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	Главный редактор С.Т. Милейко д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия Редакционная коллегия М.И. Алымов
«Вираж-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	члкорр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия Р. А. Андриевский д-р физмат. наук, ИПХФ РАН, Россия Ю.О. Бахвалов д-р техн. наук, ГКНПЦ им. Хруничева, Россия С.И. Бредихин д-р физмат. наук, ИФТТ РАН, Россия Л.Р. Вишняков д-р техн. наук, ИПМ НАНУ, Украина
Издательство: МАШИЗДАТ [®] ООО НТП «Вираж-Центр» Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомай- ская, д. 49, корп. 1 офис 401. Почтовый адресс: 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	В. В. Викулин проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ» В.М. Кийко канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия Ю.Р. Колобов д-р физмат. наук, проф., БелГУ, Россия В.И. Костиков члкорр. РАН, МИСИС, Россия А.М. Куперман д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия С.А. Лурье д-р физмат. наук, ВЦ РАН, Россия Б.Е. Победря д-р физмат. 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 А.R. Bunsell проф., Франция К. Chawla проф., США George C. Sin проф., США
Цена – договорная Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуни- каций. Свидетельсво о регистрации средства массовой информации № ФС77-33449 от 08.10.2008.	проф., Китай T. Ishihara проф. Япония A. Kelly проф., Великобритания A. Koyama проф. Япония W.M. Kriven
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.	проф., США L.М. Мапосha проф., Индия V.M. Orera проф., Испания H. Schneider проф., Германия K. Schulte проф., Германия M. Singh
на первои стр. ооложки: Рис. 10.Распределение напряжений s _{уу} в окрестности трещины. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМКОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ (стр. 40-49).	проф., США H.D. Wagner проф., Израиль

Composites and Nanostructures

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

ISSN 1999-7590

Editor-in-Chief:	Established by:
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	Solid State Physics Institute
Editorial Board:	
Professor M.I. Alymov	Russian Academy of Sciences
A.A. Baikov	(ISSP RAS)
Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia	and
Institute of Problem of Chemical Physics of RAS. Russia	and
Dr Yu.O. Bakhvalov	Science Technical Enterprise
Khrunichev State Research and Production Space Center, Russia	«Virag-Centre» ITD
Dr S.I. Bredikhin	
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia Professor A P Runsell	(MASHIZDAT)
Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris. France	
Professor K. Chawla	ISSP RAS:
University of Alabama, USA	2 Institute konnector Champeredente Magazon district Dussig 142422
Professor T-W. Chou	2, Institutiskaya sir., Chernogolovka, Moscow atsirici., Russia, 142452
University of Delawere, USA	Tel./Fax: +7(49652)22493
Japan	http://www.issp.ac.ru/journal/composites/
Professor Shanvi Du	
Harbin Institute of Technology, China	Editor: Nelli Prokopenko
Professor A. Kelly	
University of Cambridge, UK	Publishing House:
Dr V.VI. KIIKO Institute of Solid State Physics of RAS Russia	
Professor A. Kovama	STE Virag-Centre LTD
Kyoto University, Japan	49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow,
Professor Yu.R. Kolobov	Pussio 105264
Belgorod State University, Russia	Kussia, 103204.
Professor V.I. KOSTIKOV State Technological University "Moscow Institute of Steel and Allovs"	Phone: 7 495 780 94 73
Russia	http://www.mashizdat.ru
Professor W.M. Kriven	
The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA	Director of journal
Dr. A.M. Kuperman	
Professor S.A. Lurie	M.A. Menzullov
Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia	
Professor L.M. Manocha	Making-un
Sardar Patle University, India	
Professor V.M. Orera	A.A.Menzullov
Professor B E . Pohyedrya	
Lomonosov Moscow State University, Russia	
Professor H. Schneider	Subscriptions: please apply to one of the partners
Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany	of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC
Professor K. Schulte	"MK Pariodica» directly:
Professor George C. Sih	«IMK-Terioaica» uirecity.
Lehigh University, Bethlehem, USA	<i>39, Gilyarovsky Street, Moscow Russia, 129110;</i>
Professor A.V. Serebryakov	<i>Tel:</i> +7(495) 681-9137, 681-9763;
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	Fax + 7(495) 681 - 3798
Professor V.G. Sevastyanov Institute of General and Inorganic Chemistry of PAS Pussia	E mail info@maria diagla m
Dr M. Sing	E-mail: injo@perioaicais.ru
NASA Glenn Centre, USA	http://www.periodicals.ru
Professor V.V. Vikulin	(Inquire Komposity i nanostructury)
FSUE ORPE «TECHNOLOGIYA» State Research Centre of the Russian	
Federation, Russia	Dhoto on the cover Fig. 11. Stars distant
Frantsevich Insnitute for Problems of Materials Science, Ukrain	FIDE OF THE COVER: FIG. 10. STRESS DISTRIBUTION.
Professor H.D. Wagner	HARD METALS OF INCREASED STRENGTH (p. 40-49).
Weizmann Institute of Science, Israel	(P. 10 1)).

СОДЕРЖАНИЕ

С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский

X 7		_
VΠ	почение и механические своиства питых высокоэнтропииных сплавов	`
2 11	ротение и механи теские своиства литвих высокозитропниных сплавов	•

На металлических литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах (в количестве более 20) методами фазовых и структурных исследований, автоматического индентирования при комнатной температуре, кратковременной и длительной горячей твердости, а также одноосного сжатия изучено влияние шихтового состава, фазовых составляющих и структуры на механические свойства в интервале температур 20-900 °C.

В изучаемых одно- и двухфазных сплавах, включающих 5-10 элементов ($S_{\text{смеш}} = 13,3-19,1$ Дж/моль·К) и представляющих собой твердые растворы замещения всех элементов, присутствующие факторы упрочнения (в первую очередь, композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния) рассматриваются с привлечением тугоплавких металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Кроме того, эффекты твердорастворного и наноструктурного упрочнения сплавов рассматриваются в сочетании с упрочнением многокомпонентными интерметаллидными фазами: фаза Лавеса c14 (типа MgZn₂, AlCrTi), σ -фаза (типа VFe, CrFe, MoFe), μ -фаза (типа Fe₃Mo₂, Fe₇W₆) (c. 5–20; ил. 6).

Г.А.Форенталь, С.Б.Сапожников

В работе предложена модель определения предела прочности и модуля упругости эпоксидного композита, дисперсно наполненного наночастицами, использующая теорию коротких волокон механики композиционных материалов. Данная модель учитывает образование при перемешивании вытянутых в виде коротких «волокон» кластеров из наночастиц и описывает немонотонную зависимость предела прочности и нелинейную зависимость модуля упругости эпоксидного нанокомпозита от объемной доли наночастиц оксида кремния. Результаты расчета показали, что наполнение эпоксидной смолы наночастицами оксида кремния свыше 5% по объему приводит к уменьшению предела прочности по сравнению с пределом прочности эпоксидной смолы без наполнителя (с. 21-27; ил. 4).

С.И.Алексеева, М.А.Фроня, И.В.Викторова

Анализ вязкоупругих свойств полимерных композитов с углеродными нанонаполнителями 28

Представленная работа посвящена экспериментальным исследованиям и математическому моделированию вязкоупругих свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных разными модификациями углерода: ультрадисперсные алмазы и углеродные нанотрубки. Проведен расчет теоретической кривой ползучести на основе модели наследственного типа. Также выполнено сравнение экспериментальных данных, полученных для полимерных нанокомпозитов, с данными для чистого полимерного материала, используемого в качестве матрицы в исследуемых нанокомпозитах (с. 28-39 ил. 13).

М.И.Дворник, Т.Б.Ершова, А.В.Зайцев

Получение наноструктурированных вольфрамкобальтовых твердых сплавов повышенной прочности ... 40

Получены нанодисперсные порошки и субмикронные вольфрамокобальтовые твердые сплавы на их основе, разработана модель прочности вольфрамокобальтовых твердых сплавов (с. 40-49; ил. 5).

© ИФТТ РАН «Композиты и наноструктуры». 2011

CONTENS

S.A.Firstov, V.F.Gorban, N.A.Krapivka, E.P.Pechkovsky HARDENING AND MECHANICAL PROPERTIES OF AS-CAST HIGH-ENTROPY ALLOYS 5

An effect of charge composition, phase constituents and structure on mechanical properties of as-cast metallic multicomponent high-entropy alloys (more than 20 compositions) was investigated. Phase contents, at room temperature, short-term and long-term hot hardness, as well as uniaxial compression characteristics at temperatures 20-900 °C were measured.

In single- and two-phase alloys containing 5-10 elements ($S_{mix} = 13,3-19,1$ J/mol·K) in which substitutional solid solution of all elements is formed, the hardening factors (first of all, composite at a level of a crystalline lattice and structural as volumetric nanocrystalline states) are considered with such refractory metals as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Besides solid, solution and nanostructure hardening effects of alloys are studied in combination with multicomponent intermetallic compound hardening due to such phases as Laves phase c14 (such as MgZn₂, AlCrTi), σ -phase (such as VFe, CrFe, MoFe), μ -phase (such as Fe₃Mo₂, Fe₇W₆) (p. 5-20; fig. 6).

G.A.Forental, S.B.Sapozhnikov

EVALUATION OF ELASTIC MODULUS AND STRE	ENGTH OF SILICA
NANOPARTICLE'S FILLED EPOXY COMPOSITE	

A model based on the presentation of the silica-nanoparticles/epoxy-matrix composites as a composite containing short fibres is developed. The model gives values of the elastic modulus and strength of the composite. This model takes into account the formation during mixing of elongated clusters of nanoparticles as short fibers and can describe the non-monotone dependence of strength of the epoxy nanocomposite and non-linear dependence of modulus of elasticity on volume fraction of the filler. It is shown that the filling of epoxy resin with silica nanoparticles over 5% yields a decrease in strength in comparison with strength of pure epoxy resin(p. 21-27; fig. 4).

S.I.Alexeeva, M.A.Fronya, I.V.Viktorova

ANALYSIS OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMER BASED COMPOSITE	ES
WITH CARBON NANOFILLERS	

An experimental study and modeling of viscous-elastic properties of polymer nanocomposites with nanofillers made of various modifications of carbon, nanotubes and ultradispersed diamonds, were performed. A model of hereditary type was used to calculate creep curve. The comparison of experimental data obtained for polymer nanocomposites with the data for the pure polymer material used as a matrix in the studied nanocomposites was carried out (p. 28–39; fig. 13).

M.I.Dvornik, T.B.Ershova, A.V.Zaytsev

УДК 620.178.152:669.265.295

УПРОЧНЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, (Киев, Украина) (поступила 8.08.2011, принята к печати 21.09.2011)

На металлических литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах (в количестве более 20) методами фазовых и структурных исследований, автоматического индентирования при комнатной температуре, кратковременной и длительной горячей твердости, а также одноосного сжатия изучено влияние шихтового состава, фазовых составляющих и структуры на механические свойства в интервале температур 20-900 °C.

В изучаемых одно- и двухфазных сплавах, включающих 5-10 элементов ($S_{\text{смеш}} = 13,3-19,1$ Дж/моль·К) и представляющих собой твердые растворы замещения всех элементов, присутствующие факторы упрочнения (в первую очередь, композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния) рассматриваются с привлечением тугоплавких металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Кроме того, эффекты твердорастворного и наноструктурного упрочнения сплавов рассматриваются в сочетании с упрочнением многокомпонентными интерметаллидными фазами: фаза Лавеса c14 (типа MgZn₂, AlCrTi), σ -фаза (типа VFe, CrFe, MoFe), μ -фаза (типа Fe₃Mo₂, Fe₇W₆).

Ключевые слова: высокоэнтропийные одно- и двухфазные сплавы, многокомпонентные твердые растворы замещения, многокомпонентные интерметаллидные фазы, структура, упрочнение, механические свойства.

HARDENING AND MECHANICAL PROPERTIES OF AS-CAST HIGH-ENTROPY ALLOYS

S.A.Firstov, V.F.Gorban, N.A.Krapivka, E.P.Pechkovsky

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kiev, Ukraine

An effect of charge composition, phase constituents and structure on mechanical properties of as-cast metallic multicomponent high-entropy alloys (more than 20 compositions) was investigated. Phase contents, at room temperature, short-term and long-term hot hardness, as well as uniaxial compression characteristics at temperatures 20-900 °C were measured.

In single- and two-phase alloys containing 5-10 elements ($S_{mix} = 13,3-19,1$ J/mol·K) in which substitutional solid solution of all elements is formed, the hardening factors (first of all, composite at a level of a crystalline lattice and structural as volumetric nanocrystalline states) are considered with such refractory metals as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Besides solid, solution and nanostructure hardening effects of alloys are studied in combination with multicomponent intermetallic compound hardening due to such phases as Laves phase c14 (such as MgZn₂, AlCrTi), σ -phase (such as VFe, CrFe, MoFe), μ -phase (such as Fe₃Mo₂, Fe₇W₆).

Key words: high-entropy single- and two-phase alloys, multicomponent substitutional solid solution, multicomponent intermetallic phases, structure, hardening, mechanical properties.

1. Введение

Металлические многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс материалов [1-18]. Высокая энтропия смешения элементов в сплаве рассматривается как мера вероятности сохранения их системы в данном состоянии. Это обеспечивает повышенную термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, а, следовательно, свойств сплава – механических, физических, химических. Таким образом, в высокоэнтропийных сплавах, с одной стороны, появляется возможность образования и сохранения многоэлементного твердого раствора замещения как непосредственно после кристаллизации высокоэнтропийного сплава, так и при последующей термомеханической обработке, а с другой, - в твердом состоянии сплав приобретет уникальные сочетания физико-механических характеристик.

Известные высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) обычно включают 5-10 элементов (*S*_{mix} = 13-19 Дж/моль·К), которые в шихтовом составе находятся, как правило, в эквиатомном соотношении. Их главные отличительные особенности состоят в следующем.

1. Как правило, они содержат 1-2 фазы – твердые растворы замещения с ОЦК решеткой или ОЦК + ГЦК или ОЦК + гексагональная решетки. При этом одна из них представлена в виде дендритов, а вторая содержится в междендритном объеме. При определенных составах и скорости охлаждения ВЭСы могут дополнительно содержать интерметаллидные фазы.

2. Наличие разнородных атомов элементов с разными электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения приводит к ее существенному искажению. Это способствует значительному твердорастворному упрочнению и термодинамической стабильности свойств.

3. Замедленная диффузия атомов элементов и их кооперативного перемещения обеспечивают термическую стабильность фазового состава и структурного состояния. Эти факторы, с одной стороны, затрудняют распад твердого раствора замещения и формирование новых фаз, а с другой, - способствуют образованию объемного нанокристаллического состояния сплава. Последнее связано с тем, что высокоэнтропийный расплав, обладая повышенной термодинамической устойчивостью, допускает высокую степень переохлаждения, что в сочетании с высокой скоростью охлаждения приводит к образованию в объеме сплава большого количества центров кристаллизации очень малых размеров – на уровне единиц нанометров – и обладающих пониженной скоростью роста. Такой эффект кристаллизации ВЭСов является мощным структурным фактором упрочнения; однако, он реализуется при определенных составах сплавов и условиях охлаждения. В результате известные ВЭСы характеризуются наличием одной-двух фаз (твердых растворов замещения всех элементов, содержащихся в сплаве), а также способностью иметь объемное нанокристаллическое структурное состояние.

4. Наконец, взаимодействие разнородных атомов элементов, образующих в том числе и гибридные связи в кристаллической решетке твердого раствора замещения, фактически обеспечивает композиционный эффект упрочнения в сплаве на атомном уровне.

Из этих особенностей ВЭСов вытекает, что основными факторами упрочнения ВЭСов являются композиционный на уровне кристаллической решетки (который обеспечивается поэлементным составом в определенном соотношении) и объемное нанокристаллическое состояние. Эти факторы упрочнения фактически имеют место в известных составах сплавов, которые включают металлы преимущественно 4-го периода Периодической системы элементов [1-11]. Их механические свойства представлены в небольшом количестве, в основном при комнатной температуре и характеризуются сравнительно невысокими значениями; имеются отдельные сведения о высокотемпературных свойствах ВЭСов [11]. Известны также две работы, в которых представлены 3 сплава, состоящие из тугоплавких металлов и в которых обсуждаются фазовый состав, структура и механические свойства [9, 10]. Во всех известных сплавах используется твердорастворное упрочнение.

Следует отметить, что как показал анализ термодинамических возможностей образования раличных фаз в ВЭСах, а также предварительно полученные нами результаты, твердые растворы замещения могут

№ 2 2011

быть не единственными фазами в ВЭСах. При определенных составах и условиях охлаждения расплава могут образоваться в дополнение к твердым растворам замещения и интерметаллиды, содержащие (включающие) все элементы шихтового состава, т. е. фактически представляющие собой многокомпонентные интерметаллидные фазы.

Особенности настоящей работы состоят в следующем. Во-первых, имеющие место в ВЭСах факторы упрочнения (в первую очередь, композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния) в изучаемых одно- и двухфазных сплавах (5-10 элементов) с твердыми растворами замещения рассматриваются с привлечением большого количества тугоплавких металлов – Ті, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Во-вторых, эффект твердорастворного и наноструктурного упрочнения ВЭСов рассматривается в сочетании с упрочнением интерметаллидной фазой. В этом случае в ВЭСе содержится не одна, а две или три фазы, одна из которых представляет собой многокомпонентный интерметаллид. Изучение выполнено на большом количестве сплавов, в широком интервале температур испытания, при разных способах нагружения.

В работе поставлена цель: в металлических литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах, содержащих тугоплавкие металлы, изучить влияние шихтового эквиатомного состава элементов и фазовых составляющих, которые представляют собой или твердые растворы замещения или находятся в сочетании с многокомпонентными интерметаллидами, на механические свойства в интервале температур 20-900 °C.

2. Материалы и методы

Для изготовления сплава плавление шихтовой навески массой 100 г производилось в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слиточки переплавлялись 6-7 раз для гомогенизации состава, после чего охлаждались непосредственно на подине со скоростью 100-200 грд/сек).

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1 в монохроматическом Си Ка излучении); растровая электронная микроскопия (Superprobe-733, разрешение до 7 нм); исследование на оже-микрозонде JAMP-9500F (разрешающая способность в режиме локальной оже-электронной спектроскопии – 8-10 нм, в режиме электроннозондового рентгеновского микроанализа – 2-4 мкм). Низкотемпературное (T = 20 °C) автоматическое микроиндентирование (прибор «Микрон-гамма») пирамидой Берковича по методологии [19]: определялись твердость $H_{\rm IT}$, контактный модуль упругости E^* , а также величина отношения $H_{\rm IT}/E^*$, которая характеризует упругую деформацию материала. Высокотемпературное (T = 20-1000 °C) кратковременное (1 мин.) и длительное (1-60 мин.) индентирование пирамидой Виккерса. Одноосное сжатие в интервале температур 20-900 °C – определялись условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ и деформация до разрушения $\varepsilon_{oбm}$ (образцы 3х3х5 мм, скорость деформации составляла 8·10⁻⁴ с⁻¹).

3. Результаты и обсуждение

Изученные литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы разделены по фазовому составу на 4 группы (Табл. 1).

Первая группа – сплавы № 1-6 – однофазные с ОЦК кристаллическй решеткой. Вторая группа - № 7-13 - двухфазные, одной из фаз является ОЦК- или ГЦК-фаза, вторая – фаза Лавеса типа с14 с гексагональной кристаллической решеткой. Третья группа - № 14-17 - двухфазные, одной из фаз является ОЦК- или ГЦК-фаза, вторая – σ-фаза с тетрагональной решеткой. Четвертая группа – № 18-20 – двухфазные, содержат ОЦК-фазу и µ-фазу с гексагональной решеткой; сюда же относятся и трехфазные, они содержат дополнительно ГЦК-фазу.

ОЦК- и ГЦК-фазы – это многокомпонентные твердые растворы замещения всех элементов, содержащихся в шихтовом составе; c14, *σ*- и *µ*-фазы – это интерметаллидные фазы – фактически многоком-

№ 2	Композиты и наноструктуры
2011	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

понентные интерметаллиды, каждый из которых включает все элементы шихтового состава, но в другом количественном соотношении, чем твердые растворы замещения с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками.

В соответствии с поставленной целью в работе проанализировано влияние фазового состава сплавов каждой группы на структуру и механические свойства в интервале температур 20-900 °C.

3.1. Фазовый состав и структурное состояние

Структура сплавов имеет вид дисперсных дендритных кристаллов глобулярного типа; соотношение количества дендритов (одна фаза) и междендритного объема (вторая фаза) определяется конкретным фазовым составом. Размеры глобулей и ветвей дендритов находятся в пределах 1-5 мкм [12].

Результаты исследования количественного распределения металлов в сплавах показали, что и в дендритах, и в междендритном объеме сплава содержатся все элементы, находящиеся в шихтовом составе сплава [15]. Количественное распределение элементов в дендритах в объеме, измеряемом несколькими нанометрами, оказалось не соответствующим исходному эквиатомному, тогда как в масштабе нескольких единиц микрон – очень близким к шихтовому, т. е. эквиатомному составу. При определении же фазового состава сплава рентгеновским методом облучению подвергалась площадь F = 1x(6-10) мм на глубину h = 10-20 мкм, т. е. намного больше объема сплава, облучаемого при электроннозондовом рентгеновском микроанализе. Следовательно, фазовый анализ сплавов выполнен в объеме, вполне достаточном для того, чтобы применительно к механическим свойствам считать распределение элементов в них относительно равномерным.

3.2. Механические свойства при комнатной температуре

Механические свойства литых многокомпонентных ВЭСов при комнатной температуре представлены характеристиками автоматического индентирования в Табл. 1.

Таблица 1

№ спл.	Состав шихтовой, эквиатомный	Энтропия Дж/моль•К	Состав фазовый, % масс	<i>Н</i> _{1т} ГПа	Е* ГПа	H/E*
1	Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo	14,9	ОЦК-100	8,1	161	0,050
2	Ti-Zr-V-Nb-Ta	13,4	ОЦК-100	6,3	115	0,055
3	Ti-Zr-V-Nb-Mo	13,4	ОЦК-100	6,4	116	0,055
4	Ti-Zr-V-Nb-Re	13,4	ОЦК-100	6,0	120	0,050
5	V-Ta-Cr-Mo-W	13,4	ОЦК-100	13,0	225	0,058
6	Ti35-Zr15-Co30-Ni5-Cu8- Ga5-Si2 (TK35)	13,1	ОЦК1-46; ОЦК2-48;Ті₅Si₃-6	9,5	120	0,079
7	Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo	14,9	ОЦК-87; c14-13	5,8	105	0,055
8	Ta-Al-Ti-V-Cr-Zr-Nb-Mo-Sn-Re	19,1	ОЦК-85; c14-15	6,3	119	0,053
9	Mo-Ti-Zr-V-Ni-Cu-Al	16,2	ОЦК-82; c1 4-18	9,1	139	0,065
10	V-Ti-Zr-Cr-Ni-Fe	14,9	ОЦК-71; с14-29	8,6	136	0,063
11	Mo-Ti-Zr-Nb-V	14,9	ОЦК-65; c14-35	6,6	93	0,071
12	Fe-Co-Ni-Cu-Nb-Cr	14,9	ГЦК-39; c14-61	7,6	137	0,055
13	Fe-Co-Ni-Cu-Cr-Ta	14,9	ГЦК-41; c14-59	5,9	106	0,056
14	Fe-Co-Ni-V-Mo	13,4	ОЦК-15; σ-85	9,3	200	0,047
15	Fe-Co-Ni-Cr-Mo	13,4	ГЦК - 30; σ - 70	7,1	130	0,055
16	Fe-Co-Ni-Cr-V	13,4	ГЦК - 54; σ - 46	5,2	146	0,033
17	Fe-Co-Ni-Cu-Cr-V	14,9	ГЦК -69; σ - 31	5,0	135	0,037
18	Fe-Co-Ni-Mo-W	13,4	ОЦК -44; μ - 56	6,5	130	0,050
19	Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W	14,9	ОЦК - 45; ГЦК- 15; µ - 40	7,6	190	0,040
20	Fe-Co-Ni-Cr-W	13,4	ОЦК - 74; ГЦК - 9; µ - 17	6,5	130	0,050

Шихтовые и фазовые составы литых ВЭСов. Характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре

3.2.1. Первая группа сплавов - однофазные

Сплавы № 1-5 содержат элементы, кристаллизующиеся в ОЦК кристаллической решетке (исключения составляют рений, который кристаллизуется в ГПУ решетке и не претерпевает фазовых превращаений; а также алюминий, который обладает ГЦК решеткой, но при определенных условиях в составе ВЭСа способен формировать ОЦК решетку типа CsCl [4, 7]). Сплавы этой группы представляют собой однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой и содержат все присутствующие в сплаве элементы (Рис. 1).





№ 2

Наличие тугоплавких металлов IV, V и VI групп Периодической системы элементов приводит к высоким значениям твердости. При этом наибольшие их значения имеет сплав № 5, в составе которого преобладают тугоплавкие металлы VI группы. Шестикомпонентный сплав № 1 имеет более низкие значения твердости по сравнению со сплавом № 5, но более высокие, чем у сплавов № 2-4, которые содержат меньшее количество элементов VI группы.

Особое место занимает 7-ми компонентный сплав № 6 (ТК35) неэквиатомного состава. Он содержит две ОЦК-фазы в суммарном количестве 94 % масс; каждая из них содержит все элементы шихтового состава, но в разных количественных соотношениях, и поэтому отличаются параметром решетки. Кроме того, сплав содержит третью фазу Ti_5Si_3 , структурно представленную в виде дисперсных частиц, расположенных в междендритном объеме двух ОЦК-фаз. Сплав характеризуется сочетанием значения контактного модуля упругости E^* на уровне 5-ти компонентных сплавов, но значительно более высокой твердостью. В результате величина H_{rr}/E^* (характеристика упругой деформации) – наиболее высокая из всех сплавов этой группы.

3.2.2 Вторая группа сплавов - двухфазные, содержащие фазу Лавеса с14

Образованию гексагональной фазы Лавеса c14 со структурой типа $MgZn_2$ (отношение осей решетки c/a = 1,6) в сплавах способствуют, как известно [20], сочетания элементов с соотношением атомных радиусов, равном 1,23. Образуются как из жидкого, так и твердого состояний; имеют узкие области гомогенности; межатомные расстояния в них короче, чем у образующих их металлов; характеризуются плотноупакованной структурой. Как обращалось внимание выше, фаза Лавеса c14 в составе ВЭСов представляет собой многокомпонентную интерметаллидную фазу, содержащую все элементы шихтового состава в соотношениях, удовлетворяющих условиям ее образования.

ВЭСы этой группы содержат большее количество элементов (6-10), чем в 1-й группе, но тугоплавких металлов в каждом из них находится в меньшем количестве. Количество ОЦК-фазы в сплавах, вопервых, меньше 100 % (65-87 %), во-вторых, их элементный состав отличается от однофазных сплавов первой группы. Вторая фаза c14 в количестве 18-35 % располагается в междендритном объеме ОЦКфазы (Рис. 2).

Если в сплавах этой группы содержатся элементы Co, Ni, Cu, которые кристаллизуются в ГЦК решетке, это приводит к тому, что фазой, представляющей собой твердый раствор замещения всех присутствующих элементов, является фаза с ГЦК кристаллической решеткой (сплавы № 12, 13). При этом ее количество находится на уровне 40 масс. %, соответственно, количество фазы с14 – 60 масс. %, т. е. больше половины, чему способствует «благоприятное» соотношение атомных радиусов элементов Fe, Co, Cr по отношению к Nb и Ta.

Как видно, значения характеристик механических свойств при индентировании при комнатной температуре в этой группе сплавов определяются не только составом элементов и их общим количеством в фазе, как это имеет место в однофазных сплавах, но и количеством второй фазы – фазы Лавеса c14. При этом следует отметить, что при несколько более высоком уровне твердости по сравнению со сплавами первой группы наблюдается более низкий уровень контактного модуля упругости E^* , а следовательно, более высокий уровень имеет величина упругой деформации (т. е. величины H/E^*).

3.2.3 Третья группа сплавов – двухфазные, содержащие офазу

Эти сплавы содержат элементы VIII группы Периодической системы Fe, Co, Ni, которые в сочетании с тугоплавкими металлами V, Cr, Mo, как известно [20], склонны к образованию σ -фазы. Она имеет частично или полностью упорядоченное расположение атомов в тетрагональной решетке с 30 атомами в элементарной ячейке (отношение осей с/а=0,52); образуется как при кристаллизации из жидкого состояния, та и в твердом состоянии; обладает широкими областями гомогенности. В ВЭСах формируется многокомпонентная интерметаллидная σ -фаза, содержащая все элементы сплава.

Наибольшее количество σ -фазы (85 масс. %) при наличии 15 масс. % ОЦК-фазы содержит сплав № 14 (Рис. 3). Он имеет наиболее высокие значения твердости и модуля *E**. Уменьшение количества σ -фазы в сплавах, включающих ГЦК-фазу, приводит к снижению твердости.



Рис. 2. СЭМ микрофотография в обратнорассеянных электронах в режиме СОМРО высокоэнтропийного семикомпонентного двухфазного сплава №9 Al-Ti-Zr-V-Ni-Cu-Mo (фаза с ОЦК кристаллической решеткой -87 масс. %; фаза Лавеса типа c14 с гексагональной кристаллической решеткой - 18 масс. %) (а). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б)

SEM micrograph in in back scattered electrons in COMPO mode of high-entropy seven-component two-phase alloy N_{9} Al-Ti-Zr-V-Ni-Cu-Mo (phase with BCC crystalline lattice - 87 mass %; Laves phase c14 with hexagonal crystalline lattice - 13 mass %) (a). X-ray pattern of the alloy with imposed etalon X-ray pattern (6)

3.2.4 Четвертая группа сплавов - двухфазные и трехфазные, содержащие µ-фазу

Образованию интерметаллидной µ-фазы типа Fe₃Mo₂ и Fe₇W₆ способствуют сочетания элементов Fe, Co, Ni с тугоплавкими металлами Mo, W [20]. Имеет гексагональную решетку с отношением осей с/a=5,4 (эквивалентная ей – ромбоэдрическая решетка). Образуется из расплава при повышенных температурах и в твердом состоянии; область гомогенности, как правило, небольшая. Как и в случае с предыдущими



Рис. 3. СЭМ микрофотография в обратнорассеянных электронах в режиме СОМРО высокоэнтропийного пятикомпонентного двухфазного сплава №14 Fe-Co-Ni-V-Mo (фаза с ОЦК кристаллической решеткой - 15 масс. %; -фаза с тетрагональной кристаллической решеткой - 85 масс. %) (а). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б)

SEM micrograph in back scattered electrons in COMPO mode of high-entropy five-component two-phase alloy $N \ge 14$ Fe-Co-Ni-V-Mo (phase with BCC crystalline lattice - 15 mass %; -phase with a tetragonal crystalline lattice - 85 mass %) (a). X-ray pattern of the alloy with imposed etalon X-ray pattern (6)

интерметаллидными фазами, в ВЭСах образуется многокомпонентная интерметаллидная *µ*-фаза, содержащая все элементы сплава.

Двухфазный пятикомпонентный сплав № 18 содержит µ-фазу в количестве несколько больше половины – 56 масс.% (другая – ОЦК-фаза). Тем не менее, он имеет такой же уровень твердости, как и у однофазных с ОЦК кристаллической решеткой № 2-4, но заметно выше контактный модуль упругости *E**, что привело к снижению упругой деформации *H*/*E**. Дополнительное введение хрома в такой сплав (№ 19 и № 20) привело к образованию третьей фазы в небольшом количестве – твердый раствор замещения с ГЦК кристаллической решеткой. Причем, произошло это как за счет уменьшения количества µ-фазы, так и увеличения количества ОЦК-фазы в сплавах (Рис. 4).



Рис. 4. СЭМ микрофотография в обратнорассеянных электронах в режиме СОМРО высокоэнтропийного шестикомпонентного трехфазного сплава №19 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (фаза с ОЦК кристаллической решеткой - 45 масс. %; фаза с ГЦК кристаллической решеткой - 15 масс. %; -фаза с гексагональной (ромбоэдрической) кристаллической решеткой - 40 масс. %) (a). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б) SEM micrograph in back scattered electrons in COMPO mode of high-entropy six-component three-phase alloy №19 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (phase with BCC crystalline lattice - 45 mass %; phase with FCC crystalline lattice - 15 mass %; -phase with hexagonal (rhombohedral) crystalline lattice - 40 mass %) (a). X-ray pattern of the alloy with imposed etalon pattern (б)

В результате присутствие трех тугоплавких элементов VI группы Cr, Mo, W в шестикомпонентном сплаве \mathbb{N} 19 привело к значительному одновременному повышению твердости и модуля упругости E^* . В отсутствие же одного из этих элементов (хрома или молибдена) в пятикомпонентных сплавах \mathbb{N} 18 и \mathbb{N} 20 отмечаются одинаковые значения как твердости, та и контактного модуля упругости E^* .

3.3 Термическая стабильность механических свойств

На примере трех однофазных ВЭСов (5-ти, 6-ти и 7-ми компонентных), содержащих 100 % ОЦК-фазы, продемонстрирована термическая стабильность механических свойств литых ВЭСов (Табл. 2). Показано влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре. Как видно, сплавы незначительно снижают твердость и характеристики упругости, и это несмотря на высокие гомологические температуры отжига по отношению к их температурам солидуса ($T_{\text{том.}} = (T_{\text{отж}} °C+273)/(T_{\text{сол.}} °C+273)$). Это говорит о неизменности их фазового состава и практическом сохранении структурного состояния в этих условиях.

Таблица 2

N⁰	Состав	Состав	Режим		жим — — — — — — — — — — — — — — — — — — —		<i>Е*</i> , ГПа		E _{es} , %		σ _{es} , ΓΠa	
спл	шихтовой	фазовый, % масс	отжига	Т/Г _{сол}	До	После	До	После	До	После	До	После
1	Al-Ti-V-Nb-Cr- Mo	ОЦК-100	1200 °С 10 час.	0,82	8,1	6,0	161	134	1,5	1,4	2,5	1,9
4	V-Ta-Cr-Mo-W	ОЦК-100	1580 °С 3 часа	0,74	11,0	9,0	164	170	2,1	1,6	3,4	2,7
6	Ti35-Zr15- Co30-Ni5- Cu8-Ga5-Si2 (TK35)	ОЦК1-46; ОЦК2- 48;Т і ₅ Si ₃	1000 °С 2 часа	0,80	10,5	9,5	130	110	2,5	2,6	3,3	2,8

Термическая стабильность механических свойств литых ВЭСов. Влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре

3.4 Кратковременная высокотемпературная твердость

По уровню и виду температурной зависимости твердости представленные ВЭСы могут быть разделены на 3 группы (Рис. 5). При этом отличия наблюдаются не только в температурном интервале слабой зависимости твердости (100-500-750 °C), но и выше нее.

1-я группа (сплавы № 6, 8, 12, 14). Характеризуются уровнем твердости в районе 6 ГПа. Это - двухфазные сплавы; сплавы семикомпонентный № 6 и 8 содержат значительное количество ОЦК-фазы (94 и 85 %). Поэтому естественно предположить, что значительный эффект упрочнения обусловлен, в первую очередь, двумя факторами – твердорастворным упрочнением (искажение кристаллической решетки ОЦК-фаз, представленных в виде дендритов) и наноструктурным (нанокристаллическим) состоянием междендритного объема.

Шестикомпонентный сплав № 12 и пятикомпонентный сплав № 14 содержат очень большое количество многокомпонентных интерметаллидов (с14 – 61 масс. % и σ - 85 масс. %). Естественно допустить, что снижение эффекта твердорастворного упрочнения в этих сплавах по сравнению с двумя предыдущими за счет уменьшения количества элементов компенсируется в достаточной мере за счет преобладающего количества интерметаллидной фазы.

Интересно отметить, что сплавы № 8 и № 14 практически сохраняют этот уровень твердости до температуры испытания 900 °С. Это может быть связано с тем, что десятикомпонентный сплав, содержащий подавляющее количество ОЦК-фазы, содержит в сумме значительное количество тугоплавких элементов (Та, V, Cr, Nb, Mo, Re). Кроме того, он имеет очень высокое значение энтропии смешения ($S_{\text{смеш}}$ =19,1 Дж/моль·К), т. е. повышенную термическую устойчивость фазового состава и структурного состояния, а значит, и характеристик прочности. Это может быть результатом пониженной диффузион-

№ 2 2011

ной подвижности элементов в его напряженной кристаллической решетке. Причиной сохранения высокой твердости сплава № 14 может быть преобладающее количество тугоплавкой многокомпонентной интерметаллидной *σ*-фазы (85 %).

Твердость сплавов № 12 и 6 начинает резко снижаться в районе 500 °С. При этом если у сплава № 12 при 900 °С твердость снижается всего лишь до уровня 4 ГПа, то у № 6 – меньше 1 ГПа. Такое соотношение значений высокотемпературной твердости этих сплавов может быть связано как с наличием тугоплавких металлов Сг и Nb, а также многокомпонентной интерметаллидной фазы с14 в сплаве № 12, так и с практическим отсутствием их в сплаве № 6.

2-ая группа (сплавы №1, №18). Температурная зависимость твердости однофазного 6-комп. сплава (№ 1) на протяжении всего интервала температур испытания практически повторяет таковую очень близкого к однофазному №8, но на более низком уровне. Если учесть, что десятикомпонентый сплав включает в себя все элементы шестикомпонентного, то можно допустить, что количество элементов в однофазных сплавах является одним из главных факторов, ответственных за эффект твердорастворного упрочнения. Немаловажным фактором является также более низкое значение энтропии смешения ($S_{cmen} = 14.9$ Дж/моль К).

Температурная зависимость твердости двухфазного сплава № 18 близка к таковой этого однофазного сплава. Но этот эффект можно объяснить наличием значительного количества многокомпонентной интерметаллидной *µ*-фазы (56 масс. %).

3-я группа (№ 2, № 17, № 20). Это – однофазный 5-компонентный № 2, двухфазный шестикомпонентный № 17 (ГЦК - 69, **σ** - 31), трехфазный пятикомпонентный с вольфрамом № 20.

Однофазный 5-компонентный сплав № 2, несмотря на качественно близкий состав по тугоплавким металлам к 6-компонентному сплаву № 1, имеет температурную зависимость твердости, во-первых, на более низком уровне, во-вторых, и это главное, резко ниспадающую в районе 650 °С. По-видимому, сыграло свою роль уменьшение количества элементов, которое отразилось как в снижении энтропии (*S*_{смеш}=13,4 Дж/моль·К), так и степени искажения кристаллической решетки.

Трехфазный пятикомпонентный сплав № 20 (ОЦК – 74 масс. %, ГЦК – 9, µ - 17) располагается несколько ниже однофазного № 2 в атермическом интервале температур (возможно, за счет снижения количества





ОЦК-фазы). Но зато у него этот атермический участок твердости сохраняется на 100 °C выше (до 750 °C), и последующие значения твердости не только сравнивается с однофазным, но и несколько превышают его (наверное, за счет вольфрама в твердом растворе замещения ОЦК-фазы и наличия небольшого количества многокомпонентной интерметаллидной μ -фазы в междендритном объеме).

Шестикомпонентный двухфазный сплав № 17 (ГЦК – 69 масс. %, σ -31) имеет температурную зависимость твердости, аналогичную сплаву № 20. Более низкие значения твердости до 550 °С могут быть связаны с преобладающим количеством ГЦК-фазы (это твердый раствор замещения с преобладанием ГЦКметаллов, которые менее твердые, чем ОЦК-металлы; соответственно и ГЦК-фаза менее твердая, чем ОЦК-фаза). Сохранение этого уровня твердости до высоких температур, который соответствует сплаву № 20, обеспечивается, по-видимому, благодаря присутствию значительного количества многокомпонентной интерметаллидной σ -фазы.

3.5 Длительная высокотемпературная твердость и ползучесть

Влияние времени выдержки *t* индентора под нагрузкой при постоянной температуре на снижение твердости *HV* двух сплавов (\mathbb{N} 6 – почти однофазного и \mathbb{N} 18 – пятикомпонентного двухфазного с большим количеством μ -фазы) показано на рис. 6, а. Видно, что эти зависимости слабо ниспадающие: снижение твердости практически прекращается после 10 минут выдержки под нагрузкой. Такое поведение длительной твердости является признаком повышенной жаропрочности сплавов. При этом двухфазный сплав \mathbb{N} 18, как и следовало ожидать, является более жаропрочным, несмотря на то, что при комнатной температуре он имеет более низкое значение твердости (см. рис. 5).

Другим аспектом высокотемпературного индентирования в условиях выдержки индентора при постоянных температуре и приложенной силе является ползучесть материала, которая проявляется в увеличении размеров отпечатка [21, 22]. В результате представляется возможным строить и анализировать первичные кривые ползучести – зависимость размеров отпечатка (диагонали и глубины внедрения) от времени, т. е. контролировать кинетику внедрения индентора в сплаве (Рис. 6, б).

В первую минуту нагружения внедрение индентора происходит на значительную глубину $h_{\rm MFH}$, т.е. с большой скоростью $V_{\rm MFH}$. Эту стадию I ползучести можно назвать начальной (как показано в [22], она



Рис. 6. Высокотемпературные длительная твердость HV (a) и ползучесть hcr (б) двух сплавов (№6 и 18) в зависимости от времени выдержки индентора под нагрузкой при 700 и 900 оС (P=10H) High-temperature long hardness HV (a) and creep hcr (б) two alloys (№6 and 18) versus hold time by an indentor at 700 and 900 оС (P=10N)

соответствует стадии мгновенной деформации при растяжении). Следующий участок II первичной кривой ползучести на протяжении времени в пределах 5-30 минут (в зависимости от температуры выдержки) довольно четко описывается затухающей экспоненциальной зависимостью типа $y = y_0 + a \exp(-x/b)$ [22].

Стадия II ползучести при индентировании по аналогии с растяжением названа стадией неустановившейся ползучести [22]. Для почти однофазного сплава № 6 эта стадия закачивается после 10-минутной и 30-минутной выдержках - соответственно, при 700 и 900 °C. Тогда как для двухфазного сплава № 18 эта стадия заканчивается при тех же температурах при более низких временах выдержки (5 и 10 минут). При этом уровень ползучести двухфазного сплава 19 при 900 °C практически такой же низкий, как у однофазного № 6 при 700 °C.

При дальнейшем увеличении времени выдержки при этих температурах ползучесть практически отсутствует у обоих сплавов. Участки кривых ползучести при этих температурах, соответствующие стадии III, являются практически прямолинейными, т. е. на этой стадии скорости ползучести постоянны – это стадия установившейся ползучести. Здесь ползучесть хотя и проявляется, однако протекает, как видно, с очень малой скоростью.

3.6 Одноосное сжатие

Как известно [23], при переходе от механических испытаний на твердость (при которой схема напряженного состояния в материале близка к трехосному сжатию) к испытаниям на одноосное сжатие коэффициент мягкости α снижается от значения, приблизительно равного $\alpha = 4$, до значения $\alpha = 2$; другими словами, снижается возможность развития деформации материала. В связи с этим остаточная деформация высокопрочных ВЭСов проявляется при одноосном сжатии, главным бразом, при повышенных температурах.

В таблице (Табл. 3) представлены результаты испытаний на одноосное сжатие различных по фазовому составу ВЭСов.

Как видно, наиболее благоприятное сочетание прочности ($\sigma_{0,2} = 1,0-1,7$ ГПа) и пластичности ($\varepsilon_{\text{общ}} = 5-14$ % - обеспечивается технологичность) при комнатной температуре имеют ВЭСы с преобладающим содержанием ОЦК (или ГЦК)-фазы (сплавы № 6, 16, 17, 18а, 20). При этом в качестве второй фазы могут быть все рассмотренные многокомпонентные интерметаллидные фазы – c14, σ , μ . Количество элементов в таких сплавах находится в пределах 5-7 (сплавы № 7, № 17, 18а, 20). Из числа этих сплавов наибольшую прочность (1,7 ГПа) при достаточно высокой пластичности (11%) имеет сплав № 7, содержащий наибольшее количество тугоплавких элементов. По-видимому, благодаря этому фактору он сохраняет высокую прочность и при 750 °С, имея высокое значение пластичности.

Таблица 3

N⁰	Состав шихтовой,	Состав фазовый,	Сжатие с	Сжатие $\sigma_{0,2}$, ГПа		ГПа Сжатие є _{общ} , %		
спл.	эквиатомный	% масс	20°C	750°C	20°C	750°C	°C	гомол.
6	Ti35-Zr15-Co30-Ni5-Cu8- Ga5-Si2 (TK35)	ОЦК1-46; ОЦК2-48;Ті ₅ Si ₃ -6	2,48	1,34	0	25	1320	0,64
7	Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo	ОЦК-87; с14-13	1,70	0,91	11	50	1430	0,60
7a	Ta-Ti-Zr-Nb-V-Hf	ОЦК-73; c14-27	1,49	0,86	1,2	30	-	-
12	Fe-Co-Ni-Cu-Nb-Cr	ГЦК-39; с14-61	1,26	-	0,58	-	1110	0,74
13	Fe-Co-Ni-Cu-Cr-Ta	ГЦК-41; с14-59	1,39	-	1,53	-	1100	0,75
14	Fe-Co-Ni- V-Mo	ОЦК-15; σ-85	-	1,62	-	0,42	1280	0,66
15	Fe-Co-Ni -Cr-Mo	ГЦК -30; σ - 70	1,94	1,22	0,34	41	1330	0,64
16	Fe-Co-Ni-Cr-V	ГЦК -54; σ - 46	1,15	0,61	32	50	1245	0,67
17	Fe-Co-Ni-Cu-Cr-V	ГЦК -69; σ - 31	1,04	-	5,39	-	1170	0,71
18	Fe-Co-Ni-Mo-W	ОЦК -44; μ - 56	1,73	1,08	0,1	6,0	1360	0,63
18a	Fe-Co-Ni -Cr-Mo-W-Mn	ОЦК -48; μ - 52	1,21	0,69	8,8	30	1270	0,66
19	Fe-Co-Ni -Cr-Mo-W	ОЦК -45; ГЦК-15; µ-40	1,73	1,10	1,52	1,75	1360	0,63
20	Fe-Co-Ni-Cr-W	ОЦК - 74; ГЦК - 9; µ-17	0,97	0,73	14,2	50	1400	0,61

Шихтовые и фазовые составы литых ВЭСов. Прочность и деформация при одноосном сжатии

Преобладание интерметаллидной фазы в сплавах в зависимости от сочетания с первой ОЦК или ГЦКфазой приводит, с одной стороны, к более-менее высоким значениям прочности, а с другой – к очень низким значениям пластической деформации при комнатной температуре. Даже при 750 °C не все такие сплавы имеют высокие значения пластической деформации. Наименее пластичен сплав № 14, содержащий 85 % σ-фазы.

Следует отметить, что высокие значения прочности ВЭСов сохраняются при довольно высоких значениях гомологической температуры по отношению к их температурам солидуса $T_{row} = (750 \text{ °C}+273)/(T_{con}, \text{ °C}+273)$.

4. Заключение

В работе на примере изготовленных литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов с объемной нанокристаллической структурой (в количестве более 20) продемонстрирован положительный результат термодинамического подхода в решении проблемы создания новых термически стабильных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками при высоких температурах.

В шихтовых составах сплавов в эквиатомном соотношении содержались от 5 до 10 элементов (энтропия смешения находилась в пределах $S_{\text{смеш}}$ =13,3-19,1 Дж/моль-К); сплавы получены путем охлаждения расплавов со скоростью 100-200 °С/сек; изучено влияние их фазового состава и структуры в различных сочетаниях на механические свойства при T = 20-1100 °C.

В одно- и двухфазных сплавах такие известные факторы упрочнения в ВЭСах как композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния рассмотрены с привлечением тугоплавких металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Кроме того, эти эффекты твердорастворного и наноструктурного упрочнения сплавов рассмотрены в сочетании с упрочнением многокомпонентными интерметаллидными фазами: фаза Лавеса c14 (типа MgZn₂, AlCrTi), σ -фаза (типа VFe, CrFe, MoFe), μ -фаза (типа Fe₃Mo₂, Fe₇W₆).

Установлены следующие закономерности и особенности упрочнения изученных ВЭСов.

Однофазные ВЭСы (ОЦК- или ГЦК-фазы) представляют собой твердые растворы замещения всех элементов, содержащихся в шихтовом составе. Двухфазные ВЭСы состоят или из двух твердых растворов замещения (ОЦК+ГЦК-фазы) или одного из них в сочетании с интерметаллидной фазой (c14, σ, µ). При этом в каждой из этих фаз присутствуют все элементы шихтового состава, но в разных соотношениях; в результате интерметаллидная фаза, приобретая определенный тип, является многокомпонентной.

Наличие тугоплавких металлов IV, V и VI групп Периодической системы элементов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) в ВЭСах обеспечивает дополнительное повышение прочностных характеристик в интервале температур 20-900 °C за счет твердорастворного упрочнения (искажение кристаллической решетки ОЦК-и ГЦК-фаз, представленных в виде дендритов), наноструктурного (нанокристаллического) состояния междендритного объема, а также за счет образования многокомпонентной интерметаллидной фазы.

Присутствие тугоплавких металлов в ВЭСах приводит к следующим эффектам. Повышается термическая стабильность характеристик прочности и упругих свойств: при отжигах до (0,7-0,8) T_{con} в течение нескольких часов у них не изменяется фазовый состав и практически сохраняется структурное состояние. Повышается твердость – как кратковременная в интервале температур 20-900 °C (при 900 °C твердость может находиться на уровне 6 ГПа), так и длительной при 700 и 900 °C (ее снижение практически прекращается после 10 минут выдержки под нагрузкой). При высоких температурах ползучесть хотя и проявляется, однако протекает с очень малой скоростью. Значительно повышается предел текучести при одноосном сжатии; при этом повышенные значения прочности ВЭСов сохраняются при высоких значениях гомологической температуры по отношению к их температурам солидуса – (0,6-0,75) T_{con} .

В однофазных сплавах важным фактором, ответственным за эффект твердорастворного упрочнения и обеспечивающим повышенную термическую устойчивость фазового состава и структурного состояния, а значит, и характеристик механических свойств, является большое количество элементов. Оно обеспечивает высокое значение энтропии смешения ($S_{\text{смеш}} = 8,314 \cdot \ln(n)$). Например, при содержании в сплаве 8-10 элементов в эквиатомном соотношении его энтропия смешения находится в пределах $S_{\text{смеш}} = 17,4-19,1$ Дж/моль·К. В свою

18

№ 2

очередь это может быть результатом пониженной диффузионной подвижности элементов в напряженной кристаллической решетке такого сплава.

Важным фактором в достижении повышенных значений прочности при низких и высоких температурах является не только наличие тугоплавких металлов, но и количество интерметаллидной фазы – ее содержание в ВЭСе свыше 50 масс. % (независимо от типа) приводит к значительному увеличению твердости $H_{\rm IT}$, модуля упругости E^* и предела текучести $\sigma_{0,2}$, однако одновременно и к снижению деформации ε .

Тем не менее, при определенных соотношениях элементов, обеспечивающих образование определенных фаз и их количественного соотношения, получены удовлетворительные сочетания технологичности (низкотемпературной пластичности) с повышенными значениями высокотемпературной прочности. Наиболее благоприятное сочетание прочности ($\sigma_{0,2} = 1,0-1,7$ ГПа) и пластичности ($\varepsilon_{oбщ} = 5-14$ % - обеспечивается технологичность) при комнатной температуре имеют ВЭСы с преобладающим содержанием твердорастворной фазы замещения с ОЦК или ГЦК кристаллической решеткой.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 7-5209 - УНТЦ.

Библиографический список

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, *Current Science*, 2003, **85**, N 10, pp 1404-1406.

Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. and Chen S.K., High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, **560**, pp 1-9.
 Zhang X and Zhou X L. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys. *Materials Science Forum*

3. Zhang Y. and Zhou Y.J., Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys, *Materials Science Forum*, 2007, **561-565**, pp 1337-1339.

4. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Materials Letters*, 2007, **61**, pp 1-5.

5. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S., Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **460**, pp 253-257.

6. Kao S.W., Yeh J.W. and Chin T.S. Rapidly solidified structure of alloys with up to eight equal-molar elements – a simulation by molecular dynamics, *J. Phys*, 2008, **20**, pp 1-7.

7. Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C. and Fu H.Z. Effect of Mn, Ti, and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy, *Materials Science and Engineering*, 2008, A 498, pp 482-486.

8. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах, *Современные проблемы физического материаловедения*, 2008, **17**, С. 126-139.

9. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K., Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 2010, **18**, pp 1758-1765.

10. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, N 20, pp 6043-6048.

11. Chin-You Hsu, Chien-Chang Juan, Woei- Ren Wang, Tsing-Shien Sheu, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, On the superior hot hardness and softening resistance of $AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni$ high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering*, 2011, **A 528**, pp 3581-3588.

12. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства многокомпонентного титанового сплава, *Проблемы прочности*, 2010, № 5, С. 178-189.

13. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Высокоэнтропийные литые металлические сплавы эквиатомного состава с повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности, *Материалы 49-й Международной Конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ИПМ НАН Украины, Киев: Украина, 2010, С. 250.

14. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А, Печковский Э.П., Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы в нанокристаллическом состоянии, *Материалы II Международной Конференции*

№ 2

<u>No</u> 2	Композиты и наноструктуры
2011	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

«Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина», ИМФ НАН Украины, Киев: Украина, 2010, С. 3.

15. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Распределение элементов в ОЦК-фазе и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, *Современные металлические материалы и технологии: труды международной научно-технической конференции.* – СПб.: Изд-во Политех. Ун-та, 2011, С. 407-408.

16. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В., Структура и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, *Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 35.

17. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Пономарев С С., Ковыляев В А., Формирование типа фаз и их атомного состава в литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах, *Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 36.

18. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В., Влияние состава и структуры литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов на величину модуля Юнга, *Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 37.

19. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Мамека Н.А., Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования, *Материаловедение*, М.: Наука и Технологии, 2007, № 11, С. 26-31.

20. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н., Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов, Киев: Наукова думка, 1986, 598 с.

21. Борисенко В.А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. - Киев: Наукова думка, 1984. - 212 с.

22. Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Фирстов С.А., Ползучесть титанокремнистого карбида Ti₃SiC₂ при индентировании, Электронная микроскопия и прочность материалов, 2006, N 13, C. 72-86.

23. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. – М.: Машиностроение, 1974 – Т. 1, 472 с.

Сведения об авторах

С.А.Фирстов: академик Национальной академии наук Украины, д.ф-м.н., проф., зам. директора, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, fsa@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-33-60.

В.Ф.Горбань: дтн, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, gvf@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51.

Н.А.Крапивка: ктн, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, gvf@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51.

Э.П.Печковский: д.ф-м.н., вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, ерр@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51.

УДК 691.175.2

ОЦЕНКА УПРУГИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА, НАПОЛНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Г.А.Форенталь, С.Б.Сапожников

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия (поступила в редакцию - 31 августа, принята в печать - 2 сентября 2011 г.)

В работе предложена модель определения предела прочности и модуля упругости эпоксидного композита, дисперсно наполненного наночастицами, использующая теорию коротких волокон механики композиционных материалов. Данная модель учитывает образование при перемешивании вытянутых в виде коротких «волокон» кластеров из наночастиц и описывает немонотонную зависимость предела прочности и нелинейную зависимость модуля упругости эпоксидного нанокомпозита от объемной доли наночастиц оксида кремния. Результаты расчета показали, что наполнение эпоксидной смолы наночастицами оксида кремния свыше 5% по объему приводит к уменьшению предела прочности по сравнению с пределом прочности эпоксидной смолы без наполнителя.

Ключевые слова: эпоксидная смола, наночастицы, модуль упругости, предел прочности, аналитическая модель.

EVALUATION OF ELASTIC MODULUS AND STRENGTH OF SILICA NANOPARTICLE'S FILLED EPOXY COMPOSITE

G.A. Forental, S.B. Sapozhnikov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

A model based on the presentation of the silica-nanoparticles/epoxy-matrix composites as a composite containing short fibres is developed. The model gives values of the elastic modulus and strength of the composite. This model takes into account the formation during mixing of elongated clusters of nanoparticles as short fibers and can describe the non-monotone dependence of strength of the epoxy nanocomposite and non-linear dependence of modulus of elasticity on volume fraction of the filler. It is shown that the filling of epoxy resin with silica nanoparticles over 5% yields a decrease in strength in comparison with strength of pure epoxy resin.

Keywords: epoxy resin, nanoparticles, modulus of elasticity, strength, analytical model.

1. Введение

Введение в полимерные материалы субмикро- и наночастиц позволяет управлять такими важными характеристиками материала, как прочность, износостойкость, теплопроводность, влагопоглощение и т. д. Наполнение полимерных материалов наночастицами позволяет увеличить прочность полимеров на 20-25%, однако зависимость предела прочности материала от содержания наполнителя имеет немонотонный характер: при определенной объемной доле наночастиц прочность наполненного полимера начинает падать [1–3]. Идеальное диспергирование (отсутствие агломератов), показанное в работе [4], не показало увеличения прочности при соответствующем увеличении объемной доли наночастиц, поэтому получение упорядоченных структур на нанометровом уровне – причина немонотонности свойств нанокомпозитов. Снижение прочности при увеличении объемной доли наполнения можно объяснить образованием крупных агло-

мератов произвольной формы, превращающих нанокомпозит в микрокомпозит, где на поверхности микрометровых агломератов имеется концентрация напряжений в матрице, снижающая прочность всего материала [5].

В работах [6-7] описано наличие межфазного слоя вокруг частиц, наполняющих полимерную матрицу, там же использовано допущение, что толщина данного слоя не зависит от размера вводимых частиц. Доказательство наличия данного слоя, а также определение свойств слоя позволяет определять свойства нанокомпозита при введении наночастиц. В данной работе использование допущения о наличии пограничного слоя, а также применение к наполненным наночастицами полимерам теории коротких волокон механики композитных материалов позволяет описать экспериментальные зависимости и прогнозировать изменение прочности и модуля упругости материала для произвольной объемной доли наночастиц.

2. Анализ процесса полимеризации эпоксидного нанокомпозита

Анализ процесса полимеризации нанокомпозита был проведен на основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, выполненной на приборе термогравиметрического анализа STA 449C (Netzsch, Германия).

Измерения проводили для различных составов эпоксидных нанокомпозитов: эпоксидная смола ЭД-16, отвердитель ПЭПА, наночастицы плазмохимического оксида кремния (средний диаметр 9 нм) с объемным содержанием 1, 2, 3, 4 и 5%. Также были проведены измерения эпоксидного полимера без наночастиц. Производили нагрев полимеров до температуры 240 °C со скоростью 10 К/мин, затем охлаждение до комнатной температуры с такой же скоростью и последующий нагрев до температуры 240 °C. Перед проведением измерений порошок оксида кремния прокаливали в течение 4 часов при температуре 250 °C для удаления воды с поверхности наночастиц.

Анализ результатов измерений показал, что для образца без наночастиц процесс полимеризации сопровождается экзотермической реакцией, при этом максимум на зависимости теплового потока от температуры наблюдается при температуре 100,8°С. Для образцов, содержащих наночастицы оксида кремния, экзотермическая реакция имеет два пика: первый пик для температур, меньших 100,8 °С, второй пик для температур, больших 100,8 °С (Рис. 1, Табл. 1).

При втором нагреве экзотермической реакции не было ни у одного образца, следовательно, процесс полимеризации полностью завершился во время первого нагрева.

Наличие двух пиков во время полимеризации для образцов, содержащих наночастицы оксида кремния, можно объяснить наличием особого пограничного слоя, образующегося вокруг каждой частицы. За счет химической активности поверхности наночастицы, вокруг нее реакция полимеризации полимера

Таблица 1

Объемная доля	Температура первого пика	Температура второго пика						
SiO ₂ , %	экзотермической реакции, °С	экзотермической реакции, °С						
0	10	0,8						
1	99,5	116,4						
2	98,8	115,1						
3	96,0	114,6						
4	94,7	111,6						
5	93,1	108,7						

Результаты измерений ДСК эпоксидных нанокомпозитов



начинается быстрее и при меньших температурах, чем в полимере без наночастиц. Но за счет поглощения энергии, выделившейся при полимеризации пограничного слоя, полимеризация остального полимера (вдали от частиц) происходит при больших температурах (нужна дополнительная энергия), чем для полимера без частиц.

3. Определение предела прочности эпоксидного нанокомпозита

3.1. Расчет предела прочности эпоксидного нанокомпозита

При расчете предела прочности и модуля упругости нанокомпозита были введены следующие допущения: частицы наполнителя одинаковые, сферической формы, известного диаметра и объемной доли. Каждую частицу окружает пограничный слой полимерной матрицы, имеющий постоянную толщину. Свойства частиц, пограничного слоя и матрицы являются константами (очевидно, что пограничный слой не имеет резкого перехода к матрице, поскольку имеет с ней одну природу, однако соображения простоты заставляют использовать такую модель с кусочно-непрерывным распределением свойств полимера при удалении от границы раздела с наполнителем).

Введение наночастиц в полимерные материалы сопряжено с определенными трудностями, обусловленными стремлением наночастиц при соприкосновении друг с другом образовывать агломераты произвольной формы (нанокластеры), размеры которых в десятки, а иногда и в сотни раз превышают размеры самих частиц. Как показано М. Ронгом (М. Z. Rong) и соавторами в работе [8], наполнение полимера наночастицами увеличивает предел прочности полимера. При этом результаты электронной микроскопии показывают, что размеры наполнителя в нанокомпозите намного больше, чем начальные размеры наночастиц оксида кремния, а агломераты наночастиц имеют вытянутую форму. Таким образом, можно заключить, что при перемешивании наночастиц в полимере под действием сдвиговой нагрузки агломерат наночастиц произвольной формы вытягивается в цепочку, образуя «волокно» (Рис. 2). Диаметр «волокна» можно считать равным сумме диаметра наночастицы и толщины пограничного слоя. Длина «волокна» зависит от количества частиц, которые образуют «волокно». Следовательно, эпоксидный композит, наполненный наночастицами оксида кремния, можно считать хаотично армированным короткими волокнами и для расчета механических характеристик использовать теорию коротких волокон механики композиционных материалов.

Используя формулы для продольной прочности однонаправленного композита, армированного короткими волокнами [9], и с учетом того, что прочность хаотично армированного композита в 3 раза меньше однонаправленного композита [10], прочность композита, армированного наночастицами, можно рассчитать по формуле:



$$\sigma\left(\frac{l}{d}\right) = \frac{1}{3} \left[\tau\left(\frac{l}{d}\right) \cdot V_f - \sigma_m \cdot V_f \right] + \sigma_m, \text{ если } l < l_c,$$
(1)

где т – прочность матрицы при сдвиге, *l* – длина волокна, *d* – диаметр волокна, *V_f* – объемная доля волокон,

 σ_m – прочность матрицы, $l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau}$ – критическая длина волокна, σ_f – прочность волокна, составленного

из ряда наночастиц оксида кремния, окруженных межфазным слоем.

Прочность «волокна» является свободным параметром, вариация которого может заметно менять результаты прогноза. Расчет проводили для случая, когда все рассмотренные «короткие волокна» имеют длину меньше критической, и конкретная величина предела прочности самого «волокна» становится несущественной. В расчетах принимали – $\tau = 30$ МПа, $\sigma_m = 35$ МПа, $\sigma_f = 2000$ МПа.

Будем полагать, что пограничный слой состоит из ориентированных молекул полимера, обеспечивающих высокую жесткость этого слоя. В пределе этот слой можно «присоединить» к наполнителю, если его модуль упругости будет намного превышать модуль упругости матрицы. В этом случае объемная доля наполнителя с присоединенным пограничным слоем будет существенно выше реальной объемной доли наночастиц в полимере [11]. Тогда формулу (1) можно использовать для расчета предела прочности, используя вместо объемной доли волокон V_f эффективную объемную долю наночастиц V_e , которая с реальной объемной долей связана константой:

$$V_e = k \cdot V , \qquad (2)$$

где V_e – эффективная объемная доля наночастиц, V – реальная объемная доля наночастиц, k = 2,89 [11].

Для определения параметров предложенной модели были проведены экспериментальные исследования по определению предела прочности эпоксидного нанокомпозита следующего состава: эпоксидная смола ЭД-16 холодного отверждения, наполненная частицами оксида кремния со средним размером 110 нм и объемным содержанием V = 1 и 5%, отвердитель $\Pi Э\Pi A$. Было изготовлено 3 образца каждой объемной доли. На данных образцах были проведены испытания на одноосное растяжение. В результате были определены пределы прочности как среднее значение по трем испытаниям: $\sigma = 43,7$ МПа для V = 1% и $\sigma = 39$ МПа

для V = 5%. Данные пределы прочности с учетом (1) достигаются при отношении $\frac{l}{d} = 31$ для V = 1% и

 $\frac{l}{d} = 2$ для V = 5%.

Смешение наночастиц оксида кремния и эпоксидной смолы проводили в планетарной мельнице АГО-2У в течение 20 минут, используя мелющие тела из твердосплавного материала. Так как при увеличении объемной доли количество взаимодействий агломератов наночастиц с мелющими телами увеличивается

прямо пропорционально, предполагали, что отношение длины волокна*l* к диаметру *d* изменяется по линейному закону. Тогда с учетом найденных значений отношения $\frac{l}{d}$ для объемных долей 1 и 5%, получим:

$$\frac{l}{d} = -7,25 \cdot V + 38,25 \,. \tag{3}$$

Решая (1) с учетом (3), можно рассчитать предел прочности нанокомпозита для любой объемной доли наночастиц.

3.2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по определению предела прочности эпоксидного нанокомпозита

Для верификации модели были использованы результаты экспериментов [12] по определению предела прочности эпоксидного нанокомпозита: эпоксидная смола $\Im Д$ -16 холодного отверждения, наполненная частицами оксида кремния со средним размером 110 нм и объемным содержанием V = 1...5%, отвердитель $\Pi \Im \Pi A$.

Решая (1) и (3), рассчитали пределы прочности нанокомпозита для объемных долей до 7% наночастиц оксида кремния. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными (рис. 3) показало, что максимальное отличие данных составило 6% для объемной доли *V* = 2%.

Анализ результатов расчета показал, что предел прочности нанокомпозита при объемной доле наночастиц оксида кремния V=5,14% равен $\sigma=34,8$ МПа, что ниже предела прочности матрицы на 0,7%. При увеличении объемной доли предел прочности уменьшается (например, $\sigma=34,7$ МПа при V=7%). При данных объемных долях все частицы распределены в полимере равномерно и не образуют коротких «воло-

кон» (отношение $\frac{l}{d} = 1$). Таким образом, наполнение эпоксидного полимера наночастицами оксида крем-

ния свыше 5% нецелесообразно.



Рис. 3. Зависимость предела прочности эпоксидного нанокомпозита от объемной доли наночастиц оксида кремния

Strength of epoxy nanocomposite versus filler volume fraction

4. Определение модуля упругости эпоксидного нанокомпозита

4.1. Расчет модуля упругости эпоксидного нанокомпозита

Считая эпоксидный композит, наполненный наночастицами оксида кремния, хаотично армированным короткими волокнами, модуль упругости нанокомпозита можно рассчитать по формуле [9]:

$$E\left(\frac{l}{d}\right) = \eta_0 \cdot \eta_L \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot \left(1 - V_f\right).$$
(4)

Здесь

$$\eta_L = 1 - \frac{tanh\left(\frac{\beta \cdot l}{2}\right)}{\frac{\beta \cdot l}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{8G_m}{E_f \cdot d^2 \cdot ln\left(\frac{2R}{d}\right)}},$$

 $\eta_0 = 0,2$ – коэффициент эффективности [9], E_f – модуль упругости волокна, V_f – объемная доля волокон, E_m – модуль упругости матрицы, G_m – модуль сдвига матрицы, R – расстояние между волокнами, l – длина волокна, d – диаметр волокна.

Используя (3), модуль упругости нанокомпозита можно представить как функцию отношения длины волокна l к диаметру d и рассчитать для любой объемной доли наночастиц, используя вместо объемной доли волокон V_f эффективную объемную долю V_g (2).

В расчетах принимались величины $E_m = 2,5$ ГПа, $G_m = 1$ ГПа.

Модуль упругости волокна E_f и расстояние между волокнами *R* являются свободными параметрами. Для определения данных параметров было проведено измерение модуля упругости образца, изготовленного из эпоксидной смолы ЭД-16 холодного отверждения, наполненной частицами оксида кремния со средним размером 70 нм и объемным содержанием V = 1%, отвердитель ПЭПА. Значения параметров E_f и *R* подбирали таким образом, чтобы расчетное и экспериментальное значение модуля упругости для объемного содержания V = 1% имели минимальное отличие. Таким образом, получено $E_c = 60$ ГПа, R = 100 нм.

4.2. Экспериментальное определение модуля упругости эпоксидного нанокомпозита

Экспериментальные исследования были проведены на образцах, изготовленных из эпоксидной смолы ЭД-16 холодного отверждения, наполненной частицами оксида кремния со средним размером 70 нм и объемным содержанием V=0, 2, 3, 4, 5%, отвердитель ПЭПА. Смешение производили в планетарной мельнице АГО-2У при температуре 25 °C в течение 20 минут с последующим вакуумированием. Отверждение проводили в открытых формах при комнатной температуре в течение 12 часов.

Образцы эпоксидных нанокомпозитов размером 25×5×2 мм испытывали на циклическое растяжение на установке динамического механического анализа DMA-242C (Netzsch, Германия). Частота нагружения – 1 Гц, амплитуда усилия – 1 Н, средняя нагрузка – 0,8 Н. Температура испытаний 30 °C.

Сравнение результатов расчета модуля упругости с экспериментальными данными (Рис. 4) показало, что максимальное отличие составило 3,3% для объемной доли V = 5%.

5. Заключение

В работе предложена модель для качественного и количественного описания зависимостей предела прочности и модуля упругости полимерного композита от объемной доли дисперсного нанонаполнителя, использующая теорию коротких волокон механики композитов. Рассчитаны величины предела прочности и модуля упругости эпоксидного композита для различных объемных долей наночастиц оксида кремния, относительная погрешность не превышает 6% для предела прочности и 3,3% для модуля упругости. Пока-



Рис. 4. Зависимость модуля упругости эпоксидного нанокомпозита от объемной доли наночастиц оксида кремния

Modulus of elasticity of nanocomposite versus filler volume fraction

зано также, что наполнение эпоксидной смолы наночастицами оксида кремния свыше 5% приводит к уменьшению предела прочности по сравнению с пределом прочности эпоксидной смолы без наполнителя.

Библиографический список

1. Sapozhnikov S.B., Forental G.A., Pleshko N.V., Mixture law breaking for nanocomposites, *XVI international conference Mechanics of composite materials*, 2010. –CD-ROM.

2. Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Модификация кристаллизирующихся полимеров, *Пластические массы*, 2000, № 9, 7–11.

3. Чуков Н.А., Композиционные материалы на основе полипропилена и наноразмерных наполнителей: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. тех. наук. – Нальчик, 2011 – 24 с.

4. Tsai J.-L., Huang B.-H., Cheng Y.-L., Enhancing Fracture Toughness of Glass/Epoxy Composites by Using Rubber Particles Together with Silica Nanoparticles, *Journal of Composite Materials*, 2009, **43**, 25, 3107–3123.

5. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин, Исследовано в России, 2004, 912–922.

6. Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement, J. Mater. Sci., 1990, 25, 12, pp 4175-4185.

7. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., *Science and technology of rubber*, 3-rd edition, Elsevier Academic Press, 2005, 743.

8. Гороховский А.В., Архипова Н.В., Симаков В.В., *Композитные наноматериалы*: учеб. пособие для студ. всех спец. – Саратов: СГТУ, 2010 – 68 с.

9. Gibson R. F., *Principles of composite material mechanics*, 2-nd edition. - CRC Press, 2007, pp. 207–257. 10. Васильев В.В., *Механика композиционных материалов*, М.: Машиностроение, 1988, 288 с.

11. Forental G.A., Sapozhnikov S.B., Strength prediction of epoxy nanocomposite, *XVIII International Conference on Composite Materials*, 2011 – CD-ROM.

12. Щербакова А. О., Шилова Г. А., Экспериментальное исследование изменения механических характеристик эпоксидного полимера в зависимости от содержания наночастиц SiO2, Всероссийская научнотехническая конференция Динамика машин и рабочих процессов, 2007, 191-194.

Сведения об авторах

Г.А. Форенталь: инженер Заочного инженерно-экономического факультета Южно-Уральского государственного университета, Челябинск, Россия, forental@newmail.ru, тел +7(922) 70 946 70;

С.Б. Сапожников: дтн, проф., проф. кафедры Прикладной механики, динамики и прочности машин Южно-Уральского государственного университета, Челябинск, Россия, ssb@susu.ac.ru, тел +7(351) 267 91 19.

АНАЛИЗ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

¹С.И.Алексеева, ¹М.А.Фроня, ²И.В.Викторова

¹Учреждение Российской академии наук Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, Москва, Россия; ²Университет Клемсона, США

(поступила 31 августа 2011 г, переработанный вариант - 8 сентября, принята к печати 9 сентября 2011 г.)

Представленная работа посвящена экспериментальным исследованиям и математическому моделированию вязкоупругих свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных разными модификациями углерода: ультрадисперсные алмазы и углеродные нанотрубки. Проведен расчет теоретической кривой ползучести на основе модели наследственного типа. Также выполнено сравнение экспериментальных данных, полученных для полимерных нанокомпозитов, с данными для чистого полимерного материала, используемого в качестве матрицы в исследуемых нанокомпозитах.

Ключевые слова: нелинейно-наследственная модель, кривая мгновенного деформирования, полимерный композит, углеродный нанокомпозит, метод нелинейной оптимизации, квазистатическое нагружение, ползучесть, изохронные кривые.

ANALYSIS OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMER BASED COMPOSITES WITH CARBON NANOFILLERS

¹S.I. Alexeeva, ¹M.A.Fronya, ²I.V.Viktorova

¹A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Institute RAS, Moscow, Russia; ²Department of Mathematical Sciences Clemson University, Clemson, USA

An experimental study and modeling of viscous-elastic properties of polymer nanocomposites with nanofillers made of various modifications of carbon, nanotubes and ultradispersed diamonds, were performed. A model of hereditary type was used to calculate creep curve. The comparison of experimental data obtained for polymer nanocomposites with the data for the pure polymer material used as a matrix in the studied nanocomposites was carried out.

Key words: nonlinear hereditary model, curve of instantaneous deformation, polymer composite, carbon nanofiller, nonlinear optimization method, quasistatic load, creep, isochronic curves.

1. Введение

В современных условиях развития промышленности и экономики крайне важной и актуальной является задача разработки и изготовления материалов со свойствами и параметрами, улучшенными по сравнению с имеющимися материалами. При этом сохраняется задача сделать материалы более легкими и долговечными, а также уменьшить стоимость производства. Перспективными с этой точки зрения являются полимерные композиты.

Развитие технологий производства микро- и наноструктурированных материалов позволило разработать новый класс композитов – нанокомпозиты. В таких материалах в качестве наполнителя используются наноразмерные агломераты структурированного материала, например, углеродные нанотрубки, ультрадисперсные алмазы и прочие.

В машиностроении создание новых нанокомпозитных материалов, покрытий и упрочняющих слоев приводит к оптимизации конструкций, повышению их надежности, энерго- и ресурсосбережению, улучшению

трибологических, прочностных свойств изделий и др.

В настоящее время экспериментальные и теоретические исследования свойств нанокомпозитов ведутся по различным направлениям: механические, барьерные и оптические свойства, сверхпроводимость, ионная проводимость, термостабильность и др. При этом существует тенденция узконаправленных исследований и отсутствие системности, когда изучается какой-нибудь один параметр (например, твердость) без сопоставления с другими параметрами (характеристиками) материала. Конструкционные и функциональные свойства объемных наноматериалов значительно отличаются от свойств более крупнозернистых аналогов, чем обусловлен значительный интерес к нанокомпозитным материалам.

В представленной работе проводились исследования механических свойств полимерных нанокомпозитов с наполнителями в виде разных аллотропных состояний углерода – ультрадисперсные алмазы и нанотрубки. Поскольку образцы представляли собой объемный материал, к ним были применены методики, используемые для массивных образцов. Тем самым было исследовано реономное поведение материалов - ползучесть. Необходимо отметить, что проведено сравнение экспериментальных данных, полученных для полимерных нанокомпозитов, с данными для чистого полимерного материала, используемого в качестве матрицы в исследуемых нанокомпозитах.

2. Образцы

Испытаниям подвергались 3 вида образцов: полимерный материал на основе полиамида (ПА) и полимерные нанокомпозиты с наполнителями в виде различных углеродных состояний (ПА+УНТ - углеродные нанотрубки и ПА+УДА - ультрадисперсные алмазы). Образцы были изготовлены в виде полосок и лопаток шириной 10 мм и длиной 8 см (Рис. 1).

3. Экспериментальное исследование на квазистатическое нагружение

Испытания проводились на испытательной машине Instron-1115, модель ТТ-Д-10, обеспечивающей измерение нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины. Вид экспериментальной сборки приведен на рис. 2.

Изменения деформации и нагрузки записаны на диаграммах раздельно. Лента, на которую записаны результаты экспериментов, протягивалась с постоянной скоростью. Скорости движения захватов машины выбирались из требований точности проводимых испытаний и составляли 0.1, 0.5 и 5 см/мин. Более высокие скорости не позволяют произвести замеры достаточно точно, а более низкие требуют значительного времени, в течение которого начинает развиваться процесс ползучести.



Рис. 1. Вид образцов Specimens

№ 2



Puc. 2. Экспериментальная сборка на установке Instron-1115 Experimental setup in Instron-1115

Скорость деформации рассчитывалась следующим образом:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta l}{l_{o \delta p}} \frac{1}{t} = \frac{V_{_{M}}}{l_{o \delta p}}, \qquad (1.1)$$

где $V_{_{M}}$ – скорость движения захватов установки, $l_{_{oбp}}$ – длина рабочей части образца. Рассчитанные по диаграммам скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ составляют: 4·10⁻⁴, 2·10⁻³ и 2·10⁻² 1/сек соответственно указанным выше скоростям перемещения захватов установки.

Экспериментальное исследование на квазистатическое нагружение проводилось с целью построения кривых деформирования, включая расчетные кривые мгновенного деформирования. Для каждого из испытанных материалов и для каждой скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ приведены кривые деформирования, характерный вид которых представлен на рис. 3. На диаграмме (Рис. 3Б) представлены квазистатические кривые при одинаковой скорости деформирования для чистого полимера и нанокомпозитов с УДА и УНТ, а также $\varphi(\varepsilon)$ – соответствующие им расчетные кривые мгновенного деформирования, ограничивающие сверху весь возможный диапазон процесса деформирования. Любой процесс деформирования, происходящий во времени, представляет собой «сползание» с мгновенной кривой.

$$\varphi[\varepsilon(t)] = \sigma(t) + \int_{0}^{t} K(t-\tau)\sigma(\tau)d\tau, \qquad (1.2)$$

Уравнение (1.2) нашло применение при описании процессов деформирования самых разнообразных материалов, как полимеров, так и композитов с полимерной матрицей [1]. Также оно может быть пригодно для описания как квазистатических, так и динамических процессов нагружения. С увеличением скорости деформации диаграммы деформирования повышаются и сгущаются, стремясь в пределе к кривой мгновенного деформирования.

По полученным для каждого материала кривым деформирования при разных скоростях рассчитаны



Рис. 3. А - Кривые деформирования ПА+УНТ при разных скоростях $\dot{\varepsilon}$: 1 - 2 10⁻², 2 - 2 10⁻³ и 3 - 4 10⁻⁴ 1/сек. Б - квазистатические кривые деформирования при $\dot{\varepsilon}$ = 2 10⁻³ 1/сек: 1 - полиамид; 2 - ПА+УДА; 3 - ПА+УНТ. $\varphi(\varepsilon)$ - расчетные кривые меновенного деформирования: 4 - полиамид; 5 - ПА+УДА; 6 - ПА+УНТ A - stress-strain curves of PA+CNT at various $\dot{\varepsilon}$: 1 - 2 10⁻², 2 - 2 10⁻³ and 3 - 4 10⁻⁴ 1/sec. Б - Quasi-static stress/strain

curves $\dot{\varepsilon} = 2 \, 10^{-3} \, 1/\text{sec}$ for the following materials: 1 - PA; 2 - PA + UDD; 3 - PA + CNT. $\varphi(\varepsilon)$ - theoretical instantaneous deformation curves: 4 - PA; 5 - PA + UDD; 6 - PA + CNT

модули упругости, представленные в Табл.1. Результаты испытаний приведены до 20-25% деформаций. Разброс данных не превысил 5-6%. Модуль упругости зависит от вида наполнителя в нанокомпозитах. Для нанокомпозитов с ультрадисперсными алмазами модуль упругости самый высокий, однако предельная прочность данного материала уступает материалам с углеродными нанотрубками и даже чистому полимеру. Такого рода явление можно объяснить морфологическими особенностями структуры материалов [2-4], так как для нанокомпозитов с углеродными нанотрубками характерно упорядочивание структуры в одном направлении, что и приводит к увеличению адгезионных свойств наполнителя с матрицей, в то время как ультрадисперсные алмазы, являясь точечными дефектами в структуре материала, дают улучшение механических свойств лишь при небольших деформациях.

Таблица 1

Материал	Э= 2·10 ⁻² 1/сек		Э= 2·10 ⁻³ 1/сек		Э= 4·10 ⁻⁴ 1/сек	
	Е, МПа	σ _{пр} , ΜΠа	Е, МПа	б ., МПа	Е, МПа	σ _{пр} , МПа
ПА	1250	62.7	1080	54.0	900	45.0
ПА+УДА	1722	60.9	1450	53.0	1244	45.0
ПА+УНТ	1400	68.4	1250	62.4	1100	57.0

Усредненные данные по трем образцам испытанных материалов

Эксперименты на растяжение, проведенные при постоянных скоростях деформации, изменяющихся от

 $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ 1/сек, показали, что модули упругости испытанных материалов с возрастанием скорости деформации увеличиваются от 25 до 40%, а напряжения течения при фиксированной деформации (20%) увеличиваются на 20-40%, что вполне согласуется с известными данными для подобных вязкоупругих материалов [5-9]. Модули упругости при низких скоростях деформации ($4 \cdot 10^{-4}$ 1/сек) для нанокомпозитов с дисперсными алмазами и углеродными нанотрубками имеют большую величину ($1.244 \cdot 10^{3}$ и $1.1 \cdot 10^{3}$ МПа)

по сравнению с модулем чистого полиамида (0.9•10³ МПа), т.е. на 38.8 и 22.2% соответственно. При испытаниях со скоростями деформации, увеличенных на 2 порядка, модуль также повышается: ПА – с 0.9•10³ до 1.25•10³ МПа, т.е. на 38.9%; ПА+УДА – с 1.244•10³ до 1.722•10³ МПа, т.е. на 38.4%; ПА+УНТ – с 1•10³ до 1.4•10³ МПа, т.е. на 27.3%. Можно сделать вывод, что с увеличением скорости деформации время воздействия на материал уменьшается и, следовательно, снижается влияние реономных свойств на механическое поведение материала по сравнению с материалами, обладающими склерономными (не зависящими от времени) свойствами.

Материалы ПА, ПА+УДА и ПА+УНТ являются сравнительно мягкими и способными проявлять большие деформации. При испытании образцов на растяжение всех видов материалов при достижении деформации ε^* образуется шейка, которая распространяется в обе стороны вплоть до захватов с постоянным уменьшением ширины. Так, при скорости деформации $\dot{\varepsilon} = 2.10^{-2}$ 1/сек $\varepsilon^* = 20-26\%$ деформации, при $\dot{\varepsilon} =$

2·10⁻³ 1/сек, $\varepsilon^* = 25-32\%$, при $\dot{\varepsilon} = 4\cdot 10^{-4}$ 1/сек $\varepsilon^* = 31-37\%$. Наиболее информативная и важная часть статической диаграммы растяжения находится в пределах $0 \le \varepsilon(\%) \le 7\%$.

Построены кривые мгновенного деформирования $\varphi(\varepsilon)$ для всех материалов (Рис. 3Б).

4. Экспериментальное исследование на кратковременную ползучесть

Испытания на ползучесть проводились на оригинальной многосекционной установке при температуре 19±1 °C. Описание экспериментальной установки приведено в работе [10]. На Рис.4 приведена часть секций установки на ползучесть, а также образцы в захватах. Измерение удлинения образцов проводилось контактным методом при помощи цифрового штангенциркуля с ценой деления 0.01 мм. Были выбраны три уровня постоянной нагрузки, составляющих 0.3, 0.4 и 0.5 от предельной нагрузки (σ_{np}), соответствующей началу образования шейки на деформируемом образце, Табл.2.

На основании экспериментальных данных были построены диаграммы ползучести $\varepsilon \sim t$ при разных уровнях нагрузки $\sigma_{0.3}$, $\sigma_{0.4}$ и $\sigma_{0.5}$ от σ_{np} для всех материалов (Рис.5-7). Серия кривых ползучести при по-

Данные по трем уровням нагрузки от предельной по всем материалам

Таблица 2

<u>/ \ </u>		1. 1		1
Материал	у _{пр} , МПа 2•10 ⁻³ сек ⁻¹	0.3у _{пр} , МПа 2•10⁻³ сек ⁻¹	0.4у _{пр} , МПа 2•10 ⁻³ сек ⁻¹	0.5у _{пр} , МПа 2•10 ⁻³ сек ⁻¹
ПА	54.0	16.20	21.60	27.00
ПА+УДА	53.0	15.90	21.20	26.50
ПА+УНТ	62.4	18.72	24.96	31.20

 ПА+УДА
 53.0
 15.90
 21.20
 26.50

 ПА+УНТ
 62.4
 18.72
 24.96
 31.20



Puc. 4. Вид установки испытаний на ползучесть и способ крепления образцов Creep tests installation and specimens fixtures



Рис. 5. Кривые ползучести ПА при разных напряжениях: $1 - 0.3\sigma_{np}$; $2 - 0.4\sigma_{np}$; $3 - 0.5\sigma_{np}$ ($\sigma_{np} = 54$ МПа, $\dot{\mathcal{E}} = 2 \cdot 10^3 ce\kappa^{-1}$) Creep curves of PA at various stresses: $1 - 0.3\sigma_{ult}$; $2 - 0.4\sigma_{ult}$; $3 - 0.5\sigma_{ult}$ ($\sigma_{ult} = 54$ MPa, $\dot{\mathcal{E}} = 2 \cdot 10^{-3} sec^{-1}$)



стоянном уровне нагрузки представляет собой графическое изображение функциональной зависимости $\varepsilon = \varepsilon(\sigma, t)$ [11-15]. При этом по осям координат откладываются переменные ε и *t*, переменная σ служит пометкой соответствующей кривой.

Экспериментальные данные по ползучести образцов из чистого полиамида, а также с нанонаполнителями в виде ультрадисперсных алмазов и углеродных нанотрубок, показывают, что для чистого полимерного материала диапазон величин деформаций ползучести за 160 час составляет ε_{160} = 25.8-40.2% в зависимо-



PA+CNT creep curves at various stresses: 1 - 0.3 σ_{ult} ; 2 - 0.4 σ_{ult} ; 3 - 0.5 σ_{ult} ($\sigma_{ult} = 62.4 \text{ MPa}$, $\dot{\mathcal{E}} = 2.10^{-3} \text{ cek}^{-1}$)

сти от уровня постоянной нагрузки (от 30 до 50% от предельной нагрузки), тогда как для ПА+УДА и ПА+УНТ материалов диапазон деформаций ползучести ε_{160} составляет, соответственно, от 24.6 до 38.7% и от 21.0 до 34.6%. Таким образом, очевидно, что материалы с нанодобавками показывают меньшую величину деформации $\varepsilon_{t=160}$ (до 6%) при наибольшем уровне нагрузки, что, несомненно, связано со структурными особенностями этих материалов по сравнению с чистым полиамидным полимером матрицы.

Сравнение данных по ползучести всех исследуемых материалов при трех разных уровнях нагрузки ($\sigma = 0.3, 0.4 \text{ u} 0.5 \text{ or } \sigma_{_{\mathrm{np}}}$), позволило установить влияние структуры на величину деформации ползучести $\varepsilon_{_{160}}$ композитных материалов с нанодобавками. Снижение до 2 и 6% величины деформации $\varepsilon_{_{160}}$ для ПА-+УДА и ПА+УНТ по сравнению с чистым полиамидом наблюдается при наибольшей нагрузке $\sigma = 0.5\sigma_{_{\mathrm{np}}}$. Для стартового уровня нагрузки $\sigma = 0.3\sigma_{_{\mathrm{np}}}$ такое снижение предельной деформации ползучести $\varepsilon_{_{160}}$ отмечено только для ПА+УНТ. Интересно, что деформации ползучести $\varepsilon_{_{160}}$ для ПА+УНТ отличаются от аналогичных данных по полиамидному материалу на постоянные 6% величины для всех трех уровней нагружения, хотя для ПА+УДА такой тенденции не наблюдается, что, очевидно, отражает факт менее упорядоченной внутренней структуры.

Функциональную зависимость $\varepsilon = \varepsilon(\sigma, t)$ можно представить иначе, откладывая по осям координат σ и ε , как это делается обычно при построении кривых растяжения. Тогда время *t* будет постоянным параметром (пометкой) соответствующей кривой. Построенные таким образом кривые называются изохронными кривыми ползучести. Изохронные кривые материалов строились для времен: *t* = 40, 100 и 160 часов. По полученным в результате испытаний кривым ползучести были построены соответствующие изохронные кривые зависимости напряжения от деформации при фиксированных временах (Рис.8-10).

5. Сопоставление результатов экспериментов с расчетными данными и данными математического моделирования

Подробное описание математических уравнений модели, а также обоснование метода нелинейной оптимизации параметров модели, применяемого при моделировании процессов деформирования вязкоупру-



Рис. 8. Изохронные кривые ползучести ПА для различных времен: t = 40 (1), 100 (2) u 160 (3) часов соответственно

PA isochronic creep curves at different times: t = 40 (1), 100 (2) u 160 (3) hours



PA+UDD isochronic creep curves at different times: t = 40 (1), 100 (2) u 160 (3) hours

гих нанокомпозитов, приведено в работе [16]. Для полимерного нанокомпозита с углеродными нанотрубками было проведено сопоставление экспериментальных данных по ползучести при трех уровнях нагрузки, соответствующих 0.3, 0.4 и 0.5 от σ_{np} , с результатами расчетов по разработанной математической модели. Анализ зависимости результатов расчета от величин параметров модели дает хорошее соответствие данных эксперимента и модельных расчетов. Экспериментально изучено поведение величины деформации при постоянной нагрузке в различных временных диапазонах:

- при постоянной нагрузке $\sigma = 0.3 \sigma_{_{\rm np}}$ эксперименты проводились во временном диапазоне примерно до 170 часов;

- при постоянной нагрузке $\sigma = 0.4 \sigma_{_{\rm np}}$ эксперименты проводились во временном диапазоне примерно до 200 часов;

- при постоянной нагрузке $\sigma = 0.5\sigma_{np}$ эксперименты проводились во временном диапазоне примерно до 450 часов.



Рис. 10. Изохронные кривые ползучести ПА+УНТ для различных времен: t = 40 (1), 100 (2) и 160 (3) часов соответственно РА+СNT isochronic creep curves at different times: t = 40 (1), 100 (2) и 160 (3) hours

Используя разработанную математическую модель [16], были рассчитаны параметры ядра Работнова

$$K(t) = \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n t^{n(1-\alpha)}}{\Gamma\left[(1-\alpha)(n+1)\right]},$$
 входящего в определяющее уравнение математической модели механичес-

кого поведения нанокомпозитов, Табл.3. Полученная в результате преобразований формула

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n t^{(1-\alpha)(n+1)}}{\Gamma[(1-\alpha)(n+1)+1]} \right]$$
 и ее последующее изучение показывают, что данные по модели-

рованию ползучести соответствуют экспериментальным.

Полученные графики (Рис.11) при уровне нагрузки $\sigma = 0.3\sigma_{np}$ иллюстрируют хорошее соответствие рассчитанных по модели и экспериментальных результатов во всем временном диапазоне нагружения: от малых времен до 168 часов – предельного времени нагружения. На начальных участках (до 1 часа) наблюдается быстрый рост деформации, а начиная с 2 часов скорость роста деформаций уменьшается, что является характерным для поведения вязкоупругих материалов. При временах, больших 100 часов, прирост деформации становится минимальным, что, вполне естественно, при небольших уровнях нагрузки.

При уровне нагрузки $\sigma = 0.4\sigma_{np}$ величины (Рис. 12) наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных при всех временах испытания. Начальные участки (менее 1 часа) и участки кривых при временах, больших 130 часов, хорошо коррелируют с рассчитанными кривыми. Для

Таблица 3

Расчетные данные по ядру Работнова					
	σ _{0.3}	O _{0.4}	O _{0.5}		
α	0.59	0.66	0.70		
E ₀	4.697 x 10 ⁻²	2.688 x 10 ⁻¹	7.548 x 10 ⁻²		
λ	2.077×10^{0}	1.159 x 10 ⁰	$7.217 \ge 10^{\circ}$		
β	7.431 x 10 ⁻²	1.015 x 10 ⁻¹	1.453 x 10 ⁻¹		
Знач. объекта	2.664 x 10 ⁻³	4.328×10^{-2}	1.354 x 10 ⁻²		



данного уровня нагрузки характерен существенно больший рост деформаций на начальном участке нагружения, соответствующем времени до 1 часа. И, несмотря на относительное снижение прироста деформации при временах, начиная с 1 до 100 часов, наблюдается общий рост деформации до 1.4%. Для времен, соответствующих 200 часам нагружения, величина деформации вырастает до 1.6%.

При уровне нагрузки $\sigma = 0.5\sigma_{np}$ наблюдается очень хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных (Рис.13) как при малых (до 5 часов), так и при значительных временах нагружения (до 450 часов). Следует отметить, что несмотря на увеличение уровня нагрузки на 10%, деформации ползучести возросли немного и имеют ту же величину (1.6-1.8%), что и деформации при уровне нагружения $\sigma = 0.4\sigma_{np}$. Длительность экспериментов (увеличение времени нагружения в 2 раза) также практически не отразилась на величине и скорости роста деформации материала.

6. Заключение

Для полимерных материалов с нановключениями в виде углеродных нанотрубок и ультрадисперсных алмазов проведены экспериментальные исследования на квазистатическое нагружение с целью построения кривых деформирования, включая кривую мгновенного деформирования. Построены кривые деформи-



Long-term creep curves for CNT polymer nanocomposite, $\sigma = 0.5\sigma_{ut}$

рования $\sigma \sim \epsilon$ при трех разных скоростях деформации: 4·10⁻⁴, 2·10⁻³ и 2·10⁻² 1/сек.

Представлены экспериментальные исследования на кратковременную ползучесть (до 160 часов) при трех уровнях нагрузки, соответствующих 0.3, 0.4 и 0.5 от σ_{np} . Построены изохронные кривые при разных фиксированных временах нагружения.

Испытания на ползучесть и их анализ являются наиболее перспективным подходом при формулировке модели прогнозирования ползучести на длительные времена нагружения, что немаловажно для оценки долговечности элементов конструкций.

На основе выполненных кратковременных лабораторных экспериментов и, используя представления наследственной механики с определяющим уравнением в виде интегрального уравнения Вольтерра 2-го рода, выполнено математическое моделирование для прогнозирования поведения полимерных нанокомпозитных материалов. В качестве ядра интегрального уравнения использовалось ядро Работнова.

Сопоставление результатов экспериментов с расчетными данными на основе математической модели с использованием методов нелинейного моделирования и оптимизации демонстрирует хорошее соответствие данных эксперимента и модельных расчетов.

Выполненный комплексный анализ вязкоупругих свойств нанокомпозитных материалов представляется весьма перспективным как для адекватного выбора модели и ее описания, так и для предсказания деформационных характеристик полимерных нанокомпозитов.

Библиографический список

1. Суворова Ю.В., Нелинейные эффекты при деформировании наследственных сред, *Механика полимеров*, 1977, № 6.

2. Суворова Ю.В., Сорина Т.Г., Викторова И.В., Михайлов В.В., Влияние скорости нагружения на характер разрушения углепластиков, *Механика композитных материалов*, 1980, № 5.

3. Суворова Ю.В., Васильев А.И., Машинская Г.П., Финогенов Г.Н., Исследование процессов деформирования органотекстолитов, *Механика композитных материалов*, 1980, № 3.

4. Суворова Ю.В., Алексеева С.И., Инженерные приложения модели наследственного типа к описанию нелинейного поведения полимеров и композитов с полимерной матрицей, Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2000, № 5.

5. Суворова Ю.В., Викторова И.В., Машинская Г.П., Длительное разрушение неупругих композитов, *Механика композитных материалов*, 1979, № 5.

6. Викторова И.В., Длительное разрушение неупругих материалов, Автореферат диссертации на соиск. уч. степени канд. техн. наук, 1983.

7. Суворова Ю.В., Викторова И.В., Рассеянное разрушение волокнистых композиционных материалов с учетом эксплуатационных и технологических факторов, Сб. «Физика и механика разрушения композиционных материалов», 1986.

8. Осокин А.Е., Суворова Ю.В., Нелинейное определяющее уравнение наследственной среды и методика определения его параметров, *Прикладная математика и механика*, 1978, № 6.

9. J.V. Suvorova, N.G. Ohlson, S.I. Alexeeva, An approach to the description of time-dependent materials. *Materials and Design.*, 2003, **24**, 293-297.

10. Работнов Ю.Н., Паперник Л.Х., Степанычев Е.И., Нелинейная ползучесть стеклопластика TC8/3-250, *Механика полимеров*, 1971, № 3.

11. Суворова Ю.В., Мосин А.В., Алексеева С.И., Описание процессов возврата ползучести полимеров с учетом текстурирования, *Проблемы машиностроения и автоматизации*, 2003, № 4.

12. Суворова Ю.В., Алексеева С.И., Куприянов Д.Ю., Моделирование длительной ползучести георешеток типа Fortrac на основе полиэтилентерефталата, *Высокомолекулярные соединения*, 2005, № 6.

13. Ашпиз Е.С., Суворова Ю.В., Алексеева С.И., Куприянов Д.Ю., Татусь Н.А. Моделирование процесса ползучести георешеток при длительных временах нагружения, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2006, № 1.

14. Суворова Ю.В., Алексеева С.И. Экспериментальные и аналитические методы оценки долговечности геосинтетических материалов, *Проблемы машиностроения и надежности машин*, 2010, № 4.

15. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций, М.: Наука, 1966, 752 с.

16. В. Dandurand, I. Viktorova, S. Alexeeva, S. Goodson, Nonlinear Modeling and Optimization of Parameters for Viscoelastic Composites and Nanocomposites, Проблемы машиностроения и автоматизации, 2011, № 3.

Сведения об авторах:

Алексеева Софья Июньевна - зав. лаб. механики композиционных материалов, д.т.н., Учреждение Российской академии наук, Институт машиноведения им.А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия, alexeevasofia@yandex.ru,тел. +7(499)135 7830

Фроня Михаил Александрович – аспирант, Учреждение Российской академии наук, Институт машиноведения им.А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия, Mikhail@fronya.com, тел. +7(499)135 7830

Viktorova Irina Viktorovna - Visiting Assistant Professor, Department of Mathematical Sciences, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA, iviktor@clemson.edu, тел. (864) 656 6906

№ 2

УДК 621.762

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМКОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

М.И.Дворник, Т.Б.Ершова, А.В.Зайцев

УРАН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Россия

(поступила в редакцию 27.07.2011, переработанный вариант -07.09.2011, принята в печать - 05.10.2011)

Получены нанодисперсные порошки и субмикронные вольфрамокобальтовые твердые сплавы на их основе, разработана модель прочности вольфрамокобальтовых твердых сплавов. *Ключевые слова:* твердые сплавы, карбидизация, измельчение, моделирование.

FABRICATION OF NANOSTRUCTURED TUNGSTEN-COBALT HARD METALS OF INCREASED STRENGTH

M.I.Dvornik, T.B.Ershova, A.V.Zaytsev

Institute of Materials of Khabarovsk Scientific centre of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.

Tungsten carbide-cobalt powders of nanometers size and bulk submicron materials based on them have been obtained and studied. A strength behavior of such materials is modeled.

Keywords: hard metals, carbidization, milling, modeling.

1. Введение

В последние годы наблюдается быстрый рост научного и промышленного интереса к наноструктурированным материалам, обеспечивающим существенный рост их физико-химических и механических свойств. Особенно это важно для тугоплавких соединений (оксиды, карбиды, бориды и др.), широко применяемых в инструментальной промышленности [1]. Уже почти 100 лет методами порошковой металлургии производят вольфрамокобальтовые твердые сплавы, которые остаются незаменимым инструментальным материалом благодаря сочетанию высокой прочности и твердости. Известно, что с уменьшением размера зерна значительно увеличивается твердость этих сплавов [2, 3], однако условия достижения высокой прочности этих сплавов в настоящее время не описаны в связи с отсутствием модели, описывающей их прочность.

Целью данной работы является построение модели прочности субмикронных, ультрамелкозернистых и наноструктурированных твердых сплавов и создание образцов этих сплавов, превосходящих аналоги по сочетанию прочности и твердости.

2. Моделирование

Вольфрамокобальтовые твердые сплавы WC-Co состоят из зерен карбида вольфрама WC, пространство между которыми заполнено кобальтом. Микроструктуру твердого сплава описывают через средний диаметр зерен карбида вольфрама $d_{\rm wC}$, среднюю толщину кобальтовой прослойки $\lambda_{\rm co}$ и объемные содер-

жания кобальтовой $V_{\rm Co}$ и карбидной фаз $V_{\rm WC} = 1 - V_{\rm Co}$, которые через соответствующие плотности связаны с массовым содержанием кобальта $m_{\rm Co}$. Контактирующие одно с другим карбидные зерна образуют сплошной скелет. Gurland [4] предложил описывать такую структуру с помощью смежности - доли общей поверхности фазы, приходящейся на контакт с этой же фазой. Смежность карбидного скелета связана с другими характеристиками микроструктуры известным соотношением:

$$C = 1 - \frac{V_{Co}}{(1 - V_{Co})\lambda_{Co} / d_{wc}}.$$
(1)

Учитывая, что формирование карбидного скелета происходит самопроизвольно на последней стадии спекания, смежность для большинства твердых сплавов зависит лишь от содержания кобальта [5]:

$$C \cong 1 - \frac{V_{Co}}{\left(1 - V_{vo}\right) \left(5,975V_{Co}^2 - 0,691V_{Co} + 0,214\right)}$$
(2)

Твердость (H_{wc-co}) и предел текучести σ_{y}^{wc-co} твердого сплава можно определить через параметры микроструктуры и свойства компонентов по формулам, которые предложили Gurland и Lee [6]:

$$H_{WC-Co} = H_{WC}V_{WC}C + H_{Co}(1 - V_{WC}C),$$
(3)

$$\sigma_Y^{WC-Co} = \sigma_Y^{WC} V_{WC} C + \sigma_Y^{Co} \left(1 - V_{WC} C\right).$$
⁽⁴⁾

Известно[7], что зависимости твердости карбида вольфрама и кобальта от размера зерен и прослоек хорошо описываются законом Холла-Петча:

$$H_{WC} = 13,5 + \frac{7,2}{\sqrt{d_{WC}}},\tag{5}$$

$$H_{Co} = 2,98 + \frac{3,9}{\sqrt{\lambda_{Co}}} \,. \tag{6}$$

Таким образом, твердость компонентов твердого сплава, значительно превышает твердость чистых материалов, что подтверждается результатами наноидентирования [8, 9]. Пределы текучести соответствующих фаз можно найти через известные величины твердости и модуля Юнга Е, применяя одну из известных моделей, уже использованную для описания свойств твердого сплава [6]:

$$\ln\left(\frac{H}{E}\right) = 0,0503\ln\left(\frac{\sigma_{\gamma}}{E}\right) + 0,2456.$$
⁽⁷⁾

Согласно описанной модели твердость и предел текучести твердых сплавов растет с уменьшением диаметра зерен карбида вольфрама, что объясняет высокую твердость [10] (24 ГПа), предел текучести

№ 2	Композиты и наноструктуры
2011	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

(7000 МПа) и предел прочности на сжатие (> 8500 МПа) ультрамелкозернистых твердых сплавов [11]. Основываясь на зависимости предела текучести от размера зерна (3-7), можно предположить увеличение предела прочности на изгиб и растяжение твердого сплава при уменьшении зерна, что подтверждается квантово–механическим моделированием [12], но практика производства мелкозернистых твердых сплавов обнаруживает обратную зависимость [2, 13, 14].

Одни исследователи находят, что прочность ультрамелкозернистых и субмикронных твердых сплавов достигает 3000-5000 МПа [15, 16], в то время как другие исследователи показывают, что прочность таких сплавов не превышает 1500 МПа [17, 18, 19]. Согласно ГОСТу 3882-74 величина прочности субмикронных сплавов ВК6ОМ и ВК10ХОМ составляют 1250 и 1470 МПа, соответственно. В работе авторитетного автора (Zhigang Zak Fang) отмечается, что прочность твердых сплавов, обладающих твердостью более 15 ГПа невозможно описать в рамках существующих моделей [15] из-за слишком большого разброса величин. В эту группу входят субмикронные, ультрамелкозернистые и наноструктурированные твердые сплавы.

Рассмотрим подробнее распределение напряжений в окрестности дефекта на начальной стадии процесса разрушения субмикронного твердого сплава, используя для этого программу OOF2, разработанную в NIST. В качестве модели примем образец микроструктуры субмикронного твердого сплава с порой (Рис.1а). Результаты вычислений показаны на рис.16: видно, что наибольшая концентрация напряжений наблюдается в контакте WC-WC на границе с порой после разрушения которой, напряжения концентрируются в кобальтовой фазе (Рис. 1в). Пренебрегая формой поры, конфигурацией зерен и прослоек, оценим напряжение разрушения отдельных фаз по известной формуле механики разрушения:

$$\sigma_B = \frac{K_{1c}}{\sqrt{\pi a}},\tag{8}$$

где *а* – полудлина дефекта (2*a* - длина дефекта), *K*_{1C} – трещиностойкость соответствующей фазы.

Будем основываться на предположении о зависимости трещиностойкости от толщины кобальтовой прослойки, в основе которой лежит описание пластической зоны у кончика трещины с помощью модели Билби-Коттрелла-Соундена [20]. Из этого допущения следует, что при увеличении предела текучести по закону Холла-Петча происходит уменьшение пластической зоны и снижение трещиностойкости сплава. Действи-



Рис. 1. Структура твердого сплава WC - 8% Co -1% $Cr_{3}C_{2}$ и схема его нагружения (a), распределение напряжений σ_{yy} в окрестности трещины (б), распределение напряжений σ_{yy} после разрушения контакта WC-WC (в) Microstructure of hard metal WC - 8% Co -1% $Cr_{3}C_{2}$ and the loading scheme for the structured element (a); stress distribution (6); stress distribution after failure of the WC/WC contact (в)

тельно, если нанести опубликованные экспериментальные данные по трещиностойкости в зависимости от толщины прослойки (Рис. 2), станет очевидной возможность аппроксимации трещиностойкости спеченного карбида вольфрама (6,85 МПа \sqrt{M}):

$$K_{1C}^{WC-Co}(\lambda_{Co}) = 6,85 + 9,46\sqrt{\lambda_{Co}}.$$
(9)



▲*[22]*, ×*[*23*]*, **■***[*24*]*)

Таким образом, по соотношению (8) разрушение контакта карбида вольфрама с учетом длины поры

 $(d_{\text{поры}} = 1,64 \text{ мкм})$ и известной трещиностойкости (6,85МПа \sqrt{M}) происходит при 4276 МПа (Рис. 16). Кроме карбида вольфрама и кобальтовой фазы в твердом сплаве встречаются сложные карбиды (Co₃W₃C), так называемая η-фаза, основными структурными элементами которых являются тригонально-призматические и октаэдрические комплексы [CMe₆]. Октаэдрические комплексы характеризуются высокой прочностью связи вследствие наиболее благоприятной ориентации связывающих орбиталей металла и углерода, поэтому они значительно более прочны и хрупки, чем металлы [1]. Очевидно, что эти хрупкие включения также будут разрушены при малых нагрузках. Для дальнейшего продвижения трещины необходимо, чтобы коэффициент интенсивности напряжений превысил трещи-

ностойкость сплава с учетом прослоек кобальта ($K_{1C}(\lambda_{Co} = 0.8 \text{ мкм}) = 10.88 \text{ МПа}\sqrt{M}$) (9-10). При общей длине дефекта 1,8 мкм (Рис. 1а) разрушение произойдет при приложенном напряжении 6740 МПа (Рис. 1в), т.е. еще до достижения максимальной разрушающей нагрузки в твердом сплаве формируется критический дефект, состоящий из поры, прилегающих прослоек карбида вольфрама и хрупких фаз (η -фаза, графит, примеси и т.д.), общая длина которого определяет прочность твердого сплава при изгибе и растяжении. Содержание пор и η -фазы зависит от метода создания твердого сплава, поэтому необходимо рассмотреть его подробнее.

3. Методика проведение эксперимента

В качестве исходных материалов использовался порошок карбида вольфрама (ТУ 6-09-03-360-78) и порошок кобальта (KoKKola Chemicals R-125 Oy). В качестве ингибитора роста зерна использовали карбид хрома (ТУ 6-09-03-10-75), который обеспечивает замедление роста зерен карбида вольфрама в процессе спекании при сравнительно небольшом повышении хрупкости [25].

Измельчение исходного порошка карбида вольфрама осуществлялось в планетарной шаровой мельнице РМ400 в течение 120 минут при 250 об/мин с соотношением массы размольных тел к массе порошка 10:1, в среде изопропилового спирта. Удельная поверхность порошка карбида вольфрама согласно анализу на приборе Sorbi 4.1, возросла с 0,17 м²/г до 2,5 м²/г, что соответствует уменьшению дисперсности с 2,3 мкм до 0,15 мкм. Затем осуществлялось добавление порошков Со (8% по массе) и Cr_3C_2 (1% по массе) к измельченному порошку WC и их смешивание в течение 40 минут при тех же условиях. Грануляция полученной порошковой смеси (WC-8%Co-1%Cr_3C_2) проводилась раствором каучука в бензине (1% каучука от массы порошка). Прессование гранулированной порошковой смеси в компактные образцы осуществлялась на прессе ИП-250М с усилием в 40 кН.

Спекание компактных образцов осуществлялось в вакуумной трубчатой печи Carbolite STF с керамической трубкой с системой контроля атмосферы при спекании (Рис.3). Время выдержки при максимальной температуре составляло 60 минут. Спеканием в различных условиях были созданы 2 партии по 9 образцов твердого сплава (Таблица 1).

Известно, что в процессе измельчения, хранения и транспортировки происходит окисление таких порошков [26, 27]. На начальных стадиях спекания происходит обезуглероживание поверхности частиц карбида вольфрама в результате восстановления оксидов углеродом из карбида вольфрама по следующим схемам:

$$WC + WO_x \to W_2C + CO_2, \tag{10}$$

$$6WC + 2Co_2O_3 \rightarrow 3W_2C + 2Co + 3CO_2. \tag{11}$$

Спекание порошков с недостатком углерода по традиционной технологии приводит к формированию η-фазы в результате следующей реакции:

$$3W_2C + 6Co \rightarrow 2Co_3W_3C \,. \tag{12}$$

В образцах партии № 1, которая была изготовлена по традиционной технологии без докарбидизации, была обнаружена равномерно распределенная η – фаза, содержание которой в микроструктуре составило 6,5% от площади шлифа.

Для избавления от η – фазы в процессе спекания партии №2 проводилась докарбидизация образцов. При 700 °С начинается подача газа СО, которая обеспечивает быструю подачу углерода через открытые поры внутрь объема образца. При этом на поверхности частиц образуется α – WC:

$$2CO + W_2C \longrightarrow 2WC + CO_2. \tag{13}$$

Этот механизм осуществляется на начальной стадии процесса. Далее в процессе докарбидизации на всей поверхности образцов происходит разложение газа СО по реакции (14) до углерода [28, 29], который впоследствии диффундирует с поверхности внутрь структуры образцов:

$$2CO \longrightarrow CO_2 + C. \tag{14}$$

В полученных данным способом образцах партии № 2 η – фаза присутствовала лишь в приповерхностных слоях толщиной менее 20 мкм с одной стороны образцов.

Таблица 1

	-			5 4
№ партии	Максимальная температура спекания, °С	Время выдержки в процессе нагрева (мин)	Расчетная массовая доля добавленного углерода по, %	Содержание η- фа пы в микроструктуре, %
1	1400	-	-	6,5
2	1400	30	0,3	<0,5





Размеры образцов соответствовали штабику Б по ГОСТ 20019-74 (20 x 6,5 x 5,25 мм). Измерение прочности, твердости и микротвердости было произведено по ГОСТ 20019-74, ГОСТ 9013-59 и ГОСТ 9450-76 с помощью пресса ИП – 250, твердомера ТК2М и микротвердомера ПМТ-3М соответственно. Исследование изломов и шлифов производилось на сканирующем электронном микроскопе микроскопе EVO 40 и оптическом микроскопе МИМ-10. Анализ доли η-фазы от площади шлифов были произведены по ГОСТ 9391-80. Объемная доля η-фазы принималась равной соответствующей доле от площади шлифа.

4. Результаты и обсуждение

Исследование микроструктуры (Рис. 4) показывает, что все полученные образцы твердого сплава являются субмикронными ($d_{\rm WC} \leq 0.8$ мкм), что объясняет высокие величины микротвердости материалов обеих партий.

На основе предложенной модели (1-9) построены зависимости прочности $\sigma_{_{B}}$ субмикронного твердого сплава при различной длине дефекта от массового содержания кобальта при размере зерна $d_{_{WC}} = 0,8$ мкм (Рис. 5). Аналогичные зависимости были предложены для среднезернистых твердых сплавов в работе [30]. Размер зерен в этих сплавах находится в пределах от 0,35 до 1 мкм. Наименьшие значения прочности соответствуют зависимости прочности субмикронного сплава при длине дефекта около 100 мкм (сплав № 1 и [17]). Их прочность уступает даже стандартным субмикронным сплавы ВК6ОМ и ВК10ХОМ, как и другие субмикронные сплавы [15, 19], полученные традицион-



Таблица 2

с аналогами, созданными градиционным сисканисм						
	Химический состав, масс %		Прочность	Микро-	Т	Средний
Источник	Содержание кобальта	Ингибиторы роста церна	на иңгиб (МПа)	твердость (ГПа)	і вердость (HRA)	раңмер ңерна WC (мкм)
Партия № 1	8	$1 \operatorname{Cr}_3 \operatorname{C}_2$	880	15,5	88,8	0,7
Партия № 2	8	$1 \operatorname{Cr}_3 \operatorname{C}_2$	1640	16,8	90,5	0,8
ВК6ОМ (гост)	6	-	1270	-	90,5	~0,8
ВК10ХОМ (гост)	10	0,8 Cr ₃ C ₂	1470	-	89,0	~0,8
[9]	8	-	490	15,5	-	-
[10]	11	-	1470	16,1	-	0,85
[11]	10	0,7 VC/TaC	1250	18,5	-	0,35

Сравнение свойств созданного субмикронного твердого сплава WC-8%Co-1%Cr₃C₂ с аналогами, созданными традиционным спеканием

ным спекании лежат на кривой, соответствующей длине дефекта 50 мкм. Эта длина, 50 мкм, соответствует наибольшему размеру пор, допустимых в этих сплавах вблизи нагруженных шлифованых поверхностей сплавов согласно ГОСТ 4842-75, что отражает возможности традиционной технологии. Сплав партии № 2, полученный в настоящей работе при спекании в атмосфере контролируемого состава, превосходит все аналоги, полученные традиционным спеканием, по сочетанию прочности и твердости (Таблица 2). Согласно предложенной модели, размер критического дефекта составляет ≈30 мкм.

Прочность субмикронных твердых сплавов, в которых поры отсутствуют [15], превышает 3000 МПа. Наибольшей прочностью обладает сплав, полученный горячим прессованием с использование порошков весьма высокой чистоты (содержанием отдельных примесей менее 1-10ppm) [16]. Прочность такого сплава

достигает предела текучести (σ_{Y}^{WC-Co}), который является теоретическим ограничением повышения проч-



Рис. 5. Расчетные по (8) зависимости предела прочности, субмикронных (d_{wc}=0,8 мкм) твердых сплавов от содержания кобальта при различных длинах дефекта 2а. Показана также зависимость предела σ_γ текучести субмикронного (d_{wc}=0,8 мкм) твердого сплава от содержания кобальта. Пределы прочности на изгиб твердых сплавов по результатам данной работы (■) и по литературным данным (• (ГОСТ 3882-74), O [19], ◆ [15], ▲[18], ×[16], +[17])

Calculated dependencies of the strength of submicron $(d_{wc}=0,8 \mu)$ hard metals on cobalt content for various defect lengths, 2a. The dependence of the yield stress σ_y on cobalt content is also shown. Solid rectangles stand for data obtained in the present work, other points are taken from the literature (\bullet (ΓOCT 3882-74), O [19], \bullet [15], \blacktriangle [18], \times [16], + [17])

ности за счет уменьшения дефектов. Однако применение этих технологий оправдано лишь в исключительных случаях из-за высоких затрат на ее реализацию.

5. Заключение

Предложена модель прочности субмикронных, ультрамелкозернистых и наноструктурных твердых сплавов, в которой прочность определяется длиной критического дефекта и трещиностойкостью сплава. Общая длина критического дефекта складывается из поры, контакта WC-WC, η -фазы и примесей, размеры которых зависят от применяемой технологии. Предложенная модель объясняет величины значения прочности субмикронных и ультрамелкозернистых твердых сплавов, полученных горячим прессованием, и низкие величины прочности субмикронных и ультрамелкозернистых твердых сплавов, полученных горячим прессованием, и низкие величины прочности субмикронных и ультрамелкозернистых твердых сплавов, полученных традиционным спеканием. Экспериментально показано, что при традиционном спекании можно повысить прочность субмикронного твердого сплава WC-8%Co-1%Cr₃C₂ до 1640 МПа за счет сокращения концентрации дефектов. Этот сплав превосходит по сочетанию прочности и твердости аналоги, созданные традиционным спеканием, что показывает дальнейшие перспективы повышения прочности твердых сплавов за счет совершенствования структуры на наноуровне.

Работа выполнена при поддержке гранта президиума РАН № 09-I-П18-0 и гранта ДВО РАН №11-III-B-04-045.

№ 2

Библиографический список

1. Самсонов Г.В, Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С., *Физическое материаловедение карбидов*, Киев: Наукова думка – 1974 – 456 с.

2. G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich, G. Leitner, Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **20** (2002), 3–22.

3. Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn, Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **27** (2009), 288–299

4. J., Gurland, The measurement of grain contiguity in two-phase alloys, Trans AIME, 1958; vol. 212, p. 452–5.
5. S. Luyckx, A. Love, The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC–Co alloys, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24 (2006), 75–79.

6. H.C. Lee, J. Gurland, Hardness and deformation of cemented tungsten carbide, *Material Science and Engineering*, 1978, **33**, Issue 1, p. 125-133.

7. Zhi-Hui Xu, John Agren. A modi?ed hardness model for WC–Co cemented carbides, *Materials Science and Engineering*, , **386** (2004), 262–268.

8. V. Bonache, E. Rayon, M.D. Salvador, D. Busquets, Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases, *Materials Science and Engineering*, **527** (2010), 2935–2941.

9. H. Engqvist, U. Wiklund. Mapping of mechanical properties of WC–Co using nanoindentation, *Tribology Letters*, **8** (2000), 147–152.

10. M.I. Dvornik, Nanostructured WC–Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **28** (2010), 523–528.

11. Thomas Klünsner, Stefan Marsoner, Reinhold Ebner, Reinhard Pippanb, Johannes Glätzle, Arndt Püschel, Effect of microstructure on fatigue properties of WC-Co hard metals, *Procedia Engineering*, **2** (2010), 2001-2010.

12. V.G. Zavodinsky, Small tungsten carbide nanoparticles: Simulation of structure, energetics, and tensile strength, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **28** (2010), 446–450.

13. J. Gurland, Microstructural aspects of the strength and hardness of cemented tungsten carbide, Advanced Research Projects Agency. Department of Defense. Contract SD-86. Materials Research Program, 1969, 25 p.

14. Креймер Г.С., Прочность твердых сплавов, Издательство: Металлургия, 1971, 2-е изд., 247 с.

15. Zhigang Zak Fang, Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2005, **23**, 119–127.

16. Tamotsu Fukatsu, Keiichi Kobori, Mitsuo Ueki, Micro-grained cemented carbide with high strength, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1991, **10**, Issue 2, 57-60.

17. А.С. Курлов, А.А. Ремпель, А. Leenaers, S. Van Der Bergh. Прочность на изгиб и микротвердость твердых сплавов WC-10%Co на основе порошков разной дисперсности, *Материаловедение*, 2009, № 4, 18-21.

18. Seung I. Cha, Soon H. Hong, Gook H. Ha and Byung K. Kim. Microstructure and mechanical properties of nanostructured WC-10Co cemented carbides, *Scripta mater.*, **44** (2001), 1535–1539.

19. Mu-Jen Yang and Randall M. German, Nanophase and superfine cemented carbides processed by powder injection molding, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2998, **16**, 107-117.

20.Ronald W. Armstrong, Oana Cazacu. Indentation fracture mechanics toughness dependence on grain size and crack size: Application to alumina and WC–Co, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, **24**, issue 2, p. 129-134.

21.L. S. SIGL, H. F. FISCHMEISTER, On the fracture toughness of cemented carbides, *Acta metall.*, **36** (4) (1988), 887-891.

№ 2 2011

22.K. Jia, T. E. Fischer, B. Gallois . Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites, *Nanostructured materials*, **10** (5) (1998), 875-891.

23. Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, Jin-Kook Yoon, Jung-Mann Doh, Consolidation of ultra fine WC and WC–Co hard materials by pulsed current activated sintering and its mechanical properties, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(1), (2007), 46-52.

24. In-Jin Shon, Byung-Ryang Kim, Jung-Mann Doh, Jin-Kook Yoon, Kee-Do Woo. Properties of nanostructured tungsten carbide and their rapid consolidation by pulsed current activated sintering, *Phys. Scr.*, 2010, **139**, 014043 -14044.

25. Silvana Luyckx, Mohamed Zunaid Alli. Comparison between V_8C_7 and Cr_3C_2 as grain refiners for WC-Co, *Materials and Design*, 2001, **22**, 507-510.

26. Стромберг А.Г., Семченко Д.П., Физическая химия, М.:Высш. Школа, 1973. 479 с.

27. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В., Химические диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наук. Думка, 1990, 246 с.

28.Креймер Г.С., Эфрос Л.Д., Воронкова Е.А., О реактивной диффузии углерода в вольфрам, *Журнал технической физики*. 1952, **22**, с. 858-876.

29.Бутуханов В.Л., Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Физико-химические основы углетермического восстановления природных материалов вольфрама, Химическая технология. 2001. №6. С. 25-30.

30. Hisashi Suzuki and Kozi Hayashi, The Strength of WC-Co Cemented Carbide in Relation to Structural Defects, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **16** (6)(1975), 353-360.

Сведения об авторах

Т.Б.Ершова: канд. техн. наук, ст. науч. сотр., зам. директора УРАН ИМ ХНЦ ДВО РАН Хабаровск, Россия, secretar@im.febras.ru.net, тел: +7(4212) 22-65-98.

М.И.Дворник: канд. техн. наук, ст. науч. сотр. УРАН ИМ ХНЦ ДВО РАН Хабаровск, Россия, Maxxxx80@mail.ru, тел: +7(4212) 22-65-98.

А.В.Зайцев: старший инженер УРАН ИМ ХНЦ ДВО РАН Хабаровск, Россия, alex-im@mail.ru, тел: +7(4212) 22-65-98.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д.

Государственное учебно-научное учреждение Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Изобретение относится к способам получения порошков гидроксиапатита кальция (ГАП), которые могут быть использованы для производства медицинских материалов, стимулирующих восстановление дефектов костной ткани, сорбентов и пр.

METHOD OF RECEIVING POWDER OF NANO-CRYSTALLINE CALCIUM HYDROXYAPATITE

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to method of receiving of powder of nano-crystalline calcium hydroxyapatite. Nano-crystalline calcium hydroxyapatite is received by interaction of calcium hydroxide and solution, containing phosphate-ions, herewith suspension of calcium hydroxide is prepared directly before interaction with solution, containing phosphate-ions from solutions of calcium acetate and potassium hydroxide, herewith amount of calcium hydroxide is from 50 up to 100% in mixture of calcium-bearing components.

EFFECT: receiving of hydroxyapatite powder with particles size 30 - 50nm.

Целью настоящего изобретения было получение нанокристаллического порошка ГАП.

В способе получения порошка нанокристаллического ГАП используют взаимодействие суспензии гидроксида кальция и раствора, содержащего фосфат-ионы. Согласно изобретению суспензию гидроксида кальция готовят непосредственно перед взаимодействием с раствором, содержащим фосфат-ионы, сливанием растворов ацетата кальция и гидроксида калия, при этом количество гидроксида кальция составляет от 50 до 100% в смеси кальцийсодержащих компонентов.

Суспензию наночастиц гидроксида кальция готовят взаимодействием ацетата кальция и гидроксида калия по реакции (1) при комнатной температуре, при 0≤х≤5.

Формирование наночастиц гидроксида кальция в значительной степени обеспечено присутствием в суспензии ацетат-ионов, которые вследствие адсорбции на поверхности наночастиц вновь образованной фазы препятствуют их росту по механизму растворение - кристаллизация.





PØA I AII, синтемрованного на суспензии Ca(OH); в водном растворе Ca(CHyCOO);, при Ca(OH);/Ca(OH);+Ca(CH)COO);)=75%



При наименьшем значении x = 0 весь ацетат кальция взаимодействует с гидроксидом калия с образованием малорастворимого соединения - гидроксида кальция. При x, превышающем 5, уровень pH при проведении синтеза ГАП снижается до значений, не обеспечивающих предпочтительное образование ГАП, могут образовываться другие фосфаты кальция.

рН полученной суспензии при $0 \le x \le 5$ составляет 11-12, что обеспечивает при взаимодействии с растворимым фосфатсодержащим компонентом - K_2 НРО₄ - предпочтительное образование ГАП.

К полученной суспензии гидроксида кальция в растворе, содержащем ионы кальция и ацетат-ионы,

по каплям добавляют раствор гидрофосфата аммония при постоянном перемешивании при температуре 50-70 °C. При температуре ниже 50 °C в ходе реакции образуется аморфный фосфат кальция, который при высокотемпературном обжиге преобразуется в трикальцийфосфат, что при получении керамики на основе ГАП нежелательно. При температуре выше 70 °C наблюдается интенсивное выделение уксусной кислоты, а размер частиц возрастает.

Полученную суспензию ГАП фильтруют, отфильтрованный осадок высушивают в тонком слое. По данным рентгенофазового анализа порошок содержит нанокристаллический порошок ГАП. Размер частиц ГАП составляет 30-50нм.

Экспериментальные данные показывают, что применение представленного способа позволяет получать нанокристаллический порошок ГАП с размером частиц 30-50нм.

Патент РФ 2362731

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Гребенников Е.П., Адамов Г.Е.

Изобретение относится к области нанотехнологии и может быть использовано для эффективного изменения физико-химических свойств образованной на поверхности наночастиц неорганической природы лигандной оболочки.

FORMING METHOD OF SURFACE OF SYNTHESISED NANOPARTICLES

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology and can be used for effective change of physicochemical properties of formed on nanoparticles surface inorganic nature of ligand envelope. For receiving of nanoparticles solution with ligand envelope into solution of metal salt in water or organic vehicle is successively introduced stabiliser solution, consisting ligands, and solution of reducer. After it is changed charge sign of ligand envelope by means of one-sided diffusion of substance molecules, changing charge sign of ligand envelope through the semipermeable membrane, into solution of nanoparticles. Additionally it is used membrane, allowing pores size less than size of nanoparticles, but

more than size of substance molecules, changing charge sign of ligand envelope. In the capacity of stabiliser it is used substance, molecules' size of which less than size of semipermeable membrane pores.

EFFECT: it is provided receiving of nanoparticles with ligand envelope with specified properties.

Изобретение направлено на создание эффективного способа формирования поверхности синтезированных наночастиц неорганической природы (металлических или полупроводниковых) с заданными функциональными свойствами образованной на поверхности наночастиц лигандной оболочки.

В способе формирования поверхности синтезированных наночастиц, включающем синтезирование наночастиц путём последовательного введения в раствор соли металла в воде или органическом растворителе раствора стабилизатора и раствора восстановителя, согласно изобретению производят функционализацию образованной при синтезировании лигандной оболочки путем односторонней диффузии молекул раствора функционализирующего вещества в полученный раствор наночастиц через полупроницаемую перегородку - мембрану, отделяющую раствор функционализирующего вещества от раствора наночастиц, размер пор которой меньше размера наночастиц, но больше размера молекул функционализирующего вещества, которые формируют - функционализируют лигандную оболочку.

Кроме того, в качестве стабилизатора используют вещество, размер молекул которого меньше размера пор полупроницаемой перегородки - мембраны.

Заявленная функционализация образованной при синтезировании лигандной оболочки путем односторонней диффузии молекул раствора функционализирующего вещества в полученный раствор наночастиц через полупроницаемую перегородку - мембрану, отделяющую раствор функционализирующего вещества от раствора наночастиц, обеспечивает формирование на поверхности наночастиц лигандной оболочки из молекул функционализирующего вещества с заданными функциональными свойствами, концентрация которых равна концентрации в исходном растворе функционализирующего вещества, при этом происходит значительное разбавление нежелательных примесей. Кроме того, при выборе в качестве стабилизатора вещества, размер молекул которого меньше размера пор полупроницаемой перегородки - мембраны, обеспечивается возможность замены образованной лигандной оболочки из стабилизатора на лигандную оболочку из функционализирующего вещества.

Патент РФ 2364471

ТРУБА ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА И СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Ушаков Н.В., Баранов В.Н., Заремба О.С., Селезенев В.А., Дубровин Е.Г.

Изобретение относится к области производства труб из композиционного материала, армированных нитью.

COMPOSITE MATERIAL TUBE AND ITS MANUFACTURE METHOD

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to fabrication of reinforced composite material tubes by way of filamentwinding technique which tubes are intended for operation under working overpressures and mechanical loads and is to be implemented in petrochemical and gas industries for pumping of overpressurised gas and other media as well as in other areas of technology. The tube consists of an inner polyolefin tube and a bearing layer with the bearing element represented by a reinforcement filament fabricated of ultrahighmolecular polyethylene and adhesion

№ 2

film layers represented by a strip of sevilen wound onto the inner tube. The inner tube has thin walls. One layer of filament is applied onto the film layer enwrapping the inner tube. An outer layer together with the film layer wound onto it is applied by way of circumferential winding; therebetween there are at least two layers applied by way of spiral winding with the gradients of the layers filaments relative to each other alternating in mutually opposite directions. Strength of bond between the filament coils and its spirally wound layer(s) wound onto the film enwrapping the tube. Strength of bond between the coils and the outer circumferential winding layer(s) is greater than tightness between the coils and the spiral winding layers which is due to difference in tension intensity during the film and the layers application.

EFFECT: invention ensures enhancement of the tube strength and resistance to aggressive media combined with reduction of the product weight, structural simplification, improvement of energy efficiency and endurance.

Задачей изобретения является создание трубы повышенной прочности, лёгкой, удобной при эксплуатации и недорогой, а также создание простого мало затратного способа её изготовления.

Труба из композиционного материала содержит внутреннюю трубу *1* из полиолефина, например из полиэтилена ПЭ-63 или ПЭ-80, выполненную тонкостенной, и несущий слой. Несущим элементом в этом слое является армирующая нить из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с линейной плотностью от 20 до 110 текс, намотанная слоями, и адгезионные слои из плёнки 2 в виде полосы из сэвилена, намотанной на внутреннюю трубу 1. Несущий слой содержит, по меньшей мере, один слой 3 окружной намотки нити, нанесённый на плёнку 2, покрывающую внутреннюю трубу 1, и, по меньшей мере, один наружный слой 4, выполненный окружной намоткой, с намотанным на него слоем плёнки 2, а между ними, по меньшей мере, два слоя 5 - спиральной намоткой с чередованием наклона нитей одного слоя относительно другого во взаимно противоположных направлениях. Прочность соединения между витками нити и её слоями 5 со спиральной намоткой больше, чем между внутренней трубой 1 и витками нити и её слоем 3 или слоями окружной намотки, намотанным на плёнку 2, покрывающую эту трубу 1, а прочность соединения между витками и слоем 4 или слоями наружной окружной намотки больше плотности между витками и слоями 5 спиральной намотки, что обусловлено различием в натяжении при намотке плёнки 2 и слоёв. Слой плёнки 2, намотанный на внутреннюю трубу 1, выполнен с натяжением меньшим, чем последующие слои плёнки 2, и меньшим, чем натяжение нити слоя 3 окружной намотки, нанесённой на плёнку 2, для обеспечения прочности соединения внутри несущего слоя большим, чем между внутренней трубой 1 и несущим слоем, а наружный слой 4, выполненный окружной намоткой нити, и плёнки 2, намотанной на него, выполнены с наибольшим натяжением для стягивания трубы 1. Все слои нитей расположены параллельно друг другу с одинаковой плотностью намотки для каждого слоя, при этом угол наклона линии намотки и плотность намотки определяются величиной и характером эксплуатационных механических нагрузок, а количество слоёв с окружной (с углом наклона к оси трубы в диапазоне от 87 до 93°) и спиральной (с углом наклона от 60 до 85 и от 95 до 120°) намоткой определяется соотношением нагрузки, создаваемой за счёт внутреннего давления в трубе рабочей средой и внешних механических воздействий.

Плёнка 2 изготовлена из сэвилена - сополимера полиэтилена с винилацетатом с массовым содержанием последнего до 30%, имеющего высокую адгезию к полиэтилену, из которого изготовлена внутренняя труба 1, и пониженную по отношению к нему температуру размягчения, толщиной от 30 до 100мкм, что обеспечивает заполнение пространства между витками и между слоями намотанной нити 2 при последующей термообработке и высокое качество адгезии, при этом плёнка 2 намотана по спирали внахлест или встык. Для соединения внутренней трубы 1 с несущим слоем использована термообработка.

Изготовление трубы осуществляться в едином процессе с выпуском трубы на заводе-изготовителе непосредственно после экструдирования или непосредственно на промысле или трубопроводе, поскольку используемое оборудование отличается простотой и надёжностью и может работать в полевых условиях.

Полиэтиленовая тонкостенная труба, используемая в качестве внутренней, при изготовлении трубы из композиционного материала подаётся на направляющий ложемент 3. Очередная труба также подаётся на

ложемент 3 и прижимается к торцу предыдущей. Последняя подаётся с постоянной скоростью толкающими роликами 4 по направляющему ложементу 3, захватывается подающими роликами 5 и поступает в зону изготовления несущего слоя, состоящую из первого 6 вертлюга, который укладывает на её поверхность спиральной намоткой полосу из сэвилена - сополимера полиэтилена с винилацетатом с массовым содержанием последнего до 30% внахлест или встык, установленных по ходу движения трубы второго 7 вертлюга, который укладывает окружной намоткой армирующую нить из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с линейной плотностью от 20 до 110 текс, третьего 8 вертлюга, укладывающего поверх первого слоя витков нитей плёнку в виде полосы из сэвилена, четвертого 9 вертлюга, укладывающего на плёнку армирующую нить спиральной намоткой, и пятого 10 вертлюга, укладывающего поверх этого слоя нитей снова плёнку. На плёнку шестой 11 вертлюг укладывает армирующую нить также спиральной намоткой, но с укладкой витков нити в противоположном направлении, на которую седьмым 12 вертлюгом опять накладывается слой плёнки. Восьмым 13 вертлюгом по плёнке наматывается слой наружной окружной намоткой нити и девятый 14 вертлюг укладывает последний - наружный слой плёнки. Очередная тонкостенная труба и последующая также проходит все стадии намотки по мере продвижения, задаваемого направляющими парами роликов 15. Пленку на трубу и на слои нитей наматывают спиральной намоткой встык или внахлёст. Затем труба поступает в туннельную печь 1, в которой в первой зоне обеспечивается нагрев до температуры размягчения плёнки. В этой зоне несущий слой монолитизируется и приобретает необходимую прочность и необходимое сцепление с поверхностью внутренней трубы. На выходе из печи 1 трубу охлаждают. Отрезное устройство 2 производит разрезку армированной трубы.

Величина подачи, задаваемая толкающими роликами 5, может дискретно меняться от 10 до 50мм/ сек. При этом необходимый угол и шаг укладки нитей обеспечивается изменением количества шпуль на вертлюге (три или шесть) и скорости его вращения. Реально установка обеспечивает углы укладки от 30° до 89°, нормальный шаг при этом составляет 310 мм. Шпуля вмещает до 0,5кг нитей с линейной плотностью 44 текс из сверхвысокомолекулярного полиэтилена ЗАО «Полинит» (ТУ 2211-153-002033335-



2004) с молекулярной массой 2,7×106 углеродных единиц, или такое же количество (по массе) полосы шириной 50 мм, толщиной 80100 мкм из сэвилена марки 113 (вертлюг для полосы содержит одну такую шпулю). Намотку слоя плёнки на внутреннюю трубу осуществляют с натяжением меньшим, чем последующие слои плёнки, и меньшим, чем последующие слои плёнки, и меньшим, чем натяжение нити слоя окружной намотки, нанесённой на плёнку, для обеспечения прочности соединения внутри несущего слоя большим, чем между внутренней трубой и несущим слоем, а наружный слой окружной намотки и плёнки, намотанной на него, выполняют с равным натяжением для стягивания трубы.

Температура среды в тоннельной печи *1* в зоне нагрева составляет 180...200 °С, при этом за время пребывания в этой зоне несущий слой нагревается до 105...120 °С. Этот уровень температуры является достаточным для достижения полной термопластификации и формирования монолитной структуры и в то же время не ухудшает механические свойства армирующих нитей.

Укладку витков окружной намоткой осуществляли с шагом не более Змм/об, витков спираль-

ной - 6мм/об. Натяжение нити при окружной намотке на плёнку на внутреннюю трубу 1,5±0,1кгс и плёнки 0,1±0,05кгс, при наружной окружной намотки нити 1,8±0,1кгс и плёнки 0,25±0,05кгс, при спиральной намотке нити 1,6±0,1кгс и плёнки 0,2±0,1кгс. Намотка производилась со скоростью 130±10об/мин. Минимальное общее количество слоёв - 4. При этом соотношение числа рядов с окружной намоткой нити и спиральной определяется соотношением нагрузки на несущий слой, создаваемой за счёт внутреннего давления в трубе рабочей средой и внешних механических воздействий. В любом случае число слоёв, в которых выполняется окружная намотка, должно быть не менее двух - внутренний и внешний. На опытно-экспериментальном оборудовании осуществлялась намотка на внутреннюю трубу 4 слоя: два окружной намоткой, два - спиральной. Толщина плёнки от 30 до 100мкм выбирается в зависимости от расчётных нагрузок и толщины используемой нити, но при любых условиях на нижний (внутренний) слой и поверхностный (наружный) укладывается нить максимальной толщины. Толщина (линейная плотность) нити выбирается, исходя из расчётных нагрузок на трубу в процессе эксплуатации и конструкции трубы, также как и число слоёв в несущем слое. При выполнении расчётов берутся фактические показатели прочности используемой партии нити, в среднем значения прочности на растяжение и разрыв находятся в диапазоне 250-300г/текс. Существенным достоинством нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена является самая низкая плотность среди существующих высокопрочных волокон, близость по химической природе материалу внутренней трубы из полеолефинов, химическая стойкость к агрессивным средам, практически нулевое влагопоглощение. При прочих преимуществах использование этой нити обеспечивает наилучшие показатели по прочности и массе получаемой трубы. При любых условиях на внутреннюю трубу и при формировании наружного слоя наматывают нить максимальной линейной плотности и плёнку максимальной толщины в используемых диапазонах. Это обеспечивает наиболее плотную укладку и взаимопроникновение при термообработке слоёв и повышение прочности соединения, а также эффективное стягивание трубы наружным слоем и повышение механической прочности поверхности трубы. Вместе с тем, при этом обеспечивается наиболее полное заполнение пространства между витками и между слоями намотанной нити разной линейной плотности при последующей термообработке и повышение прочности соединения внутри получаемой трубы, а также полное заполнение пространства между витками на её поверхности и эффективное оформление внешней поверхности трубы.

При термообработке полученной заготовки используется тот факт, что сэвилен - сополимер полиэтилена с винилацетатом с массовым содержанием последнего до 30%, имеет высокую адгезию к полиэтилену и пониженную по отношению к нему температуру размягчения. Это обеспечивает эффективное размягчение плёнки из сэвилена при разогреве конструкции до температуры 100-110 °C, в то время как внутренняя труба и армирующая нить сохраняют свою форму и прочность, поскольку у полиэтилена низкого давления, из которого они изготовлены, температура плавления составляет 125-135 °C. При этом достигается полное заполнение межвиткового пространства в рядах намотки и между рядами намотанной высокопрочной нити. В результате чего обеспечиваются высокие адгезионные характеристики соединения слоёв и образование монолитной структуры несущей оболочки, высокое качество адгезии между несущей оболочкой и внутренней трубой.

Для обеспечения внешнего давления при термообработке изготовленная заготовка - труба может обматываться лентой из термоусаживающегося материала, которую после проведения термообработки сматывают или оставляют на трубе, в последнем случае она выполняет функции внешнего слоя. После остывания труба в зависимости от диаметра свёртывается в бухты при диаметре до 100 мм или нарезается на мерные отрезки при диаметре более 100мм.

Изготовленные трубы подвергали испытаниям с целью установить стойкость к внутреннему давлению, создаваемому в образце трубы, наполненном водой. На первом этапе устанавливалось предельное давление для испытуемого образца при температуре 20 °C. Образец не претерпел изменений до 41бар - предельного давления испытательного оборудования. Вторым этапом было определение стойкости образца трубы к постоянному внутреннему давлению при температуре 20 °C. В образце трубы, наполненной водой, с помощью сжатого воздуха было создано постоянное внутреннее давление 39 бар. После выдержки в течение 425 часов образец не претерпел изменений. По заключению службы управления качества ОАО «КА-

№ 2	Композиты и наноструктуры
2011	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

ЗАНЬОРГСИНТЕЗ» результаты испытаний образцов труб позволяют предположить возможность их эксплуатации при давлениях не менее 25бар.

Труба является экологически более безопасной относительно пластмассовых труб, используемых на промыслах и трубопроводах, имеет повышенную коррозионную стойкость, увеличенный срок службы, низкую стоимость, а также может использоваться для работы при повышенных давлениях транспортируемых рабочих сред.

Патент РФ 2364509

ИЗОСТАТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

Пасечник Н.В., Сивак Б.А., Шляхин А.П., Тришкин В.Г., Шушурин С.Н., Лебедев Н.Б., Шляхин А.Н., Белов О.Э.

ОАО АКХ «Всероссийский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт металлургического машиностроения имени академика Целикова»

Изобретение относится к оборудованию для исследования и производства электропроводящих твёрдых и жидких композиций при высоких давлении и температуре.

ISOSTATIC FOR PRODUCTION OF ELECTRO-CONDUCTING COMPOSITIONS AT HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: isostatic consists of power container, leak tight closed with upper and lower plugs with sealing, one of which is made with port for vaccumising and supply of working gas, creating working chamber. A heater and thermo-insulating hood secured on one of plugs are arranged inside the chamber; there is also arranged a bed plate on the lower plug; a vessel for electro-conducting composition is located on the bed plate. Also isostatic is equipped with a facility for electric effecting a composition and for measurement of electric-technical characteristics of the composition; the facility contains not less, than two electric insulated inputs with contacts. The working vessel is electrically insulated from the composition and the bed plate; it is truncated with a lengthwise flat wherein thermocouples and electric insulated inputs with contacts are assembled; the working vessel is equipped with insertions out of dielectric material; the inputs with contacts pass through the insertions. For processing a liquid composition the isostatic is equipped with a cover, fastened on a case of the working vessel, the isostatic is also equipped with a vessel for collection of composition; the vessel is secured on the lower plug. Notably, the cover is made in form of a cartridge.

EFFECT: expanded functionality, increased efficiency of isostatic at operation with aggressive compositions.

Изобретение решает задачу расширения технологических возможностей оборудования при уменьшении отрицательного влияния вышеперечисленных недостатков.

Изостат состоит из контейнера 1, верхней 2 и нижней 3 пробок с уплотнениями 4, нагревателя 5, имеющего несколько зон нагрева, теплоизоляционного колпака 6, рабочего сосуда 7 с крышкой 8, установленного на столе 9 нижней пробки 3. Рабочий сосуд 7 с исследуемой композицией 10 имеет вставки 11, электроизолирующие вводы 12, соединённые с контактами 13, опущенными в исследуемую композицию 10. Вставки 11 могут быть установлены как в стенке рабочего сосуда 7, так и в его крышке 8. При обработке твёрдых

Композиты и наноструктуры	
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	

композиций процесс можно проводить без крышки 8. Если исследуемая композиция жидкая, то для её сбора, в случае закипания жидкости, предусмотрен сосуд 14, установленный на нижней пробке, при направлении потока жидкости через крышку 8 сосуда 7, выполненную в виде стакана, боковая поверхность 15 которого является отражателем. Вдоль рабочего сосуда 7 выполнена лыска для размещения термопар 16 и вводов 12 для замера электротехнических параметров композиции. Часть вводов 12 может быть использована не только для замера, но и для подачи напряжения от независимого источника тока. Для уменьшения нагрева нижняя пробка 3 теплоизолирована от рабочей зоны.

После загрузки в рабочий сосуд исследуемых композиций, которые могут быть как твёрдыми, так и жидкими, он подаётся в контейнер. Пробка закрывается, герметизируя замкнутое пространство контейнера, которое вакуумируется через отверстие в одной из пробок. Затем источником давления газа производится подача рабочего газа в полость контейнера и включается нагрев. При обработке жидких композиций нагрев осуществляется до температур, не превышающих критическую для данной жидкости. Например, если жидкая композиция включает воду (растворы кислот или щелочей), то нагрев может происходить до температур ниже 374 °C при давлении выше 22,1МПа.

В процессе рабочей выдержки осуществляются замеры электротехнических параметров исследуемой композиции с помощью электроизолированных вводов, соединённых с контактами. Вводы могут быть использованы не только для замера электротехнических параметров композиции, но и для подачи электрического воздействия на неё, в результате которого осуществляется ионизация композиции, способствующая прохождению требуемых физико-химических превращений в ней, например, при получении водорода из водородсодержащей композиции. В случае необходимости возможно использование четырёх и более вводов для одновременного замера электрических параметров и электрического воздействия на композиции. Для предотвращения утечек тока и искажения показаний параметров внутренняя часть рабочего



№ 2 2011

Композиты и наноструктуры
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

сосуда покрыта слоем электроизоляции (например, эмалевым покрытием, химически инертным по отношению к жидкой композиции), а сам сосуд электроизолирован от стола, на котором он установлен.

При обработке жидких композиций крышка должна быть жёстко закреплена в рабочем сосуде. В этом случае концентрация пара жидкой фазы в рабочем сосуде значительно превосходит её концентрацию в рабочем пространстве контейнера, что увеличивает долговечность деталей рабочей камеры. Кроме того, сокращаются время нагрева и затраты электроэнергии при нагреве и выдержке.

После достижения требуемых технологических параметров и выдержки производится охлаждение и сброс давления газа. При температуре, превышающей температуру кипения жидкой композиции при атмосферном давлении и сбросе давления, возможно её закипание, в результате чего возможен её выплеск в зазоры между крышкой и сосудом. Выброс может происходить как за счёт снижения температуры кипения жидкости при сбросе давления, так и за счёт выхода из жидкости растворенного в ней рабочего газа. При этом агрессивная жидкая композиция может повредить нагреватель, колпак и нижнюю пробку, поэтому для предотвращения повреждения предусмотрен сосуд для сбора жидкости.

После окончания охлаждения до температуры ниже температуры кипения жидкой композиции при атмосферном давлении и сброса давления, рабочий сосуд извлекается из контейнера.

Изобретение решает задачу расширения технологических возможностей и повышения работоспособности изостата при работе с агрессивными твёрдыми и жидкими композициями за счёт:

- замера электротехнических характеристик исследуемых композиций,
- дополнительного электрического воздействия на композицию,
- предотвращения утечек тока, возникающих в композиции,
- улучшения использования рабочего пространства,
- снижения возможного выплеска агрессивных электропроводящих жидких композиций,
- предотвращения химического воздействия жидких композиций на нагреватель, колпак и нижнюю пробку.

Патент РФ 2366540

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кванин В.Л., Балихина Н.Т., Мержанов А.Г.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Изобретение относится к области порошковой металлургии, более конкретно к способу изготовления изделий из порошковых материалов в режиме горения (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза CBC).

MANUFACTURING METHOD OF PRODUCTS MADE OF POWDER MATERIALS

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: from exothermal reactionary charge of initial components it is pressed charge briquette and it is located in mould in inert powder atmosphere from friable heat insulator. On surface of charge briquette it is laid gas permeable insulating barrier, in which by whole surface there are implemented openings. Pitch between centers of openings not less than three radiuses of these openings. On insulating barrier it is laid additionally layer of charge, combustion temperature of which is equal or less than combustion temperature of charge briquette. In additional

№ 2 2011 layer of charge there are installed two or more initiating devices and it is initiated combustion reaction, herewith hot products of synthesis through openings in gas permeable insulating barrier it is inflamed charge briquette. After what it is implemented pressing, extraction of product from mould and cooling.

EFFECT: increasing of outlet and quality of yield, ability of increasing of overall dimensions of objective items.



Техническим результатом изобретения является повышение качества и выхода годного продукта, а также возможность получения целевых изделий крупных габаритов.

В расположенную на прессе пресс-форму 1 на слой сыпучего материала 2 помещают спрессованный шихтовый брикет 3 из экзотермической смеси по форме заданного изделия, на шихтовый брикет укладывают газопроницаемый изоляционный слой 4, в котором по всей его поверхности выполнены отверстия с шагом не менее трёх радиусов между центрами отверстий, на изоляционный слой укладывают дополнительно слой 5 из шихты, температура горения которого равна или выше температуры горения шихтового брикета. В указанном дополнительном слое шихты устанавливают два или более инициирующих устройств 6, сверху засыпают сыпучим материалом 2 (песок) и закрывают пресс-форму пуансоном 7. На

все инициирующие устройства, установленные в дополнительном слое шихты, подают ток, инициируют реакцию горения в слое, а шихтовый брикет воспламеняется горячими продуктами синтеза, через отверстия в газопроницаемом изоляционном слое. После окончания горения шихтового брикета приступают к горячему деформированию. Готовое изделие удаляют из пресс-формы, охлаждают, после чего отделяют дополнительные слои механически, в случае необходимости шлифованием.

Воспламенение шихтового брикета происходит через многочисленное количество отверстий в газопроницаемом слое. Причём этот слой шихты дополнительно разогревает шихтовый брикет, за счёт чего уменьшается время сгорания брикета, а дефекты от поджогов остаются в газопроницаемом слое. За счёт этого прессование происходит в изотермических условиях, что особенно важно при получении крупногабаритных изделий.

Таким образом, при поджоге шихтового брикета через отверстия в газопроницаемом слое многократно увеличивается количество точек воспламенения, и дефекты от встречных волн горения минимизируются. Установленные два и более поджога на дополнительном слое шихты уменьшают время сгорания шихтового брикета.

Патент РФ 2367541

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА

Воробьёва М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н.Н.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»

Изобретение относится к металлургии редких тугоплавких металлов, а именно к способам получения нанодисперсных порошков молибдена из его соединений восстановлением с использованием газообразных восстановителей.

METHOD OF RECEIVING OF NANO-DISPERSED POWDERS OF MOLYBDENUM

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: para-molybdate of ammonium is restored in two stages. At the first stage initial para-molybdate of ammonium is restored by gaseous ammonia at uniform heating at a rate of lifting of temperature 180-200°C/hour up to achievement of temperature 540-560°C with receiving of intermediate compound, containing oxide-nitride phases of molybdenum. Then it is smoothly raised temperature up to 850°C and it is restored intermediate compound at the second stage up to metal by gaseous hydrogen with isolation at specified temperature during 2.0-2.5 hours. Additionally the first and the second stages of restoration is implemented in the same reactionary volume by means of changing of compound of gaseous phase, fed into reaction zone.

EFFECT: it is provided receiving of powder with content of admixtures of introduction not higher than 50 ppm (99,995 wt %) and achievement of yield not lower than 80-85%.

Техническим результатом изобретения является получение порошка молибдена наноразмерной структуры в виде квазидвумерных кристаллитов.

Сущность способа заключается в последовательном двухстадийном восстановлении исходного парамолибдата аммония до металлической формы молибдена при использовании различных газообразных восстановителей и температуры.

Отличительной особенностью способа является использование газообразного аммиака в качестве восстановителя на первой стадии восстановления парамолибдата аммония, которую проводят при равномерном нагревании от комнатной температуры до температуры 540-560°С со скоростью нагрева 180-200°С/час.

В этих условиях образуются промежуточные оксидно-нитридные молибденовые фазы с частицами кубической формы и размером 0,2-0,4мкм.

На второй стадии процесса при восстановления полученных оксидно-нитридых молибденовых фаз с использованием в качестве газообразного восстановителя - водорода в заявленном режиме (температуре не выше 850 °C и выдержке 2,0-2,5 часа) получают слабоспечённые субмикронные гранулы порошка молибдена, состоящие из квазидвумерных кристаллитов со средним размером от 30 до 80нм.

Обе стадии восстановления проводят в одном реакционном объёме, меняя состав газовой фазы и температуру нагрева.

Способ прост в осуществлении и не требует сложной аппаратуры. Кроме того, заявленные существенные признаки обеспечивают высокую степень преобразования исходного парамолибдата в молибден с выходом целевой фазы с нанокристаллической структурой не менее 80%.

Дополнительным положительным результатом заявленного изобретения, кроме получения молибдена нанокристаллической структуры, является создание благоприятных условий, предотвращающих поглоще-

ние поверхностью получаемых субмикронных гранул примесей внедрения. Таким образом, в конечном результате получают материал с новыми качественными характеристиками и с высоким выходом.

Обоснование параметров.

Проведение первой стадии восстановления со скоростью подъёма температуры 180-200 °С/час до достижения значения 540-560°С при восстановлении аммиаком парамолибдата аммония обеспечивает формирование промежуточной оксидно-нитридной фазы с частицами кубической формы и размерностью 0,2-0,4мкм.

Недостижение температуры 540 °С или превышение её более 560 °С, а также проведение первой стадии восстановления парамолибдата аммония со скоростью подъёма температуры менее 180°С/час или более 200°С/час приведёт либо к снижению полноты превращения и образованию недовосстановленных оксидно-нитридных молибденовых фаз, либо к образованию крупных конгломератов. В обоих случаях нарушается кубическая форма частиц и размеры (более 0,4мкм). В результате этого на второй стадии восстановления снижается выход в металлический порошок с наноразмерной структурой.

Таким образом, на первой стадии процесса восстановления существенными признаками являются скорость нагрева и температура, а количество подаваемой смеси может изменяться в зависимости от объёма реактора и массы загрузки.

Восстановление оксидно-нитридных молибденовых фаз водородом на второй стадии процесса при температуре выше 850 °C, а также сокращение или увеличение времени выдержки при этой температуре менее 2,0 час или более 2,5 час приводит к снижению полноты восстановления и увеличению размера получаемых частиц порошка молибдена, выход фазы нанодисперсного порошка снижается.

Изобретение позволяет получить следующий положительный эффект:

1. Обеспечивает получение порошка молибдена нанокристаллической структуры с содержанием примесей внедрения не выше 50 ppm (99,995 мас.% - основа).

2. Обеспечивает достижение выхода порошка молибдена нанокристаллической структуры не ниже 80-85%.

Патент РФ 2367543

№ 2

2011

СПОСОБ ОБРАБОТКИ НАНОАЛМАЗОВ

Чиганова Г.А., Мордвинова Л.Е., Якимов И.А.

ГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Изобретение относится к обработке наночастиц алмаза - продукта детонации взрывчатых веществ.

METHOD OF NANODIAMONDS TREATMENT

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used for preparation of detonation nanodiamonds suspension with positively charged particles. The nanodiamonds powder is dispersed with ultrasound in the saturated solution of polyvalent metals salts, the obtained mixture undergoes the thermal treatment up to drying, heated at 380-520 K during 30 min and washed with water up to ion absence in the wash water.

EFFECT: obtaining of the nanodiamonds with positively charged particles in the water suspensions at low process time and decrease of reagents toxicity.

В основу изобретения положена задача получения наноалмазов с положительным зарядом частиц в водных суспензиях при невысокой длительности процесса и снижении токсичности реагентов.

№ 2	Композиты и наноструктуры
2011	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

Способ обработки наноалмазов, включает термообработку наноалмазов в растворе модифицирующего соединения, отмывку от избытка модифицирующего соединения, наноалмазы предварительно диспергируют в растворе модифицирующего соединения, термообработку производят до высушивания смеси, после чего прогревают при 380-520 К, а в качестве модифицирующего соединения используют насыщенные растворы солей многовалентных металлов.

Способ обработки наноалмазов позволяет производить перезарядку отрицательно заряженных частиц получать наноалмазы с положительным зарядом частиц в водных суспензиях, которые можно использовать при получении композиционных гальванических и электрофоретических покрытий, композиционных материалов по золь-гель технологиям.

Патент РФ 2367596

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТ-ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ БИОМАТЕРИАЛОВ

Баринов С.М., Фадеева И.В., Фомин А.С., Бакунова Н.В., Смирнов В.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

Изобретение относится к медицине, в частности к кальцийфосфатным керамическим материалам, предназначенным для изготовления костных имплантатов и/или замещения дефектов при различных костных патологиях.

METHOD OF OBTAINING NANO-SIZED POWDER BASED ON TRICALCIUM PHOSPHATE AND HYDROXYLAPATITE SYSTEM FOR CERAMIC BIOMATERIAL SYNTHESIS

FIELD: construction.

SUBSTANCE: invention claims method of obtaining nano-sized powders based on tricalcium phosphate and hydroxylapatite system for ceramicbiomaterial synthesis. Invention concerns calcium phosphate ceramic materials intended for manufacturing of bone grafts and/or defect area replacement for various bone pathologies. Humid powders obtained by chemical reaction are flushed by organic fluids to remove water excess. Ultradisperse calcium phosphate powders with specific surface area of over 90 m²/g are obtained after drying and thermal processing. Nano-sized powder composition is close to natural bone tissue (corresponding to hydroxylapatite and tricalcium phosphate system). High specific surface of powders allows for their application in obtaining biomaterials with fine dispersed or nanocrystalline structure.

EFFECT: reduced aggregation degree, enhanced specific surface.

Техническим результатом изобретения является повышение удельной поверхности порошков с атомарным соотношением Ca/P от 1,4 до 1,8, составы которых соответствуют системе ТКФ-ГА.

Порошок, полученный в результате химического осаждения, промывают последовательно сначала водой, этанолом и затем толуолом. После фильтрования, сушки, порошок прокаливают. Для получения порошков с различным соотношением по фазовому составу в системе ТКФ-ГА, операцию осаждения ведут при разных значениях pH. Для снижения степени агрегированности и повышения удельной поверхности влажные порошки, полученные в результате химического взаимодействия, промывают водой для удаления растворимых примесей, затем этанолом для вытеснения воды из порошка и толуолом для последующего замещения этанола. При постепенном замещении содержащейся в порошке воды на этанол, этанола на толуол получают влажную суспензию из осажденного порошка и толуола. В отличие от предыдущих промывающих жидкостей толуол имеет более низкое значение поверхностного натяжения, что позволяет получать более дисперсные порошки вследствие снижения поверхностных сил, стягивающих порошки в агрегаты при их сушке. Окончательное удаление жидкости осуществляется при сушке на воздухе при 100-150 °C. Формирование фазового состава осуществляется при термообработке порошков на 150-900 °C, когда порошки характеризуются атомарным соотношением Са/Р от 1,48 до 1,69 и при термообработке на 900-1000 °C, когда порошки характеризуются соотношением фаз ГА и ТКФ. В результате термообработки при 150-900 °C формируются менее закристаллизованные наноразмерные порошки с площадью удельной поверхности 120-200м²/г и размером частиц 10-60нм, при дальнейшем подъёме температуры формируются бифазные порошки с меньшим значением площади удельной поверхности - до 120м²/г.

В случае изменения последовательности промывки порошков жидкостями или отсутствием при промывании любой из них (спирт, толуол) площадь удельной поверхности синтезированных порошков снижается до величин меньше заявочных. При термообработке порошков выше 1000 °C площадь удельной поверхности получаемых порошков меньше 90м²/г, размер частиц более 100нм.

Патент РФ 2367633

МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИТ

Корогодов Ю.Д., Гаврилин И.В., Кравченко М.В.

ГОУ ВПО Владимирский государственный университет (ВлГУ)

Изобретение относится к композиционным материалам, в частности к металломатричным композитам.

METALLO-MATRIX COMPOSITE

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: composite contains tin, stibium, copper and silicon carbide particles, at following ratio of components, wt %: stibium - 10.0-12.0, copper - 0.5-1.5, silicon carbide - 1.0-15.0, tin - the rest.

EFFECT: increasing of antifrictional and mechanical properties, increasing of temperature durability of material.

Задачей настоящего изобретения является создание металломатричного композиционного материала, обладающего улучшенными антифрикционными и механическими свойствами и повышенной температурной стойкостью. Получение композиционного металломатричного сплава с более высоким уровнем изложенных свойств обеспечивает повышение эксплуатационной надежности и общего ресурса работы машин и агрегатов, где используются подшипники скольжения.

Металломатричный композит, содержащий олово, сурьму, медь, дополнительно содержит частицы карбида кремния при следующем соотношении компонентов, мас.%: сурьма 10,0-12,0, медь 0,5 - 1,5, карбид кремния 1,0-15,0, олово остальное.

Композиционный материал изготавливается следующим способом. Баббит Б83 расплавляют в печи сопротивления под слоем древесного угля. После достижения температуры 350-400 °C снимают покровный слой древесного угля и затем вводят порошок карбида кремния. Ввод порошка карбида кремния в расплавленный баббит производится механическим замешиванием. Полученный композиционный сплав

Композиты и наноструктурь	l
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	5

выливают в металлическую форму. Из полученных слитков вырезают образцы для определения твердости и антифрикционных свойств.

Поставленный технический результат достигается тем, что вводимые в матрицу дисперсные частицы карбида кремния являются дополнительными, кроме интер-металлидов SnSb, точками опоры, располагающимися в мягкой матрице. На трущейся поверхности подшипника формируется шероховатость, приводящая к созданию микроподшипников, которые образуют микроклинья из смазки, переводя работу подшипников из режима граничного трения в жидкостный или полужидкостный. Микроклинья смазки, а также выступающие из мягкой основы твёрдые интерметаллиды SnSb и дисперсные частицы карбида кремния способны воспринимать большие, чем в известном сплаве, нормальные давления трущейся пары и снижать коэффициент трения, т.е. улучшать антифрикционные свойства металломатричного композиционного материала. При всем этом представилась возможность снизить содержание меди в сплаве без ущерба служебным свойствам.

Металломатричный композиционный материал обладает более высокой твёрдостью, допускает более высокие нагрузки при трении и более высокую температуру и одновременно имеет более низкий коэффициент трения.

Содержание карбида кремния в композите менее 1% не даёт существенного снижения коэффициента трения, а увеличение концентрации более 15% приводит к ухудшению технологических свойств. Уменьшить содержание меди в композиционном сплаве с добавками карбида кремния представляется возможным благодаря появлению дополнительных опорных поверхностей, что приводит к повышению несущей нагрузки композита при меньшем содержании меди.

Патент РФ 2367696

№ 2 2011