковы, что выполняется условие:

$$a_{ijkml} = 0. \quad (46)$$

Тогда уравнения Эйлера лагранжиана (45) с учетом (46) распадаются на две подсистемы: относительно перемещений и относительно эффективной дисторсии.

$$C_{ijmn} R_{m,nj} - C_{ijkml} R_{m,nkj} + P_i^V = 0 \quad C_{ijmn} D_{mn}^* - C_{ijkml} D_{mn,lk}^* = 0. \quad (47)$$

Положим еще, что тензоры A_{abcd}^{21} и A_{abcdfg}^{21} можно выбрать такими, что выполняются условия:

$$b_{ijcd} = 0 \quad b_{ijkdfg} = 0. \quad (48)$$

В случае (46)-(48) краевые задачи разделяются. Причем, краевая задача на эффективную дисторсию становится однородной и приводит к тривиальному решению. Как следствие, получено математическое обоснование обобщения гипотезы Аэро-Кувшинского[23]:

$$(D_{ij}^2 + a_{ijmn} D_{mn}^1) = D_{ij}^* = 0 \Rightarrow D_{ij}^2 = -a_{ijmn} R_{m,n}. \quad (49)$$

Обобщение гипотезы Аэро-Кувшинского эквивалентно утверждению: тензоры модулей C_{abcnml}^{21} , A_{abcd}^{21} и A_{abcdfg}^{21} выражаются через тензоры модулей C_{abcnml}^{22} , A_{abcd}^{22} и A_{abcdfg}^{22} формулируемой теории с учетом (44) следующими соотношениями:

$$C_{pqrmnl}^{21} = C_{pqrijl}^{22} a_{ijmn} \quad A_{pqcd}^{21} = A_{pqij}^{22} a_{ijcd} \quad A_{pqrdfg}^{21} = A_{pqrijg}^{22} a_{ijdf}. \quad (50)$$

Таким образом, при гипотезах (50), формулируемая теория сводится в соответствии с (45) к теории сред Тупина, но уже с тензорами модулей, поврежденных дислокациями (41). При этом в соответствии с (49) три типа полей сохраняющихся дислокаций (8), (9), (10) можно построить после решения краевой задачи относительно непрерывной части перемещений:

$$L = A - \frac{1}{2} \iiint \{ C_{ijmn} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + C_{ijkml} D_{ijk}^1 D_{mnl}^1 \} dV - \\ - \frac{1}{2} \iint \{ A_{ijmn} D_{ij}^1 D_{mn}^1 + A_{ijkml} D_{ijk}^1 D_{mnl}^1 \} dF \\ D_{ij}^2 = -a_{ijmn} R_{m,n} \quad (51)$$

При этом формально (с точностью до адгезионной плотности энергии) модель идеальной

(бездефектной) среды Тупина (39) и модель дефектной среды Тупина (51) совпадают. Однако трактовка модулей упругости в них имеет различное физическое содержание. Заметим, что обобщенная модель Тупина (51) приведена в работе [22].

7. Заключение

Модели (39), (51) могут использоваться для качественного объяснения неустойчивости экспериментальных значений «моментных» модулей [24]. Объяснение кроется во внутренней структуре тензоров C_{ijkl}^{11} , C_{ijkml} . В модели (39) тензор модулей трактуется как тензор «моментных модулей» C_{ijkl}^{11} , не поврежденных полями сохраняющихся дислокаций. В модели (51) тензор C_{ijkml} трактуется как тензор «моментных» модулей, поврежденных полями сохраняющихся дислокаций. Проводя аналогию между средой (51) и мелкодисперсным композитом, можно трактовать C_{ijkml} как тензор модулей такого композита. Матрицей этого композита служит исходная бездефектная среда, а включениями – три типа сохраняющихся дислокаций. Поля повреждений можно трактовать как межфазные слои в мелкодисперсных композитах, которые являются областями переменности механических свойств, обусловленными переменной по координатам концентрацией сохраняющихся дислокаций.

Библиографический список

1. Mindlin, R.D., Micro-structure in linear elasticity, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **16**(1964), 51-58.
2. Toupin, R.A., Theories of elasticity with couple-stress, *Arch. Ration. Mech. Analysis*, **17**(2)(1964), 85-112.
3. Aifantis, E.C., On the microstructural origin of certain inelastic models, *Trans ASME. J. Engng. Mat. Tech.*, **106**(1984), 326-330.
4. Aifantis, E.C., The physics of plastic deformation, *Int. J. Plasticity*, **3**(1987), 211-247.
5. Evans, A.G., Hutchinson, J.W., A critical assessment of theories of strain gradient plasticity, *Acta Mater.*, **57**(5)(2009), 1675-1688.
6. Fleck, N.A., Hutchinson, J.W., Strain gradient plasticity, *Adv. in Appl. Mech.*, **33**(1997), 295-361.
7. Gao, H., Huang, Y., Nix, W.D., Hutchinson, J.W., Mechanism-based strain gradient plasticity – I. Theory, *J. Mech. Phys. Solids*, **47**(1999), 1239-1263.
8. Gutkin, M. Yu., Nanoscopes of dislocations and disclinations in gradient elasticity, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **1**(1) (2000), 27–60.
9. Лурье С.А. Белов П.А., Теория сред с сохраняющимися дислокациями. Частные случаи: среды Коссера и Аэро-Кувшинского, пористые среды, среды с «двойникованием», *Сборник трудов конференции «Современные проблемы механики гетерогенных сред»*, Изд. ИПРРИМ РАН, 2005, 235-268.
10. Lurie, S., Belov, P., Tuchkova N. The Application of the multiscale models for description of the dispersed composites, *Int. J. Comp Mater Sci, A.*, **36**(2) (2005), 145-152.
11. Lurie, S.A., Belov, P.A., Volkov-Bogorodsky, D.B., Tuchkova, N.P., Interphase layer theory and application in the mechanics of composite materials, *J. Mat. Sci.*, **41**(20) (2006), 6693-6707.
12. Волков-Богородский Д.Б., Евтушенко Ю.Г., Зубов В.И., Лурье С.А., Численно-аналитический учет масштабных эффектов при расчете деформаций нанокompозитов с использованием блоч-

ного метода мультиполей, *Вычислительная математика и математическая физика*, , **46**(2006), №7, 1318-1337.

13. Белов П. Лурье С. Теория идеальных адгезионных взаимодействий, *Механика композиционных материалов и конструкций*, **13** (4) (2007), 545-561.

14. Lurie, S.A., Belov, P.A., Cohesion field: Barenblatt's hypothesis as formal corollary of theory of continuous media with conserved dislocations, *Int. J. Fract.*, **50**(1-2) (2008), 181-194.

15. Лурье С.А., Белов П.А., Соляев Ю.О., Адгезионные взаимодействия в механике сплошных сред, *Математическое моделирование систем и процессов. Сб. научных трудов*, Пермь, 2008, № 16, 75-85.

16. Белов П.А., Лурье С.А., Континуальная модель микрогетерогенных сред, *ПММ*, , **73** (5) (2009), 833-848.

17. Белов П.А., Лурье С.А., Континуальная теория адгезионных взаимодействий поврежденных сред, *Механика композиционных материалов и конструкций*, **15**(4) (2009), С.311-330.

18. Lurie S., Belov P., Tuchkova N. Chapter 23: Gradient Theory of Media with Conserved Dislocations: Application to Microstructured Materials. *Mechanics of Generalized Continua. One Hundred Years After the Cosserats. Series: Advances in Mechanics and Mathematics*, (2010)**21**, 223-232, Springer,. XIX, 337 p. ISBN: 978-1-4419-5694-1.

19. Gusev A.A., Lurie S.A., «Strain-Gradient Elasticity for Bridging Continuum and Atomistic Estimates of Stiffness of Binary Lennard-Jones Crystals», *Advanced Engineering Materials*, **12**(2010), I.6, 529 – 533.

20. Белов П.А., Лурье С.А., К общей геометрической теории дефектных сред, *Физическая мезомеханика*, **10**(2007), № 6, 49-61

21. Образцов И.Ф., Елпатьевский А.Н., Белов П.А., Об общем подходе к формулировке линейных моделей сред различной гладкости, *ДАН*, **303**(1988), № 6, 1331-1334.

22. Lurie S.A., Belov P.A., Tuchkova N.P., Gradient theory of media with conserved dislocations: application to microstructure materials, in *Advances in Mechanics and Mathematics, Generalized Continua*, Springer, New York, 2010, 223-234.

23. Аэро Э.Л., Кувшинский Е.В., Основные уравнения теории упругости сред с вращательным взаимодействием частиц, *Физика Твёрдого Тела*, **2**(1960), №7, 1399-1409.

24. Адамов А.А., О гипотезе однородности, масштабных параметрах длины и краевом эффекте для изотропного континуума Коссера, *Механика композиционных материалов и конструкций*, **16**(2010), №3, 329-346.

Сведения об авторе:

Белов Петр Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, нач. отд. прочности, *ГК «Ростехнологии»*, *НПК «Композиционные материалы и технологии»*, *ОАО «Московский Машиностроительный Экспериментальный Завод – Композиционные Технологии»*, г. Москва, Россия, e-mail: BelovPA@yandex.ru, 8-915-3358835.

УДК 678.7:621.762

УГЛЕРОД И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ (Обзор)

(Получено редакцией - 04.12.2010, исправленный вариант – 24.02.2011, принято к печати 24.03.2011)

Л.Р.Вишняков, С.Ф.Кораблев

Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

В обзоре кратко рассмотрены энергетический и природосберегающий аспекты производства новых материалов. Обоснована важность разработки низкоэнергетических технологий, в частности, гидротермального синтеза. Описаны преимущества растворных процессов и области их применения. Показано, что гидротермальная обработка биомасс в водных растворах приводит к образованию разнообразных углеродных материалов с развитой мезопористостью, в том числе наноструктурированных. Этот метод дает простой (в одну стадию), недорогой, экологически чистый путь получения углеродных материалов из других природных источников, нежели, например, сырая нефть и природный газ.

Ключевые слова: *углерод, композиционные материалы, гидротермальный синтез.*

CARBON AND CARBON-BASED COMPOSITES OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS (Review)

L.R.Vishnyakov, S.F.Korablov

Institute of Frantsevich for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine

In this review the energy and ecological aspects of the productions of new materials are briefly discussed. An importance of developing low-energy technologies, in particular, hydrothermal synthesis is substantiated. The advantages of solution processes and their applications are described. It is shown that hydrothermal treatment of a biomass in aqueous solutions leads to the formation of various carbon materials with well-developed mesoporosity, including nanostructured carbon. This method gives a simple in one stage, inexpensive, environmentally friendly way to obtain carbon materials from natural sources other than crude oil and natural gas.

Keywords: *carbon, composite materials, hydrothermal synthesis.*

1. Производство материалов: энергетический и природосберегающий аспекты

Современное общество потребляет огромное количество синтетических материалов, накопление отходов которых наряду с расходами энергии и тепла при их производстве заметно увеличивается из года в год, создавая экологические проблемы. Утилизация отходов посредством сжигания приводит к выбросам в атмосферу CO₂, других вредных и опасных веществ, таких как диоксины, и ведет к безвозвратным потерям тепла. Поэтому разработка новых технологических процес-

сов производства, альтернативных высокотемпературному спеканию, вакуумным технологиям, ионным и плазменным процессам, которые адаптированы к окружающей среде при минимальных затратах энергии, является чрезвычайно актуальной.

Обычно при изготовлении керамического изделия используется двухстадийный процесс. На первом этапе выполняется синтез порошков, а на втором порошковым изделиям придается желаемая форма, которую подвергают обжигу или спеканию. Оба этапа, как правило, требуют высоких температур и, следовательно - большого потребления энергии.

В то же время в живой природе, например, кремниевые водоросли строят стенки своих клеток при комнатной температуре непосредственно из кремниевой кислоты $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, растворенной в воде, моллюски создают свои раковины, состоящие из минералов кальцита и арагонита, в результате секреторной деятельности их мантийного эпителия. Рисовая шелуха на 20% состоит из аморфного кремнезема, а края листьев некоторых растений, встречающихся, в частности, в Японии, покрыты зубчиками из кристаллического SiO_2 .

Используя биологическую модель, в 70-х годах прошлого века французские ученые разработали новые методы синтеза, основанные на химии растворов (общее название Soft Chemistry). Главная их особенность - это низкоэнергетические способы синтеза химических веществ с заданным составом и свойствами. Развитие этого направления привело к разработке группы технологий с общим названием SSP - процессы (Soft Solution Processing), существенной частью которых являются гидротермальные процессы, происходящие при участии молекул воды.

Такие процессы позволяют не только синтезировать вещество, но и получать его в желаемых форме, размерах, ориентации структурных элементов, т.е. получать материал из растворов с использованием межфазных реакций преимущественно в одну стадию [1,2].

Известно, что все живые существа на Земле состоят из растворных систем и при нормальных давлении и температуре являются включенными в круговорот воды в природе. Вода является важнейшим природным растворителем. Ее свойства сильно зависят от количества и состава примесей. Даже чистая вода является активатором многих химических реакций, протекающих при повышенных давлениях и температурах [3,4]. Особые свойства имеет вода возле критической точки (22 МПа, 374 °С), когда исчезает граница раздела пар-жидкость. Например, многие свойства воды в этой точке изменяются скачкообразно, а ее теплоемкость приближается к бесконечности [5].

1.1. Преимущества растворных процессов

По сравнению с другими технологиями SSP-процессы имеют следующие преимущества:

Одностадийность прямого процесса получения керамического материала с заданными размерами формой и ориентацией структуры.

Минимум потребленной энергии.

Разнообразие форм и размеров изделий.

Возможность автоматизировать ряд операций таких, как загрузка, смешивание, разделение, циклирование, поскольку используется закрытая (например, проточная) система.

Достигаются относительно высокие скорости роста получаемого продукта при его высокой чистоте.

В результате SSP получают продукты со значительно более высокими гомогенностью и однородностью по сравнению с высокотемпературными твердофазными процессами. Скорости роста кристаллов в жидкостях выше, чем в газовой среде или вакууме, так как концентрации компонентов в растворах значительно выше. В жидкостях также обеспечивается повышенная диффузионная подвижность атомов и ускорение скорости реакций, происходящих при температурах, которые невозможны в случае твердофазного взаимодействия. Жидкости являются полностью адаптиро-

ванными для циркуляции в закрытых системах, а простой сменой вида раствора, в принципе, можно получать композиционные материалы и многослойные структуры.

1.2. Области применения гидротермальных процессов

Традиционно гидротермальные процессы с успехом применялись при производстве порошков и монокристаллов как простых SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , так и сложных оксидов BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 . Решению более сложной задачи синтеза плотных тонких пленок из BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 были посвящены исследования [6-8].

В последнее время был осуществлен успешный гидротермальный синтез бескислородных соединений кубического нитрида бора [9,10] и алмаза [11,12].

Гидротермальный метод широко применяется для очистки сточных вод, переработки большинства органических и неорганических отходов. Окислением в сверхкритической воде при давлении до 100 МПа и температуре до 1000 °С можно нейтрализовать более 99,9% из всех известных опасных химических соединений. Основными продуктами такой обработки является твердый углерод, диоксид углерода, аммиак, другие малые молекулы, вода и простые органические кислоты [13,14]. Исходя из этих данных, в зависимости от массового соотношения вода-реагент, температуры, давления в автоклаве и времени обработки можно в широких пределах изменять характер процессов, которые происходят в закрытом реакционном объеме, увеличивая выход твердого углерода для использования его как наполнителя для композиционных материалов, причем процесс карбонизации может легко быть совмещен с импрегнацией получаемого углеродного продукта другими химическими элементами.

1.3. Оборудование

Наиболее распространенным устройством для изучения гидротермальных реакций является автоклав с тефлоновой вставкой (Рис. 1). Такой автоклав может применяться в интервале температур 50-200 °С. В качестве растворителя при этом можно использовать не только воду, водные растворы с различным рН, но и органические жидкости. Величина давления в таком процессе, как правило, не превышает 10 МПа.

Существует также гидротермальное оборудование, позволяющее проводить эксперименты при значительно более жестких условиях, например, при температуре до 1000 °С и давлении до 500 МПа

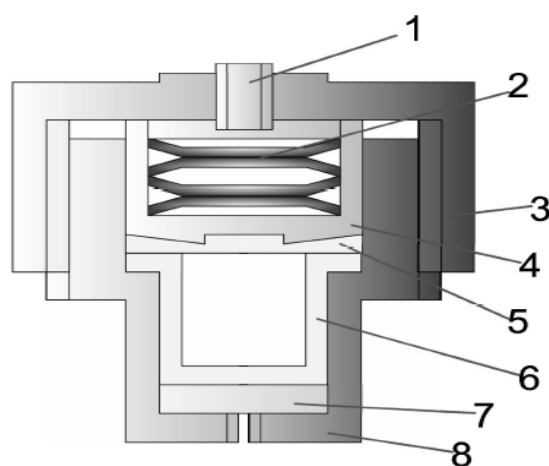


Рис. 1. Схема автоклава с тефлоновой вставкой

1- фиксатор, 2- набор пружин, 3- внешняя крышка, 4- башмак, 5- внутренняя крышка, 6- тефлоновый контейнер, 7- подкладка, 8- корпус

Scheme of the autoclave with PTFE insertion

1 - lock, 2 - springs, 3 - outer cover, 4 - lug, 5 - inner lid, 6 - PTFE container, 7 - lining, 8 - frame

(суперкритические условия) [5] или давления до 3 ГПа, но при этом температура ограничивается 300 °С (докритические условия) [11,12]. Гидротермальный эксперимент также может быть проведен и на алмазных наковальнях при давлениях несколько десятков ГПа и температуре несколько сотен градусов, но в очень малых объемах [15].

1.4 Гидротермальный синтез

Гидротермальные процессы, широко применяемые в Японии и США, до настоящего времени не получили должного распространения в Европе и мало известны на территории бывшего СССР. Данный обзор имеет целью привлечь к этой теме внимание ученых, которые, в частности занимаются проблемой углеродных материалов, и расширить круг исследователей, использующих гидротермальные процессы в практике получения углеродсодержащих композитов.

Гидротермальный синтез может быть положен в основу ряда технологий, которые можно охарактеризовать как технологические процессы, использующие гетерогенные фазовые реакции в водной среде при повышенной температуре ($T > 25$ °С) и давлении ($P > 100$ кПа) в закрытых объемах (автоклавы, капсулы) для кристаллизации материалов непосредственно из раствора.

В биотехнологиях гидротермальный синтез известен давно. В начале прошлого столетия он был применен для производства биотоплива из биомасс, а в 1913 г. впервые был описан процесс гидротермального превращения целлюлозы в углеподобный материал [16].

Как правило, к биомассам относят сырые растительные материалы, в частности отходы сельскохозяйственного производства, древесины, травянистых культур. В качестве производных продуктов из биомасс используют углеводы - сахар, крахмал, гемицеллюлозу, целлюлозу, глюкозу и продукты ее дегидратации, например, фурфурол.

В настоящее время гидротермальная обработка биомасс может применяться, помимо производства биотоплива, для: 1) улучшения чистоты и потребительских свойств самого исходного продукта [17], 2) экстракции побочных продуктов для пищевых ингредиентов и косметики [18], 3) производства уксусной кислоты [19], 4) производства различных углеродных материалов [20-33].

2. Способы получения углеродных частиц

2.1. Гидротермальная карбонизация целлюлозы

Основное количество целлюлозы, которая является главным компонентом биомасс, производится ежегодно зелеными растениями и некоторыми организмами посредством фотосинтеза. Цел-

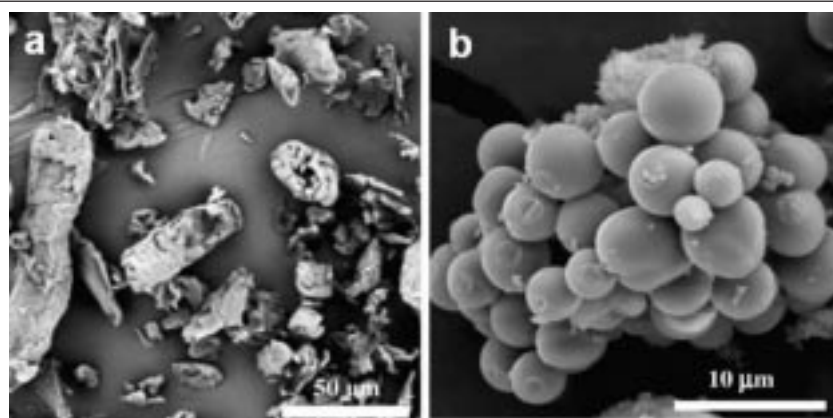


Рис. 2. SEM-изображение исходной целлюлозы (a) и гидротермально обработанной при 250 °С (b).
SEM-microphotograph of original cellulose (a) and that hydrothermally treated at 250 °С (b).

люлоза является дешевым и возобновляемым источником для производства углеродных материалов. Приведем ряд примеров переработки целлюлозы гидротермальными методами.

Так, в [21] гидротермальная карбонизация целлюлозы была выполнена в автоклаве, который был нагрет до температуры 200-250 °С в течение 2 - 4 ч. Твердый продукт взаимодействия (hydrochar) был отфильтрован, промыт большим количеством дистиллированной воды и высушен на воздухе. В ходе экспериментов изменялись концентрация раствора, температура и время обработки. Результирующий продукт - сферы размером (2-10 мкм) (Рис. 2) был получен при температуре 210-220 °С и содержал 23-24% кислорода. Природа кислородных групп в центральной и наружной части углеродных сфер различается. Например, кислород внутренней части состоит из менее реактивных групп (это эфиры, хинон, пирон), в то время как наружная часть состоит из более реактивных гидрофильных (гидроксильных, карбоксильных, сложно эфирных и карбоновых) групп.

Был предложен следующий механизм образования углеродных сфер: 1) гидролиз целлюлозных цепей, 2) дегидратация и фрагментация в растворимый продукт из мономеров, 3) полимеризация или конденсация растворимого продукта, 4) ароматизация образовавшегося полимера, 5) быстрое зародышеобразование, 6) диффузионный рост образованного зародыша и присоединение элементов раствора к поверхности зародыша.

2.2 Механизм образования сферического углерода

При обработке хлорированных органических соединений в щелочном растворе [22-23] также наблюдается не только образование сферических углеродных микрочастиц (Рис. 3), но и наносфер из углерода (Рис. 4) [12]. Более простой и очевидный механизм образования углеродных микро-сфер был предложен авторами настоящего обзора в [22]. $C_2H_3Cl_3$ (1,1,1 трихлорэтан) – это жидкость, которая не растворима в воде и в щелочном растворе при комнатной температуре. Однако при нагреве выше 100 °С, в результате кипения она начинает диспергироваться в щелочном растворе и образует однородную суспензию микрокапель из $C_2H_3Cl_3$, которая затем непосредственно карбонизируется при взаимодействии трихлорэтана с NaOH и при сохранении углеродными частицами исходной капельной формы.

2.3. Углеродные наносферы из метилцеллюлозы

Важным производным продуктом целлюлозы является метилцеллюлоза, которая растворима в воде и активно применяется как связка или загуститель в фармацевтической, косметической промышленности и при приготовлении пищи. В [24] перед использованием исходный белый поро-

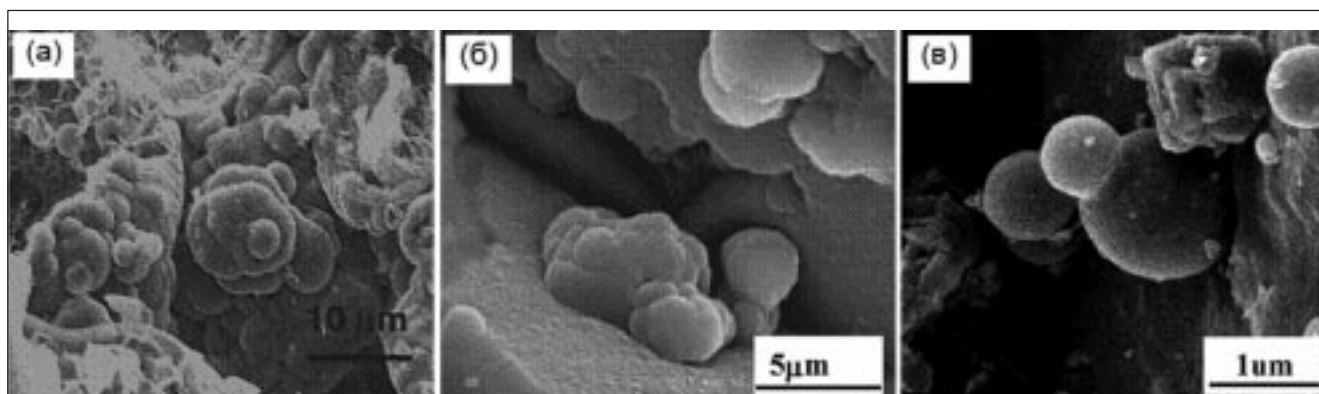


Рис. 3. Углеродный продукт, полученный в результате взаимодействия NaOH с $C_6H_6Cl_6$ - (а), $C_2H_3Cl_3$ - (б) и CH_2Cl_2 - (в) при 300 °С
The carbon product obtained by reaction of NaOH with $C_6H_6Cl_6$ - (a), $C_2H_3Cl_3$ - (b) and CH_2Cl_2 - (c) at 300 °C

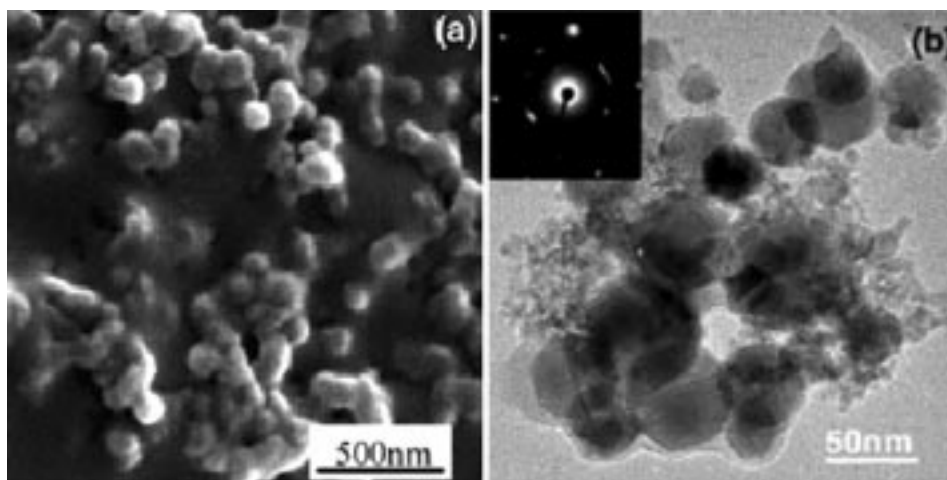


Рис. 4. Изображение сферических углеродных наночастиц, образованных в результате реакции между $C_2H_3Cl_3$ и $NaOH$ при $300\text{ }^\circ C$, полученное с помощью сканирующего микроскопа (a) и тех же частиц - с помощью трансмиссионного микроскопа (b)

HR-SEM image of spherical carbon nanoparticles, that were formed by reaction between $C_2H_3Cl_3$ and $NaOH$ at $300\text{ }^\circ C$ (a), and (b) - TEM image of the same particles the shown in (a)

шок был подвергнут вакуумной сушке при $110\text{ }^\circ C$ в течение 4ч. Гидротермальную обработку смеси метилцеллюлозы с водой проводили в автоклаве из нержавеющей стали в течение 6ч при $400\text{ }^\circ C$. Затем твердый продукт был отделен от маслянистого жидкого продукта с помощью фильтрования, промыт разбавленной HCl и спиртом и высушен в вакууме в течение 3ч. За один эксперимент, выход углеродных сфер составлял около 10%.

Рентгеновский анализ показал, что черный продукт, полученный при $300\text{ }^\circ C$ был полностью аморфным, а при температуре $400\text{ }^\circ C$ проявлял размытый максимум при $2\theta = 26^\circ$, который значительно усиливался в случае образца, полученного при $500\text{ }^\circ C$. Указанный рефлекс соответствует (002) линии графита и подтверждает значительное влияние примесей железа на ускорение процесса кристаллизации аморфного углерода. Очевидно, что феррит попал в образец из стенок автоклава.

Можно предположить, что в случае и целлюлозы и метилцеллюлозы при гидротермальной обработке сначала образуется промежуточный не растворимый или трудно растворимый в воде продукт, который при кипении превращается в микрокапельную суспензию и затем карбонизируется с сохранением капельной формы.

2.4. Гидротермальная карбонизация сахара

Традиционно, сахар или глюкоза используются как исходные для гидротермальной карбонизации. В результате образуются монодисперсные коллоидальные углеродные микросферы. Этот процесс проходит при более низких параметрах, чем в случае целлюлозы [25 - 28].

Сахар давно применяется для производства углерода, вследствие наличия его значительных запасов, низкой стоимости, недефицитности и нетоксичности. Часто эта технология связана с прямым пиролизом, однако такой продукт трудно разрушить до гранул и контролировать размер частиц. Кроме того, морфология частиц углерода из сахара, как правило, не однородна.

В [25] углеродные сферы с неупорядоченной структурой были получены в результате гидротермальной обработки водного раствора глюкозы при $160\text{ }^\circ C$ в течение 6ч в автоклаве с тефлоновой вставкой. После естественного охлаждения до комнатной температуры полученная суспензия

коричневого цвета была отфильтрована и промыта деионизированной водой и спиртом. Твердый продукт был высушен в вакууме при 100 °С и затем отожжен 4ч в аргоне при 500 °С, для улучшения структурных характеристик. Полученные коллоидальные углеродные микросферы имели средний размер около 100нм, большую удельную поверхность и высокую микропористость.

Различные типы биомасс были исследованы в [20, 26] с целью выявления структурных и химических особенностей гидротермального углерода, полученного из сахаридов, основой которых была гексоза или пентоза (Рис. 5). Оказалось, что гидротермальный углерод из сахаридов, основанных на пентозе (ксилоза и фурфурол), имеет интересные морфологические и химические отличия от продуктов, полученных из сахаридов, основанных на гексозе. Типичный эксперимент состоял в следующем: деионизированный водный раствор углеводной биомассы в начале помещали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали и помещали в автоклав с тефлоновой вставкой и выдерживали 24 ч при 180 °С. Автоклав охлаждали в водяной ванне до комнатной температуры. Черный твердый продукт отделяли от оставшейся жидкости центрифугированием при 7000 об/мин. и сушили в вакууме при 80 °С в течение 12 часов.

Было также установлено, что сахараиды в форме гексозы, независимо от степени их сложности, деградируют в гидроксиметилфурфурол, который в финале превращается в углеродный материал, имеющий морфологическое подобие и однородный структурный и химический состав. Этот позитивный результат означает, что отходы биомассы сложного состава, в принципе, могут быть использованы для получения однородного углеродного материала при пониженном влиянии на его свойства биологической разнородности исходного сырья.

Гидротермальная карбонизация является удобным путем также для получения **функционализированного углерода**. Так, растворимые в воде виниловые мономеры могут быть добавлены в смесь для гидротермальной карбонизации, в результате полученный материал будет сочетать в себе поверхностные свойства полимера со структурными, механическими, термическими и электрическими свойствами углеродного каркаса.

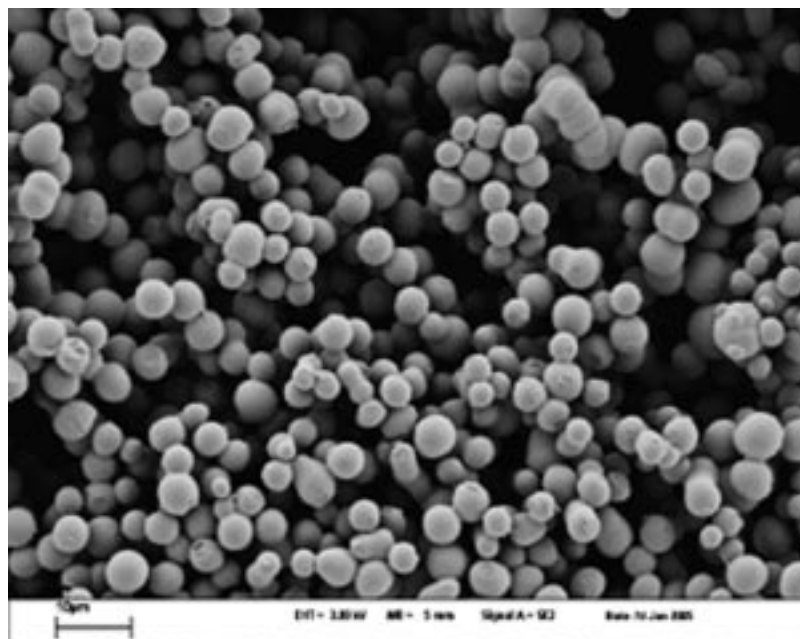


Рис. 5. Углеродный продукт, полученный из полисахаридов
Carbon materials from polysaccharides

Согласно этой стратегии в [27] главным исходным веществом была глюкоза, в то время как органический мономер (винил имидазол) требовался в небольших до 10% количествах для расширения функциональных возможностей конечного продукта. Для получения пористого углеродного материала был использован мезопористый кремнеземный шаблон (Si-100, Merck), поры которого были заполнены глюкозой, содержащей раствор имидазола. После гидротермальной обработки при 190 °С в течение 16ч кремнеземный шаблон был удален с помощью раствора NH_4HF_2 .

Установлено, что использование жертвенных шаблонов позволяет контролировать синтез углеродных материалов со специальной и сложной структурой [28]. Так, однородные **углеродные нановолокна** были получены гидротермальной карбонизацией глюкозы в присутствии нановолокон Те, которые блокировали обычное однородное зарождение углеродных микросфер и способствовали гетерогенному осаждению углеродного вещества вдоль основы Те-нановолокон. Очищенные углеродные нановолокна со средним диаметром 50 нм получали вытравливанием Те-сердцевин из Те-углерода.

2.5. Низкотемпературный гидротермальный синтез многослойных углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки вначале были синтезированы в высокотемпературном гидротермальном процессе при 700–800 °С и давлении 60-100 МПа [29], который скорее представляет собой CVD процесс под высоким давлением. Это область существования суперкритической жидкости вследствие высокой температуры процесса.

Новый низкотемпературный подход был предложен в [30]. Разложение полиэтиленгликоля (PEG) осуществляли в щелочном водном растворе в гидротермальных условиях. Эксперимент состоял в следующем: смесь реагентов помещали в автоклав и выдерживали в течение 20ч при температуре 160 °С. После охлаждения до комнатной температуры твердый продукт был несколько раз промыт дистиллированной водой и спиртом и высушен в вакууме при 60 °С. В результате из PEG получены многослойные углеродные нанотрубки (Рис. 6) без участия катализаторов Fe/Co/Ni.

3. Гидротермальный синтез углеродсодержащих композитов

Гидротермальный метод был успешно применен при создании углеродсодержащих композитов с использованием биомасс в качестве источника углерода [31-33].

3.1. Получение магнитных наночастиц, заключенных в углеродную оболочку

Покрытые углеродом ферромагнитные частицы находят применение в магнитных носителях со сверхвысокой плотностью записи, так как наружный углеродный слой защищает металлическую середину от окисления, действуя, как твердая смазка и уменьшая магнитное взаимодействие между отдельными частицами.

Для получения FeNi-C наноструктур в [31] была использована 2-х стадийная технология. На первом этапе смесь FeNi наночастиц была приготовлена методом восстановления из растворов солей. Второй этап состоял в гидротермальной обработке ферромагнитных наночастиц совместно с раствором глюкозы в течение 3ч при 160 °С. Черный магнитный продукт был отделен центрифугированием и магнитной обработкой, промыт водой и ацетоном и высушен в течение 4ч в вакууме при комнатной температуре. Полученные частицы могли быть легко повторно диспергированы в воде и некоторых органических растворителях (этанол, метанол) при ультразвуковой обработке, при этом суспензии сохраняют стабильность в течение 0,5ч.

3.2. Синтез микросфер из кремнезема, покрытого углеродной оболочкой

Такие материалы имеют значительный потенциал для применения в качестве адсорбентов, биосенсоров, солнечных поглотителей [32].

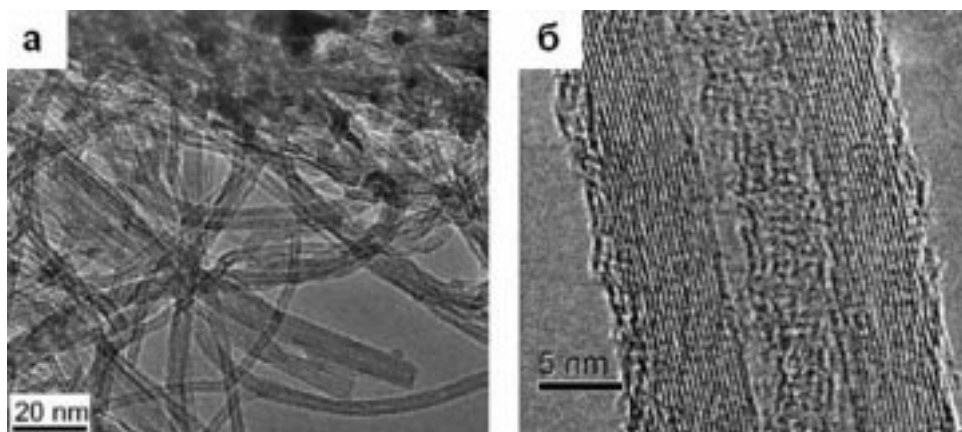


Рис. 6. (а) - изображение многослойных углеродных нанотрубок, полученных с помощью трансмиссионного электронного микроскопа, (б) - изображение отдельной нанотрубки [30]
(a) - TEM - image of multi-walled carbon nanotubes, (b) - the image of an individual nanotube [30]

Монодисперсные нанопористые микросферы кремнезема были приготовлены с помощью золь-гель процесса, с использованием аммония как катализатора.

После этого к раствору глюкозы и поливинилпирролидона (PVP) была добавлена коллоидальная суспензия микросфер кремнезема. Автоклав был нагрет до температуры 160 °С и выдержан в печи 12-30ч для достижения желаемой толщины углеродной оболочки. Полученные образцы были центрифугированы для отделения твердого продукта, который был диспергирован в этаноле. Микросферы SiO₂-C могут быть легко превращены в целый ряд производных материалов SiO₂-C-SiO₂ и SiO₂-SiO₂ с вакантной областью между двумя оболочками SiO₂, а также SiO₂-C-Pt или пустотелые углеродные капсулы.

3.3. Композиты, содержащие углеродные микросферы и активированный углерод

Комбинация углеродные микросферы - активированный углерод дает возможности получения новых функциональных композиционных материалов [33].

Коммерческий активированный углерод (АУ), получаемый из кокосовых отходов и обычно применяемый для обработки воды был обожжен на воздухе при 400 °С в течение 4ч. Гидротермальную карбонизацию смеси АУ и водного раствора глюкозы с различной концентрацией проводили в «тефлоновом» автоклаве при 180 °С в течение 4ч. Реакционный продукт после охлаждения до комнатной температуры был промыт спиртом и дистиллированной водой и высушен при 105 °С. Распределение углеродных микросфер по размерам на поверхности АУ сильно зависело от концентрации раствора глюкозы.

3.4. Гибридные углеродные материалы

Контролируемая молекулами поливинилового спирта гидротермальная карбонизация [34] приводит к образованию различных металл-углеродных архитектур, например, таких как нанокабели. Образец серебро-углерод был получен после обработки при 160 °С в течение 12ч смеси крахмала и раствора AgNO₃ при pH = 4, а гибкие серебро-углерод микрокабели были выращены из раствора глюкозы при 180 °С в течение 4 дней.

3.5. Модифицирование поверхности углеродных нанотрубок

Гидротермальная обработка в воде графитовых материалов приводит к изменению их структуры, в то время как фуллерены и нанотрубки проявляют значительную устойчивость к такому виду воздействия. Это позволяет прямо модифицировать их поверхность хлором, бромом или сульфо-

натом. Так, в [35] смесь одностенных углеродных нанотрубок и водных растворов реагентов (H_2SO_4 , HCl , HBr) была запаяна в кварцевую ампулу. Обработку проводили в автоклаве, заполненном CO_2 при температурах 250-500 °С, и времени выдержки 24-114ч. Причем оказалось, что такая обработка в воде является эффективным способом очистки углеродных нанотрубок, которые, как правило, содержат включения других углеродных форм.

4. Вывод

Таким образом, обзор ряда литературных источников свидетельствует, что гидротермальная обработка биомасс в воде или растворах приводит к образованию разнообразных углеродных материалов с развитой мезопористостью, в том числе наноструктурированных. Этот метод дает простой (как правило, в одну стадию), недорогой, экологически чистый путь получения углеродных материалов из других природных источников, нежели, например, сырая нефть и природный газ. Кроме того, гидротермальный метод обеспечивает одновременную утилизацию CO_2 , который образуется при переработке биомасс и может приводить к парниковому эффекту.

Библиографический список

1. Yoshimura M., Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials, *Journal of Materials Research*, 1998, **13**, №4, 796-802.
2. Yoshimura M. and Livage J., Soft processing for advanced inorganic materials, *MRS Bulletin*, 2000, **9**, № 25, 12-25.
3. Parmon V.N., Abiogenic catalysis in Nature, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **151**, 351-365.
4. Yamasaki N., Korablova I.R., Korablov S.F., Effect of copper on granite-dry steam interaction near critical point, *Journal of Materials Science Letters*, 2003, **22**, 821– 824.
5. Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology*. – NY.: Noyes. M. Yoshimura, S-E. Publications/William Andrew Publishing LLC, Norwich, 2001, 870.
6. Yoo, M. Hayashi, and N. Ishizawa, *Ceram. Trans.*, 1990, **15**, 427.
7. S-E. Yoo, M. Hayashi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 2561.
8. M. Yoshimura, W. Urushihara, M. Yashima, and M. Kakihana, *Intermetallics*, 1995, **3**, 125.
9. Y. Meiyang, S. Dong, K. Li, X. Hao, Z. Lai, Q. Wang, D. Cui, M. Jiang, *J Cryst Growth*, 2004, **270**(1-2), 85-91.
10. G. Lian, X. Zhang, L. Zhu, D. Cui, Q. Wang, X. Tao, *J Cryst Growth*, 2009, **311**(6), 1600-1605.
11. S. Korablov, N. Yamasaki, K. Tohji, K. Yokosawa, D. Korablov, *Mater Lett.*, 2006, **60**(25–26), 3041.
12. S. Korablov, K. Yokosawa, T. Sasaki, D. Korablov, A. Kawasaki, K. Ioku, E. H. Ishida, N. Yamasaki, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 7939–7949.
13. S.T. Kolaczowski, P. Plucinski, F.J. Beltran, F.J. Rivas et al., Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chemical Engineering Journal*, 1999, **73**, №2, 143-160.
14. P. Dell'Orco, B. Foy, E. Wilmanns, L. Le et al, Hydrothermal oxidation of organic compounds by nitrate and nitrite, *Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology*, American Chemical Society Symposium Series 608, Washington. – 1995, 179–196.
15. Fang Z, Smith RL, Inomata H, Arai K, *J Supercrit Fluid*, 2000, 16:207
16. F. Bergius, *Die Anwendung hoher Drucke Bei chemischen Vorgangen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*, Verlag Wilhelm Knapp, Halle an der Saale, Germany, 1913.

17. Y. Sato, T. Ogawa, K. Motomiya, K. Shinoda, B. Jeyadevan, and K. Tohji, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 3387-3392.
18. Gil Garrote, Elena Falque, Herminia Dominguez, Juan Carlos Parajo, *Bioresource Technology* 98, 2007, 1951–1957.
19. Yamin Hsieh, Yingxun Du, Fangming Jin, Zhouyu Zhou, Heiji Enomoto, *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, **87**, 13–18.
20. Niki Baccile, Florence Babonneau, Maria-Magdalena Titirici, Markus Antonietti, Carbon materials from polysaccharides via a one-pot hydrothermal pathway, www.ffc-asso.fr/EcoChem2009/doc/P04-Baccile.PDF
21. M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Carbon*, 2009, **47**, 2281–2289. <http://d.yimg.com/kq/groups/22438052/1660676698/name/instituto+national+de+carbon+HTC.pdf>
22. K. Yokosawa, S. Korablov, K. Tohji, and N. Yamasaki, Formation of diamond like carbon under clear high pressure hydrothermal conditions, *Proceedings of the Seventh International Symposium on Hydrothermal Reactions Changchun, China, 14 – 18 December 2003*, 193-199.
23. S. Korablov, K. Yokosawa, N. Yamasaki, Possibility of diamond growth in hydrothermal conditions at low temperature and high pressure, *Proc. of Conference of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, Chiba, Japan, 28-30 March, 2002*, 136-137.
24. Qiang Wang, Fangyu Cao, Qianwang Chen, Changle Chen., *Materials Letters*, 2005, **59**, 3738–3741.
25. Zonghui Yi, Yongguang Liang, Xuefeng Lei, Chiwei Wang, Jutang Sun, *Materials Letters*, 2007, **61**, 4199–4203.
26. Maria-Magdalena Titirici, Markus Antonietti and Niki Baccile, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1204–1212.
27. Rezan Demir-Cakan, Philippe Makowski, Markus Antonietti, Frederic Goettmann, Maria-Magdalena Titirici. *Catalysis Today*, Vol. **15**, №1-2, 115-118.
28. H. S. Qian, S. H. Yu, L. B. Luo, J. Y. Gong, L. F. Fei and X. M. Liu, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2102-2108.
29. Calderon-Moreno JM, Yoshimura M., *J Am Chem Soc.*, 2001, **123**, 4, 741–742.
30. Wenzhong Wang, J.Y. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, Letters to the Editor, *Carbon*, 2005, **43**, 1317–1339. <http://www.physics.bc.edu/faculty/Ren%20files/publications/p153.pdf>
31. Xian-Wen Wei, Guo-Xing Zhu, Chuan-Jun Xia and Yin Ye, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4307–4311.
32. Yong Wan, Yu-Lin Min, and Shu-Hong Yu. *Langmuir*, 2008, **24**, 5024-5028.
33. Shouxin Liu, Jian Sun, Zhanhua Huang, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**, 377–383.
34. Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu and Xue-Wei Xu, *Dalton Trans.*, 2008, 5414–5423.
35. Duesberg G. S., Downes P., Minett A., Graupner R., Ley L.; Roth S., Nicoloso N., *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3314-3319.

Сведения об авторах

Л.Р.Вишняков - д-р техн. наук, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, leonvish@ipms.kiev.ua, тел. (044)-424-24-01

С.Ф.Кораблев - канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, korabl@ipms.kiev.ua, тел. (044)-424-24-01

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Чанг К.Р.
Институт электрофизики Уральского отделения РАН
(г. Екатеринбург)

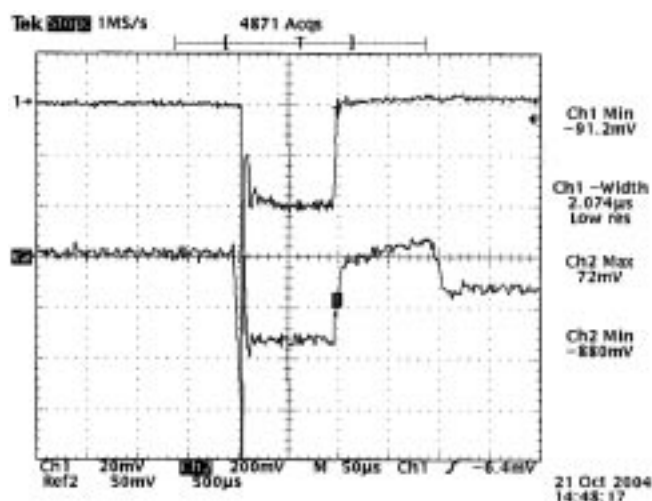
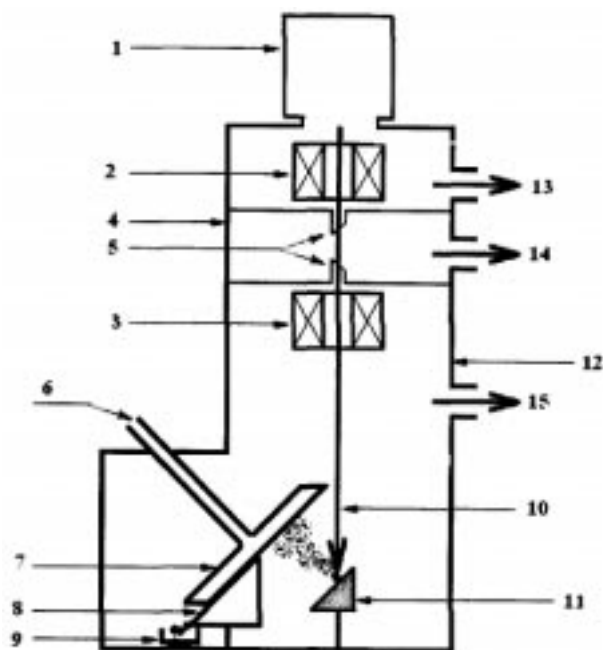
Изобретение относится к способу получения нанопорошков из различных материалов.

Изобретение решает задачу увеличения производительности метода и снижение удельных энергозатрат на производство нанопорошков.

Устройство для реализации способа содержит импульсную электронную пушку с полым катодом 1; систему проводки и фокусировки пучка, которая включает фокусирующую 2 и отклоняющие 3 катушки; камеру дрейфа 4 с системой перепада давления газа, которая состоит из двух газодинамических сопел 5; камеру испарения 12, в которой установлена мишень 11; систему сбора порошка в составе охлаждаемого вращающегося диска 7 со скребком 8 и бункером для сбора порошка 9.

Импульсная электронная пушка 1 откачивается вакуумным насосом 13 до высокого вакуума, камера дрейфа 4 откачивается вакуумным насосом 14 до среднего вакуума, а камера испарения 12 откачивается вакуумным насосом 15 до газа низкого давления. Перепад давления между пушкой 1 и камерами 4, а также между камерами 4 и 12 создаётся двумя газодинамическими соплами 5. Пушка 1 формирует электронный пучок 10, который фокусируется для прохода через сопло 5 в камеру дрейфа 4 фокусирующей катушкой 2. После входа через второе сопло 5 в камеру испарения 12 пучок фокусируется на мишени 11 и сканируется по ней отклоняющей катушкой 3. Испарённый пучком 10 материал мишени 11 в виде паров тормозится на газе низкого давления и попадает на диск 7, который охлаждается изнутри жидким азотом 6. Полученный порошок соскребаётся скребком 8 и попадает в бункер 9.

Способ и устройство для реализации способа были проверены экспериментально.



Патент РФ 2353573

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-УПРОЧНЕННОЙ ПОРОШКОВОЙ КАРБИДОСТАЛИ

Ахмедпашаев М.У., Ахмедпашаев А.У., Абиев А.М., Казиев И.Р.
ГОУ ВПО «Дагестанский государственный технический университет»
(Республика Дагестан, г.Махачкала)

Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано во многих отраслях промышленности.

Целью изобретения является разработка способа изготовления низкоуглеродистого порошкового металлообрабатывающего инструмента на железной основе.

Способ включает приготовление смеси порошков графита, хрома, вольфрама, молибдена, ванадия, титана, стеарата цинка и железа, прессование, спекание в защитной атмосфере, горячее изостатическое прессование или пластическую деформацию в холодном или нагретом состоянии, химико-термическую обработку, закалку в соляной ванне и отпуск, характеризующийся тем, что в смесь порошков дополнительно вводят марганец, спекание осуществляют при 1240-1250 °С, химико-термическую обработку проводят при 975-1000 °С в течение 6-8 часов, закалку осуществляют с температур 950-1000°С, а отпуск проводят при 180-200 °С в течение 1 часа.

При этом для получения высокоплотных износостойких деталей необходимо перед формованием все компоненты мелких размеров тщательно перемешивать в смесителях, с добавкой небольшого количества стеарата цинка и др.

Расчет усилия прессования производится по формуле:

$$P = qFn .$$

Где q - удельное усилие прессования, МПа;

- F - площадь прессования, мм²;

- n - количество гнёзд в пресс-форме, шт.

Процесс спекания проводится в защитном газе или вакууме для легкоокисляемых легирующих элементов, при температурах 1240-1250 °С для растворения марганца и достижения определённого уровня требуемых свойств, формирующихся в процессе нагрева исходного порошкового тела.

С целью повышения плотности изделий после спекания осуществляют горячее изостатическое прессование или пластическую деформацию в холодном или нагретом состоянии. После такой обработки заготовки подвергают механической обработке или отделочным операциям. Затем полученные детали упрочняют химико-термической обработкой при температурах 975-1000 °С (цементация, борирование, бороцементация и др.) с последующей закалкой с температур 950-1000 °С и отпуском при 180-200 °С. Возможно сочетание химико-термической и термической операций.

Сущностью изобретения является способ получения рационально легированных порошковых материалов, способных заменить остродефицитные традиционные (быстрорежущие) стали, обладающие хорошей технологичностью до окончательного поверхностного упрочнения, так как процентное содержание углерода небольшое (0,2-0,3% по массе). Поверхность упрочняется и становится износостойкой после насыщения диффундирующим элементом (углеродом, бором и т.д.) и термической обработки. При этом силы, действующие во время работы инструмента, извне «гасятся» вязкой подзакалённой сердцевиной и поверхность не имеет микротрещин во время эксплуатации.

Производственные испытания показали положительные результаты и перспективность исследования в этом направлении.

Патент РФ 2354502

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОГО ЛИСТА

Бледнова Ж.М., Махутов Н.А., Чаевский М.И.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»
(г. Краснодар)

Изобретение относится к химико-термической обработке металлических изделий к созданию наноструктурированных материалов конструкционного назначения.

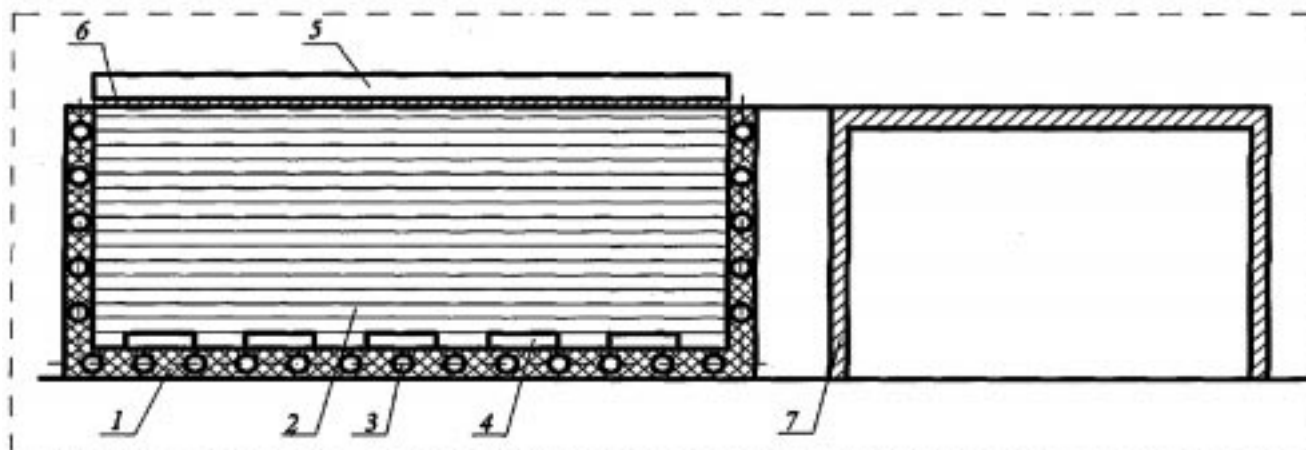
Задачей изобретения является упрощение процесса формирования наноструктурированных металлических слоёв на поверхности стального листа при обеспечении необходимых механических и эксплуатационных свойств.

Способ формирования наноструктурированного металлического слоя на поверхности стального листа включает растворение осаждаемого металла в расплаве свинца или эвтектики Pb-Bi, создание температурного градиента в 500-600 °С между расплавом с растворенным в нем металлом и поверхностью стального листа, предварительно покрытого свинцом, путём охлаждения стального листа и осаждение металла на его поверхность в среде инертного газа за счёт температурного градиента между поверхностью расплава и поверхностью листа, при этом толщину получаемого наноструктурированного слоя регулируют временем проведения процесса. Расплав свинца или эвтектики Pb-Bi нагревают до температуры 1000-1200 °С. Стальной лист охлаждают до температуры 500-600 °С. В качестве инертного газа используют аргон. В качестве осаждаемого металла используют никель, титан, вольфрам, хром или их смесь.

Формирование наноструктурированного металлического слоя на поверхности стального листа, предварительно электролитически покрытого свинцом (для увеличения адгезии), получается за счёт того, что поток охлаждающей жидкости, проходящей по пустотелому стальному сосуду, снижает температуру нагрева стального листа до 500-600 °С. Благодаря высокому градиенту температур избыток растворенного в свинце элемента при 1100-1300 °С выделяется и осаждается на поверхности стального листа, предварительно электролитически покрытого свинцом (для увеличения адгезии). Процесс затвердевания начинается с образования микрочастиц твёрдой фазы в объёме переохлаждённого расплава. С увеличением переохлаждения критический размер зародыша быстро убывает. Поэтому в жидком свинце кристаллизуются микроскопические центры роста гомогенной структуры, представляющие собой первичную ячейку или комплекс ячеек. Сформировавшиеся ячейки осаждаются на поверхности стального листа, образуя металлический наноструктурированный слой.

Устройство состоит из керамической ванны 1, расплавленного свинца (или эвтектики Pb-Bi) 2, каналов для введения графитовых электродов 3, брикетов из спрессованных порошков металлов 4, пустотелого стального сосуда 5 с продольными каналами, обеспечивающими продольный поток охлаждающей воды, чугунный корпус 7 стола для приемки стального листа с наноструктурой на поверхности.

В керамическую ванну 1 устанавливают спрессованные брикеты 4 из порошков металлов, засыпается свинец (или эвтектика Pb-Bi) 2, с помощью графитовых электродов 3 устанавливают температуру 1100 °С. Процесс происходит в вакуумной камере. Через пустотелый стальной сосуд 5 с продольными каналами начинают пропускать охлаждающую воду до получения температуры стального листа 6500 °С. Формирование наноструктурированного металлического слоя на поверхности стального ли-



ста 6, предварительно электролитически покрытого слоем свинца, получается за счет того, что поток охлаждающей жидкости, проходящей по пустотелому стальному сосуду 5, снижает температуру стального листа до 500-600 °С. Благодаря высокому градиенту температур избыток растворенного в свинце элемента при 1100 °С выделяется и осаждается на поверхности стального листа 6. Процесс затвердевания начинается с образования микрочастиц твердой фазы в объеме переохлажденного расплава. С увеличением переохлаждения критический размер зародыша быстро убывает. Поэтому в жидком свинце кристаллизуются микроскопические центры роста гомогенной структуры, представляющие собой первичную ячейку или комплекс ячеек. Сформировавшиеся ячейки осаждаются на поверхности стального листа 6, охлаждаемого пустотелым стальным сосудом 5 с продольными каналами, происходит формирование наноструктурированного металлического слоя на поверхности стального листа 6. Стальной лист 6 с наноструктурированным металлическим слоем на поверхности снимается с помощью пустотелого стального сосуда 5 на чугунный корпус 7 стола для приёма листа.

Толщина наноструктурированного покрытия стального листа будет расти пропорционально времени работы предлагаемого устройства. В течение определённого времени на поверхности стального листа, охлаждаемого стальным сосудом, формируется наноструктурированный металлический слой.

Патент РФ 2354750

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИСТА

Чаевский М.И., Махутов Н.А., Бледнова Ж.М., Русинов П.О.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»
(г. Краснодар)

Изобретение относится к области металловедения, химико-термической обработке металлических изделий, к созданию наноструктурированных материалов конструкционного назначения.

Задачей изобретения является получение наноструктурированного металлического листа.

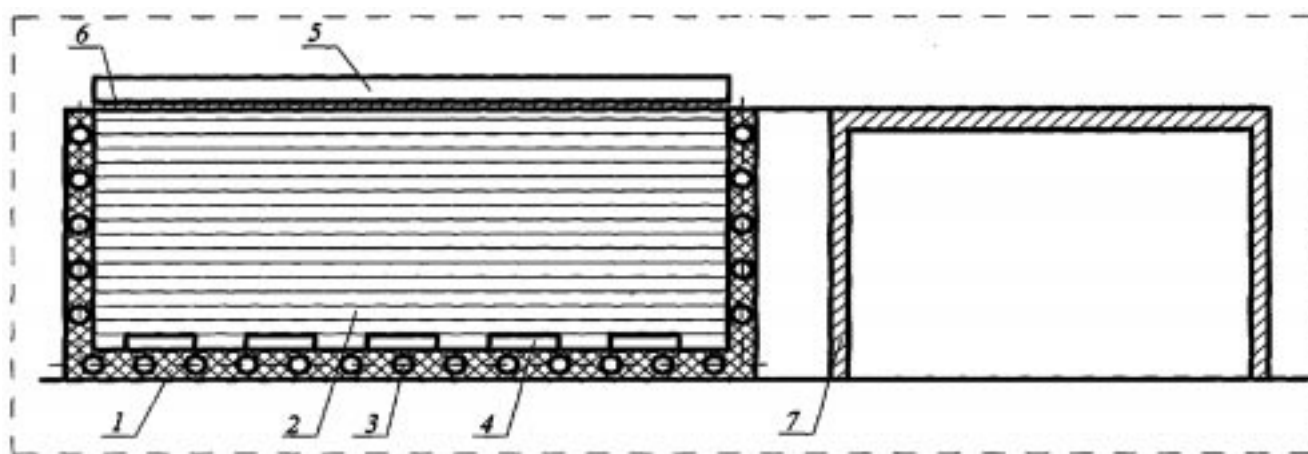
Способ получения наноструктурированного металлического листа включает размещение керамической подложки на поверхности расплава свинца или эвтектики Pb-Bi с растворенным в нем осаждаемым металлом или смесью металлов, охлаждение поверхности керамической подложки до получения градиента температур между расплавом и ее поверхностью в 600-700 °С, выдержку в среде инертного газа до осаждения на поверхности керамической подложки наноструктурированного металлического листа требуемой толщины и снятие листа с подложки. В качестве осаждаемого металла используют никель, титан, хром, медь, алюминий, вольфрам или их смесь. Расплав свинца или эвтектики Pb-Bi нагревают до температуры 1100-1300 °С. Охлаждение поверхности керамической подложки осуществляют до температуры 500-600 °С. В качестве инертного газа используют аргон.

Наноструктурированный металлический лист получается за счёт того, что поток охлаждающей жидкости, проходящей по пустотелому керамическому сосуду, снижает его температуру до (500-600 °С). Благодаря высокому градиенту температур избыток растворенного в свинце элемента при 1100-1300 °С выделяется и осаждается на поверхности керамической подложки. Процесс затвердевания начинается с образования микрочастиц твёрдой фазы в объёме переохлаждённого расплава. С увеличением переохлаждения критический размер зародыша быстро убывает. Поэтому в жидком свинце кристаллизуются микроскопические центры роста гомогенной структуры, представляющие собой первичную ячейку или комплекс ячеек. Сформировавшиеся ячейки осаждаются на поверхности керамического охлаждаемого сосуда, образуя наноструктурированный металлический лист.

Способ осуществляется с помощью устройства для получения наноструктурированного металлического листа.

Устройство состоит из керамической ванны 1, расплавленного свинца (или эвтектики Pb-Bi) 2, каналов для введения графитовых электродов 3, брикетов из спрессованных порошков металлов 4, пустотелого керамического сосуда 5 с продольными каналами, обеспечивающими продольный поток охлаждающей воды, чугунный корпус 7 стола для приёмки наноструктурированного металлического листа.

В керамическую ванну 1 устанавливаются спрессованные брикеты 4 из порошков металлов, засыпается свинец (или эвтектика Pb-Bi) 2, с помощью графитовых электродов 3 устанавливают температуру 1100-1300 °С. Процесс происходит в вакуумной камере (не показана). Через пустотелый керамический сосуд 5 с продольными каналами начинают пропускать охлаждающую воду, до получения температуры пустотелого керамического сосуда 5 с продольными каналами 500 °С.



Наноструктурированный металлический лист получается за счёт того, что поток охлаждающей жидкости, проходящей по пустотелому керамическому сосуду 5, снижает его температуру до (500-600 °С). Благодаря высокому градиенту температур избыток растворенного в свинце элемента при 1100-1300 °С выделяется и осаждается на поверхности керамического сосуда. Процесс затвердевания начинается с образования микрочастиц твёрдой фазы в объёме переохлаждённого расплава. С увеличением переохлаждения критический размер зародыша быстро убывает. Поэтому в жидком свинце кристаллизуются микроскопические центры роста гомогенной структуры, представляющие собой первичную ячейку или комплекс ячеек. Сформировавшиеся ячейки осаждаются на поверхности керамического охлаждаемого сосуда, образуя наноструктурированный металлический лист. Полученный наноструктурированный металлический лист 6 снимается с помощью пустотелого керамического сосуда 5 на чугунный корпус 7 для приёмки наноструктурированного металлического листа.

Толщина наноструктурированного металлического листа будет расти пропорционально времени работы устройства. В течение определённого времени на поверхности охлаждаемого керамического сосуда формируется наноструктурированный металлический лист нужного сплава определённой толщины.

Патент РФ 2354751

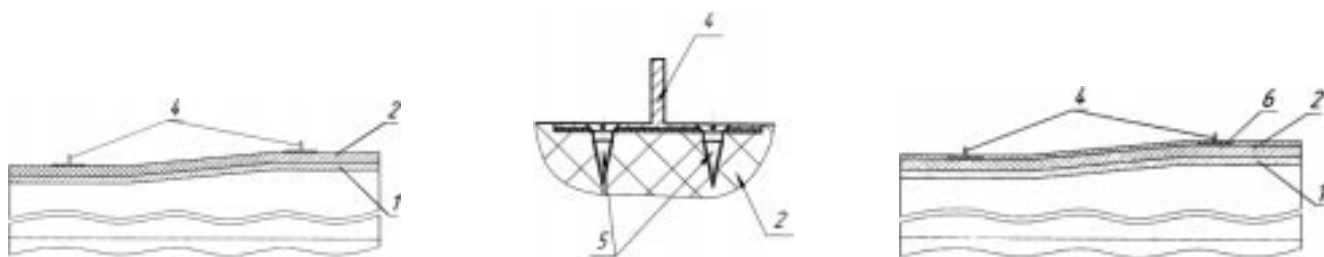
СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧЕЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Каримов В.З., Попова А.С., Ошев Н.А.
ОАО НПО «Искра»
(г. Пермь)

Изобретение относится к технологии изготовления оболочечных конструкций из композиционных материалов методом намотки.

Технической задачей изобретения является упрощение технологии изготовления, а также повышение надёжности получаемой конструкции.

На оправку 1 производят намотку оболочечной конструкции 2 жгутом или лентой, пропитанной связующим, до получения посадочного диаметра шпангоутов 4. На шпангоутах 3 делают разрезы. Разрезанные концы шпангоутов 4 растягивают в пределах упругости материала и протягивают на оболочечную конструкцию 2 в зону их установки. Шпангоут 4 закрепляют на неполимеризованной оболочечной конструкции 2 винтами или дюбелями 5. Производят дальнейшую намотку оболочечной конструкции 2 с одновременной примоткой шпангоутов 4. Проводят режим поли-



меризации связующего, в результате получают полимеризованную оболочечную конструкцию 7 с размещёнными на ней металлическими шпангоутами 4. Разрезанные концы шпангоута 4 соединяют планкой 8.

Использование изобретения позволяет обеспечить надёжное скрепление металлического шпангоута с оболочечной конструкцией из КМ.

Патент РФ 2355575

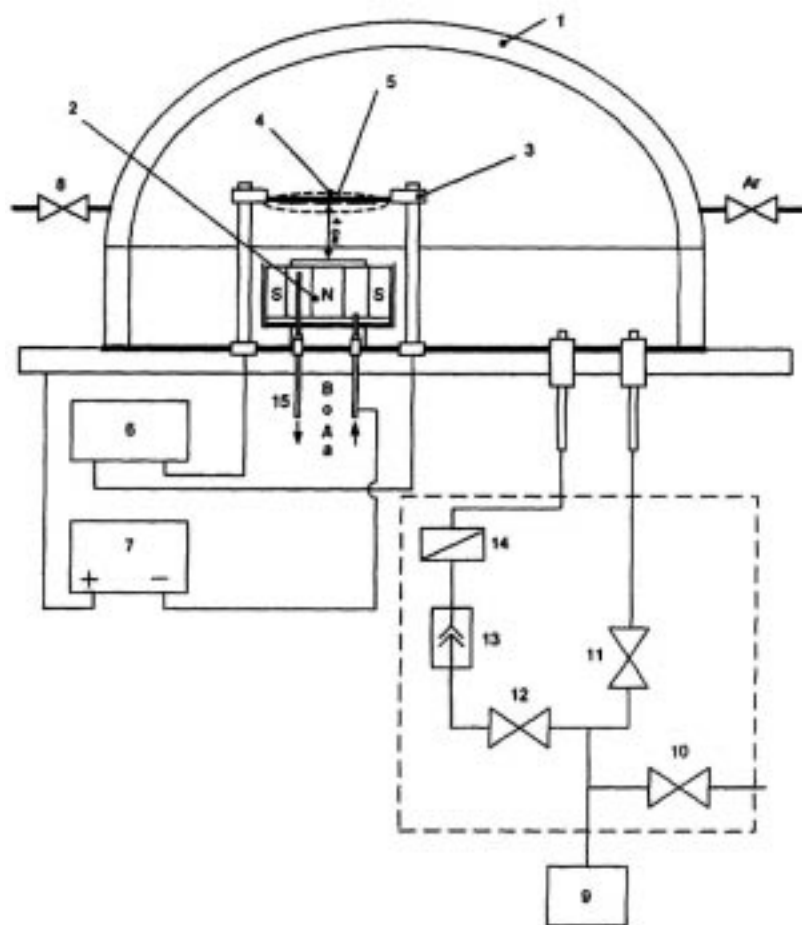
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Антоненко С.В., Малиновская О.С., Мальцев С.Н.

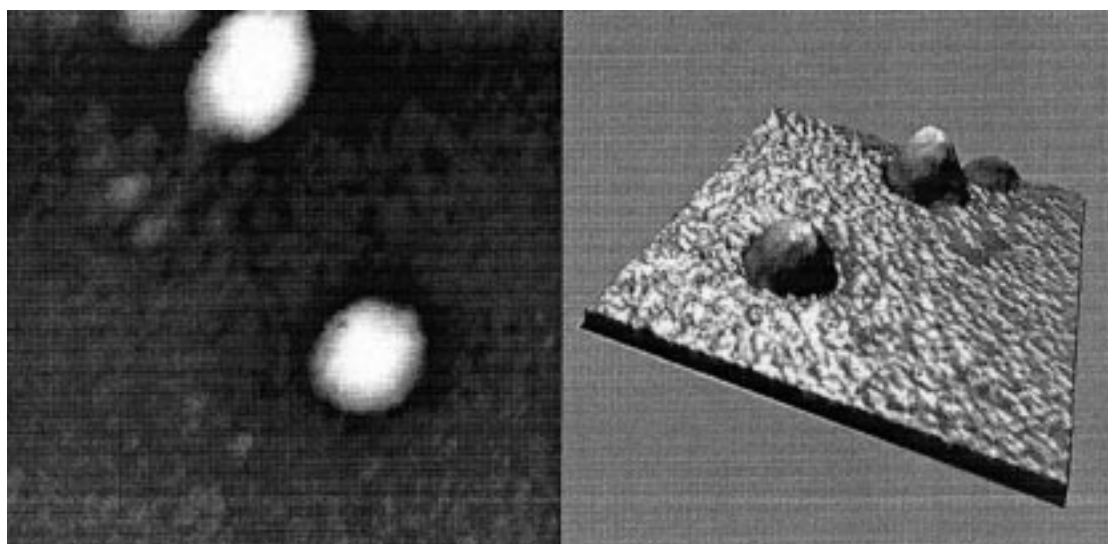
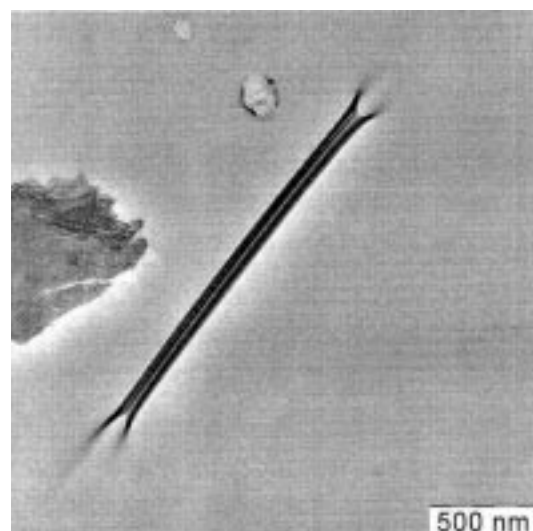
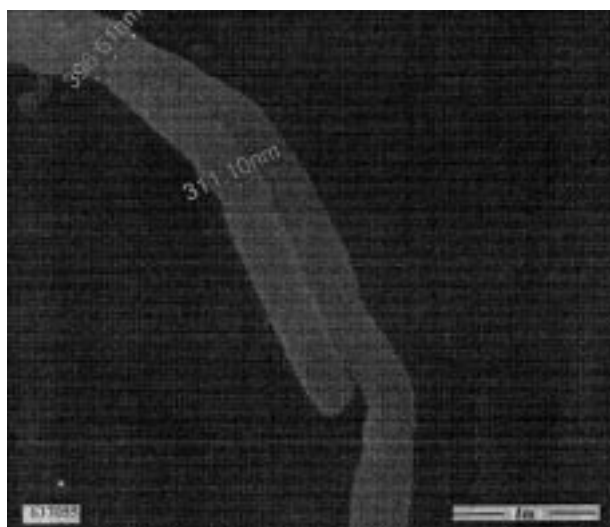
ФГБОУ ВПО "Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(г. Москва)

Изобретение относится к области вакуумной техники и технологии получения углеродных наноструктур.

Технический результат изобретения заключается в получении углеродных глобул (нанокурганов) и углеродных нанотрубок различной формы.



Способ реализован с помощью вакуумной установки, состоящей из вакуумной камеры 1, магнетронного узла с мишенью 2, держателя нагревателя 3, нагревателя 5 и натекателя камеры 8. Питание нагревателя (держателя подложек) осуществляется от блока питания 6, а магнетрона - от блока питания 7. В вакуумный блок установки входят форвакуумный насос 9, натекатель 10, байпасный клапан 11, форвакуумный клапан 12, диффузионный паромасляный насос с азотной ловушкой 13 и высоковакуумный затвор 14. В качестве подложек используется слюда, покрытая тонким слоем золота. Напыление тонкого слоя золота осуществляется путём термического нагрева золота в вакуумной камере. После чего проводится отжиг подложек, что приводит к равномерному распределению плёнки золота по поверхности слюды. В результате образуется плёнка толщиной ~1 мкм и менее.



Эти подложки помещаются в вакуумную установку, и её откачивают до давления 10-5Торр. Далее проводится магнетронное напыление углеродной плёнки в остаточной атмосфере инертного газа.

В качестве подложки также может использоваться алюминий, поверхность которого представляет собой дорожки с заданной шириной 0,74мкм. Эти подложки также покрываются тонкой плёнкой золота и отжигаются. После чего проводится магнетронное напыление углеродной плёнки с нанотрубками.

Другим видом подложки, выполненной из материала с заранее заданной структурой, является поликор, покрытый плёнкой хрома толщиной порядка нескольких микрометров. Кроме того, на поверхность хрома термически наносится плёнка золота, после чего проводится магнетронное напыление.

Из изображений, полученных на сканирующем туннельном микроскопе, видно, что глобулы из нанотрубок образуются локально на поверхности образца. Из профиля глобулы, полученной на сканирующем туннельном микроскопе, видно, что она обладает зоной захвата вокруг себя глубиной около 30%. Изображения, полученные на сканирующем туннельном микроскопе, позволяют

установить, что нанотрубки вырастают перпендикулярно поверхности глобулы. Диаметры нанотрубок в глобулах составляют 10-20нм, а длина 50-200нм.

Таким образом, способ позволяет получать углеродные наноструктуры с нанотрубками различной формы, ориентированные вертикально относительно подложки, в необходимых количествах без использования взрывоопасных веществ (углеводородов и т.п.) и сложных установок при малых затратах.

Патент РФ 2355625

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ

Тверитинов А.И., Малюгин А.С., Давыдкин Н.В.

ФГУП «Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют»

Изобретение относится к аппаратам, машинам и механизмам, нуждающимся в защите от коррозии поверхностей узлов и деталей, длительно эксплуатируемых в высокотемпературном до 500°C потоке продуктов сгорания природного газа.

Техническим результатом, на достижение которого направлено изобретение, является создание композиционного материала, покрытие из которого работоспособно при температуре до 500°C с обеспечением высокой адгезионной и коррозионной стойкости при работе машин и механизмов, нуждающихся в защите от коррозии поверхностей узлов и деталей, длительно эксплуатируемых в потоке продуктов, представляющих собой главным образом воду и/или углекислый газ (CO₂).

Композиционный материал содержит алюминиевый порошок в качестве наполнителя, а в качестве связующего калиевое или натриевое жидкое стекло плотностью 1,40-1,45г/см³ и модулем 2,85-3,05 или его водный раствор с плотностью 1,12-1,18г/см³ и модулем 2,85-3,05 в следующем соотношении компонентов (мас.%):

алюминиевый порошок - 53,6-68,4
связующее - 46,4-31,6.

В композиционном материале может использоваться алюминиевый порошок шаровидной формы с удельной поверхностью 0,50-0,65м²/г и/или с удельной поверхностью 0,34-0,38м²/г.

Композиционный материал предназначен для нанесения, например, на диск газовой турбины.

Были проведены экспериментальные исследования, из которых следует, что известные защитные покрытия дисков, скомпонованные на основе кислых алюмофосфатных или алюмохромфосфатных связующих и дисперсного алюминия, представляющего собой тонкоизмельчённые частицы пластинчатой формы (пудра) или частицы круглой формы с удельной поверхностью 0,34-0,38м²/г (средний размер частиц 2,7мкм, максимальный 15,3мкм), не совместимы с углеродистыми и низколегированными сталями, алюминием, цинком, что исключает возможность их применения в качестве связующего защитного покрытия для таких сталей.

Предлагаемое решение заключается в использовании в качестве связующего композиционного материала жидких стёкол - водорастворимых силикатов щелочных металлов (калия или натрия) по ГОСТ 13078.

Силикаты щелочных металлов имеют щелочную реакцию, и потому плёнки из них защищают поверхность металлов от коррозии. Введение в плёнку наполнителя в виде алюминия (по ТУ48-5-226-82) усиливают защитный эффект (протекторный эффект).

Способность жидкого стекла выступать в качестве плёнкообразователя обусловлена поликонденсационными процессами, протекающими в нем в присутствии CO_2 или других агентов, в том числе температуры, и приводящих к образованию трёхмерных полимеров. Полимеры не растворяются в воде, обладают высокой механической прочностью, хорошей адгезией к материалам.

Полимеризация силикатов щелочных металлов в среде углекислого газа является важным качеством связующего защитного материала, например, для элементов газовой турбины (дисков и т.д.) потому, что покрытие, нанесённое на них, будет улучшать свои свойства при работе изделия за счёт высокой температуры и наличия CO_2 в газовой среде.

Композиционные покрытия атмосферо- и термостойки, устойчивы к УФ и озону, обладают высокой воздухо- и паропроницаемостью. Это значит, что покрытия пористы, причём пористость сквозная, т.е. покрытия отличаются незначительным прилипанием пыли и грязи, высокими огнезащитными свойствами и экологически безвредны.

Покрытия могут также найти применение в других областях техники, например, для малярных работ внутри и снаружи помещений в строительстве и реставрации.

Покрытия, пигментированные алюминиевым порошком (обеспечивают протекторный эффект), обладают антикоррозионными свойствами и могут применяться для защиты подводной части корпусов морских судов, труб горячего и холодного водоснабжения, внутренних поверхностей цистерн для хранения питьевой воды, т.к. алюминий с температурой плавления 600°C вполне удовлетворяет требования только не в качестве пигмента, а единственного наполнителя, что необходимо для обеспечения высокого значения коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) покрытия, сравнимого со значением КЛТР для конструкционной стали (подложки), - условие, при котором покрытие способно удержаться на стальной подложке при нагревании до высокой температуры и охлаждении.

Технология изготовления композиционного материала для покрытия заключается в простом перемешивании взятых в заявляемых пределах жидкого стекла и алюминиевого порошка. Перемешивание можно осуществлять, например, в стакане или в пластиковой таре с крышкой, шпателем и методом встряхивания.

Для обеспечения хорошей защитной способности покрытия состав наносится на поверхность детали, например, мягкой кистью типа «Белка» тремя последовательными слоями с сушкой (отверждением) каждого слоя при 100 ; 200 и 300°C в течение 3-х часов при скорости подъёма температуры $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Композиционный материал может быть нанесён на поверхность кистью, шпателем или методом распыления, причём оптимально готовить его непосредственно перед употреблением, используя либо жидкое стекло с плотностью $1,40$ - $1,45\text{г}/\text{см}^3$ и модулем $2,85$ - $3,05$, либо разбавляя исходное жидкое стекло водой до плотности $1,12$ - $1,18\text{г}/\text{см}^3$ и вводя в заявляемом массовом соотношении сухую часть (наполнитель).

В случае, если связующее наносится в количестве менее $31,6$ мас.%, как и в случае, если больше $46,4$ мас.%, то композиционный состав практически невозможно нанести на металлическую поверхность.

В случае, если наполнителя меньше $53,6$ мас.%, - то композиционный состав очень плотный и плохо с дефектами наносится на поверхность изделия, а если больше $68,4$ мас.%, то каждый слой покрытия получается очень толстый и, следовательно, хрупкий с плохими прочностными характеристиками.

Оптимальный технический результат достигается в случае использования алюминиевого порошка шаровидной формы с удельной поверхностью $0,50$ - $0,65\text{м}^2/\text{г}$ и/или с удельной поверхностью $0,34$ - $0,38\text{м}^2/\text{г}$.

ДИСПЕРСНО-УПРОЧЕННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Довыденков В.А.
ООО «Наномет»
(Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола)

Изобретение относится к порошковой металлургии, а именно к дисперсно-упроченным композиционным материалам на основе меди.

Изобретение решает проблему создания материала, обладающего высокими значениями прочности, твёрдости и жаропрочности при одновременном повышении электропроводности и пластичности, с целью повышения ресурса работы изделий, работающих при высоких токовых нагрузках, давлениях и температурах, а также с целью уменьшения стоимости изготовления изделий.

Дисперсно-упроченный композиционный материал на основе меди содержит алюминий, кислород и углерод при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Алюминий - 0,15-0,60

Кислород - 0,14-0,55

Углерод - 0,04-0,14

Медь - Остальное

Материал изготавливают путём механического легирования твёрдых порошковых компонентов, их оксидов с последующим окислительно-восстановительным отжигом полученных гранул и компактирования гранул путём холодного прессования брикетов и их горячей экструзией. Дефектная структура механолегированных гранул обеспечивает ускорение и полноту прохождения окислительно-восстановительных процессов по сравнению с аналогичной обработкой распылённых порошков. В результате прохождения твердофазных химических реакций, а также реакций окисления-восстановления в газовой фазе образуется структура материала, представляющая из себя медную матрицу с равномерно распределёнными чрезвычайно дисперсными (менее 0,05 мкм) упрочняющими фазами оксида алюминия и углерода. Соотношение алюминия и кислорода обеспечивает полный переход алюминия в оксидную фазу, а наличие углерода в указанных количествах обеспечивает дополнительное упрочнение матрицы материала, не уменьшая существенно электропроводности и пластических свойств. Кроме того, углерод играет роль твёрдой смазки при эксплуатации материала в режиме трения, а также придаёт материалу антиадгезионные свойства.

Патент РФ 2355797

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМЕРНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

Григорьева Н.А., Григорьев С.В., Елисеев А.А.
ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

Изобретение относится к низкоразмерной нанотехнологии (область нейтронной физики).

Техническим результатом изобретения является одновременное получение магнитных и структурных характеристик (параметров) пространственно упорядоченных магнитных наноструктур

(как отдельной нанонити, так и их ансамблей), что существенно повышает информативность о возможности использования анализируемых нанокompозитов в качестве носителей информации.

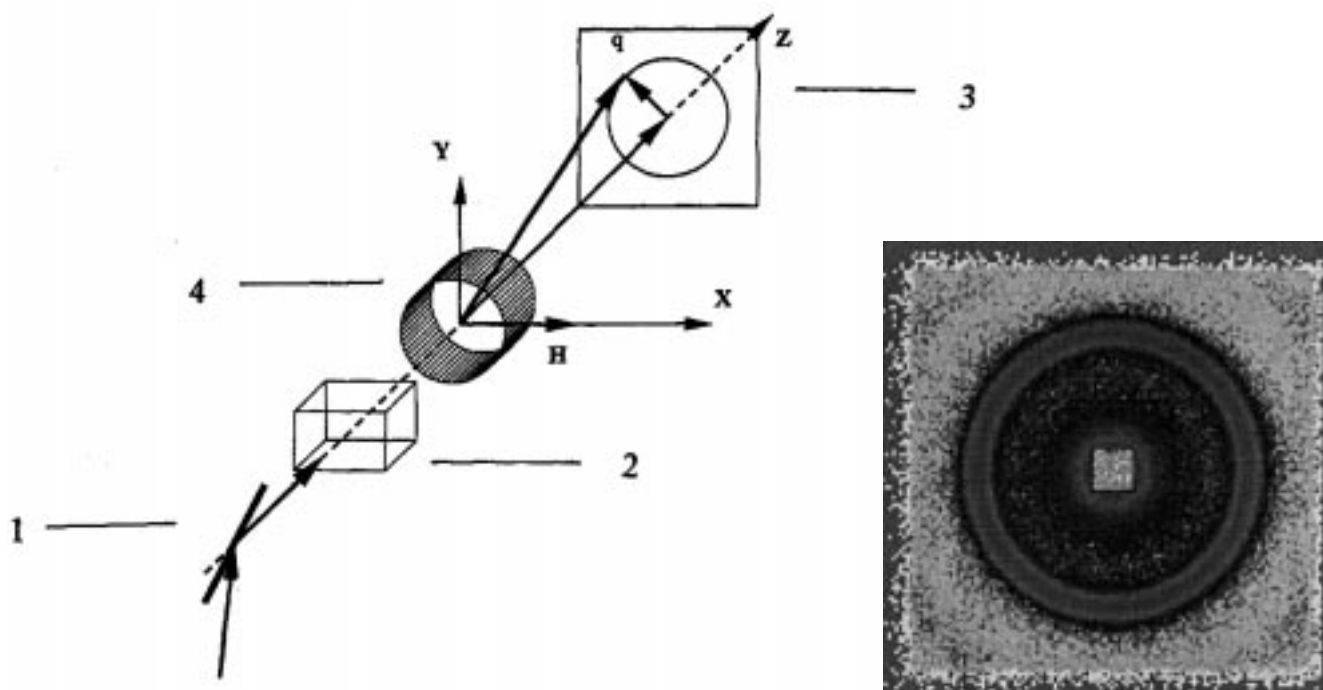
В способе учитывается магнитный вклад в рассеяние нейтронов, зависящий от поляризации, так называемое интерференционное рассеяние. Этот вклад пропорционален средней намагниченности образца - сумме проекций намагниченностей отдельных крупинок на вектор напряжённости внешнего магнитного поля. Кроме этого, учитывается магнитный вклад в дифракционный пик, независящий от поляризации. Этот вклад, как показали исследования, пропорционален средней намагниченности системы магнитных нанонитей внутри одной крупинки. Учёт этих вкладов в зависимости от температуры и приложенного внешнего магнитного поля даёт уникальную информацию о магнитной системе образца, недоступную ни одному из известных на сегодняшний день способов измерения магнитных характеристик.

Нейтрон - элементарная частица, не имеющая электрического заряда, следовательно, он легко может проникать в вещество независимо от наличия в последнем ионов и электронов, имеет магнитный момент, равный $1.913MN$ (MN - ядерный магнетон), и вступает во взаимодействие с магнитными моментами атомов вещества, на которых рассеивается. Падающее на образец нейтронное излучение, как и в случае рентгеновских лучей, рассеивается атомами в виде интенсивного пучка в направлении, удовлетворяющем условию брэгговского отражения. Возможны два механизма рассеяния нейтронов атомами. Первый из них это рассеяние на атомных ядрах с характерной амплитудой ядерного рассеяния, второй - рассеяние на спинах электронов или орбитальных магнитных моментах, создающих магнитный момент атома (магнитное рассеяние). Амплитуда магнитного рассеяния зависит от угла рассеяния, что связано с проявлением атомного формфактора. Формфактором называют зависимость амплитуды от угла рассеяния, которая в общем случае определяется формой и размерами рассеивающего объекта. Интенсивность магнитного рассеяния нейтронного пучка уменьшается по мере увеличения угла рассеяния. Это связано с тем, что когда диаметр атома близок к длине волны, тогда падающие на его левый и правый края волны после рассеяния имеют конечный сдвиг фаз и потому взаимно ослабляются вследствие интерференции. В противоположность этому ядерное рассеяние нейтронов является постоянным по величине и не зависит от угла рассеяния, поскольку можно считать, что по сравнению с длиной волны нейтрона размер ядра бесконечно мал и ядро следует рассматривать как геометрическую точку. Для разделения ядерного и магнитного рассеяния нейтронов используют поляризацию нейтронного пучка.

На практике для поляризации нейтронов в качестве монохроматора применяют такие кристаллы, которые дают дифрагированное излучение, обеспечивающее почти полное равенство ядерного и магнитного рассеяний. Итак, сечение рассеяния поляризованных нейтронов состоит из ядерного и магнитного вкладов, а также ядерно-магнитной интерференции.

Способ определения магнитных характеристик наномерных пространственно упорядоченных систем успешно опробован в лабораторных условиях Санкт-Петербургского государственного университета и ряде институтов Российской Академии наук.

Достоинством и новизной способа определения магнитных и структурных характеристик (параметров) пространственно упорядоченных магнитных наноструктур является существенное повышение информативности в результате появившейся возможности получения комплексной информации в отличие от известных технологий, т.е. информации, касающейся одновременно как отдельной нити, так и ансамбля нитей, что может использоваться как для более точного определения параметров ферромагнитных наноматериалов и приборов в процессе их изготовления, контроля, а также для исследования структуры и динамики:



- пространственно разупорядоченных двумерных и одномерных ферромагнитных наносистем;
- пространственно упорядоченных двумерных и одномерных ферромагнитных наносистем;
- пространственно упорядоченных трехмерных обращённых ферромагнитных наносистем.

Перечисленные системы широко применяются в наноэлектронике, спинтронике и катализе последние 5-10 лет активного развития этих отраслей.

Изобретение позволяет определять пространственную структуру магнитных нанокompозитов, их намагниченность и динамику изменения магнитных свойств для поверхностей образцов, не превышающих $4\text{-}6\text{ нм}^2$, что имеет большое прикладное значение в таких отраслях, как наноэлектроника, компьютерное производство, биомедицина и других сферах производства, где требуются носители информации со стабильной и долгосрочной памятью.

Патент РФ 2356035

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

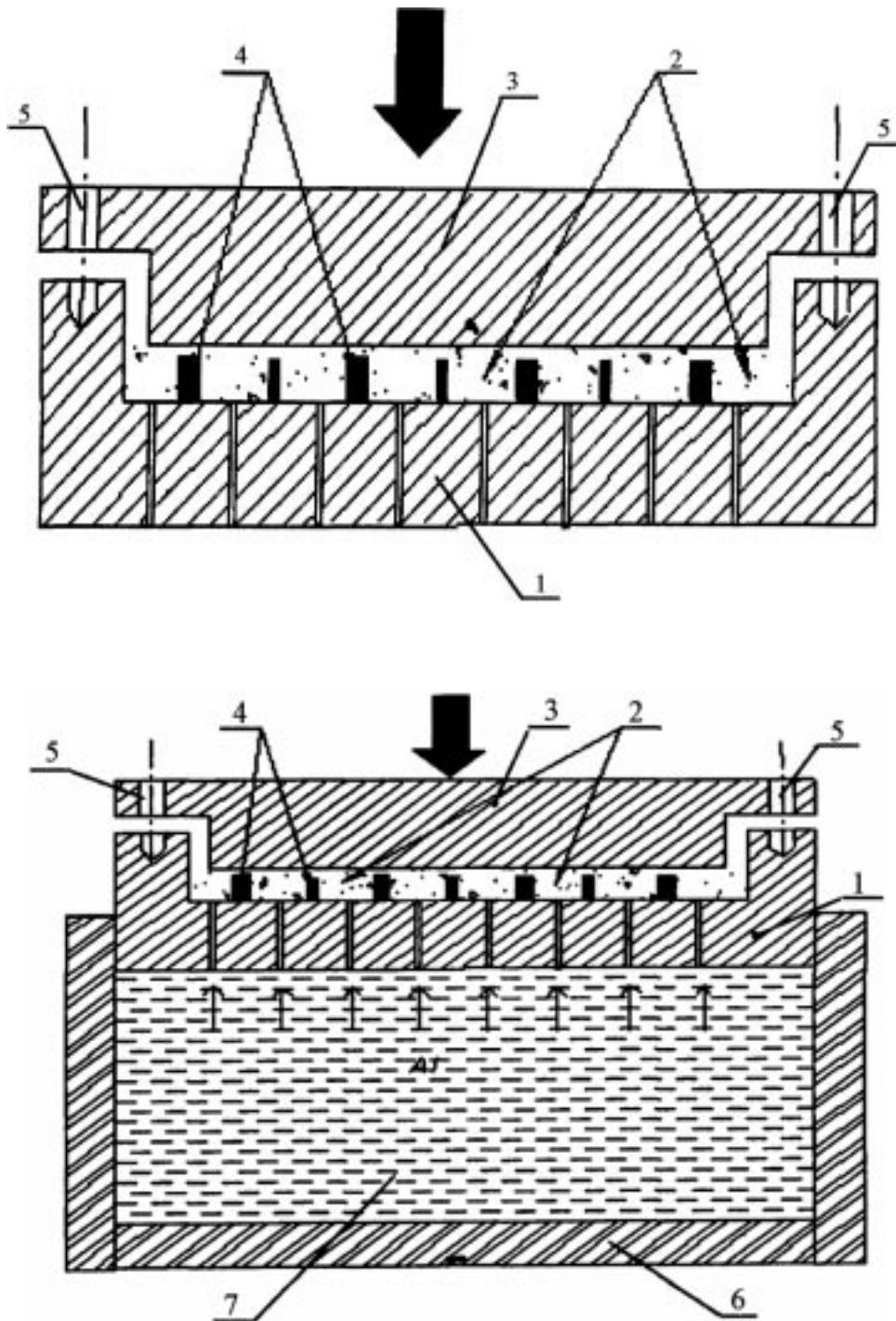
*Абузин Ю.А., Наймушин А.И., Гончаров И.Е., Маринин С.В.,
Прокофьев С.А., Варрик Н.М.*

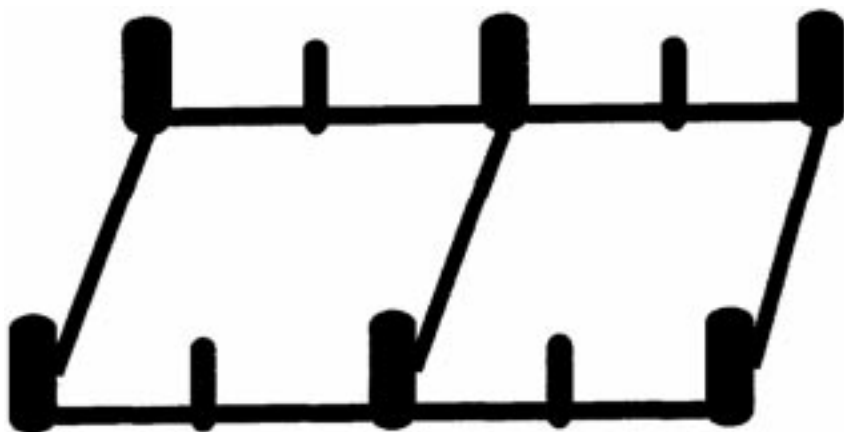
ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов"
(г. Москва)

Изобретение относится к способам получения изделий из композиционных материалов, в частности, на основе алюминиевой матрицы, армированной частицами SiC.

Технической задачей данного изобретения является разработка способа получения изделия из композиционного материала на основе алюминиевой матрицы, армированной частицами карбида кремния, с повышенными теплопроводными свойствами, не имеющего усадочной пористости.

Форму выполняют разъемной, имеющей жестко соединенные друг с другом верхнюю и нижнюю часть. Нижняя часть формы снабжена каналами. В качестве матричного металла исполь-





зуют алюминий или его сплавы. Нагрев исходной заготовки перед пропиткой осуществляют непосредственно в форме до температуры на 50-200 °С ниже температуры солидуса матричного металла.

Для обеспечения мест под сверление отверстий для предполагаемого крепежа изделий, перед заполнением формы порошком карбида кремния на дне формы размещают конструкцию в

виде металлической рамки, выполненной из матричного металла и имеющей объёмные элементы в заранее определённых местах, которые после пропитки остаются чисто металлическими и позволяют после кристаллизации легко проводить механическую обработку готового изделия.

Данный способ позволяет получить изделие с повышенными теплопроводными свойствами, так как благодаря направленной кристаллизации дефекты литья выводятся за границы получаемого изделия. Использование механического давления на форму исключает необходимость вакуумирования прессы и использования давления газа в объеме прессы, упрощает технологический процесс, снижает стоимость изделия и обеспечивает безопасность работы.

Использование металлической рамки с объёмными элементами позволяет получать изделие, максимально приближенное по форме к готовому продукту и позволяет облегчить механическую обработку в заранее определённых местах, с поверхностью высокого качества.

Направленный характер пропитки и кристаллизации под давлением обеспечивает компенсацию усадочных явлений при кристаллизации подпиткой новыми порциями расплава. Захолаживание формы на 5-150 °С даёт возможность осуществить направленную кристаллизацию матричного металла от поверхности изделия к питающим каналам и исключить возможность образования усадочных раковин. При чрезмерном захолаживании (более чем на 150 °С) возможно образование в материале зон расплава, изолированных от подпитки металлом, которые могут вызвать усадочную пористость. Если разница температур между формой и расплавом будет менее 5 °С, то снижение скорости кристаллизации снизит производительность процесса и может вызвать нарушение однородности материала за счёт развития ликвационных явлений в матрице. Нагрев порошковой заготовки до температуры на 50-200 °С ниже температуры солидуса матричного сплава облегчает процесс пропитки. Размещение внутри порошковой заготовки металлической рамки с объёмными элементами из матричного металла позволяет формировать внутренние области, свободные от SiC, которые легко поддаются механической обработке и облегчают процесс дальнейшего крепежа полученного изделия.

Способ позволяет получить изделие из композиционного материала на основе металлической матрицы с высоким наполнением армирующего порошка карбида кремния с повышенной теплопроводностью, пониженной пористостью и с меньшим технологическим циклом. Такие изделия найдут применение при изготовлении силовых полупроводниковых приборов и преобразователей электроэнергии.

Патент РФ 2357835