## Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

## Научно-технический журнал

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

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

<b>Учредители:</b> ИФТТ РАН ООО «Научно-техническое предприятие «Вираж-Центр»	Главный редактор С.Т. Милейко д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия Редакционная коллегия М.И. Алымов члкорр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия
Редакция: ИФТТ РАН Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл. Тел./Факс: +7(49652)22493 http://www.issp.ac.ru Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко	<ul> <li>Р. А. Андриевский</li> <li>д-р физмат. наук, ИПХФ РАН, Россия</li> <li>Ю.О. Бахвалов</li> <li>д-р техн. наук, ГКНПЦ им. Хруничева, Россия</li> <li>С.И. Бредихин</li> <li>д-р физмат. наук, ИФТТ РАН, Россия</li> <li>Л.Р. Вишняков</li> <li>д-р техн. наук, ИПМ НАНУ, Украина</li> <li>В В Вихулин</li> </ul>
Издательство: 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	<ul> <li>в. в. викулия</li> <li>проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ»</li> <li>в.М. Кийко</li> <li>канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия</li> <li>Ю.Р. Колобов</li> <li>д-р физмат. наук, проф., БелГУ, Россия</li> <li>в.И. Костиков</li> <li>члкорр. РАН, МИСИС, Россия</li> <li>А.М. Куперман</li> <li>д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия</li> <li>С.А. Лурье</li> <li>д-р физмат. наук, ВЦ РАН, Россия</li> <li>Б.Е. Победря</li> <li>д-р физмат. наук, проф., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия</li> </ul>
Директор журнала М.А.Мензуллов Вёрстка А.А.Мензуллов	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
Отпечатано: ООО «РПЦ ОФОРТ» г. Москва, пр-кт Будённого, 21 Заказ № Тираж 100 Цена – договорная	проф., США <b>T-W. Chou</b> проф., США <b>George C. Sih</b> проф., США <b>Shanyi Du</b> проф., Китай
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.	T. Ishihara         проф. Япония         А. Kelly         проф., Великобритания         А. 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 <b>L.М. Manocha</b> проф., Индия <b>V.М. Orera</b> проф., Испания <b>H. Schneider</b> проф., Германия <b>K. Schulte</b> проф., Германия <b>M. Singh</b>
на первои стр. ооложки: Puc. 1. эффект 1 индаля, наолюдаемыи в результате про- пускания светового пучка через образующуюся при гидролизе коллоидную си- стему стр. 52 статья «Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), полученный с применением золь-гель метода».	проф., США <b>H.D. Wagner</b> проф., Израиль

# **Composites and Nanostructures**

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

## ISSN 1999-7590

Editor-in-Chief:	Established by:
Professor S.I. Mileiko, Institute of Solid State Physics of RAS Russia	Solid State Physics Institute
Editorial Board:	Solid State I hysics institute
Professor M.I. Alymov	Russian Academy of Sciences
A.A. Baikov	(ISSP RAS)
Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia	
Professor R. A. Andriyevskii	and
Dr VI O. Bakhyalov	Science Technical Enterprise
Khrunichev State Research and Production Space Center, Russia	
Dr S.I. Bredikhin	«Virag-Centre» LID
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	
Professor A.R. Bunsell	
Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, France	ISSP RAS.
Professor <b>K. Chawla</b> University of Alabama USA	1551 KAS.
Professor T-W. Chou	2, Institutskaya str., Chernogolovka, Moscow district., Russia, 142432
University of Delawere, USA	Tel /Fax: $+7(49652)22493$
Professor T. Ishihara	101, 101, 101, 101, 100, 100, 100, 100,
Japan	http://www.issp.ac.ru/journal/composites/
Professor Shanyi Du	Editor: Nelli Prokopenko
Professor A Kelly	The second se
University of Cambridge, UK	
Dr V.M. Kiiko	Publishing House:
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	STE Virag-Centre LTD
Professor A. Koyama	
Kyoto University, Japan	49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow,
Professor Yu.R. Kolobov Belgorod State University Pussia	Russia, 105264.
Professor V.I. Kostikov	D1 7 405 700 04 72
State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys»,	Phone: / 495 /80 94 /3
Russia	http://www.mashizdat.ru
Professor W.M. Kriven	
The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA	Director of journal
Dr. A.M. Kuperman	$\lambda f \wedge \lambda f = 11$
Professor S A Lurie	M.A. Menzullov
Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia	
Professor L.M. Manocha	Making_un
Sardar Patle University, India	Making-up
Professor V.M. Orera	A.A.Menzullov
Instituto de Cinicia de Materiales, Spain	
Lomonosov Moscow State University Russia	
Professor H. Schneider	Subscriptions: please apply to one of the partners
Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany	of ISC "MK Davidiage in your country or to ISC
Professor K. Schulte	of JSC «MIK-Teriouica» in your country or to JSC
Technical University Hamburg – Hamburg, Germany	«MK-Periodica» directly:
Professor George C. Sih	<i>39. Gilvarovsky Street, Moscow Russia, 129110;</i>
Professor A V Serebryakov	$T_{2}l_{1} + 7(405) 681 0137 681 0763$
Institute of Solid State Physics of RAS , Russia	$F_{1} = F_{1}(495) (01-9157, 001-9705, 00005, 001-9705$
Professor V.G. Sevastyanov	Fax + 7(495) 681 - 3798
Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Russia	E-mail: info@periodicals.ru
Dr M. Sing	http://www.periodicals.ru
NASA Glenn Centre, USA	
FSUE ORPE «TECHNOLOGIVA» State Research Centre of the Dussian	(Inquire Komposity i nanostructury)
Federation, Russia	
Dr Leon Vishnyakov	Photo on the cover: Fig. 1. Tyndall effect observed as a result of propagation of
Frantsevich Insnitute for Problems of Materials Science, Ukrain	light beam through the colloid system formed during hydrolysis.
Professor H.D. Wagner	«FUNCTIONALLY GRADED COMPOSITE MATERIAL SIC/ $(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$
Weizmann Institute of Science, Israel	PREPARED VIA SOL-GEL TECHNOLOGY»p. 52

### СОДЕРЖАНИЕ

## Ю.О.Бахвалов, Г.Е.Мишензников, А.С.Анисимова, И.В.Ананин, А.В.Сидоров, А.А.Шмалько, В.П.Сергеев

В статье рассмотрены процессы разработки и исследования нового экспериментального антифрикционного износостойкого покрытия для использования в узлах, подвергающихся значительному фрикционному износу. Представлены результаты измерения некоторых физических параметров покрытия, а также его испытаний на герметичность и износостойкость. Приведены преимущества нового покрытия относительно гальванического покрытия, традиционно используемого для увеличения износостойкости деталей в условиях высоких фрикционных нагрузок (с. 5-13; ил. 1).

#### Д.А.Паршин, Л.С.Стельмах, А.М.Столин

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛА-СВЯЗКИ НА КИНЕТИКУ

На основе математического моделирования CBC-экструзии тугоплавких материалов в цилиндрической пресс-форме исследовано влияние дисперсности металла-связки на основные характеристики материала: плотность и разноплотность по высоте, получаемого изделия. Показано, что при использовании в качестве металла-связки ультра- и нанодисперсных порошков образцы получаются лучшего качества: стержни уплотняются до предельной плотности по всей длине (за исключением малой части стержня, находящейся у отверстия профилирующей матрицы) (с. 14-20; ил. 2).

### Н.Н.Головин, В.С.Зарубин, Г.Н.Кувыркин

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ,

Представлены количественные оценки эффективных модулей упругости и эффективного удельного модуля Юнга композитов на основе алюминиевой и магниевой матриц с включениями в виде фуллерена, механические характеристики которого определены путем математического моделирования (с. 21-31 ил. 7).

### Е.А.Корнеева, А.Н.Скоморохов, Ю.Р.Колобов, Г.В.Храмов,

И.Н.Кузьменко, В.В.Ракитянский

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ТИТАН-ПОКРЫТИЕ,

#### Л.И.Тучинский

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ С «ВОЛОКНАМИ ПУСТОТЫ» ......43

Предложена технология, базирующаяся на экструзии пластифицированных порошковых смесей и позволяющая трансформировать заготовки из «зелёных» композитов в пористые металлические и керамические материалы, которые могут быть представлены как композиты, армированные «волокнами пустоты» (микроканалами). Технология позволяет в широких пределах контролировать диаметр и объёмное содержание микроканалов в материале и анизотропиию его свойств. Полученные пористые структуры могут найти широкое применение при создании микроканальных химических реакторов, теплообменников, носителей катализаторов, форсунок, биоматериалов и др (с. 43-51; ил. 8).

### Е.П.Симоненко, Н.П.Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков,

#### Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов

ФУНКЦИОНАЛЬНО ГРАДИЕНТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ SiC/(ZrO,-HfO,-Y,O,),

Разработан метод получения тугоплавкого наноструктурированного порошка заданного состава в системе  $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$  с применением золь-гель техники; по данным РФА рассчитан средний размер областей когерентного рассеяния (OKP), с помощью СЭМ исследована микроструктура, определено термическое поведение на воздухе в интервале 20-1200°С, показано, что в сравнительно мягких условиях (температура 1000-1400 °С, время термической обработки 1-4 часа) происходит спекание порошка, в результате чего удельная площадь поверхности уменьшается с  $155\pm5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $7\div15 \text{ м}^2/\text{г}$ . Метод применен для создания функционально градиентного композиционного материала SiC/( $ZrO_2$ -HfO\_2-Y\_2O\_3) с приповерхностным слоем, уплотненным тугоплавкой оксидной матрицей, что также показано и методом компьютерной рентгеновской микротомографии высокого разрешения (с. 52-64; ил. 11).

## CONTENS

### Yu.O.Bahvalov, G.E.Mishenznikov, A.S.Anisimova,

### I.V.Ananin, A.V.Sidorov, A.A.Shmal'ko<sup>1</sup>, V.P.Sergeev

DEVELOPMENT AND STUDY OF AN ANTIFRICTIONAL WEAR-RESISTANT COATING

### D.A.Parshin, L.S. Stelmakh, A.M.Stolin

INFLUENCE OF THE METAL-SHEAF DISPERSION ON THE DENSIFICATION KINETICS		
UNDER SHS-EXTRUSION OF REFRACTORY MATERIALS	14	

On the basis of mathematical modeling SHS-extrusion of refractory materials in a cylindrical compression mould an effect of metal-sheaf dispersion on the basic characteristics of the material, density and heterogeneity of density on height of the sample is studied. It is shown that using as a metal-sheaf ultra- and nanodisperse powders yields the best quality: cores are obtained of a limiting density on all length (except for a small core part of a main matrix being at an aperture) (p. 14-20; fig. 2).

### N.N.Golovin, V.S.Zarubin, G.N.Kuvyrkin

### E.A.Korneeva, A.N.Skomorokhov, Yu.R.Kolobov, G.V.Khramov,

### I.N.Kuz'menko, V.V.Rakityansky

## ${\tt STRUCTURE} \ {\tt AND} \ {\tt PROPERTIES} \ {\tt OF} \ {\tt COMPOSITES} \ {\tt TITANIUM-COATING} \ {\tt PRODUCED}$

Results of a study of an effect of biocompatible coatings obtained by *microarc oxidation method* (MAC) on mechanical properties *of submicrocrystalline* (*SMC*) *titanium - coating* composite are presented. Microstructure, phase and elemental composition of test specimens obtained by means of electron microscopy and X-ray diffraction methods are discussed. An effect of coatings on the strength properties and elastic-plastic characteristics of the composite is considered (p. 32–42; fig. 6).

## L.Tuchinskiy

FABRICATION TECHNOLOGY FOR COMPOSITES WITH «VOID FIBERS» ......43

A technology that enables transformation of «green» composites into porous metals and ceramics, which may be presented as the composites «reinforced with gas fibers» (microchannels), is proposed. The technology is based on extrusion of plasticized powders. It makes possible a wide range control of the diameter and volume share of the microchannels in the material as well as its anisotropy. The resulting porous structures can be widely used in microchannel chemical reactors, heat exchangers, catalyst supports, burners, biomaterials, etc (p. 43–51; fig. 8).

## **E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov** FUNCTIONALLY GRADED COMPOSITE MATERIAL SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АНТИФРИКЦИОННОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ХРОМА И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Ю.О.Бахвалов<sup>1</sup>, Г.Е.Мишензников<sup>1</sup>, А.С.Анисимова<sup>1</sup>, И.В.Ананин<sup>1</sup>, А.В.Сидоров<sup>1</sup>, А.А.Шмалько<sup>1</sup>, В.П.Сергеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «ГКНПЦ им. М.В.Хруничева» <sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск (поступила в редакцию 19.12.2012, переработанный вариант – 16.02.2012, принята к печати 16.02.2012)

В статье рассмотрены процессы разработки и исследования нового экспериментального антифрикционного износостойкого покрытия для использования в узлах, подвергающихся значительному фрикционному износу. Представлены результаты измерения некоторых физических параметров покрытия, а также его испытаний на герметичность и износостойкость. Приведены преимущества нового покрытия относительно гальванического покрытия, традиционно используемого для увеличения износостойкости деталей в условиях высоких фрикционных нагрузок.

*Ключевые слова*: покрытие, износостойкость, фрикционный износ, имплантация, ионно-плазменные технологии.

## DEVELOPMENT AND STUDY OF AN ANTIFRICTIONAL WEAR-RESISTANT COATING USING MAGNETRON SPUTTERING AND ION IMPLANTATION TECHNOLOGIES FOR MACHINARY

Yu.O.Bahvalov<sup>1</sup>, G.E.Mishenznikov<sup>1</sup>, A.S.Anisimova<sup>1</sup>, I.V.Ananin<sup>1</sup>, A.V.Sidorov<sup>1</sup>, A.A.Shmal<sup>2</sup>ko<sup>1</sup>, V.P.Sergeev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khrunichev State Research and Production Space Center, <sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science Siberian branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk

In this paper development and study of a new experimental antifrictional wear-resistant coating for details subjected to intensive friction wear are considered. Results of both measuring physical properties of the coatings and its leak proofness and wear-resistance tests are presented. The new coating have some advantages as compared to galvanic coatings, which are traditionally used to increase details wear-resistance in high friction load conditions.

Ключевые слова: coating, wear-resistance, frictional wear, implantation, ion-plasma technologies.

## 1. Введение

Антифрикционные покрытия широко применяются в машиностроении (например, в подшипниках скольжения) и ракетно-космической технике (РКТ) в механизмах гидро- и пневмоавтоматики [1], например, гидротолкатели и штоки пневмо- и гидроприводов изделия «Ангара». Традици-

N <u>o</u> 4	Композиты и наноструктуры
2011	<b>COMPOSITES</b> and NANOSTRUCTURES

онно для этих целей используется хромовое покрытие, нанесенное гальваническим методом.

Штоки электрогидросервоприводов (ЭГС) являются важной составной частью изделий РКТ. Они предназначены для единовременного срабатывания при расстыковке ступеней ракеты-носителя для выдвижения выдвижных насадков двигательной установки.

Для обеспечения герметичности и коэффициента трения покоя штоки ЭГС хромируют гальваническим способом по ГОСТ 9.305-84. Однако существующая технология не всегда обеспечивает необходимую пористость покрытия (не удовлетворяет требованиям герметичности). Покрытие требует предварительного алмазного выглаживания с повторением этого процесса после нанесения хрома.

Кроме того, гальваническое хромирование неблагоприятно влияет на экологию: гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме [2]. Шестивалентный хром, использующийся в гальваническом производстве, является канцерогеном при вдыхании [3]. В Европейском Союзе его применение существенно ограничено директивой RoHS (*Restriction of use of Hazardous Substances* - Ограничение Использования Опасных Веществ) [4].

Нейтрализация вредных воздействий гальванического производства требует значительных финансовых затрат.

Технические недостатки антифрикционных покрытий, наносимых гальваническим способом, а также современные экологические требования к технологии производства побуждают к исследованию возможности применения альтернативных способов производства покрытий для машиностроения.

## 2. Получение антифрикционных износостойких покрытий

В КБ «Салют» «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева» в 1992-1993 г.г. были начаты работы по получению специальных покрытий для машиностроения с использованием имплантера «Диана-2» с энергией до 60 кэВ (изготовитель РИТЦ, г. Томск) [5][6].

Для решения проблем с гальваническим хромовым покрытием, а также с целью повышения ресурса штоков для многоразового использования в возвращаемых изделиях коллективом КБ «Салют» совместно с кооперацией было изготовлено экспериментальное наноструктурированное покрытие для штока ЭГС на основе Cr+AlB, нанесенное с помощью кругового магнетронного распылительного устройства и импульсного вакуумно-дугового ионного источника (имплантера) «Диана-3» с энергией до 100 кэВ.

Впервые имплантация ионных комплексов AlB<sub>x</sub><sup>+</sup> была применена на стальных головках и корпусах клапанов второй ступени компрессоров высокого давления (до 2500 атм) в производстве полиэтилена высокого давления на Томском нефтехимическом заводе для повышения стойкости к истиранию. Износостойкость рабочей поверхности повысилась в 2,6 раза.

Покрытие на основе Cr+AlB было получено совмещением технологий магнетронного напыления и ионной имплантации. При магнетронном напылении происходило распыление хромовой мишени-катода ионами аргона и осаждение атомов мишени на поверхность штока. Далее штоки с покрытиями были подвергнуты бомбардировке ионным пучком AlB<sub>x</sub><sup>+</sup> с помощью имплантера «Диана-3» при регулируемом ускоряющем напряжении в пределах 20-80 кB, амплитуде ионного тока 700 мА, длительности импульса ионного пучка 250 мкс, частоте импульсов 50 Гц и регулируемой дозе облучения до 6×10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>. В многопучковой установке (МПУ) процессы напыления и имплантации могут быть совмещены в одном цикле вакуумной откачки, что позволяет значительно сократить время техпроцесса нанесения сложного покрытия [5]. Бомбардировка ионным пучком позволяет внедрить (имплантировать) ионы AlB<sup>+</sup> в поверхностный слой хромового покрытия, что ведет к измельчению структуры поверхностного слоя покрытия и улучшению его свойств.

Процесс ионно-пучкового наноструктурирования (измельчения) зерен в поверхностном слое хромового покрытия можно представить следующим образом. При ионной бомбардировке в кристаллической решетке происходит образование и развитие каскадов атомных столкновений и их перекрытие. В этих зонах происходит резкое выделение тепловой энергии (тепловой пик), в результате которого происходит аморфизация зерен. Наиболее высокая плотность энергии выделяется в тех кристаллитах, в которых ни одно из кристаллографических направлений решетки с низкими индексами не совпадает с направлением потока ионов [7]. Именно в этих областях поверхностного слоя происходит наиболее эффективное превращение хрома из кристаллического состояния в аморфное. Последующее зарождение новых зерен из аморфной фазы происходит в процессе охлаждения тепловых пиков. Их рост ограничен размером области теплового пика, который обычно не превышает нескольких проективных длин пробега бомбардирующих ионов [8]. При применяемых режимах облучения он составляет от 40 до 200 нм.

Таким образом, в процессе охлаждения тепловых пиков в поверхностном слое покрытия происходит рекристаллизация зерен хрома с ограничением их среднего размера областью тепловых пиков, который много меньше исходного. В результате измельчения зерен хрома поверхностный слой покрытия упрочняется в соответствии с соотношением Холла-Петча [9]  $\sigma = \sigma_0 + kd^{+1/2}$ , где  $\sigma$  и d – предел прочности материала и средний размер зерна, k – коэффициент Холла-Петча,  $\sigma_0$  – напряжение трения, необходимое для движения дислокаций в монокристалле. Увеличение прочности поверхности приводит к соответствующему повышению его износостойкости. Кроме того, процесс наноструктурирования зерен хрома в области тепловых пиков сопровождается выпадением новых вторичных фаз на основе имплантированных элементов Al и B. При этом, поскольку скорость охлаждения теплового пика [10] много больше обычной скорости охлаждения покрытия при магнетронном процессе его осаждения, то новые фазы формируются в виде тонкодисперсных частиц, что является дополнительным фактором дисперсионного упрочнения наноструктурированного поверхностного слоя. Кроме того тонкодисперсные частицы новой фазы, выделяясь по границам зерен основной фазы, стабилизируют сильнодефектную наноструктуру.

Совместное влияние всех указанных факторов обеспечивает существенное возрастание износостойкости и микротвердости модифицированного хромового покрытия.

В процессе исследования было изготовлено несколько плоских экспериментальных образцов при различных режимах имплантации, а также 2 натурных штока с покрытием по итогам испытания плоских образцов.

Таблица 1

Обозначение партии образцов	Доза облучения, ×10 <sup>17</sup> ион/см <sup>2</sup>	
M1	Исходное	0
M2	Ионно-лучевое	1
M3	Ионно-лучевое	3
M4	Ионно-лучевое	6

## Режимы ионно-пучковой обработки хромовых покрытий

Толщина наносимого покрытия на штоках варьировалась и составила на штоке № 1 3-6 мкм, на штоке № 2 - 10-16 мкм. Температура нагрева при напылении 300 °С. Шлифовка и алмазное выглаживание не проводились, так как вакуумные покрытия повторяют шероховатость подложки.

Были проведены измерения толщины полученного покрытия, его микротвердость и шероховатость. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2

гезультаты исследования своиств покрытии					
Тип покрытия (метод нанесения)	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Толщина, мкм	Шероховатость, мкм		
Cr+AlB (магнетронное распыление)	1100	3-16	0,16		
Хром гальванический	750	$40^*$	0,16*		
Без покрытия	319	-	-		

## Результаты исследования свойств покрытий

\*) Значения толщины покрытия и шероховатости после алмазного выглаживания.

Измерения микротвердости покрытия Cr+AlB<sub>x</sub>, проводились с помощью нанотвердомера производства фирмы CSM. Микротвердость гальванического хрома измерялась микотвердомером ПМТЗ. Для измерения твердости использовался измеритель твердости «Роквелл».

Измерения толщины покрытия проводились с помощью универсального толщиномера производства фирмы Fischer.

Шероховатость измерялась на профилографе-профилометре производства завода «Калибр».

Штоки с экспериментальным антифрикционным покрытием были подвергнуты комплексу испытаний: на герметичность и износостойкость.

## 3. Испытания штоков с покрытием на герметичность

Испытания штоков с напыленным хромовым покрытием на герметичность проводились методом «аквариума» в денатурированном спирте. На каждый шток были помещены манжеты из резины марки ИРП-3012. Через манжету на поверхность штока подавалось пневматическое давление 42 кгс/см<sup>2</sup>. В случае негерметичности покрытия на поверхности штока выступают пузырьки воздуха. На каждом диаметре (28 мм и 30 мм) измерения проводились в трех позициях.

Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Испытания на герметичность показали, что новое экспериментальное покрытие на основе Cr+AlB удовлетворяет требованиям герметичности.

## 4. Ресурсные испытания штоков с покрытием

Ресурсные испытания штоков ЭГС с экспериментальным покрытием Cr+AlB проводились в составе технологического ЭГС на стенде для ресурсных испытаний.

Ресурсные испытания производились при включенном гидравлическом питании, с подачей синусоидального сигнала на режимах согласно таблице 5 при температуре окружающей среды +25±10 °C. Эти режимы нагружения имитируют фактические рабочие нагрузки при штатной эксплуатации.

## Таблица 3

#### Шток №1. Диаметр 28мм № позиции Давление 3 2 1 42 кгс/см<sup>2</sup> (4,2 МПа) герметично герметично герметично Шток №1. Диаметр 30мм 3 1 2 42 кгс/см<sup>2</sup> (4,2 МПа) герметично герметично герметично Шток №2. Диаметр 28мм 1 3 2 42 кгс/см<sup>2</sup> (4,2 МПа) герметично герметично герметично Шток №2. Диаметр 30мм 1 2 3 42 кгс/см<sup>2</sup> (4,2 МПа) герметично герметично герметично

## Таблица 4

## Режимы ресурсных испытаний

Ток управления.	Частота. Ги	Время наработки, мин			
мА	1	Без нагрузки	С инерционной массой и статической нагрузкой		
±45	0,2	20	5		
±25	0,2	35	10		
±10	0,3	50	10		
±5	0,3	95	15		
0	-	200	40		

## Таблица 5

## Результаты измерения толщины покрытия штока № 1 в ходе ресурсных испытаний

		С инерционной массой без			C	инерці	10 нн ой	массой	И		
			нагрузки				C	татиче	ской на	грузко	й
Этап	0	20	35	50	90	200	5	10	10	15	40
испытания		МИН	мин	мин	мин	МИН	МИН	мин	мин	мин	МИН
Толщина											
покрытия,	4,3*	4,2	3,9	3,8	3,9	3,8	3,5	3,4	3,3	3,3	2,6
МКМ											

Таблица 6

## Результаты измерения толщины покрытия штока № 2 в ходе ресурсных испытаний

		С инерционной массой без					0	инерци	ионной	массой	И
		нагрузки						статиче	ской на	грузкой	
Этап	0	20	35	50	90	200	5	10	10	15	40
испытания		МИН	мин	мин	мин	МИН	мин	мин	мин	МИН	мин
Толщина											
покрытия,	12,3*	11,9	11,7	12,9	12,2	12,3	11,8	11,9	11,8	12,3	11,6
МКМ											

\*) - толщина нанесенного вакуумного покрытия была переменной по длине штока. В качестве области для контроля толщины покрытия было выбрано сечение, наиболее подверженное износу.

## Результаты испытания штоков № 1 и № 2 на герметичность

При визуальном осмотре во время и после испытаний потемнений поверхности штока, которые свидетельствовали бы об истирании покрытия до стальной поверхности штока, не обнаружено.

## 5. Определение трибомеханических характеристик покрытия

Испытания на трение и износ проводили по схеме «вращающийся диск — неподвижная колодка» (Рис. 1) на экспериментальных образцах.



В качестве колодки устанавливали образец в виде пластины из легированной стали (материал штока) размером  $20 \times 10 \times 2$  мм, на верхнюю поверхность, которой было нанесено покрытие. Контртело представляло собой диск толщиной 10 мм и диаметром 50 мм из закаленной стали ШХ15 твердостью 62 HRC, у которого рабочая внешняя цилиндрическая поверхность шлифовалась с целью уменьшения шероховатости до  $R_a = 0,08$  мкм. Процесс изнашивания проводили на воздухе в условиях сухого скольжения вращающегося цилиндрического контртела со скоростью 50 об/мин относительно неподвижного образца при нагрузке P = 50 H, приложенной по нормали к поверхности покрытия. Суммарную толщину покрытия и износ образцов определяли взвешиванием с помощью аналитических весов ВЛР-200 с точностью до 0,05 мг. Износостойкость покрытий определялась как отношение времени изнашивания  $\Delta t$  к величине убыли массы покрытия  $\Delta m$ . Результаты каждого испытания отображались с помощью самописца в виде кривых изменения момента трения со временем( $M_x$ ), который затем пересчитывался в коэффициент трения по формуле:

$$K_{TP} = \frac{M_T}{P}$$

№ 4 2011

Композиты и наноструктуры	№ 4
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	2011

В таблице 3 представлены результаты определения износостойкости и коэффициента трения хромовых покрытий, модифицированных ионными пучками по разным режимам (M2-M4), в сравнении с исходными хромовым покрытием M1 вакуумного напыления. Видно, что оптимальным режимом модифицирования является обработка пучком ионов  $AlB_x^+ c$  дозой  $6 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, повышающая износостойкость и понижающая коэффициент трения хромовых покрытий более, чем в 2 раза. Коэффициент трения гальванического хромового покрытия составляет 0,12, что в 1,5 раза больше, чем коэффициент трения вакуумного покрытия.

Таблица 7

Обозна чени е партии образцов	Износостойкость, ×10 <sup>6</sup> сек/г	Коэффициент трения
M1	$4,\!18 \pm 0,\!39$	$0,\!17\pm0,\!01$
M2	$6,\!60 \pm 0,\!51$	0,11±0,01
M3	$8,72 \pm 0,60$	$0,\!08 \pm 0,\!01$
M4	$4,99 \pm 0,45$	$0,\!15 \pm 0,\!01$

## Результаты определения износостойкости и коэффициента трения хромовых покрытий

# 6. Сравнение характеристик штатного гальванического хромового покрытия и экспериментального покрытия Cr+AlB<sub>x</sub>

- Микротвердость вакуумного покрытия Cr+AlB<sub>x</sub> в 1,5 раза выше гальванического;

- исходная толщина гальванического покрытия составляет 80 мкм. После алмазного выглаживания она уменьшается до 40 мкм. Толщина вакуумного покрытия по предварительным оценкам составит 6-8 мкм;

- требуемая шероховатость 0,16 мкм гальванического покрытия достигается применением операции алмазного выглаживания. Шероховатость вакуумного покрытия обеспечивается техпроцессом напыления на шлифованную стальную поверхность;

- коэффициент трения скольжения вакуумного покрытия в 1,3-1,5 раза меньше, чем гальванического;

-брак по герметичности гальванических покрытий достигает 60%.

По итогам испытаний двух штоков с вакуумным покрытием брака по герметичности не обнаружено;

- гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды. Вакуумная технология нанесения покрытий характеризуется экологической чистотой;

- себестоимость вакуумных покрытий при серийном производстве в 2-3 раза ниже гальванических [11];

- технологический цикл изготовления штока с покрытием вакуумного напыления по нашим данным в 2-3 раза меньше, чем штока с гальваническим покрытием.

## 7. Заключение

Испытания двух натурных штоков ЭГС с новым экспериментальным хромовым покрытием на основе Cr+AlB, нанесенным с помощью магнетронного распылительного устройства и импланте-

## Сравнение технологических циклов нанесения вакуумного и гальванического покрытий на один шток

	Гальван			
Покрытие	с 2-кратным алмазным	с 3-кратным алмазным	Bakyymhoe <sup>2</sup>	
	выглаживанием	выглаживанием		
Технологический цикл	80	12.5	12	
нанесения, н/ч	0,9	12,0	т,2	

<sup>1</sup>) – после нанесения гальванического покрытия проводится алмазное выглаживание покрытия штока, после чего проводятся испытания на герметичность. Если покрытие не проходит испытания, то операция алмазного выглаживания с последующими испытаниями на герметичность повторяется. Как правило, необходимо трехкратное повторение операции алмазного выглаживания;

<sup>2</sup>) – цикл нанесения вакуумного покрытия состоит из времени подготовки поверхности и нанесения покрытия (2 н/ч) и испытания на герметичность (2,2 н/ч).

ра «Диана-3» толщиной 3-6 мкм и 10-16 мкм показали положительные результаты, которые позволяют сделать вывод о возможности замены стандартного хромового гальванического покрытия вакуумным хромовым покрытием.

Эта вакуумная технология нанесения наноструктурированного покрытия позволит устранить пористость в хромовом гальваническом покрытии и не потребует последующего 2-3-кратного алмазного выглаживания и дополнительной шлифовки; повысится экологическая безопасность производства покрытия штока ЭГС и снизятся производственные затраты. Также благодаря новому покрытию увеличится твердость, износостойкость, антифрикционные свойства поверхности штока, что положительно повлияет на надежность изделий РКТ в целом.

Работа по получению износостойкого хромового покрытия магнетронным напылением с имплантацией AlB<sub>x</sub><sup>+</sup> вместо гальванического хромирования для деталей РКТ является пионерской в РФ и может стать прорывным направлением в производстве покрытий.

## Библиографический список

1. Башта Т.М., Гидропривод и гидропневмоавтоматика, М.: Машиностроение, 1972.

2. Виноградов С.С., Экологически безопасное гальваническое производство, М.: Глобус, 1998, 302 с.

3. IARC Volume **49**: Chromium, Nickel, and Welding. — Lyon: *International Agency for Research on Cancer*.

4. Директива Европейского Союза № 2002/95 Restriction of Hazardous Substances.

5. Полухин Д.А., Мишензников Г.Е., Борисов Е.А., Киреев В.И., Переславцев А.В., Многофункциональное пучковое технологическое оборудование для обработки изделий, *Конверсия в маши*ностроении, № 1, 1993г.

6. Мишензников Г.Е., Серозетдинов Ю.Н., Кузнецов В.Б., Патент РФ № 2095467 С1: Многопучковая установка для ионно-плазменной обработки поверхности деталей, 1998.

7. Комаров Ф.Ф., Ионная имплантация в металлы, М.: Металлургия, 1990, с. 216.

8. Хирвонен Д.К., Ионная имплантация, М.: Металлургия, 1985, с. 392.

9. Андриевский Р.А., Глезер А.М., Прочность наноструктур, УФН, 2009, Т.179, № 4, с. 337-358.

10. Риссел Х., Ионная имплантация, М.: Наука, 1983, с. 360.

Композиты и наноструктуры	№ 4
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	2011

11. Агабеков Ю.В. Защитно-декоративные керамические покрытия на изделиях массового потребления – вакуумные технологии и оборудование с использованием несбалансированных магнетронов, *Труды постоянно действующего семинара «Электровакуумная техника и техноло*гия», 2003, с. 24-31.

12. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В., Сергеев О.В., Псахье С.Г., Модификация трибомеханических свойств и структуры нанокомпозитных покрытий ТiN при бомбардировке пучками ионов Al+B и термообработке, *Физическая механика*, 2006, № 9 Спец. Выпуск, с. 145-148.

13. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В., Воронов А.В., Попова Н.А., Козлов Э.В, Модификация структуры и фазового состава покрытий ТіN пучком ионов AlB<sup>+</sup>, *Известия РАН*. *Серия физическая*, 2006, Т. **70**, № 7, с. 1023-1025.

## Сведения об авторах

**И.В.Ананин:** инженер II категории, КБ «Салют», ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева», г. Москва, ул. Новозаводская, д. 18, Россия 121087, тел/факс +7 (499) 7495324, ruzarx @rambler.ru

**А.С.Анисимова**: ведущий инженер, КБ «Салют», ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева», г. Москва, ул. Новозаводская, д. 18, Россия 121087, тел/факс +7 (499) 7495324, rhanda\_s@mail.ru

**А.В.Сидоров**: начальник сектора, КБ «Салют», ФГУП «Государственный космический научнопроизводственный центр им. М.В. Хруничева», г. Москва, ул. Новозаводская, д. 18, Россия 121087, тел/факс +7 (499) 7495324, sasha\_sid@pochta.ru

**Ю.О.Бахвалов**: ФГУП «ГКНПЦ им. М.В.Хруничева», д-р техн. наук, первый заместитель Генерального конструктора

Г.Е.Мишензников: ФГУП «ГКНПЦ им. М.В.Хруничева», канд. техн. наук

А.А.Шмалько: ФГУП «ГКНПЦ им. М.В.Хруничева»

В.П.Сергеев: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, канд.физ.-мат. наук

УДК 621.762, 51.73, 532.135

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛА-СВЯЗКИ НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СВС-ЭКСТРУЗИИ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Поступила в редакцию 16.12.11, переработанный вариант - 23.12.11, принята к печати – 26.12.2011г.)

## Д.А.Паршин, Л.С.Стельмах, А.М.Столин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ИСМАН 142432 Московская обл., г. Черноголовка

На основе математического моделирования CBC-экструзии тугоплавких материалов в цилиндрической пресс-форме исследовано влияние дисперсности металла-связки на основные характеристики материала: плотность и разноплотность по высоте, получаемого изделия. Показано, что при использовании в качестве металла-связки ультра- и нанодисперсных порошков образцы получаются лучшего качества: стержни уплотняются до предельной плотности по всей длине (за исключением малой части стержня, находящейся у отверстия профилирующей матрицы).

**Ключевые слова:** СВС–экструзия, математическое моделирование, неизотермическая реодинамическая модель, наноматериалы.

## INFLUENCE OF THE METAL-SHEAF DISPERSION ON THE DENSIFICATION KINETICS UNDER SHS-EXTRUSION OF REFRACTORY MATERIALS

## D.A.Parshin, L.S. Stelmakh, A.M.Stolin

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow, 142432, Russia

On the basis of mathematical modeling SHS-extrusion of refractory materials in a cylindrical compression mould an effect of metal-sheaf dispersion on the basic characteristics of the material, density and heterogeneity of density on height of the sample is studied. It is shown that using as a metal-sheaf ultra- and nanodisperse powders yields the best quality: cores are obtained of a limiting density on all length (except for a small core part of a main matrix being at an aperture).

Keywords: SHS-extrusion, mathematical modelling, nonisothermic rheodynamic model, nanostructure.

## 1. Введение

При использовании наночастиц различной природы в качестве активных или инертных наполнителей вклад колоссальной межфазной поверхности в модификацию свойств материалов может стать столь существенным, что приведет к значительным усилениям тех или иных конструкционных свойств и/или функциональных характеристик. В этом случае задачей математического моделирования становится прогноз влияния структурных размеров компонентов сложной исходной композиции на структуру и свойства готовых изделий. Экспериментальное исследование этого фактора вызывает трудности, но численный эксперимент позволяет выявить эффективность и особенности указанного приема. Ранее [1] на основе математического моделирования было проведено исследование влияния размера частиц порошковых материалов, в том числе при использовании наноматериалов, на обобщенные характеристики процесса CBC-прессования, например, на распределение плотности по высоте изделия и на скорость уплотнения материала. Этот процесс широко используется для консолидации реагирующих порошковых смесей при обработке их высоким давлением. В настоящей работе аналогичное исследование проведено применительно к процессу CBC-экструзии электродных материалов.

Следует отметить, что в научном и технологическом отношении процессы CBC-прессования и CBCэкструзии принципиально отличаются. При CBC-прессовании происходит уплотнение продуктов экзотермической реакции за счет уменьшения объемов воздушных включений в материале и закрытия макропор. Наличие этой стадии обусловлено свойством сжимаемости порошкового материала.

При CBC-экструзии важно не только уплотнить материал, но и сформовать из него изделие. Многообразие различных конфигураций изделия обеспечивается формой матрицы, через которую продавливается материал. При этом происходит течение материала, закономерности которого в значительной степени определяются его реологическими свойствами. При отверждении материала за счет охлаждения важно не допустить больших термических напряжений в образце и в стенках пресс-формы.

Наиболее распространенными объектами при CBC–экструзии, также, как и при прессовании, являются порошковые материалы, сформированные из смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя. Использование в качестве инертного наполнителя порошков металласвязки (никель, кобальт, сталь и т.д.), во многом определяет качество продуктов, так как связка при достаточно высоких температурах играет роль смазки, облегчающей скольжение частиц износостойкой составляющей [2-4]. Отсутствие системных исследований в этом направлении не позволяет в полной мере использовать широкие возможности метода CBC-экструзии.

В процессе синтеза материала, его уплотнении и остывании, резко меняется его способность к макроскопическому течению, которая определяется реологическими свойствами горячей пористой массы. Переведенный в высокотемпературное состояние пористый материал является в реологическом отношении объектом малоизученным. Его специфика заключается в наличии большого объема пор (до 50%) и изменении пористости в процессе уплотнения, а также образовании в области предплавильных температур непрерывного каркаса из частиц тугоплавкой составляющей, который оказывает сопротивление деформированию. Для качественного и количественного анализа неизотермического течения сжимаемых материалов в различных зонах оборудования CBC-процессов были разработаны неизотермические реодинамические модели [5-9], которые являются усложнением ранее разработанных авторами тепловых моделей.

Основная задача теоретического рассмотрения в рамках реодинамических моделей является анализ плотности, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в процессе его прессования и экструзии в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца. Важным моментом такого описания является выбор реологических уравнений. В дальнейшем предполагается, что уплотнение материала происходит по механизму вязкого течения массы в поры (согласно теории Я.И. Френкеля). Реологические свойства такой среды, т.е. способность к деформированию и течению, определяются свойствами твердой фазы, наличием и величиной пористости.

### 2. Формулировка математической модели

Теоретическое описание основано на рассмотрении уравнений неразрывности, движения, реологических соотношений и теплообмена:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho V)}{\partial z} = 0$   $\rho \rho_1 \left( \frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}$   $\sigma_{zz} = \left( \frac{4}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z}$   $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left( -\frac{2}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z}$   $c \rho_1 \left( \frac{\partial (\rho T_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho V T_i)}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda (\rho) \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) - \frac{2\alpha_i}{r_i} (T_i - T_0)$ 

где индекс *i* = 1, 2 соответственно для температуры образца, находящегося внутри прессформы и выдавливаемой части образца.

Граничные условия:

$$-\lambda(\rho)\frac{\partial T_1}{\partial z} = \alpha_1(T_1 - T_0), \quad z = H(t), \quad -\lambda(\rho)\frac{\partial T_2}{\partial z} = \alpha_2(T_2 - T_0), T_1 = T_2, \quad z = -L(t),$$
  
$$\sigma_{zz} = -P, \quad z = H(t), \quad V = \begin{cases} -\frac{kP^nS_2}{\rho_1\rho(0,t)S_1}, \quad z = 0\\ V_n, \quad z = H(t) \end{cases}.$$

Уравнения движения верхней *H*(*t*) (плунжера пресса) и нижней *L*(*t*) (при экструзии) границ образца:

$$\frac{dH(t)}{dt} = V_n(t), \frac{d\left(-L(t)\right)}{dt} = -\frac{kP^nS_2}{\rho_1\rho\left(0,t\right)S_1}.$$

Начальные условия:

$$T(z,0) = T_*(z), \rho(z,0) = \rho_0(z).$$

Следует отметить, что для сдвиговой  $\mu$  и объемной  $\xi$  вязкостей учитывается не только их зависимость от плотности, но и от температуры: Здесь приняты допущения: температура по сечению заготовки постоянна вследствие малости ее поперечного размера по сравнению с длиной; теплофизические свойства материала вычисляются для некоторой характерной температуры процесса *T*<sub>\*</sub>, и зависимость коэффициентов теплопроводности и теплоемкости учитывалась по линейному закону [10]:

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T_*), \quad c = c_0 (1 + \beta T_*),$$

где  $\lambda_0$ ,  $c_0$  – коэффициенты пропорциональности,  $\alpha$ ,  $\beta$  - температурные коэффициенты. Теплоотвод в поперечном направлении учитывается последними членами в уравнениях теплопроводности.

Для упрощения системы уравнений и уменьшения числа подвижных границ задача приводилась к лагранжевой массовой системе координат, при этом вместо двух подвижных границ области - верхней H(t) и нижней L(t), получаем одну подвижную границу, соответствующую отверстию матрицы z=0). Конфигурация расчетной области и выбор начальных и граничных условий аналогичны обсуждаемым в [4]. Задача решалась в лагранжевой массовой системе координат (q, t) где координата q имеет смысл относительной массы материала в объеме от 0 до z:

$$q = \int_{0}^{z} \rho(z,t) dz$$

Задача приводилась к безразмерному виду и решалась численно с использованием консервативной балансной схемы, т.е. схемы, обеспечивающей точное (без учета погрешности округления) выполнения законов сохранения на любой сетке в конечной области, содержащей произвольное число узлов разностной сетки [11]. Сетка по пространству и по времени неравномерная. В результате численного решения находятся неизвестные относительная плотность  $\rho$ , скорость V, температура T и напряжения  $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{rr}$ ,  $\sigma_{\theta\theta}$  (в экструдируемом стержне и в материале внутри пресс-формы), которые являются функциями не только координаты времени t, но и массовой координаты q.

Ранее в работах [5-9] неоднократно проверялась адекватность моделей экспериментам. Для этого проводилось прямое сопоставление численных и экспериментальных данных, что показало возможность использования предложенных моделей для прогнозирования результатов эксперимента и нахождения оптимальных технологических параметров экструзии и прессования (отклонение теоретических и экспериментальных данных до температуре было меньше 10% (как правило, около 5%).

## 3. Результаты математического моделирования и обсуждение

Известно, что при переходе к наноразмерным частицам имеет место понижение температуры плавления металлов на несколько сотен градусов и снижение коэффициента теплопроводности с уменьшением размера частиц порошков [1, 12].

При применении наноматериалов в качестве металлической связки в процессе СВС-экструзии требуются провести численные сопоставительные расчеты при разных размерах частиц металлической связки, и, как следствие, разных величинах ее температуры плавления. При СВС-экструзии способность продуктов горения к вязко-пластическому деформированию возможна лишь в определенном температурном интервале переработки, определяемом разностью между температурой горения и температурой живучести (формования) материала. Обычно величина температуры живучести составляет 0.7-0.9 от температуры плавления металла-связки. Специальные исследования показывают, что при достаточно большом содержании связующего материала нижний предел этого интервала определяется температурой плавления именно металла-связки, а не температурой плавления всей композиции или износостойкой составляющей [3]. Эксперименты по экструзии материалов системы TiC-Ni показали [3], что при низком содержании связки (менее 20%) пластичность материала мала, несмотря на высокую температуру горения, при увеличении количества связки от 20% до 50% пластичность композиции повышается, о чем говорит непрерывный рост полноты выдавливания. Содержание 20% связки можно считать некоторой условной границей, обеспечивающей возможность экструзии материала.

Для описания размерной зависимост<br/>и $T_{_{\rm пл}}$ наночастиц будем использовать выражение:

$$T_{_{\Pi\Pi}}(r) = T_{_{\Pi\Pi}}(1 - \alpha/r)$$

где r – размер наночастиц,  $\alpha$  - постоянная зависящая от плотности и температуры плавления материала и его поверхностной энергии [12 - 13]. Физический смысл приведенного соотношения состоит в том, что отношение понижений температур плавления при уменьшении частиц обратно пропорционально отношению самих этих размеров. Иногда используют более сложное выражение  $T_{nn}(r) = T_{nn} \{1-2/L\rho r (\sigma_m - \sigma_m (\rho_m / \rho_m)^{2/3}\}$ , где  $T_{nn}(r)$ ,  $T_{nn}$  – температуры плавления массивного материала и наночастицы этого материала радиуса r,  $\rho_m$ ,  $\rho_m$  –плотности твердой и жидкой частиц,  $\sigma_r$ ,  $\sigma_m$  поверхностное натяжение твердой и жидкой частиц [14].

При проведении численных исследований было использовано приведенное выше соотношение. Исходные данные были выбраны применительно к системе  $MoSi_2 - Al_2O_3$ : P = 10<sup>7</sup>-10<sup>10</sup>Па,  $\rho_1 = 5,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\mu_0 = 10^6$ - 10'° Па• с, c = 685,42 Дж,  $\lambda_0 = 8.661 \text{ Br/(M} \cdot \text{K})$ ,  $q_0 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 8 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ,  $T_r = 2273 \text{ K}$ ,  $T_{\pi} = 1730-2225 \text{ K}$ ,  $T_{\pi\pi} = 2437 \text{ K}$ .

На рис. 1 представлено распределение плотности по высоте экструдированного стержня в различные моменты времени для разных размеров частиц металлической связки: а)  $r = r_0 = 70$  мкм; б)  $r = 0.001r_0$ . Этим случаям, согласно формуле (1), соответствуют значения температур плавления; а)  $T_{nn} = 2473$  К ( $r_0$ ), б)  $T_{nn} = 2073$  К ( $0.001r_0$ ). Видно, что использование наноразмерных частиц металла-связки приводит к заметному увеличению качества электрода за счет равномерности распределения плотности. В случае увеличения размера частиц связки распределение плотности является неравномерным, торцы электрода оказываются недопрессованными и это неблагоприятно сказывается на качестве изделия.

Изменение условий теплооотвода (увеличение критерия Био в модели) практически не влияет на распределение плотности по образцу в случае использования наноразмерных порошков, но ухудшает качество изделий при использовании порошков с обычным размером частиц. При уменьшении критерия Био, т.е. теплоизоляции образца – распределение плотности в экструдированном стержне, полученном при использовании порошков обычного размера немного улучшается, но остается сильная градиентность плотности по длине стержня (Рис.2).



Рис. 1. Распределение относительной плотности  $\rho$  по длине экструдированного стержня q при разных значениях размера частиц металлической связки. Принятые параметры: P = 140МПа,  $Bi_n = 1.12$ ,  $Bi_s = 0.17$ ,  $t_3 = 3c$ . a)  $r = r_0 = 70$  мкм; б)  $r = 0.001r_0$ . Цифры у кривых означают различные времена процесса от начала процесса (0) до конца процесса (5)

The relative density,  $\rho$ , along the length, q, of a rod extruded at different times of the extrusion process. The parameters accepted are  $r_0 = 70$  microns, P = 140 MPa,  $Bi_u = 0.12$ ,  $Bi_s = 0.017$ ,  $t_s = 3$  s. (a)  $r = r_0 = 70$  microns; 6)  $r = 0.001r_0$ . The numbers at the curves denote various times of the process, from the beginning (0) to the end (5)

### 4. Заключение

Показано, что использование ультра- и наноразмерных частиц металла-связки приводит к заметному увеличению качества электрода за счет равномерности распределения плотности. В случае увеличения размера частиц связки распределение плотности является неравномерным, торцы электрода оказываются недопрессованными, это неблагоприятно сказывается на качестве изделия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК №14.740.11.0821.1.2.1, код НК-46П(1)/ПЗ97.

### Библиографический список

1. Стельмах Л.С., Столин А.М., Паршин Д.А., Особенности СВС-компактирования при использовании наноматериалов в качестве металлической связки, Инженерная физика, 2010, №7, 30-36.

2. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов, Черноголовка: Изд. ИСМАН, 1998, 512 с.

3. Подлесов В.В., Радугин А.В., Столин А.М., Мержанов А.Г., Технологические основы СВС-экструзии, *ИФЖ*, 1992, **63**, №5, с. 525-537.

4. A.M. Stolin, Methods and Techniques for Measuring Rheological Properties of SHS Materials, J. SHS, 1997, 6, No. 3.

5. A.M. Stolin and L.S. Stel'makh, Mathematical Modeling of SHS compaction/Extrusion: An Autoreview, *J. SHS*, 2008, **13**, no. 1, 53–70.



Рис. 2. Распределение относительной плотности  $\rho$  по длине экструдированного стержня q в различные моменты времени при обычном размере частиц металлической связки.  $r_0 = 70$  мкм, P = 140 МПа,  $Bi_n = 0.12$ ,  $Bi_e = 0.017$ ,  $t_3 = 3c$ . Цифры у кривых означают различные времена процесса от начала процесса (0) до конца процесса (5)

The relative density,  $\rho$ , along the length, q, of a rod extruded at different times of the extrusion process for a case of a normally used size of metal binder. The parameters of the microstructure and process are  $r_0 = 70$  microns, P = 140 MPa,  $Bi_n = 0.12$ ,  $Bi_a = 0.017$ ,  $t_3 = 3$  s. The numbers at the curves denote various times of the process, from the beginning (0) to the end (5)

6. Столин А.М., Стельмах Л.С., Математические модели СВС-технологий, *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*, Черноголовка, «Территория», 2001, с.122-156.

7. Стельмах Л.С., Столин А.М., Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч.2. *Реодинамические модели. ИФЖ*, 1993, **64**, №3. С. 90-94.

8. Stelmakh L.S. and Stolin A.M., Macrorheological theory of hot compaction of composites, *Mechanics of Composite Materials*, 1995, **31**, No.6, P.840-845.

9. Stolin A.M., Stelmakh L.S., Zhilyaeva N.N. and Khusid B.M., The phenomenological theory of high-temperature deformation of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) products, *J. of Materials Synthesis and Processing*, **3**, No.1, 1995, pp.19-23.

10. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача, М.: Энергия, 1975.

11. Самарский А.А., Введение в теорию разностных схем, М.:Наука, 1971.

12. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П., Основы нанотехнологий и наноматериалов: Учеб. пособие- Харьков, 2009, с. 69.

13. Р.Ф. Фейнман, Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики, *Рос.хим.ж-л*, 2002, **XLVI**, №5, с.4-6. 14. *Новые материалы*, редактор - Ю.С. Карабасов, М.: МИСиС, 2002, 736 с.

### Сведения об авторах

Стельмах Любовь Семеновна, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, вед. н. с., доктор техн. наук, 142432 Черноголовка Московской обл., E-mail: stelm@ism.ac.ru

Столин Александр Моисеевич, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, зав. лаб., доктор физ-мат. наук, профессор, 142432 Черноголовка Московской обл., E-mail: amstolin@ism.ac.ru

Паршин Дмитрий Анатольевич, аспирант ИСМАН, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, E-mail: ink-shtil@mail.ru 38:539.2:539.3

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ

## **Н.Н.Головин<sup>1</sup>, В.С.Зарубин<sup>2</sup>, Г.Н.Кувыркин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «Корпорация МИТ», Москва <sup>2</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

(поступила в редакцию 29.11.2012, переработанный вариант – 08.02.2012, принята к печати 10.02.2012)

Представлены количественные оценки эффективных модулей упругости и эффективного удельного модуля Юнга композитов на основе алюминиевой и магниевой матриц с включениями в виде фуллерена, механические характеристики которого определены путем математического моделирования.

*Ключевые слова*: фуллерен, эффективные характеристики, композит, математическое моделирование.

## ESTIMATION OF EFFECTIVE MODULI OF MATERIALS MODIFIED BY FULLERENE

## N.N.Golovin<sup>1</sup>, V.S.Zarubin<sup>2</sup>, G.N.Kuvyrkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JSC «Corporation «Moscow Institute of Heat Technology», Moscow <sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow

Quantitative estimations of effective elastic moduli and effective specific Young's are presented. Fullerene  $C_{60}$  mechanical characteristics are determined through mathematical modelling.

Keywords: fullerene, effective moduli, composite, mathematical modelling

## 1. Введение

Необходимость разработки математических моделей поведения перспективных конструкционных и функциональных материалов при высокоинтенсивных воздействиях определяется тем, что только использование композитов позволит в ближайшей перспективе существенно повысить эксплуатационные характеристики значительного числа образцов новой техники. Экспериментально полученные менее тридцати лет назад фуллерены обладают достаточно высокими механическими характеристиками, что делает их чрезвычайно привлекательными объектами для создания композитов. При этом огромное значение имеет возможность предварительной расчетной оценки характеристик новых создаваемых материалов. В связи с этим количественный анализ известных математических моделей композитов с использованием жесткостных характеристик фуллеренов позволяет приблизиться к созданию материалов с заранее заданными свойствами.

## 2. Численное моделирование механических характеристик фуллерена С<sub>60</sub>

Гармонический потенциал, описывающий ковалентное взаимодействие атомов углерода в составе фуллерена при их малых отклонениях от положений равновесия, соответствует потенциальной энергии деформации упругих связей, соединяющих пару атомов. В этой связи в произвольной плоскости любой грани фуллерена можно построить балочную модель, которая позволяет в этом приближении описать взаимодействие каждой пары атомов. Силы притяжения и отталкивания, действующие для каждой пары атомов углерода, зависят от относительных положений атомов и определяются выбранным силовым полем. Потенциал этого силового поля примем в виде [1–3].

$$U = \frac{1}{2}K_r(\Delta r)^2 + \frac{1}{2}K_{\theta}(\Delta \theta)^2 + \frac{1}{2}K_{\phi}\phi^2, \qquad (1)$$

где  $K_r$ ,  $K_{\theta}$  – жесткости ковалентной связи между двумя атомами углерода при изменениях расстояния между ними и взаимного углового положения, определяемых значениями  $\Delta r$  и  $\Delta \theta$  соответственно;  $K_{\phi}$  – жесткость ковалентной связи между двумя атомами при кручении, характеризуемом значением угла  $\phi$  поворота одного атома относительно другого вокруг прямой, проходящей через эти атомы. В формуле (1) не учтена энергия взаимодействия за счет сил Ван–дер–Ваальса, которая имеет величину, меньшую примерно на два порядка по сравнению с энергией ковалентного взаимодействия [2]. Для жесткостных параметров углеродных связей приняты следующие значения [3–5]:  $K_r = 6,52 \cdot 10^{-7}$  Н/нм (ньютонов на нанометр),  $K_{\theta} = 8,76 \cdot 10^{-10} H \cdot \text{нм/рад}^2$ и  $K_{\phi} = 2,78 \cdot 10^{-10} H \cdot \text{нм/рад}^2$ .

Жесткостные характеристики фуллерена можно считать не зависящими от направления. Поэтому для последующей идентификации моделей композита с шаровыми включениями заменим фуллерен изотропным шаровым включением с объемным модулем  $\kappa^{\circ}$  и модулем сдвига  $\mu^{\circ}$ .

Для нахождения  $\kappa^{\circ}$  использована расчетная схема, приведенная на рис. 1. Заданные радиальные перемещения  $u_r = -0,01$  нм узлов, в которых находятся атомы углерода, вызваны приложенными к этим узлам сжимающими силами F = -0,1596 нН. Жесткость балочной модели фуллерена принята идентичной жесткости шара радиусом  $a_0 = 0,3524$  нм, равным среднему радиусу фуллерена  $C_{60}$  [6], при нагружении внешним давлением  $p^{\circ} = -N F / (4\pi a_0^2) = 6,136$  ГПа, где N = 60– число узлов в балочной модели, равное числу атомов углерода фуллерена  $C_{60}$ . Тогда при объемной деформации шара  $\varepsilon_V = (1 + u_r / a_0)^3 - 1 = -0,008489$  получим  $\kappa^{\circ} = -p^{\circ} / \varepsilon_V = 0,723$  ТПа.

Расчетная схема для вычисления  $\mu^{\circ}$  представлена на рис. 2. По касательной к окружности радиусом  $r_0 = 0,1236$  нм, описанной около пятиугольника, к его вершинам, в которых расположены атомы углерода, приложено  $N_1 = 5$  сил T = 1 нН, создающих крутящий момент  $M^{\circ} = N_1 T r_0 =$ = 0,618 нН·нм. При этом атомы в вершинах нижнего пятиугольника, симметричного относитель-



но экватора, неподвижны. Приложенный крутящий момент вызывает окружное перемещение  $u_{\phi} = 0,00652$  нм каждой из вершин верхнего пятиугольника. Таким образом, угол поворота верхнего пятиугольника относительно нижнего составляет  $\phi = u_{\phi} / r_0 = 0,05275$ .

Жесткость балочной модели фуллерена при кручении принята идентичной жесткости при кручении шара радиусом  $a_0 = 0,3524$  нм, лишенного двух противоположно расположенных одинаковых шаровых сегментов с радиусом основания  $r_0$ . Рассматривая такой шар как стержень длиной  $2l = \sqrt{a_0^2 - r_0^2} = 0,6600$  нм, имеющий круглое поперечное сечение с переменными радиусом  $r(x) = \sqrt{a_0^2 - x^2}$  и полярным моментом инерции  $J_p(x) = \pi r^4(x)/2$  площади этого сечения (координата *x* отсчитывается от центра шара вдоль оси приложения крутящего момента), находим [7]:

$$\phi = \frac{M^{\circ}}{\mu^{\circ}} \int_{-l}^{l} \frac{dx}{J_{p}(x)} = \frac{4M^{\circ}}{\pi\mu^{\circ}} \int_{0}^{l} \frac{dx}{(a_{0}^{2} - x^{2})^{2}} = \frac{M^{\circ}}{\pi a_{0}^{3} \mu^{\circ}} \left(\frac{2a_{0}l}{a_{0}^{2} - l^{2}} + \ln \frac{a_{0} + l}{a_{0} - l}\right) = \frac{83,8\,\Gamma\Pi a}{\mu^{\circ}}$$

Отсюда следует, что  $\mu^{\circ} = 1,589$  ТПа.

Вычисленные значения  $\kappa^{\circ}$  и  $\mu^{\circ}$  используем для получения эффективных характеристик материалов, модифицированных фуллереном.

## 3. Основные соотношения и результаты расчетов

Рассмотрим композит в виде линейно упругой изотропной матрицы с линейно упругими изотропными шаровыми включениями, объемный модуль упругости  $\kappa^{\circ}$  и модуль сдвига  $\mu^{\circ}$  которых имеют значения, приведенные выше для фуллерена C<sub>60</sub>. Примем, что композит состоит из большого количества составных частиц шаровой формы, в центре каждой из которых находится включение в виде фуллерена с радиусом  $a_0$ , а радиусы R этих частиц при заданной объемной концентрации  $C_V$  включений изменяются так, чтобы обеспечить сплошность композита с точностью до значения  $a_0$ . Упругие свойства материала, окружающего включение в каждой составной частице, соответствуют упругим свойствам матрицы, определяемым объемным модулем упругости  $\kappa_m$  и модулем сдвига

 $\mu_m$ . Такой подход характерен для известных моделей композита с включениями шаровой формы [8].

Пусть на внешней сферической поверхности каждой составной частицы нормальное напряжение в радиальном направлении имеет одинаковое значение, определяемое давлением p, т.е.

$$\sigma_{rr} = -p \quad \Pi p \mu \quad r = R, \tag{2}$$

где *r* – радиальная координата в сферической системе координат с началом в центре этой частицы, совпадающем с центром включения. Из условия центральной симметрии распределение на-

пряжений в составной частице будет зависеть лишь от этой радиальной координаты, а уравнение равновесия в перемещениях примет вид [8]:

$$d^{2}u/dr^{2} + (2/r)du/dr - (2/r^{2})u = 0,$$
(3)

где u – перемещение в радиальном направлении. Этому уравнению удовлетворяет решение  $u = Ar + B / r^2$ . Но в центре включения u = 0 и поэтому отдельно для включения и для периферийной части составной частицы получим:

$$u_f = A_f r, \quad u_m = A_m r + B_m / r^2, \tag{4}$$

где  $u_f$  и  $u_m$  – перемещения в радиальном направлении во включении и в материале матрицы соответственно.

Использовав равенства (4) для представления компонентов тензора деформации и подставив эти компоненты в соотношения обобщенного закона Гука, получим соотношения:

$$\sigma_f = 3\kappa^{\circ}A_f, \quad \sigma_m = 3\kappa_m A_m r - 4\mu_m B_m / r^2, \tag{5}$$

для распределения нормальных напряжений в радиальном направлении  $\sigma_f$  во включении и  $\sigma_m$  в периферийной части составной частицы. Три константы интегрирования уравнения (3), вошедшие в соотношения (5), определим из условия (2) и равенств перемещений и напряжений в радиальном направлении на сферической поверхности радиусом  $a_0$ , разделяющей включение и периферийную часть составной частицы:

$$u_f = u_m \quad \text{i} \quad \sigma_f = \sigma_m \quad \text{при} \quad r = a_0.$$
(6)

В итоге получим:

$$A_{m} = -\frac{Lp}{4\mu_{m}}, \quad B_{m} / R^{3} = \frac{p}{4\mu_{m}} - 3\frac{\kappa_{m}Lp}{(4\mu_{m})^{2}}, \quad A_{f} = A_{m} + \frac{B_{m}}{a_{0}^{3}}, \tag{7}$$

где  $L = (\kappa^{\circ} + 4\mu_m / 3) / (\kappa_m + (\kappa^{\circ} - \kappa_m)(a_0 / R)^3 + (3 / 4)\kappa^{\circ}\kappa_m / \mu_m).$ 

Из второго равенства (3) следует, что перемещение в радиальном направлении на внешней поверхности составной частицы при r = R будет равно:

$$u_m \Big|_{r=R} = A_m R + B_m / R^2.$$
(8)

Если считать рассматриваемую частицу однородной с объемным модулем упругости  $\kappa'$ , то для перемещения на этой поверхности получим:

$$u_m \Big|_{r=P} = -pR/(3\kappa'). \tag{9}$$

Приравнивая правые части соотношений (8) и (9) и учитывая (7), находим:

$$\frac{\kappa' - \kappa_m}{\kappa^{\circ} - \kappa_m} = \frac{(a_0 / R)^3 (\kappa_m + 4\mu_m / 3)}{\kappa_m + 4\mu_m / 3 + (1 - (a_0 / R)^3) (\kappa^{\circ} - \kappa_m)}.$$
(10)

В случае абсолютно жесткого включения ( $\kappa^{\circ} \rightarrow \infty$ ) из равенства (10) следует:

$$\kappa' = \kappa_m + (\kappa_m + 4\mu_m / 3)(a_0 / R)^3 / (1 - (a_0 / R)^3).$$
(11)

Отметим, что формулы (10) и (11) справедливы при изменении отношения  $a_0 / R$  от нуля до единицы включительно.

Объем шаров одинакового радиуса *R* при их наиболее плотной упаковке составляет от объема этой упаковки долю  $\pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,7405$  [9]. Такая упаковка соответствует повторяющемуся элементу кристаллической решетки с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) при значении отношения высоты *с* шестигранной призмы к длине *a* стороны основания призмы, равным  $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ . Если пустоты между шарами в этой упаковке заполнены материалом матрицы, то объемная концентрация включений составит  $C_V = \pi (a_0 / R)^3 / (3\sqrt{2}) \approx 0,7405 (a_0 / R)^3$ . Таким образом, даже в случае  $R = a_0$  объемная концентрация включений в такой упаковке не превысит значения  $\pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,7405$ . При  $C_V \leq \pi / (3\sqrt{2})$ , принимая справедливым правило смешивания, для расчета объемного модуля упругости  $\kappa$  композита с учетом формулы (10) получаем соотношение:

$$\kappa = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \left( \kappa_m + \frac{(3\sqrt{2}/\pi) C_V(\kappa_m + 4\mu_m/3)(\kappa^\circ - \kappa_m)}{\kappa_m + 4\mu_m/3 + (1 - (3\sqrt{2}/\pi) C_V(\kappa^\circ - \kappa_m))} \right) + (1 - \pi/(3\sqrt{2})) \kappa_m,$$

ИЛИ

$$\beta = \frac{\kappa - \kappa_m}{\kappa^\circ - \kappa_m} = \frac{C_V}{1 + (1 - (3\sqrt{2} / \pi) C_V)(\kappa^\circ - \kappa_m) / (\kappa_m + 4\mu_m / 3)}.$$
(12)

Из этой формулы при абсолютно жестких включениях следует равенство:

$$\kappa = \kappa_m + (\kappa_m + 4\mu_m / 3)C_V / (1 - (3\sqrt{2} / \pi)C_V).$$
<sup>(13)</sup>

Ясно, что формулы (12) и (13) сохраняют смысл при  $C_V \leq \pi / (3\sqrt{2}) \approx 0,7405$ , поскольку этому условию соответствует неравенство  $a_0 \leq R$ .

На рис. 3 представлены построенные по формуле (12) графики зависимостей параметра  $\beta$  от отношения  $\xi = (\kappa_m + 4\mu_m/3)/(\kappa^\circ - \kappa_m)$  при различных значениях  $C_V$ , а на рис. 4 — график рассчитанной по формуле (13) зависимости отношения  $\psi = (\kappa - \kappa_m)/(\kappa_m + 4\mu_m/3)$  от  $C_V$ .

Оценку модуля сдвига  $\mu$  рассматриваемого композита проведем для случая наиболее плотной упаковки составных шаровых частиц с одинаковым радиусом R, причем концентрацию включений примем достаточно малой, т.е.  $C_v < 1$  и, как следствие,  $(a_o/R^3 < 1)$ . В этом случае после весьма громоздких выкладок можно получить соотношение [8]:

$$\frac{\mu}{\mu_m} = 1 + C_V \frac{15(1 - \nu_m)(\mu^\circ / \mu_m - 1)}{7 - 5\nu_m + 2(4 - 5\nu_m)\mu^\circ / \mu_m},$$
(14)

где  $\mu_m$  и  $\nu_m$  – соответственно модуль сдвига и коэффициент Пуассона материала матрицы, а  $\mu^{\circ}$  – модуль сдвига включения. В частном случае несжимаемой матрицы ( $\nu_m = 1/2$ ) из этой формулы следует:

$$\mu / \mu_m = 1 + 5C_V (\mu^{\circ} / \mu_m - 1) / (3 + 2\mu^{\circ} / \mu_m).$$
<sup>(15)</sup>

 $C_V = 0.7$ 

0,6

0.4

Если включения абсолютно жесткие ( $\mu^{\circ} \rightarrow \infty$ ), то из формулы (14) получим:

0.4



Dependencies of relative bulk modulus  $\xi$  of the composite on parameter for different values of fullerene volume fracture,  $C_v$ 



Рис. 4. Зависимость относительного объемного модуля упругости композита от объемного содержания абсолютно жестких фуллеренов

Dependence of relative bulk modulus of a composite on the volume fraction of absolutely rigid fullerene

$$\mu / \mu_m = 1 + (15/2) C_V (1 - V_m) / (4 - 5V_m).$$
<sup>(16)</sup>

Отметим, что из этого соотношения для несжимаемой матрицы следует равенство  $\mu / \mu_m = 1 + (5/2) C_v$ , совпадающее по структуре с известной формулой Эйнштейна  $\eta / \eta_{*} = 1 + (5/2) C_v$  для эффективного значения  $\eta$  динамического коэффициента вязкости суспензии в виде несжимаемой жидкости с динамическим коэффициентом вязкости  $\eta_{*}$ , содержащей объемную долю  $C_v \square 1$  абсолютно жестких шаровых частиц.

Графики зависимостей отношения  $\mu / \mu_m$  от отношения  $\mu_m / \mu^\circ$  при различных значениях объемной концентрации  $C_V$  включений, вычисленные по формуле (14) при  $v_m = 0,3$ , приведены на рис. 5, а для несжимаемой матрицы ( $v_m = 1/2$ ) – на рис. 6. В качестве возможных матриц композитов с включениями в виде фуллеренов  $C_{60}$  рассмотрены поликристаллические алюминий и магний с величинами модуля Юнга  $E_{AI} = 71\Gamma\Pi a$ ,  $E_{Mg} = 45\Gamma\Pi a$  и коэффициентами Пуассона  $v_{AI} = 0,31$ ,  $v_{Mg} = 0,35$  соответственно [10]. На рис. 7 для этих композитов с использованием формул (12) и (16) построены графики зависимостей от  $C_V$  объемного модуля  $\kappa$  и модуля Юнга E, а также модуля сдвига  $\mu$  и отношения  $E / \rho$ . Для вычисления модуля Юнга использована формула  $E = 9\kappa\mu / (3\kappa + \mu)$ , а для плотности композита – формула  $\rho = C_V \rho_0 + (1 - C_V) \rho_m$ , где  $\rho_0 = 1650 \text{ кг/м}^3 -$ условная плотность фуллерена [11], в случае алюминиевой матрицы  $\rho_m = \rho_{AI} = 2689 \text{ кг/м}^3$ , а в случае магниевой матрицы  $\rho_m = \rho_{Mg} = 1734 \text{ кг/м}^3$  [10]. На рис. 7 значения модулях на килограмм).



the volume fraction of fullerenes for an incompressible matrix





Dependencies of the elastic characteristics of composites with aluminum «1» and magnesium «2» matrices on volume fraction of fullerenes

## 4. Заключение

Идентифицированы математические модели взаимодействия элементов структуры композитного материала, имеющих форму шара. Представлены полученные путем математического моделирования результаты количественного анализа построенных и идентифицированных математических моделей, позволяющих получить оценки макроскопических свойств материалов с включениями в виде фуллеренов  $C_{60}$ .

## Библиографический список

1. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки в изучении свойств нанокомпозитов, *Перспективные материалы и технологии: Нанокомпозиты*, **Т. 2**. М.: Торус Пресс, 2005. С. 239–250.

2. Кормилицин О.П., *Механика материалов и структур нано- и микротехники*. М.: Изд. центр «Академия», 2008, 224 с.

3. Кувыркин Г.Н., Головин Н.Н. Математическое моделирование механических характеристик и взаимодействий углеродных нанотрубок, *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Ло*бачевского, 2011. № 4. Ч.2. С. 478–480.

4., Brcic M., Canadija M., Brcic J. u.a, FE modeling of multi–walled carbon nanotubes, *Estonian Journal* of Engineering, 2009, **V.15**, № 2, P. 77–86.

5. Avila A.F., Lacerda G.S.R. Molecular mechanics applied to single–walled carbon nanotubes, *Materials Research*, 2008, **V. 11**, № 3, P. 325–333.

6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., Фуллерены, *УФН*, 1993, **Т. 163**, № 2, С. 33–60.

7. *Прочность, устойчивость, колебания*: Справочник в 3-х т. Т.1, Под ред. И.А. Биргера, Я.Г. - Пановко. М.: Машиностроение, 1968, 831 с.

8. Кристенсен Р. Введение в механику композитов, Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 33 с.

9. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 392 с.

10. Физические величины: Справочник, Под ред. А.М. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

11. http://www.creative-science.org.uk/propc60.html.

### Сведения об авторах

**Головин Николай Николаевич**, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., начальник отдела ОАО «Корпорация МИТ», nika65@mail.ru.

Зарубин Владимир Степанович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, fn2@bmstu.ru.

**Кувыркин Георгий Николаевич**, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, fn2@bmstu.ru.

УДК 539.3; 539.4

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ *ТИТАН-ПОКРЫТИЕ*, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕ-ТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

## Е.А.Корнеева, А.Н.Скоморохов, Ю.Р.Колобов, Г.В.Храмов, И.Н.Кузьменко, В.В.Ракитянский

Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», НИУ «БелГУ», Белгород, Россия (Поступила в редакцию 21.12.2011, принята к печати – 21.02.2012г.)

Представлены результаты исследований влияния биосовместимых покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, на механические свойства композиционного материала «субмикрокристаллический титан – покрытие». Обсуждаются результаты исследований структуры, фазового и элементного составов исследуемой системы методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Рассматривается влияние покрытий на прочностные свойства и упруго-пластические характеристики композита *титан-покрытие*.

*Ключевые слова:* биосовместимые покрытия, микродуговое оксидирование, субмикрокристаллический титан

# STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES *TITANIUM – COATING* PRODUCED BY MICROARC OXIDATION METHOD

E.A. Korneeva, A.N. Skomorokhov, Yu.R. Kolobov, G.V. Khramov, I.N. Kuz'menko, V.V. Rakityansky Research-Education and Innovation Centre «Nanostructured Materials and Nanotechnologies», Belgorod State University, Belgorod, Russia

Results of a study of an effect of biocompatible coatings obtained by *microarc oxidation method* (MAC) on mechanical properties *of submicrocrystalline* (*SMC*) *titanium - coating* composite are presented. Microstructure, phase and elemental composition of test specimens obtained by means of electron microscopy and X-ray diffraction methods are discussed. An effect of coatings on the strength properties and elastic-plastic characteristics of the composite is considered.

Keywords: biocompatible coatings, microarc oxidation, submicrocrystalline titanium.

## 1. Введение

Как известно, используемые для изготовления медицинских имплантатов материалы, должны соответствовать ряду жестких требований по механическим и биохимическим свойствам. Титановые сплавы наиболее часто используются для изготовления имплантатов в связи с тем, что среди всех металлических материалов они обладают наилучшими характеристиками по совокупности показателей их биохимической и биомеханической совместимости. При этом, легированный титан, например сплав Ti-6Al-4V, благодаря своей высокой прочности и коррозионной стойкости, несмотря на содержащиеся в нем вредные для живого организма алюминий и ванадий, на сегодняшний день является наиболее широко применяемым во всем мире материалом для медицинских имплантатов [1]. Биохимическая совместимость нелегированного титана существенно превышает соответствующую для легированных титановых сплавов. Однако этот материал значительно уступает сплавам по прочностным характеристикам [2]. Результаты исследований показывают, что формирование наноструктурированных (HC) и субмикрокристаллических (CMK) состояний в нелегированном титане позволяет улучшить его механические свойства до уровня, соответствующего легированным титановым сплавам [3,4]. На этих результатах основывается идея замены легированных титановых сплавов высокопрочным нелегированным титаном в CMK-состоянии в качестве материала нового поколения для медицинских имплантатов.

Для эффективной работы костного имплантата его поверхностный слой должен обладать специфическими свойствами, в том числе, повышенной остеоиндуктивностью, остеоинтеграционностью, совместимостью с кровью и другими биологическими жидкостями, износостойкостью при трении о костную ткань. Естественно предполагать, что модификация структурно-фазового состояния тонких приповерхностных слоев и нанесение покрытий, применяемых для улучшения функциональных характеристик имплантата, оказывают влияние и на механические свойства самого имплантата. Установлено, что тонкие поверхностные слои играют определяющую роль в развитии процессов деформации и разрушения во многих практически важных поли- и монокристаллических объемных материалах [5,6].

Одним из наиболее перспективных методов модифицирования внешних поверхностей титановых сплавов с целью повышения их биосовместимости является микродуговое оксидирование (МДО) [7-9]. Данный метод позволяет формировать на поверхности указанных сплавов пористый биоинертный или биоактивный слой, фазовый состав которого является результатом электролитического окисления подложки, электрохимических и плазмо-химических реакций между компонентами электролита и подложки на поверхности изделия в присутствии микродуговых (искровых) разрядов. В зависимости от требований, предъявляемых к изделию, необходимые физико-химические свойства покрытия формируются посредством изменения параметров процесса МДО: состава электролита, времени обработки, плотности тока и других параметров.

Таким образом, в качестве одного из перспективных материалов для имплантатов широкого применения в медицинской практике может рассматриваться нелегированный титан в СМК состоянии с поверхностью, модифицированной методом МДО. Большинство исследований в области модифицирования поверхности титановых сплавов методом МДО к настоящему времени было направлено, главным образом, на изучение и оптимизацию режимов модификации, а именно: подбору оптимальных составов электролита, токовых режимов и температуры процесса [10,11]. В ряде работ изучалась кинетика роста МДО покрытий, морфология и структура покрытия, его биосовместимые свойства [12,13]. При этом исследованиям в области модифицирования поверхности титана в СМК состоянии методом МДО посвящены до настоящего времени всего несколько работ [13-15]. Как известно, в структуре металлов имеются внутренние каналы быстрой диффузии, главными из которых в поликристаллических материалах являются границы зерен. Для СМК состояний удельная поверхность границ зерен на порядки величины превышает соответствующую для крупнозернистого состояния. Это может дать преимущества при поверхностной модификации СМК-металлов по сравнению с крупнозернистыми металлами. Так в работе [14], на примере нелегированного титанового сплава Grade 2 в СМК состоянии, было показано, что при модифицировании поверхности методом МДО в формируемом покрытии содержание фосфора и кальция, а также соотношение Са/Р выше, чем в покрытии, сформированном при тех же условиях на поверхности крупнокристаллического титана. Вследствие особенностей формирования МДО-

покрытий на титане в СМК состоянии можно ожидать, что композит «СМК-титан – покрытие» будет отличаться по механическим свойствам от соответствующего с крупнозернистым титаном. Механические свойства СМК титана с кальций-фосфатным покрытием, сформированным методом МДО, и влияние такого покрытия на механические свойства композита до настоящего времени не исследовались.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение влияния нанесения покрытий на поверхность образцов нелегированного титана в СМК состоянии методом МДО с различным соотношением объемных долей покрытия и подложки на прочностные и упруго-пластические свойства композита в целом. В настоящей работе выбор метода испытания такого композиционного материала был проведен с учетом биомеханики костной ткани. Как известно, костные ткани в живом организме испытывают нагрузки на растяжение, сжатие, сдвиг и скручивание. Для каждого из этих видов нагрузок существуют свои предельные показатели прочности. Как было показано в [16] величина предельной нагрузки на кость при сжатии составляет 200 МПа, при растяжении - 124 МПа и сдвиге - 65 МПа. В связи с этим, для оценки биомеханических характеристик композиционного материала для костных имплантатов целесообразно проводить комплексные исследования механических свойств, включающие испытания на растяжение и изгиб. При этом, испытание на изгиб образцов с покрытием может оказаться более информативным по сравнению с испытание на растяжение в связи с тем, что на противоположных сторонах плоского образца в этом методе реализуются как растягивающие, так и сжимающие нагрузки. При этом нагрузки, действующие на покрытие, превосходят соответствующие для подложки.

## 2. Эксперименты

## 2.1. Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для исследований был использован титановый сплав BT1-0 в СМК состоянии, которое было получено методом интенсивной пластической деформации путем сочетания поперечно-винтовой и сортовой прокаток [17]. Полученные прутки диаметром 8 мм отжигали на воздухе при температуре 350 °C в течение 3 часов для снятия остаточных напряжений. Микродуговое оксидирование титановых пластин проводили при средней плотности синусоидального тока 0,1 A/cm<sup>2</sup> в течении 20 минут в электролите, содержащем насыщенный раствор гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub>, натрий гидроортофосфата Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и раствор метасиликата натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>. Амплитудное напряжение анодной полуволны в конце обработки составляло 450 В.

Образцы для механических испытаний изготавливали методом электроискровой резки в виде пластин с толщинами от 0,2 до 1 мм, что при постоянной толщине покрытия в композите обеспечивало различное соотношение объемных долей покрытия и подложки. Выбор объекта исследований в виде пластин указанного размера, в том числе, связан с использованием в челюстнолицевой хирургии в качестве имплантатов тонких титановых пластин и тенденцией в современной медицине, выражающейся в минимизации размеров имплантатов.

Размеры рабочей части образцов для испытаний на растяжение составили 24×8 мм, для испытаний на изгиб – 40×8 мм. Полученные пластины подвергали механической шлифовке с последующей полировкой с использованием установок «Struers» для достижения подобия в состоянии поверхности для всех исследуемых образцов. Механические испытания на растяжение и трехточечный изгиб проводили на электромеханической испытательной машине «Instron 5882» со скоростью деформации 1,5 мм/мин. Для исследования прочности сцепления покрытия и титановой подложки (адгезионной прочности) изготавливали цилиндрические образцы диаметром 7 мм и

длиной 10 мм. На половине образцов формировали покрытие. Торцевые поверхности обработанного и необработанного образцов склеивали попарно клеем UHU Plus Endfest 300 и помещали для полимеризации в сушильный шкаф при температуре 120 °C на 30 минут. Склеенные заготовки закрепляли в специальной оснастке, обеспечивающей приложение касательной силы к поверхности образцов. Испытания на растяжение проводили на машине для статических испытаний «Instron 5882» при скорости движения захватов 1 мм/мин до полного разрушения соединения. Значение

адгезионной прочности на сдвиг определялось из значения приложенного усилия, приведенного к площади поверхности раздела, при котором происходило разрушение образцов. Эффективный модуль Юнга образцов определяли при испытаниях на изгиб на установке «Instron 5882» и методом динамомеханического анализа (ДМА) на установке DMA 242 С при колебаниях амплитудой 100 мкм с частотой 1 Гц в изотермическом режиме.

Структура, морфология и элементный состав МДО-покрытия исследовались на растровом электронном микроскопе «Quanta 600 FEG». Рентгеноструктурный анализ покрытия проводили на многоцелевом дифрактометре Rigaku Ultima IV, Си  $K_{\alpha}$  - излучение в диапазоне углов  $2\theta 20 \div 100^{\circ}$  в геометрии Брегг-Брентано при комнатной температуре. Для проведения рентгеноструктурного анализа покрытие было предварительно механически отделено от подложки во избежание появления интенсивных дифракционных пиков от подложки титана. Данные анализировались с использованием программы полнопрофильного анализа данных *Fullprof* [18].

## 3. Результаты и обсуждение

## 3.1. Структурные исследования

На рис. 1 приведены микроструктура и гистограмма распределения зерен по размерам в титане ВТ1-0 в СМК состоянии. Как видно из рис.1, размеры зерен СМК-титана ВТ1-0 находятся в пределах от 100 до 600 нм, средний размер зерна составляет 250 нм. Диаграмма распределения зерен по размерам характеризуется «хвостом» в области 550 нм. Структура и свойства, полученного



*Рис. 1. Микроструктура (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) в субмикрокристаллическом титане ВТ1-0. (N<sub>i</sub> - число зерен i-го интервала размеров, N<sub>0</sub> - общее число зерен).* 

Fig. 1. Microstructure (a) and histogram of grain size distribution (b) in submicrocrystalline titanium VT1-0. ( $N_i$  - number of grains of i's range of sizes,  $N_0$  - the total number of grains)

№ 4

2011

<u>№</u> 4	Композиты и наноструктуры
2011	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

методом ИПД путем сочетания поперечно-винтовой и сортовой прокаток сплава BT1-0 в СМК состоянии, подробно исследованы в работе [19].

Исследования методами электронной микроскопии показали, что на поверхности титана после МДО обработки формируется пористое покрытие толщиной 15±3 мкм (рис. 2a). Средний размер открытых пор составляет около 5 мкм, поверхностная пористость 5 %. При исследовании поперечного шлифа (рис. 2б) было обнаружено, что указанные крупные поры в форме кратера содержатся в наружном слое покрытия, имеющем наибольшую толщину. Под наружным слоем расположен более тонкий слой с большим количеством сообщающихся мелких пор. От подложки пористая часть покрытия отделена тонким оксидным изолирующим слоем. Такая структура покрытия связана с особенностями микродугового оксидирования. В процессе обработки поверхности СМК титана происходит травление подложки. Ионы металла взаимодействуют с кислородом электролита, с растворенными соединениями и, при воздействии микродуговых разрядов, сплавляются с дисперсными частицами электролита и ранее образованным покрытием, формируя основной пористый слой. Внутренний мелкопористый слой, по всей видимости, образуется в условиях недостаточной обратной транспортировки остывающего «строительного материала», ранее удаленного воздействием разряда, и осаждающегося, в основном, на внешней стороне покрытия. Также нельзя исключить влияния травления подложки и отдаления ее границы от образованного покрытия. Тонкий изолирующий слой образован за счет анодного окисления подложки, не сопровождающегося термическим воздействием микроразрядов.

Энергодисперсионный анализ выявил содержание в покрытии таких элементов, как титан, кислород, кремний, кальций, фосфор и натрий. На рис. 3 представлены данные энергодисперсионного анализа концентрационной зависимости элементов по толщине покрытия. Как видно из этого рисунка, концентрация титана монотонно уменьшается с удалением от подложки. Концентрация кальция, фосфора, кремния и кислорода имеет немонотонную зависимость. Вблизи поверхности концентрация кальция и фосфора значительно возрастает, что связано, по-видимому, с преобладанием кальций-фосфатных соединений в приповерхностной области подложки. Концентрация кремния имеет максимум в центральной части покрытия. Концентрация натрия незначительна и он распределен почти равномерно по всему сечению покрытия.



Рис. 2. Морфология поверхности биоактивного покрытия, полученного методом МДО(а) на СМК титане ВТ1-0, и поперечный шлиф пластины титана с покрытием (б)

Fig. 2. Morphology of bioactive coating surface obtained by MAO (a) at SMC titanium VT1 0, and a cross section of a titanium plate with coating (b).



Рентгенограмма покрытия представлена на рис. 4. Анализ дифракционных данных свидетельствует о присутствии в покрытии диоксида титана TiO<sub>2</sub> в модификациях рутила (пространственная группа P42/mnm) и анатаза (пространственная группа I41/amd), массовое соотношение которых составляет 2.2±0.2. Параметры элементарной ячейки рутила: a = b = 4.5967(7), c = 2.9610(6),  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ; анатаза - a = b = 3.7845(8), c = 9.510(2),  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ . На дифрактограмме присутствуют пики неизвестной фазы, идентифицировать которую не удалось. По всей видимости, в покрытии содержалось достаточно большое количество рентгеноаморфной фазы, что проявилось в повышенном уровне фона на дифрактограмме. При уточнении структурных данных, фон был предварительно вычтен.



## 3.2 Механические свойства

## <u>3.2.1</u> <u>Модуль упругости</u>

Важной характеристикой биомеханической совместимости материалов для имплантатов являются их упругие свойства. Величина эффективного модуля упругости имплантата (модуль Юнга) должна быть максимально близкой к соответствующей для костной ткани (30 ГПа). Это и является условием хорошей биомеханической совместимости. При проведении данных исследований модуль Юнга композита и чистого титана определяли с помощью механических испытаний на растяжение, изгиб и методом ДМА. При испытаниях на растяжение эффективный модуль упругости композита «титан-покрытие» с увеличением объемной доли покрытия в композите меняется незначительно. Более выраженный эффект в изменении эффективного модуля упругости в исследуемом композите наблюдается при испытаниях, в которых реализуется схема нагружения изгиба с перерезывающей силой (трехточечный изгиб и испытания по методу ДМА). При проведении экспериментов по методу ДМА деформирование проводится только в упругой области. При этом остаточных деформаций и разрушений в подложке и покрытии не наблюдается.

Как видно из рис. 5, модуль Юнга СМК титана без покрытия, определенный методом ДМА и при испытаниях на изгиб, не зависит от толщины пластины. Результаты определения модуля Юнга, полученного методом ДМА, коррелируют с результатами испытаний на трехточечный изгиб. Средние значения модуля Юнга для СМК титана без покрытия согласно результатам испытаний на изгиб и ДМА составляют 103,5±5,2 и 108,4±2,0 ГПа, соответственно. Эффективный модуль Юнга композита уменьшается линейно с увеличением объемной доли покрытия. Так, например, эффективный модуль Юнга пластины с покрытием (толщина титановой подложки 0,3 мм) примерно на 20 ГПа ниже, чем модуль Юнга пластины такой же толщины без покрытия. То есть применение



Рис. 5. Зависимость модуля Юнга от толщины пластин СМК титана (круглые точки) и композита СМК титан-покрытие (квадратные точки). Открытые точки - результаты ДМА, сплошные точки - испытания на изгиб. Прямые - линейная экстраполяция экспериментальных точек: сплошная линия - метод ДМА, прерывистая - испытание на изгиб.

Fig. 5. Elastic modulus versus thickness of SMC titanium plates (circles) and composite «SMC titanium - coating» (squares). DMA results - open points, bending results- solid points. Straight lines correspond to linear extrapolation of experimental points: solid line - DMA method, dashed line - bending tests

композитов «металл-покрытие» позволяет улучшить биомеханическую совместимость имплантатов из таких композитов в сравнении даже с НС титаном, модуль упругости которого меньше, чем у крупнозернистого титана.

## <u>3.2.2</u> <u>Прочностные свойства</u>

Испытания на растяжение не выявили существенных различий в прочностных характеристиках: пределе прочности ( $\sigma_{\rm B}$ ) и пределе текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) в образцах с покрытием и без него - (табл. 1). Для определения  $\sigma_{\rm B}$  и  $\sigma_{0.2}$  в расчет брали толщину образца вместе с покрытием. Различие в  $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_{\rm B}$ в образцах с покрытием и без него, сильнее проявляется в тонких образцах (h = 0,2 и 0,5 мм), где объемная доля покрытия выше по сравнению с толстыми образцами (h = 0,8 мм). Деформационные кривые для образцов с минимальным (3,7%) и максимальным (15%) значением объемной доли покрытия представлены на рис. 6.

Таблица 1.

№ п/п	Толщина образца <i>h</i> ±0,01, мм	Наличие покрытия	Объемная доля покрытия, %	Предел текучести о <sub>0.2</sub> , МПа	Предел прочности о <sub>в</sub> , МПа
1	0.8	-	0	651±18	829±18
2	0,8	+	3.7	653±19	791±10
3	0.5	-	0	677±29	810±37
4	0,5	+	6	609±15	748±12
5	0.2	-	0	639±20	776±33
6	0,2	+	15	620±6	762±15

Результаты механических испытаний на квазистатическое растяжение пластин с МДО покрытиями с различным объемным соотношением подложка-покрытие и пластин без покрытий



Рис. 6. Кривые деформирования образцов с толщинами 0,8 мм (сплошная линия -титан без покрытия, пунктирная - композит) и 0,2 мм (точки - титан без покрытия, точка-тире - композит)

Fig. 6. Stress/strain samples of 0,8mm thickness (solid line -titanium without coating, dashed line - composite) and 0,2mm (dots -titanium without coating, dot-dashed line - composite

Анализ поверхности образцов после разрушения показал наличие трещин на поверхности покрытия, направленных перпендикулярно оси растяжения. Общий вид пластин после испытаний на растяжение характеризуется наличием шейки, а разрушение происходит срезом по типу косого отрыва. Это, вероятно, связано с образованием мезополос локализованной пластической деформации, распространяющихся в деформируемом образце. Такой характер распространения деформации характерен для металлических материалов с нано- и субмикрокристаллической структурой [20-21]. В области шейки наблюдается частичное отслоение покрытия.

Элементный анализ поверхности разрушенных образцов с покрытием вблизи области разрушения показывает наличие кислорода и титана, что, по всей видимости, свидетельствует о сохранившемся в области максимальных деформаций тонкого изолирующего слоя, образованного в результате анодного окисления. Кальций, фосфор и другие элементы, обнаруженные при элементном анализе поперечного сечения шлифа вблизи области разрушения не обнаруживаются. Это также указывает на то, что покрытие неоднородно не только по структуре и элементному составу, но и по прочностным характеристикам. При этом тонкий изолирующий слой, образованный за счет анодного окисления подложки, является наиболее прочно связанным с подложкой и более прочным по сравнению с основной частью покрытия. По мере удаления от области разрыва на поверхности разрушенного образца увеличивается концентрация других составляющих элементов покрытия (Са, Р и др.). Таким образом, разрушение покрытия происходит по границе между основной частью покрытия и тонким оксидным слоем, непосредственно прилегающим к подложке, что подтвердили испытания на адгезионную прочность. При этом покрытие начинает разрушаться при нагрузках, ниже предела прочности композита. Так, например, согласно результатам испытаний на адгезионную прочность, покрытие разрушается при напряжении сдвига 33,1 ± 2,6 МПа.

Результаты механических испытаний на изгиб представлены в табл. 2. При испытаниях на изгиб в областях пластических деформаций происходит частичное отслаивание покрытия на стороне пластины, испытывающей растягивающие напряжения. Энергодисперсионный анализ показал наличие оксидов титана в области отслоения покрытия, что характерно и для пластин с покрытием, которые были испытаны на растяжение.

## 4. Заключение

Установлено, что биосовместимое кальций-фосфатное покрытие, сформированное методом МДО на нелегированном титане ВТ1-0 в СМК состоянии, имеет неоднородную структуру и эле-

Таблица. 2

№ п/п	Толщина образца	Наличие покрытия	Объемная доля	Модуль Юнга	Предел текучести	Предел прочности
	<i>h</i> ±0,01, мм	nonpbiinn	покрытия, %	Е, МПа	σ <sub>0.2</sub> , ΜΠa	<b>σ</b> <sub>B</sub> , МПа
1	1	-	0	104±5	928±21	1228±22
2	1	+	3	97±5	927±10	1297±27
3	0.75	-	0	109±4	940±2	$1314 \pm 18$
4	0,75	+	4	94±2	936±16	1116±23
5	0.45	-	0	107±5	860±17	1128±19
6	0,43	+	6,6	84±3	782±19	916±24
7	03	_	0	107±6	634±51	920±28
8	0,5	+	10	77±3	528±23	677±33

### Результаты механических испытаний на квазистатический изгиб

№ 4 2011 ментный состав. Пористая часть покрытия, отделена от подложки тонким изолирующим слоем, состоящим из оксидов титана, который является наиболее прочно связанным с подложкой. Нанесение покрытия приводит к уменьшению эффективного модуля упругости композита «СМК титан-покрытие» и уменьшению его прочностных характеристик - пределов прочности и текучести. С увеличением объемной доли покрытия в композите различие в механических свойствах композита и чистого титана возрастает.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт №16.740.11.0025 с использованием аналитического оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

## Библиографический список

1. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Карпов В.Н., Применение материалов на основе титана и его сплавов для изготовления медицинских имплантатов, *Металлы* - 2002. № 3. С. 97.

2. Yoshimitsu Okazaki, Sethumadhvan Rao, Yoshimasa Ito, Tetsuya Tateishi, Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V, *Biomaterials*, 1998, № 19, pp 1197–1215.

3. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z. et al. Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials, – Cambridge: *Cambridge International Science Publishing*, 2007, 250 pp. (Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др., Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов, Новосибирск: *Наука*, 2001, с. 232)

4. Колобов Ю.Р., Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями, *Российские нанотехнологии*, 2009, **4**, №11-12, с. 69.

5. Алёхин В. П., *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов*, – М.: Наука, 1983. – 280 с.

6. Колобов Ю.Р., Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов, Новосибирск: *Наука*, Сиб. Предприятие РАН, 1998. – 184 с.

7. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Люлин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование)*, М.: ЭКОМЕТ, 2005.

8. Будницкая Ю.Ю., Мамаев А.И., Влияние режимов микроплазменного процесса и состава электролита на структуру и элементный состав анодно-оксидных покрытий, *Физика и химия обработки материалов*, 2004, № 6, с. 38.

9. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Нистратова М.В., Пузь А.В., Формирование на титане поверхностных слоев, содержащих гидроскилапатит, *Коррозия: материалы, защита*, 2008, № 8, с. 24.

10. А.Н. Митрошин, И.А. Казанцев, А.О. Кривенков, П.В. Иванов, С.Н. Чугунов, В.В. Розен, М.А. Розен. Особенности формирования оксидокерамических слоев на поверхности имплантируемых конструкций методом микродугового оксидирования, *Ползуновский Альманах*, 2007, №1-2, с. 119.

11. В.А. Мамаева, А.И. Мамаев, С.Н. Выборнова, В.Н. Бориков, Т.И. Дорофеева, Исследование процесса формирования биоактивных покрытий на титане и его сплавах в импульсном микроплазменном режиме, *Перспективные материалы*, 2005, №1, с. 52.

12. Yang Cheng, Meng Li'e, Tian Yuan, Huang Tao, Li Yuanying, Cytotoxicity Study of a Novel Implant Material Modified by Microarc Oxidation, *Journal of Huazhong University of Science and Technology*, 2006, **26**, №6, pp.720-722.

№ 4

2011

<u>No</u> 4	Композиты и наноструктуры
2011	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

13. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б., Сирота В.В., Лазебная М.А., Храмов Г.В., Трусова Я.В., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования, *Нано-и микросистемная техника*, 2009, № 2, с. 48.

14. Yao Z.Q., Ivanisenko Y., Diemant T., Caron A., Chuvilin A., Jiang J.Z., Valiev R. Z., Qi M., Fecht H.J., Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation, *Acta Biomaterialia*, 2010, **6**, No 7, pp 2816-2825.

15. Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. и др., Структура, механические характеристики, и остеогенные свойства биокомпозиционного материала на основе субмикрокристалличсекого титана и микродугового кальций-фосфатного покрытия, *Физическая мезомеханика*, 2005, Т. **8**, спец. Выпуск, с. 83.

16. Hayes, W.C. Bone mechanics: From tissue mechanical properties to an assessment of structural behavior. In G.W. Schmid-Schonbein, S. L.-Y. Woo, & B. W. Zweifach (Eds.), *Frontiers in biomechanics*, New York: Springer-Verlag, 1986, pp. 196–209.

17. Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Пенкин А.В. Патент № 2389568, *Способ получе*ния субмикрокристаллической структуры в нелегированном титане, 29.12.2008.

18. Juan Rodriguez-Carvajal, *An introduction to the program FullProf 2000*, July 2001 Rodrigues-Carvajal J. Program FULLPROF, version 4.00 -May 2007, LLB CEA/Saclay, France.

19. Иванов М.Б., Манохин С.С., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Исследование структурно-фазового состояния медицинских титановых сплавов современными методами аналитической электронной микроскопии, Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, принята в печать.

20. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д., Природа локализации пластической деформации твердых тел, *Журнал технической физики*, 2007, Т. **77**, № 8, с. 62.

21. Г.П.Грабовецкая, Л.В. Чернова, Ю.Р. Колобов, Н.В. Гирсова, Структура и деформационное поведение субмикрокристаллического титана при ползучести, *Физическая мезомеханика*, 2002. Т. **5**, № 6, с. 87.

## Сведения об авторах

**Е.А.Корнеева**<sup>\*</sup>: аспирант НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, ek-ko87@yandex.ru, тел. +7(4722)585408;

**А.Н.Скоморохов**: к. ф.-м. наук, старший научный сотрудник НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, skomorokhov@bsu.edu.ru, тел. +7(4722)585406;

**Ю.Р.Колобов**: д. ф.-м. наук, профессор, научный руководитель НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, kolobov@bsu.edu.ru, тел. +7(4722)585407;

**Г.В.Храмов**: инженер I категории НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, <u>khramov@bsu.edu.ru</u>; тел. +7(4722)585406;

**И. Н.Кузьменко**: к. ф.-м. наук, старший научный сотрудник НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, kin@bsu.edu.ru, тел. +7(4722)585408;

**В.В.Ракитянский**: студент гр. 190805, инженерно-физического факультета Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, vladrk@yandex.ru, +789065654353.

\*Контактное лицо

## ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ С «ВОЛОКНАМИ ПУСТОТЫ»

## Л.И.Тучинский

Корпорация MER, г. Тусон, США

(поступила в редакцию 8.02.2012, принята к печати 8.02.2012)

Предложена технология, базирующаяся на экструзии пластифицированных порошковых смесей и позволяющая трансформировать заготовки из «зелёных» композитов в пористые металлические и керамические материалы, которые могут быть представлены как композиты, армированные «волокнами пустоты» (микроканалами). Технология позволяет в широких пределах контролировать диаметр и объёмное содержание микроканалов в материале и анизотропиию его свойств. Полученные пористые структуры могут найти широкое применение при создании микроканальных химических реакторов, теплообменников, носителей катализаторов, форсунок, биоматериалов и др.

Ключевые слова: экструзия, композиты, микроканальные системы, порошковая металлургия.

## FABRICATION TECHNOLOGY FOR COMPOSITES WITH «VOID FIBERS»

### L.Tuchinskiy

MER Corporation, Tucson, USA

A technology that enables transformation of «green» composites into porous metals and ceramics, which may be presented as the composites «reinforced with gas fibers» (microchannels), is proposed. The technology is based on extrusion of plasticized powders. It makes possible a wide range control of the diameter and volume share of the microchannels in the material as well as its anisotropy. The resulting porous structures can be widely used in microchannel chemical reactors, heat exchangers, catalyst supports, burners, biomaterials, etc.

Key words: extrusion, composites, microchannel devices, powder metallurgy.

## 1. Введение

Большинство учебников и монографий по композиционным материалам (KM) начинается с упоминания о том, что идея создания KM заимствована у природы. Такие природные конструкции как стволы деревьев, стебли цветов, кости животных, скелеты насекомых и др. имеют характерную структуру, состоящую из сравнительно мягкой матрицы и более прочных армирующих волокон. Но при этом не акцентируется, что, помимо гетерогенной волокнистой структуры, всем этим конструкциям присуща ещё одна не менее важная для их функционирования характеристика: все они являются пористыми структурами, причём в большинстве случаев поры в них имеют форму микроканалов. И если рассматривать природные конструкции как KM, то следует иметь в виду, что это пористые композиты, и именно благодаря пористости становится возможным их функционирование. Например, в деревьях микроканалы создают транспортную систему для жидкостей, развивают внутреннюю поверхность, необходимую для активирования каталитических реакций и мембранного разделения растворов и в то же время снижают вес. При этом они не препятствуют тому, чтобы древесина имела отличные удельные прочностные характеристики. Таким образом, наличие пористости превращает конструкционный композит в многофункциональную структуру, которая может не только нести нагрузки, но и выполнять функции химического реактора, теплообменника, насоса и др. Создание материалов с оптимизированной структурой пор – один из перспективных путей получения многофункциональных структур. Существующие технологии получения композитов направлены в основном на получение монолитных материалов и не предусматривают организацию наперёд заданной и контролируемой системы пор в них, поэтому разработка специальных технологий для пористых КМ является актуальной задачей. Одно из возможных решений этой задачи [1–3] - трансформация «зелёных» композитов (по аналогии с принятым в англоязычной литературе названием «green body» для пластифицированных заготовок, получаемых при инжекционном формовании смесей металлических порошков со связками) в микроканальные материалы – представлено в данной статье.

## 2. Технология получения пористых КМ

Предлагаемая технология включает четыре основных стадии (рис.1).

На первой стадии биматериальный пруток (заготовка), состоящий из сердцевины *1* и оболочки 2, подвергается экструзии. Оболочка 2 изготавливается из смеси матричного порошка (металлического или керамического) с полимерной связкой. Объёмная концентрация связки должна быть достаточной для обеспечения экструдируемости смеси. Как правило, пластифицированные смеси, используемые для инжекционного формования металлических и керамических порошков, оказываются вполне пригодными для экструзии.

Сердцевина *1* заготовки изготавливается из материала (наполнителя), который может быть удалён впоследствии путём растворения, испарения, окисления или термического разложения. Это может быть, например, полимер или смесь полимера с неорганическим или органическим порошком. Объёмная концентрация сердцевины в заготовке определяет пористость будущего композита.

Чтобы обеспечить совместность деформации оболочки 2 и сердцевины 1, они должны иметь близкие вязкости при температуре экструзии, которые контролируются количеством связки в смесях. Наличие полимерной связки обычно позволяет осуществлять экструзию с коэффициентами вытяжки  $\lambda$ , доходящими до  $10^4 - 10^5(\lambda = F_{_{R}}/F_{_{K'}}$  где  $F_{_{R}}$  и  $F_{_{K}}$  - начальная и конечная площади сечения заготовки и экструдата). Например, заготовка диаметром 100 мм может проэкструдироваться за один проход на диаметр 1 – 5 мм, при этом усилие экструзии оказывается достаточно низким. При экструзии диаметры сердцевины и оболочки уменьшаются пропорционально  $\lambda^{0.5}$ , но их объемные концентрации в экструдате остаются такими же, как в заготовке. Полученный в результате экструзии «зелёный» биматериальный пруток режется на отрезки заданной длины непосредственно на выходе из фильеры.



*Рис. 1. Технологическая схема: 1 - сердцевина заготовки; 2 - оболочка заготовки; 3 - нож; 4 - отрезки первого* экструдата; 5 - пучок 1; 6 - второй экструдат; 7 - пресс-форма

Main technological steps: 1 - core; 2 - shell; 3 - knife; 4 - segments of the first extrudate; 5 -bundle; 6 - second extrudate; 7 - die

Композиты и наноструктуры	<u>No</u> 4
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	2011

**На стадии 2** собирается пучок 5 из N<sub>1</sub> отрезков, полученных на предыдущей стадии. Этот пучок помещается в экструдер и подвергается повторной экструзии, в результате которой происходит заполнение пустот между прутками, сваривание их оболочек и вытяжка образованного композита. Проэкструдированный композитный пруток *6* режется на отрезки заданной длины.

Полученный на этой стадии «зелёный» композиционный материал состоит из матрицы (материал оболочки 2), армированной N<sub>1</sub> непрерывными волокнами (материал сердцевины 1). Диаметр волокон контролируется величиной вытяжки при экструзии. Например, если диаметр сердцевины в используемых отрезках до экструзии составляет 3 мм, исходный диаметр пучка 100 мм, а диаметр экструзионной фильеры 3 мм, то диаметр волокон в полученном после стадии 2 «зелёном» композите будет примерно 100 микрон.

Если требуется получить композит с большим числом волокон меньшего диаметра, стадия 2 может быть повторена, причём пучок 2 набирается из  $N_2$  отрезков армированного композита 6, произведенного предыдущей экструзией. Количество волокон после повторной экструзии будет равно  $N_{1*}N_2$ , а их диаметр будет определяться величиной вытяжки на каждой стадии. Варьируя количество отрезков в пучках и количество экструзий, можно получить «зелёный» композит с практически любым количеством волокон, минимальный диаметр которых лимитируется только размером используемых порошков. Один из примеров размножения волокон и уменьшения их диаметра схематически показан на рис. 2. На практике, диаметр армирующих волокон не может быть меньше  $(3\div5)d$ , где d – средний размер частиц порошка, и чтобы получить такой диаметр, достаточно повторить экструзию на стадии 2 один-два раза.



Рис. 2. Схема размножения волокон в «зелёном» композите в результате повторных экструзий: 1 - наполнитель (сердцевина) в исходной заготовке; 2 - оболочка исходной заготовки; 3 - экструдат с одним волокном, полученный на стадии 1; 4 - пучок из 19 отрезков экструдата 3; 5 - экструдат с 19 волокнами, полученный из пучка 4; 6 - пучок из 19 отрезков экструдата 5; 7 - экструдат с 361 волокном, полученный из пучка 6; 8 - пучок из 19 отрезков экструдата 7; 9 - экструдат с 6859 волокнами, полученный из пучка 8

*Fiber multiplication in the «green» composite as a result of repeated extrusions: 1 - filler (core) in the original rod; 2 - shell of the original rod; 3 - extrudate with one fiber produced in step 1; 4 - bundle of 19 segments of extrudate 3; 5 - extrudate with 19 fibers produced from bundle 4; 6 - bundle of 19 segments of extrudate 5; 7 - extrudate with 361 fibers produced from bundle 6; 8 - bundle of 19 segments of extrudate with 6859 fibers produced from bundle 6* 

Компози	ты и наноструктуры
<b>COMPOSITES</b> and	NANOSTRUCTURES

На стадии 3 полученные отрезки 6 (рис.1) укладываются по заданной схеме в пресс-форму 7 и прессуются в изделие требуемой формы. В результате получается «зелёное« изделие из композита, армированного волокнами.

На стадии 4 (рис.1) полученное «зелёное« изделие помещается в печь, где происходит выгорание полимерной связки и армирующих нитей, на месте которых остаются микроканалы, а затем (при более высоких температурах) идёт спекание порошка, в результате чего образуется пористое металлическое или керамическое изделие, пронизанное микроканалами.

Предложенная технология может также использоваться также для получения КМ, армированных полыми волокнами. Для этого достаточно на стадии 1 использовать триматериальную заготовку (рис. 3), состоящую из сердечника *1* и двух оболочек *2* и *3*, выполненных из смесей различных порошков с пластифицирующими связками.



- оболочка из смеси порошка 1 со связкой; **3** - оболочка из смеси порошка 2 со связкой

*Original rod for fabrication of composite reinforced with hollow fibers: 1 - removable filler; 2 - shell made of feedstock 1; 3 - shell made of feedstock 2* 

## 3. Типы микроканальных структур

Поры в материалах, полученных по предложенной технологии, имеют форму микроканалов, которые могут рассматриваться как «волокна пустоты». При этом твердофазная часть материала (матрица) может быть традиционным композитом, например, слоистым, дисперсноупрочнённым или армированным волокнами. Кроме того, матрица сама может быть пористой средой со структурой пор, аналогичной структуре традиционных пористых порошковых материалов. Если пропитать микроканалы металлом или полимером, то получится традиционный армированный композит.

По аналогии с волокнистыми композитами, такие пористые материалы могут иметь различную протяжённость микроканалов (непрерывные и дискретные) и различную анизотропию. В зависимости от укладки в пресс-форме на стадии 3 они могут иметь 1-D, 2-D или 3-D симметрию свойств.

Если все отрезки экструдата 6 (рис.1) укладывать в пресс-форме 7 в одном направлении, то результатом спекания будет пористый материал с однонаправленной (1-D) симметрией свойств (рис. 4а и рис.5).

Если отрезки 6 в соседних слоях ориентировать во взаимно перпендикулярных направлениях, спеченный материал будет иметь ортотропную (2-D) анизотропию (рис. 4b и рис.6).

Если экструдат 6 порубить на короткие (1 – 3 мм) отрезки, уложить их хаотически в форму и подвергнуть изостатическому прессованию, то после спекания будет получено пористое тело (при

№ 4 2011 концентрации «зелёных волокон» более 50% это будет металлическая или керамическая пена) с симметрией свойств близкой к изотропной (3-D) (рис. 4с и рис.7).

Описанная технология позволяет контролировать пористость в пределах от нескольких процентов до 90%. Микроструктуры и фотографии пористых микроканальных материалов представлены на рис. 5–7.

Свойства материалов с микроканальной пористостью могут существенно отличаться от свойств традиционных пористых материалов, полученных методами порошковой металлургии. Например, влияние пористости на модуль упругости E и прочность  $\sigma$  обычных порошковых материалов описывается формулами [4]:

$$E = E_{s} (1 - P)^{3,4} \tag{1}$$

$$\sigma = A \sigma_s (1 - b^* P^{2/3}) \tag{2}$$

в то время как эти же характеристики однонаправленных (1 - D) материалов вдоль направления каналов уменьшаются пропорционально пористости *P*:

$$E = E_s (1 - P) \tag{3}$$

$$\sigma = \sigma_s(1-P) \tag{4}$$

Здесь  $E_s$  и  $\sigma_s$  – модуль упругости и прочность твёрдой фазы пористого материала

Из этих соотношений следует, что модуль упругости и прочность микроканальных материалов может существенно превосходить аналогичные характеристики обычных порошковых материалов.







*Puc. 7. Стальной и меоныи пористые материалы с изотропной (5-D) структурой (металлические пен Porous steel and copper with 3-D structure (metal foams)* 

Например, при 50-процентной пористости модуль упругости микроканального материала в направлении каналов  $(0.5E_s)$  в 5.5 раз выше модуля обычных порошковых материалов  $(0.09 E_s)$ . При 70-процентной пористости эта разница увеличивается до 18 раз. Аналогичная ситуация имеет место для прочности и модуля сдвига. Как показали эксперименты, пластичность микроканальных материалов также существенно выше, а гидравлическое сопротивление во многих случаях в 10-20 раз ниже, чем у порошковых материалов той же пористости. Особенности микроканальных материалов открывают широкие перспективы для их применения в различных областях новой техники.

## 4. Области применения микроканальных материалов

Предложенная технология может использоваться как для получения композитов, армированных сплошными и полыми волокнами, так и для получения микроканальных материалов. Её достоинствами являются дешевизна, возможность использования стандартного технологического оборудования и широкого круга исходных материалов (металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики) а также возможность строгого контроля диаметра волокон или каналов (от 30 - 40 µm до нескольких миллиметров), объёмной доли волокон или канальной пористости (от 1% до 95%) и анизотропии (1-D, 2-D и 3-D). Рис. 8 демонстрирует, с какой точностью может контролироваться размер микроканалов в изделиях.

Пористая структура, механические и физико-химические свойства могут быть подогнаны под конкретное применение, а изготовление материала может быть совмещено с практически безотходным изготовлением изделий сложной формы.

Микроканальные структуры открывают возможности для совмещения нескольких функций в одном материале. Они, например, могут нести нагрузки как конструкционные материалы и одновременно работать как теплообменники или химические реакторы. При этом снижение прочности за счёт присутствия каналов компенсируется пропорциональным уменьшением веса.

Наибольший интерес представляет применение таких материалов в микроканальных системах. Например, производство водорода в микроканальных реформаторах для последующего использования в топливных ячейках [5]в настоящее время представляется одной из самых актуальных задач. Сегодня всё чаще высказывается мнение, что подобно тому, как миниатюризация революционизировала электронику и систему коммуникаций, микроканальные системы способны поднять на новую ступень эффективность химических реакторов, теполобменников и многих других устройств.



Puc. 8. Материалы с каналами диаметром 47 мкм, 82 мкм и 270 мкм Materials with 47 m, 82 m and 270 m channels

Основными элементами таких микроканальных систем являются изделия с множеством микроканалов диаметром 50-500 µm, которые создают высокоразвитую внутреннюю поверхность и обеспечивают высокое отношение поверхности к объёму. Пограничный слой в микроканалах намного тоньше, а диффузионные расстояния намного короче, чем в больших аппаратах, и это позволяет резко интенсифицировать тепло- и массообмен, на порядки увеличить скорость химических реакций и уменьшить размеры реакторов и теплообменников. При этом наращивание мощности осуществляется за счёт увеличения количества микроизделий, а не за счёт увеличения их размера. Уменьшение размеров конструкций достигается за счёт использования модульного дизайна, при котором большой теплообменник или реактор собирается из малых однотипных модулей.

Например, компактность регенеративных теплообменников (регенераторов) с каналами оценивается формулой [6]

$$C = (4 P N u)/D^2 \tag{5}$$

где P – канальная пористость,  $Nu - h D_{H}/k$  – критерий Нуссельта,  $D = 4A/\Pi$  - гидравлический диаметр каналов, A и  $\Pi$  - площадь сечения и периметр каналов соответственно. Из уравнения (5) следует, что компактность таких регенераторов обратно пропорциональна квадрату гидравлического диаметра каналов, и при прочих равных параметрах, например, регенератор со 100-микронными каналами будет в 100 раз компактнее, чем регенератор с миллиметровыми каналами.

Известные способы изготовления микроканальных изделий (литография, микрофрезерование, электроискровая обработка или обработка лазером с последующей сборкой слоёв и их диффузионной сваркой) дороги и трудоёмки. Кроме того, они предусматривают использование монолитных материалов в качестве исходных заготовок, поэтому межканальные стенки получаются беспористыми, что исключает возможность их использования для многих процессов, включающих фильтрацию. Используя предложенную технологию, в зависимости от условий спекания можно получать межканальные стенки как монолитными, так и пористыми, при этом их удельная поверхность будет дополнительно повышаться за счёт развитой поверхности спеченного порошка. Это позволяет использовать такие материалы для создания высокоэффективных носителей катализаторов и микрорадиаторов. Как показали эксперименты, водоохлаждаемые микроканальные медные радиаторы со спеченными стенками отводили тепло на 30% эффективнее, чем такие же радиаторы с гладкими межканальными стенками. Развитая внутренняя поверхность микроканальных структур создаёт благоприятные условия для создания высокоэффективных тепловых труб, испарителей, разделителей газов и жидкостей, систем транспирационного и испарительного охлаждения, форсунок тонкого распыления, каркасов для прорастания костных тканей и для многих других применений.

## 5. Выводы

1. Предложена технология, базирующаяся на экструзии пластифицированных порошковых смесей и позволяющая трансформировать заготовки из «зелёных» композитов в пористые металлические и керамические материалы, которые могут быть представлены как композиты, армированные «волокнами пустоты» (микроканалами).

2. Технология позволяет строго контролировать диаметр и объёмное содержание микроканалов и анизотропиию свойств изделий.

3. Полученные пористые структуры могут найти широкое применение при создании микроканальных химических реакторов, теплообменников, носителей катализаторов, форсунок, биоматериалов и др.

## Библиографический список

1. Tuchinskiy L., Cellular Structures and Processes for Making Such Structures, *United States Patent No: US6254998*.

2. Tuchinskiy L., Multi-channel structures and processes for making such structures, *United States Patent* No 5,774,779.

3. Tuchinskiy L., Multi-channel structures and processes for making such structures using carbon filler, *United States Patent No* 5,864,743.

4. German R., Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NY (1990).

5. Макаршин Л.Л, Пармон В.Н., *Рос. Хим. Ж*, (обзор) 2006, том. L, № 6, стр.19-25.

6. Beck D., Wilson D., Gas-Turbine Regenerators, *Chapman & Hall, International Thomson Publishing*, 1996.

## Сведения об авторе

L.Tuchinskiy - consultant, SION Corp., Tucson, USA e-mail: tuchisnkiy@gmail.com tel: 1-(805)444-4132 (cell); 1-(713)-660-0325 (home) 546[.281'261+.831.4'21]

## ФУНКЦИОНАЛЬНО ГРАДИЕНТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ПОЛУЧЕННЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

Е.П.Симоненко<sup>1,2</sup>, Н.П.Симоненко<sup>1</sup>, В.Г. Севастьянов<sup>1</sup>, Д.В. Гращенков<sup>3</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>1</sup>, Е.Н. Каблов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва <sup>2</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

## Аннотация

Разработан метод получения тугоплавкого наноструктурированного порошка заданного состава в системе  $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$  с применением золь-гель техники; по данным РФА рассчитан средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), с помощью СЭМ исследована микроструктура, определено термическое поведение на воздухе в интервале 20-1200°С, показано, что в сравнительно мягких условиях (температура 1000-1400°С, время термической обработки 1-4 часа) происходит спекание порошка, в результате чего удельная площадь поверхности уменьшается с 155 $\pm$ 5 м<sup>2</sup>/г до 7 $\div$ 15 м<sup>2</sup>/г. Метод применен для создания функционально градиентного композиционного материала SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с приповерхностным слоем, уплотненным тугоплавкой оксидной матрицей, что также показано и методом компьютерной рентгеновской микротомографии высокого разрешения.

*Ключевые слова*: функционально градиентный материал, композит, SiC, YSZH, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, золь-гель, ацетилацетонат.

## FUNCTIONALLY GRADED COMPOSITE MATERIAL SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) PREPARED VIA SOL-GEL TECHNOLOGY

## E.P. Simonenko<sup>1,2</sup>, N.P. Simonenko<sup>1</sup>, V.G. Sevastyanov<sup>1</sup>, D.V. Grashchenkov<sup>3</sup>, N.T. Kuznetsov<sup>1</sup>, E.N. Kablov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russia Academia of Sciences, <sup>2</sup>Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technology, <sup>3</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials

### Abstract

The technique of synthesis of specified composition nanocrystalline super refractory powders in  $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$  system was developed using sol–gel technology. Average crystallite sizes on the base of X-ray diffraction data were calculated. Microstructures were observed by SEM. Thermal behavior in the range 20-1200°C was investigated. The sintering of powders at relatively low-temperatures (1000-1400 °C, thermal treatment during 1-4 hours) were investigated that results in decreasing BET specific surface area from 155±5 m<sup>2</sup>/g to 7÷15 m<sup>2</sup>/g. This technique was applied to yield functional gradient composite material SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with near-surface layer consolidated by oxide refractory matrix, that confirmed by high-resolution computed tomography.

Key words: functional gradient material, composite, SiC, YSZH, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sol-gel, acetylacetonate

№ 4 2011

### 1. Введение

Керамические функционально градиентные материалы, в том числе на базе карбидокремниевых каркасов, получают все большее распространение [например, 1-3]. Материалы на основе SiC применяются во многих областях техники благодаря их высокой прочности, твердости, окислительной, химической и эрозионной стойкости [4]. Пористые каркасы на основе карбида кремния предложены в качестве материалов, применимых для использования при повышенных температурах в агрессивных средах. Формирование уплотненного приповерхностного слоя за счет введения тугоплавких оксидных матриц, позволяющих осуществить плавный переход от объемного SiCматериала к барьерным покрытиям на основе оксидов металлов с высокими (выше 1900-2400 °C) температурами плавления, чрезвычайно важно для улучшения адгезии покрытий на поверхности материалов, совмещения материалов с сильно отличающимися коэффициентами термического расширения. Золь-гель метод с применением прекурсоров, обладающих заданной гидролитической активностью, позволяет не только получать наноструктурированные порошки и тонкие пленки на поверхности материалов, но и заполнять пустотный объем пористых каркасов с получением в конечном итоге композиционных материалов с тугоплавкими оксидными матрицами. Использование прекурсоров с определенной гидролитической активностью открывает возможность путем контроля времени гелеобразовании, а, следовательно, и вязкости коллоидного раствора управлять толщиной приповерхностной зоны, уплотненной тугоплавкой матрицей.

Целью данной работы является разработка метода получения нанокристаллической тугоплавкой матрицы на основе системы ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в приповерхностном слое керамического карбидокремниевого материала с применением золь-гель техники – контролируемого гидролиза растворов алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия с образованием транспарентного геля и его последующей термообработки.

## 2. Экспериментальная часть

Использованные реагенты: изо-пентанол (ч.д.а.), этанол (ректификат). Ацетилацетонаты гафния, циркония и иттрия синтезированы по стандартной методике из растворов солей и ацетилацетона при добавлении к раствору 5%-ого водного раствора гидрата аммиака, после чего перекристаллизованы из этанола.

Термическое поведение на воздухе ксерогелей и синтезированных оксидных продуктов, а также композиционных материалов исследовалось с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

Элементный анализ выполнялся с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе ДРОН-2, камера Huber, детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор,  $CuK_{\alpha l}$ -излучение, шаг съемки – 0,005°.

Удельная площадь поверхности порошков определялась методом БЭТ по сорбции азота при температуре 77 К на адсорбционной весовой установке (разработка ИФХЭ РАН).

ИК-спектры образцов записывались на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в виде суспензии в вазелиновом масле в стеклах КВг.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав микрообластей определялся с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

Параметры шероховатости поверхности образцов определялась с помощью портативного измерителя шероховатости TR200.

$N_{2} 4$	Композиты и наноструктуры
2011	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

Компьютерная микротомография выполнена на настольном рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 с компьютерным кластером. Трехмерные модели образца, отражающие его внутреннее строение, построены с использованием специализированного программного обеспечения, позволяющего получать различные срезы виртуальной модели образца и выполнять их математическую обработку.

**1.** Синтез наноструктурированного порошка состава 0,60ZrO<sub>2</sub> – 0,25HfO<sub>2</sub> – 0,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для выполнения основной цели работы проведены предварительные исследования процесса получения наноструктурированного порошка заданного состава. Оксидные порошки сложного состава – твёрдые растворы в системе  $\text{ZrO}_2$ –HfO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – широко применяются в качестве компонентов функциональной и конструкционной керамики, тугоплавких матриц в высокотемпературных керамоматричных композитах, защитных окислительно-стойких и термобарьерных покрытий. В настоящее время наиболее практически востребованным является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, (YSZ) - основной материал для термобарьерных покрытий [5-14]. Модифицирование керамики YSZ оксидом гафния приводит к повышению фазовой стабильности, уменьшению давления пара над материала, который, вероятно, не разрушается при высоких температурах в вакууме благодаря конгруэнтной сублимации и не претерпевает деструктивного полиморфного превращения при низких температурах, рекомендован состав 15 мол.%  $Y_2O_3 - 60 \text{ мол.% ZrO}_2 - 25 \text{ мол.% HfO}_2$ . Температура плавления этого состава (по данным [16]) – 2750-2760°C, что близко к температуре деструкции карбида кремния [17].

Для синтеза сложного оксида указанного состава через золь-гель технику, которая позволяет получать вещества как в виде наноструктурированного порошка, так и тонких пленок, а также тугоплавких матриц в объеме композиционных материалов, использовались смешаннолигандные координационные соединения – прекурсоры класса алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия. Их синтез проведен по реакции деструктивного замещения ацетилацетонатных лигандов в исходных веществах ([ $Zr(O_2C_5H_7)_4$ ], [ $Hf(O_2C_5H_7)_4$ ] и [ $Y(O_2C_5H_7)_3$ ]) при термической обработке их растворов в избытке изоамилового спирта. Контроль за степенью замещения осуществлялся спектрофотометрически по полосе поглощения ацетилацетонатной группы в интервале 250-330 нм. После термической обработки раствора в течение 120 минут степень замещения  $C_5H_7O_2$ -фрагментов на алкоксо-лиганды составила ~ 95 %. Подробно методика получения прекурсоров обоснована и описана в [18-19].

Гидролиз металлсодержащих прекурсоров проводился 5%-ым раствором воды в этаноле; внешний вид образовавшегося Zr-Hf-Y-содержащего геля показан на рис. 1. Как видно, гель сохраняет форму сосуда, в котором произошел гидролиз; при пропускании через него лазерного луча наблюдается эффект Тиндаля, что свидетельствует об образовании коллоидной системы. Гель подвергался ступенчатой сушке при температурах 70-120 °C до прекращения изменения массы.

Термическое поведение ксерогеля исследовалось методом совмещенного ТГА/ДСК/ДТА в токе воздуха в интервале 20-1200 °C; эксперименты проводились в алундовых тиглях, массы навесок 30-60 мг, скорость нагрева 20 °/мин, скорость потока газа – 100 мл/мин. Установлено, что в интервалах 350-500 и 500-600 °C наблюдаются два перекрывающихся экзотермических эффекта, которые, вероятно, соответствуют разложению и окислению органических фрагментов и кристаллизации оксида 0,60ZrO<sub>2</sub> – 0,25HfO<sub>2</sub> – 0,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основная потеря массы происходила в интервале от 20 до 500 °C, она составила 37 %. Образовавшийся после прокаливания до температуры 1200 °C белый порошок по форме повторял частицы исходного ксерогеля. В результате повторного нагрева продукта в условиях ДТА-эксперимента не происходило изменения массы (что говорит об от-



*Рис.1. Эффект Тиндаля, наблюдаемый в результате пропускания светового пучка через образующуюся при гидролизе коллоидную систему.* 

Tyndall effect observed as a result of propagation of light beam through the colloid system formed during hydrolysis

сутствии примесного углерода) и не наблюдалось тепловых эффектов, связанных с фазовыми переходами, характерными для оксидов циркония и гафния.

Полученный ксерогель подвергался термической обработке на воздухе при температуре 450 °C в течение 6 часов, в результате образовывался белый порошок сложного оксида. Элементный состав, определенный с применением лазерного масс-спектрального анализа, подтвердил заданное соотношение металлов, отклонение от которого – менее 1 %. Суммарное содержание примесей составило 0,15 масс. %, содержание отдельных «красящих» примесей - 1÷3·10<sup>-3</sup> масс.%. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование однофазного образца с кубической сингонией: a = 5,156(7) Å, V = 137,1(3) Å<sup>3</sup>. Рассчитанный средний размер ОКР составил 3±1 нм. Согласно данным ПЭМ агрегаты состоят из частиц со средним размером 4±2 нм. Определение удельной площади поверхности порошка выполнялось по методу БЭТ (гравиметрическая сорбционная установка, N<sub>2</sub>, 77 K). В результате обработки изотерм адсорбции в зависимости от давления в системе получено значение удельной площади поверхности 155±5 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 2 приведена микрофотография (СЭМ) поверхности порошка оксида циркония-гафнияиттрия, полученного в результате нагрева ксерогеля на воздухе до температуры 800 °С. Средний размер частиц, образующих агрегаты, составляет 20-30 нм.

Термическая обработка синтезированного наноструктурированного порошка состава 0,60ZrO<sub>2</sub> – 0,25HfO<sub>2</sub> – 0,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 1000, 1200 и 1400 °C в течение 2 и 4 часов показала, что в этих условиях происходит интенсивное спекание: наблюдается увеличение размера ОКР от 20-28 нм (1000 °C) до 60-70 нм (1400 °C) и уменьшение удельной площади поверхности в 10-20 раз, что важно для разработки энергосберегающих технологий оксидной керамики.

**2. Получение материала SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** Описанная методика получения высокодисперсного сложного оксида 0,60ZrO<sub>2</sub> – 0,25HfO<sub>2</sub> – 0,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовалась для создания



Рис. 2. Микрофотография (СЭМ) поверхности порошка  $0,60 ZrO_2 - 0,25 HfO_2 - 0,15 Y_2O_3$ , полученного в результате нагрева ксерогеля на воздухе до температуры 800 °C

The SEM surface microstructure micrograph of  $0,60ZrO_2 - 0,25HfO_2 - 0,15Y_2O_3$  powder obtained by heating xerogel in air up to 800 °C

тугоплавкой оксидной матрицы на основе пористого керамического композиционного материала, разработанного во ФГУП «ВИАМ» и предназначенного для изготовления теплонагруженных узлов и деталей конструкционного назначения с рабочей температурой в окислительной среде до 1550 °C. Исходная открытая пористость образца, измеренная по методике пропитки ацетоном, составляла 49 %.

Образец керамического карбидокремниевого каркаса заполнялся раствором алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия, в который введен необходимый для гидролиза объем воды, далее в объеме материала проходило гелеобразование. Сушка образца осуществлялась ступенчато при температурах 70-120 °C до прекращения изменения массы, далее проводилась его термическая обработка при температуре 700 °C для удаления органических фрагментов ксерогеля и формирования кристаллической фазы сложного оксида в порах материала. Всего выполнено 35 последовательных циклов «пропитка-сушка-термическая обработка». В результате привес массы составил 77 %, итоговая открытая пористость по ацетону – 10±1 %.

Рентгенограммы исходного карбидокремниевого образца, наноструктурированного порошка  $0,60\text{ZrO}_2 - 0,25\text{HfO}_2 - 0,15\text{Y}_2\text{O}_3$ , синтезированного при температуре 450 °C, и полученного композиционного материала (с усреднением состава по всему объему) представлены на рис. 3. Как видно из кривой (b), исходный образец керамического материала является однофазным (гексагональный карбид кремния, a = 3,080(1) Å, c = 15,113(2) Å). РФА композиционного материала SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – кривая (с) – показал наличие кроме фазы исходного карбида кремния также и кубической фазы сложного оксида с параметром a = 5,140(6) Å, который близок к таковому для наноструктурированного порошка  $0,60\text{ZrO}_2 - 0,25\text{HfO}_2 - 0,15\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученному при



X-ray diffraction patterns for  $0,60ZrO_2 - 0,25HfO_2 - 0,15Y_2O_3$  powder (a), obtained at 450°C; initial SiC-material (b); synthesized SiC/(ZrO\_-HfO\_-Y,O\_3)-composite (c)

температуре 450 °C – см. кривую (а). Рассчитанный средний размер ОКР для тугоплавкой оксидной матрицы составил 9±2 нм.

ИК-спектроскопия исходного карбидокремниевого и полученного композиционного материала с оксидного матрицей позволяет утверждать, что окисления карбида кремния в процессе синтеза оксидной матрицы не происходит – отсутствует интенсивная полоса поглощения v(Si-O) в интервале 1100±50 см<sup>-1</sup>.

Выполнено исследование термического поведения на воздухе в интервале температур 20-1400 °C как исходного керамического материала, так и композиционного материала SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) рис. 4. Для исходного карбидокремниевого материала наблюдается три экзотермических эффекта (кривые (а)). Экзо-эффект с максимумом при температуре 760 °C, который сопровождается потерей массы, видимо, связан с выгоранием углерода, который остался в избытке при изготовлении материала путем реакционного спекания. Тепловые эффекты с максимумами при температурах 1120 и 1340 °C связаны с процессами окисления, что подтверждает рост массы образца. Для материала SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) наблюдается только один выраженный экзотермический эффект (с максимумом при температуре 1340 °C), который также связан с окислением карбида кремния, однако увеличение массы наблюдается существенно меньшее – 3 % по сравнению с  $\Delta m = 11$  % для исходного композита (кривые (б)) и при больших температурах, что говорит увеличении окислительной стойкости материала. Следует отметить также отсутствие тепловых эффектов, соответствующих фазовым переходам в оксидах циркония и гафния, что подтверждает образование стабильной кубической модификации – твердого раствора 0,60ZrO<sub>2</sub> – 0,25HfO<sub>2</sub> – 0,15Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 5 показан внешний вид и микроструктура поверхности образцов до (а) и после (b) модифицирования приповерхностного слоя (по данным оптической микроскопии). Видно, что формирование тугоплавкой оксидной матрицы через золь-гель технику приводит к снижению пористости.

$N_{2} 4$	Композиты и наноструктуры
2011	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

Измерение параметров шероховатости (рис. 6) позволяет отметить почти двукратное уменьшение как среднего арифметического отклонения профиля R<sub>a</sub> (с 2,26 до 1,19 мкм), так и наибольшей высоты профиля R<sub>max</sub> (с 16,7 до 8,3 мкм) на базовой длине 0,8 мм.

Сканирующая электронная микроскопия также подтверждает образование более плотного приповерхностного слоя, картирование поверхности с применением энергодисперсионного анализа показывает равномерное распределение целевых элементов – кремния, углерода, кислорода, циркония, гафния, иттрия, отсутствие дефектов.

Компьютерная рентгеновская микротомография. Для исследования объемного распределения пор в исходном SiC-каркасе и полученном материале SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) использовалась компьютерная рентгеновская микротомография [20, 21]. Съемка образцов до и после модифици-



Рис. 4. Кривые ДТА (I) и ТГА (II), полученные для исходного SiC-материала (a) и SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-композита (b) DTA curve (I) and weight-loss curve (I) for initial SiC-material (a) and for SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-composite (b)



*Рис. 5. Внешний вид и микроструктура (оптическая микроскопия) поверхности карбидокремниевых образ*иов *до (а) и после (b) насыщения приповерхностного слоя тугоплавкой оксидной матрицей* 

External view and microstructure (optical microscopy) of the SiC surface before (a) and after (b) saturation of nearsurface layer by oxide refractory matrix



Рис. 6. Профили шероховатости поверхности карбидокремниевых образцов с оксидной матрицей (b) и без таковой (a)

## Roughness profiles of surfaces for SiC samples without (a) and with (b) oxide matrix

рования приповерхностного слоя осуществлялась со следующими основными параметрами: без применения фильтра, напряжение на трубке 100 кВ, сила тока – 100 мкА, угол вращения 0,3°, количество накоплений в точке 12. Использовалось максимально возможное для выбранной методики разрешение 1,3 мкм.

Объемное сканирование исходного образца SiC-материала (плоскостные срезы приведены на рис. 7) позволило выделить характеристичную область материала для проведения расчетов статистических параметров материала (куб с ребром 500 мкм, ограничен на проекции XY



*Puc. 7. Рентгеновские плотностные срезы исходного пористого карбидокремниевого образца в трех плоскостях X-ray diffraction density section of the initial porous SiC sample in three-plane* 

светлыми линиями) и построить модель пустотного пространства композита (куб с ребром 250 мкм, ограничен темными линиями). На рис. 8 показаны объемные модели строения пустотного пространства образца (а) и его совмещение с материалом каркаса (b). В связи с тем, что разрешение прибора составляло 1,3 мкм, поры с меньшим диаметром в расчетах не учитывались. Полученное значение общей пористости составило 9,5 % (таблица 1), что существенно ниже значения, полученного в результате измерения пористости при пропитке ацетоном (49 %). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что большая часть открытых пор имеет размер меньше 1,3 мкм. Причем моделирование пустотного пространства по данным рентгеновской микротомографии показало, что доля открытых пор примерно соответствует доле закрытых пор.

Аналогично исследовался и функционально градиентный материал SiC/( $ZrO_2$ -HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с уплотненным в результате применения золь-гель техники приповерхностным слоем. Рентгеновские плоскостные срезы образца приведены на рис. 9. Даже без построения моделей и расчета статистических характеристик по рис. 9 можно утверждать, что приповерхностный слой толщиной 1,-1,5 мм существенно более плотный, чем объемная часть материала. Математическая обработка данных выполнена для двух фрагментов образца: зоны в центре материала (а) и зоны, расположенной на расстоянии 1-1,5 мм от края материала (b). Обозначения для объемов, использованных при статистической обработке для построения модели пустотного пространства, аналогичны приведенным выше. Полученные в результате расчетов характеристики также приведены в таблице.

Объемная модель пустотного пространства центральной зоны (a) для полученного модифицированного материала  $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$  и совмещение его с матрицей показаны на рис. 10. Как видно из рисунка и данных таблицы, расчетное значение общей пористости составило 7,6 %, при этом открытая пористость уменьшилась в 2 раза, а закрытая практически не изменилась по сравнению с исходным образцом SiC-материала.

На рис. 11 приведены данные моделирования для приповерхностной зоны (b) образца функционально градиентного материала. Общая пористость по данным рентгеновской микротомографии



Рис. 8. Объемная модель строения пустотного пространства исходного SiC-образца (а) и его совмещение с материалом (b)

The three-dimensional model of the hollow space structure for the initial SiC sample (a) and it's combination with material structure (b)

Таблица 1

Статистические данные, характеризующие пустотное пространство исходного карбидокремниевого образца и полученного композита SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

	Исхолный	Композит SiC/(ZrO <sub>2</sub> - HfO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		
Параметр	материал			
		Зона (а)	Зона (b)	
Объем, мкм <sup>3</sup>	128442094	128442094	128442094	
Общая пористость, %	9.8	7.63	0.42	
Объем общей пористости, мкм <sup>3</sup>	12247759	9787002	545443	
Открытая пористость, %	4.6	2.30	0.04	
Объем открытых пор, мкм <sup>3</sup>	5864934	2955158	55004	
Закрытая пористость, %	5.2	5.43	0.38	
Объем закрытых пор, мкм <sup>3</sup>	6382825	6831845	490439	
Количество изолированных пор, ед.	12055	11666	3527	



Puc. 9. Рентгеновские плотностные срезы образца SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-композита в трех плоскостях X-ray diffraction density section of the SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-composite in the three-plane



Рис. 10. Объемная модель строения пустотного пространства образца материала SiC/ $(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$  в центральной зоне (a) и его совмещение с материалом (b)

The three-dimensional model of the hollow space structure for central area of the SiC/ $(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$  material (a) and it's combination with material structure (b)



Рис. 11. Объемная модель строения пустотного пространства образца материала SiC/( $ZrO_2$ -HfO\_2- $Y_2O_3$ ) в приповерхностной зоне (a) и его совмещение с материалом (b)

The three-dimensional model of the hollow space structure for near-surface area of the SiC/ $(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$  material (a) and it's combination with material structure (b)

(т.е. для пор с диаметром более 1,3 мкм) практически отсутствует – 0,42 %: в основном это закрытая пористость – 0,38 %, открытая пористость пренебрежимо мала – 0,04 %.

Таким образом, с применением золь-гель техники получен функционально градиентный композиционный керамический материал, пористость которого в объемной части превышает таковую в приповерхностном слое почти в 20 раз.

## 3. Заключение

В рамках работы показано, что применение прекурсоров с заданной гидролитической активностью позволяет получать с помощью золь-гель техники не только тугоплавкие наноструктурированные порошки заданного состава  $0,60\text{ZrO}_2 - 0,25\text{HfO}_2 - 0,15\text{Y}_2\text{O}_3$  в кубической модификации с размером OKP в зависимости от условий синтеза и последующей термической обработки от  $3\pm1$  нм (температура синтеза 450 °C, время обработки 6 часов) до  $65\pm5$  нм (температура спекания 1400 °C, время обработки 4 часа), но и функционально градиентный материал SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на базе пористого карбидокремниевого каркаса. Пористость объемной части полученного композита изменилась незначительно (что важно для получения сравнительно легких авиационных керамических конструкционных материалов), в то время как приповерхностный слой практически не имеет пор с диаметром более 1,3 мкм. При этом характеристики оксидной матрицы (элементный и фазовый состав, размер OKP, термическое поведение) в составе композиционного материала соответствуют таковым для полученного индивидуально наноструктурированного порошка  $0,602rO_2 - 0,25HfO_2 - 0,15Y_2O_3$ .

Исследования выполнены при финансовой поддержке проектов Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 8П2 3 и Отделения Химии и Наук о Материалах № ОХ2.1

## Библиографический список

1. Hassanin H., Jiang K., Infiltration-processed, functionally graded materials for microceramic components, *Proc. of the IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mech. Systems (MEMS)*, 2010, № 5442488, pp 368 – 371.

2. Kieback B., Neubrand A., Riedel. H., Processing techniques for functionally graded materials, *Materials Science and Engineering*, A. 2003, **362**, N 1-2, P. 81 – 105.

3. Marzocca P., Fazelzadeh S.A., Hosseini M., A review of nonlinear aero-thermo-elasticity of functionally graded panels, *Journal of Thermal Stresses*, 2011, **34**., N 5-6, P. 536 – 568.

4. Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Finely Dispersed Refractory Compounds for High-Temperature Ceramic Matrix Composite Applications, *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, **80**, N 3, P. 658 – 665.

5. Clarke D.R., Phillpor S.R., Thermal barrier coating materials, *Materials Today*, 2005, **8**, N 6, P. 22 – 29.

6. Cao X.Q., Vassen R., Stoever D., Ceramic materials for thermal barrier coating, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**, P. 1 – 10.

7. Miller R.A., Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, **6**, N 1, P. 35 – 42.

8. Kelly M.J., Wolfe D.E., Singh J., Eldridge J., Zhu D.-M., Miller R., Thermal barrier coatings design with increased reflectivity and lower thermal conductivity for high-temperature turbine applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2006, **3**, N 2, P. 81 – 93.

9. Markocsan N., Nylen P., Wigren J., Li X.-H., Low thermal conductivity coatings for gas turbine applications, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**, N 4, P. 498 – 505.

10. Lima R.S., Marple B.R., Thermal spray coating engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**, N 1, P. 40 – 63.

11. Huang H., Eguchi K., Kambara M., Yoshida T., Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia for novel thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**, N 1, P. 83 – 91.

12. Feuerstein A., Knapp J., Taylor T., Ashary A., Bolcavage A., Hitchman N., Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: a review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, **17**, N 2, P. 199 – 213.

13. Spitsberg I., Steibel J., Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, **1**, N 4, P. 291 – 301.

<u>№</u> 4

2011

2011 COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	№ 4	Композиты и наноструктуры
	2011	<b>COMPOSITES and NANOSTRUCTURES</b>

14. Vaßen R., Traeger F., Stöver D., New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer system, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, **1**, N 4, P. 351 – 361.

15. Nipan G.D., Sublimation Behavior of Fluorite-Like Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> Solid Solutions, *Inorganic Materials*, 1999, **35**, N 10, P. 1069 – 1074.

16. Shevchenko A.V., Lopato L.M., Obolonchik T.V., Tkachenko V.D., Nazarenko L.V., Liquidus surface of the HfO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *Inorganic Materials*, 1987. **23**, N 3, P.398 – 402.

17. Groebner, J., Lukas, H.L., Aldinger, F., System C-Si, *in «COST 507. Thermochemical Database for Light Metal Alloys»*, *Ansara, I., Dinsdale, A.T., Rand, M.H. (Eds.)*, Office for Official Publications of the European Communities: Belgium, 1998, V. **2**, P. 132 – 133.

18. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Synthesis of Ultrafine Refractory Oxides Zirconia–Hafnia–Yttria by Sol–Gel Technology, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, N 3, P. 307 – 312.

19. Kuznetsov N.T., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ignatov N.A., The way of production of nanosized oxides. *Patent RU N 2407705 of 27.12.2010*.

20. Hausherr J.M., Krenkel W., Fischer F., Altstädt V., Nondestructive characterization of high-performance C/SiC-ceramics using X-ray-computed tomography, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, **7**, N 3, P. 361 – 368.

21. Hausherr J.M., Koch Christoph, Krause M., Herrmann C., Krenkel W., Correlation between fiber orientation and mechanical properties of short-fiber C/C composites, *High Temperature Ceramic Materials and Composites*, Ed. W. Krenkel, J. Lamon, *Proc. of 7th Int. Conf. on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7)*, 20 – 22.09.2010, Bayreuth, P. 289 – 291.

## Сведения об авторах

**Е.П.Симоненко**<sup>\*</sup>: к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, еp\_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

**Н.П.Симоненко:** аспирант Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, n\_simonenko@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

**В.Г.Севастьянов**: чл.-корр. РАН, заведующий сектором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, v\_sevastyanov@mail.ru, +7(495) 954 41 26;

**Д.В.Гращенков:** к.т.н., Заместитель Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(499) 261 43 49;

**Н.Т.Кузнецов:** академик, заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, ntkuz@igic.ras.ru, +7495) 952 39 22;

**Е.Н.Каблов:** академик, Генеральный директор Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, Москва, Россия, +7(499) 261 86 77

\*Контактное лицо