

# Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

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

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

## Учредители:

ИФТТ РАН

ООО «Научно-техническое предприятие  
«Виразж-Центр»

## Редакция: ИФТТ РАН

Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл.

Тел./Факс: +7(49652)22493

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

Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко

## Издательство:

ООО НТП «Виразж-Центр»

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

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

Тел.: 7 495 780-94-73

<http://www.machizdat.ru>

e-mail: [virste@dol.ru](mailto:virste@dol.ru)

Директор журнала

М.А. Мензуллов

Вёрстка

А.А. Мензуллов

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

Будённого, 21

Заказ №

Тираж 100

Цена – договорная

Журнал зарегистрирован Федеральной служ-  
бой по надзору в сфере связи и массовых ком-  
муникаций.

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

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

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

На первой стр. обложки:

## Главный редактор

**С.Т. Милейко**

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

## Редакционная коллегия

**М.И. Алымов**

чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия

**Р. А. Андриевский**

д-р физ.-мат. наук, ИПХФ РАН, Россия

**Ю.О. Бахвалов**

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

**С.И. Бредихин**

д-р физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Россия

**Л.Р. Вишняков**

д-р техн. наук, ИПМ НАНУ, Украина

**В. В. Викулин**

проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ»

**В.М. Кийко**

канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия

**Ю.Р. Колобов**

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

**В.И. Костиков**

чл.-корр. РАН, МИСИС, Россия

**А.М. Куперман**

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

**С.А. Лурье**

д-р физ.-мат. наук, ВЦ РАН, Россия

**Б.Е. Победря**

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

**В.Г. Севастьянов**

д-р хим. наук, ИОНХ РАН, Россия

**А.В. Серебряков**

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

**A.R. Bunsell**

проф., Франция

**K. Chawla**

проф., США

**T-W. Chou**

проф., США

**George C. Sih**

проф., США

**Shanyi Du**

проф., Китай

**T. Ishihara**

проф. Япония

**A. Kelly**

проф., Великобритания

**A. Koyama**

проф. Япония

**W.M. Kriven**

проф., США

**L.M. Manocha**

проф., Индия

**V.M. Orera**

проф., Испания

**H. Schneider**

проф., Германия

**K. Schulte**

проф., Германия

**M. Singh**

проф., США

**H.D. Wagner**

проф., Израиль

# Composites and Nanostructures

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

ISSN 1999-7590

## Editor-in-Chief:

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

## Editorial Board:

Professor **M.I. Alymov**

**A.A. Baikov**

Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia

Professor **R. A. Andriyevskii**

Institute of Problem of Chemical Physics of RAS, Russia

Dr **Yu.O. Bakhvalov**

Khrunichiev State Research and Production Space Center, Russia

Dr **S.I. Bredikhin**

Institute of Solid State Physics of RAS, Russia

Professor **A.R. Bunsell**

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France

Professor **K. Chawla**

University of Alabama, USA

Professor **T-W. Chou**

University of Delaware, USA

Professor **T. Ishihara**

Japan

Professor **Shanyi Du**

Harbin Institute of Technology, China

Professor **A. Kelly**

University of Cambridge, UK

Dr **V.M. Kiiko**

Institute of Solid State Physics of RAS, Russia

Professor **A. Koyama**

Kyoto University, Japan

Professor **Yu.R. Kolobov**

Belgorod State University, Russia

Professor **V.I. Kostikov**

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

Professor **W.M. Kriven**

The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

Dr **A.M. Kuperman**

Institute of Chemical Physics of RAS, Russia

Professor **S.A. Lurie**

Dorodnicyn Computing Centre of RAS, Russia

Professor **L.M. Manocha**

Sardar Patle University, India

Professor **V.M. Orera**

Instituto de Ciencia de Materiales, Spain

Professor **B.E. Pobyedrya**

Lomonosov Moscow State University, Russia

Professor **H. Schneider**

Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany

Professor **K. Schulte**

Technical University Hamburg – Hamburg, Germany

Professor **George C. Sih**

Lehigh University, Bethlehem, USA

Professor **A.V. Serebryakov**

Institute of Solid State Physics of RAS, Russia

Professor **V.G. Sevastyanov**

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Russia

Dr **M. Sing**

NASA Glenn Centre, USA

Professor **V.V. Vikulin**

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

Dr **Leon Vishnyakov**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukrain

Professor **H.D. Wagner**

Weizmann Institute of Science, Israel

## Established by:

Solid State Physics Institute

Russian Academy of Sciences

(ISSP RAS)

and

Science Technical Enterprise

«Virag-Centre» LTD

## ISSP RAS:

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

**Tel./Fax:** +7(49652)22493

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

**Editor:** Nelli Prokopenko

## Publishing House:

STE Virag-Centre LTD

49/1, Verchnyaya Pervomayskaya str., Moscow,  
Russia, 105264.

Phone: 7 495 780 94 73

<http://www.mashizdat.ru>

## Director of journal

M.A. Menzullo

## Making-up

A.A.Menzullo

*Subscriptions: please apply to one of the partners  
of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC  
«MK-Periodica» directly:*

*39, Gilyarovsky Street, Moscow Russia, 129110;*

*Tel: +7(495) 681-9137, 681-9763;*

*Fax +7(495) 681-3798*

*E-mail: [info@periodicals.ru](mailto:info@periodicals.ru)*

*<http://www.periodicals.ru>*

*(Inquire Komposity i nanostructury)*

## Photo on the cover:

СОДЕРЖАНИЕ

<b>С.Н.Гальшев, Н.Г.Зарипов, В.А.Попов, П.М.Бажин, А.М.Столин</b> ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ $Ti_2AlC$ МЕТОДАМИ СВС .....	5
Проведено экспериментальное изучение влияния технологических режимов СВС на процессы фазо- и структурообразования металлокерамического материала системы Ti-Al-C. Установлено, что матрица синтезированного материала представляет собой МАХ-фазу, соответствующей составу $Ti_2AlC$ , а включения представляют собой карбид титана с различной степенью стехиометрии. Показано, что в режиме СВС-прессования с предварительным подогревом исходных образцов удастся получить материал с наименьшей пористостью (5,8 %) (с. 5-10; ил. 3).	
<b>М.И.Альмов, Е.В.Евстратов</b> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ .....	11
Рассмотрены основные методы и технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов. Определены основные виды и области применения перспективных конструкционных наноматериалов. Эффекты от внедрения наноструктурированных конструкционных материалов позволят создать новый реальный сектор наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью. (с. 11-17; ил. 3).	
<b>Р.Ш.Асхадуллин, О.Г.Комлев, П.Н.Мартьянов, А.А.Осипов, М.М.Тревгода, С.Т.Милейко</b> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИТЫ - МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ .....	18
В краткой статье описывается материаловедческий задел, который может служить основой для разработки композитов, работающих в перспективных высокотемпературных ядерных реакторах с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (с. 18-23; ил. 4).	
<b>В.В.Дешевых, В.Г.Кульков, Л.Н.Коротков, Д.П.Тарасов</b> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФОН ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ .....	24
Предлагается модель высокотемпературного фона внутреннего трения в наноконпозиционном материале типа ферромагнетик-сегнетоэлектрик с гранулированными включениями. Зависимость внутреннего трения от температуры и частоты найдена из решения двумерной диффузионной задачи для зернограничных вакансий (с. 24-34; ил. 4).	
<b>Л.И.Тучинский</b> МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ ПОР .....	35
Предложена технология получения металлических пеноматериалов (МПМ), включающая первоначальное изготовление заготовок из «зеленых» композитов, армированных дискретными волокнами, последующее удаление волокон из матрицы и её спекание, в результате чего формируются МПМ с канальной структурой пор. Под термином «зеленый» понимаются композиты, матрица и волокна которых изготовлены из смесей металлических порошков с пластифицирующими полимерными связками. Технология позволяет получать МПМ с порами строго определённого размера и с заданной анизотропией свойств, что существенно повышает надёжность МПМ и расширяет области их применения (с. 35-43 ил. 9).	
<b>А.Н.Сонина, О.М.Симаненкова, Г.А.Вихорева, Л.С.Гальбрайт</b> СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА, ПВС И ИХ СМЕСЕЙ И ПЕРЕРАБОТКА ИХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ .....	44
В работе приведены результаты исследования влияния состава на свойства хитозансодержащих растворов и успешность их электроформования бескапиллярным способом на установке Nanospider (с. 44-50 ил. 6).	
<b>А.Е.Ушаков, Ю.Г.Кленин, Т.Г.Сорина, Т.В.Пенская, К.Г.Кравченко</b> ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В НАНОФОРМЕ НА СТРУКТУРУ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ЕЁ ОСНОВЕ .....	51
Исследованы физико-механические и структурные характеристики композиционного материала и клеевой композиции, модифицированных нанодобавками. Установлено, что введение углеродных нанотрубок (УНТ) в клеевую композицию приводит к измельчению и уплотнению дисперсной фазы эпоксидной матрицы, повышению ее удлинения при разрыве на 25 % и, как следствие, повышению прочности клеевого соединения на 16 % по сравнению с базовой рецептурой. Введение солей металлов в наноформе в композит на основе эпоксидной матрицы сопровождается формированием новой структурной фазы и повышением исследуемых упруго-прочностных характеристик: прочности при сжатии и сдвиге, а также трещиностойкости при сжатии (с. 51-58 ил. 8).	
РАЗРАБОТКИ .....	59

## CONTENS

- S.N.Galyshev, N.G.Zaripov, V.A.Popov, P.M.Bazhin, A.M.Stolin**  
FABRICATION OF MATERIALS BASED ON  $Ti_2AlC$  MAX-PHASE  
BY USING SHS - METHODS ..... 5  
An experimental study of an effect of technological regimes of SHS on the phase formation and microstructure of a ceramic-metal composite containing  $Ti_2AlC$  was performed. It was found that the composite obtained is composed of a  $Ti_2AlC$  matrix (MAX-phase) and inclusions of titanium carbide of various degrees of stoichiometry. It was also found that the material of the lowest porosity, 5.8 per cent, can be obtained in regime of SHS - pressing with preheating specimens (p. 5-10; fig. 3).
- M.I.Alymov, E.V.Evstratov**  
ADVANCED STRUCTURAL NANOMATERIALS ..... 11  
The basic methods and technologies for production and processing of construction nanomaterials are discussed. The main types of structural nanomaterials and their applications were determined. The effects of the innovation of nanostructured materials will create a new real sector of high technology products with high added value (p.11-17-32; fig. 3).
- R.Sh.Askhadulin, O.G.Komlev, A.A.Osipov, M.M.Trevgoda, S.T.Mileiko**  
SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED  $SnO_2$  COATINGS THROUGH  
NEW VOLATILE PRECURSORS BY APCVD WITH INDUCTION HEATING ..... 18  
A brief description of the basis for the development of composites to be used as structural materials of high-temperature nuclear reactors with heavy-metal heat-transfer medium is presented (p.18-23; fig. 4).
- V.V.Deshevyyh, V.G.Kul'kov, L.N.Korotkov, D.P.Tarasov**  
HIGH-TEMPERATURE INTERNAL FRICTION BACKGROUND IN NANOCOMPOSITE MATERIAL ..... 24  
A model of high-temperature background of internal friction in the composition nano-material type ferromagnetic-ferroelectric with granular inclusions presented in this paper. It is a two-dimensional diffusion problem for vacancies at the interface between the matrix-reinforcing inclusions. By solving the two-dimensional diffusion problem was obtained from the internal friction of the temperature (p. 24-34; fig. 4).
- L.Tuchinskiy**  
METAL FOAMS WITH CONTROLLED POROUS STRUCTURE ..... 35  
X-ray powder diffraction patterns of boron-containing carbon fibres were analysed using the Rietveld method. Rietveld refinements confirm possibility of carbon fibers contained boron to graphitization at high temperature. A age of the Rietveld refinement technique allows revealing that the structure of carbon fibres is better described by the rhombohedral model of graphite structure (p. 35-43; fig. 9).
- A.N. Sonina, O.M. Simanenkova, G.A. Vikhoreva, L.S. Galbraikh**  
PROPERTIES AND ELECTROSPINNING OF CHITOSAN / POLY (VINYL ALCOHOL) BLEND FORMING SOLUTIONS .... 44  
An effect of the composition on properties of chitosan containing solutions has been studied in connection with its electrospinning processing into fibers by using apparatus Nanospider (p. 44-50; fig. 6).
- A.E.Ushakov, Y.G.Klenin, T.G.Sorina, T.V.Penskaya, K.G.Kravchenko**  
AN EFFECT OF CARBON NANOTUBES AND NANO-INCLUSIONS OF METAL SALTS ON THE STRUCTURE  
OF EPOXY MATRIX AND PROPERTIES OF BASED COMPOSITES ..... 51  
Physical, mechanical and structural properties of a nanomodified composite material and adhesive composition have been studied.  
The introduction of carbon nanotubes (CNT) into an adhesive composition results in size reduction and compaction of the dispersed phase of the epoxy matrix, ultimate strain increases up to 25%. This yields an increase in the strength of the adhesive joint by 16% as compared to the basic composition.  
Introduction of metal salts as nano-inclusions into an epoxy matrix composite is accompanied by both formation of a new structural phase and enhancement elastic and strength properties under study: compression strength, shear strength and crack resistance under compression (p. 51-58; fig. 8).

УДК 544.452: 544.3.01

## ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ $Ti_2AlC$ МЕТОДАМИ СВС

(Поступила в редакцию 19.02.12, переработанный вариант - 10.05.12, принята к печати - 26.05.2012г.)

С.Н.Галышев<sup>1</sup>, Н.Г.Зарипов<sup>1</sup>, В.А.Попов<sup>2</sup>, П.М.Бажин<sup>3</sup>, А.М.Столин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», Уфа

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт сверхпластичности металлов РАН,

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка

Проведено экспериментальное изучение влияния технологических режимов СВС на процессы фазо- и структурообразования металлокерамического материала системы Ti-Al-C. Установлено, что матрица синтезированного материала представляет собой МАХ-фазу, соответствующей составу  $Ti_2AlC$ , а включения представляют собой карбид титана с различной степенью стехиометрии. Показано, что в режиме СВС-прессования с предварительным подогревом исходных образцов удается получить материал с наименьшей пористостью (5,8 %).

**Ключевые слова:** СВС, пластическое деформирование, система Ti-Al-C, МАХ-фазы.

## FABRICATION OF MATERIALS BASED ON $Ti_2AlC$ MAX-PHASE BY USING SHS - METHODS

S.N.Galyshev<sup>1</sup>, N.G.Zaripov<sup>1</sup>, V.A.Popov<sup>2</sup>, P.M.Bazhin<sup>3</sup>, A.M.Stolin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>The Ufa state aviation technical university, Ufa

<sup>2</sup>Institute for metals superplasticity problems of RAS

<sup>3</sup>Russian Academy of Sciences Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS,  
Chernogolovka

An experimental study of an effect of technological regimes of SHS on the phase formation and microstructure of a ceramic-metal composite containing  $Ti_2AlC$  was performed. It was found that the composite obtained is composed of a  $Ti_2AlC$  matrix (MAX-phase) and inclusions of titanium carbide of various degrees of stoichiometry. It was also found that the material of the lowest porosity, 5.8 per cent, can be obtained in regime of SHS - pressing with preheating specimens.

**Key words:** SHS, plastic deformation, Ti-Al-C system, MAX-phase.

### 1. Введение

Тройные химические соединения типа  $M_{(n+1)}AX_n$ , где М- переходный металл; А- элемент А-подгруппы таблицы Менделеева; Х- углерод или азот, принято называть МАХ-фазами [1]. Они имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку и по своим служебным характерис-



тикам занимают промежуточное положение между металлами и керамикой. Среди множества МАХ-фаз особый интерес представляют фазы на основе систем Ti-Al-C и Ti-Si-C:  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_3SiC_2$ . Эти соединения обладают весьма специфическими свойствами [1-3], и, подобно металлам, показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а также достаточно высокую стойкость к тепловым ударам. Подобно керамике они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. Сопротивление МАХ-фаз циклическим нагрузкам при температурах выше 100 °С не уступает, а зачастую превосходит сопротивление циклическим нагрузкам большинства известных жаропрочных и жаростойких материалов, в том числе никелевых сплавов и интерметаллидов. Кроме того, эти материалы имеют хорошую технологичность, т.е. возможность формообразования стандартными методами механической обработки. В совокупности с низким удельным весом эти свойства МАХ-фаз свидетельствуют об их высокой перспективности для авиадвигателестроения.

Основной метод получения таких химических соединений - метод порошковой металлургии [4], требует больших затрат энергии и времени, большого числа технологических операций: прессования, отжига пластификатора, вакуумного спекания или горячего прессования. Альтернативой порошковой металлургии является технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которая позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения различных соединений [5].

Развитие технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения. Отметим, что до сих пор общие закономерности формуемости СВС-материалов при получении изделий мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке различных методов СВС, например, таких как СВС-экструзия, прессование, прокатка и другие. Особенностью этих методов является использование тепла химической реакции для обеспечения горячей пластической деформации продуктов синтеза.

В данной работе проведено экспериментальное изучение фазового состава и микроструктуры металлокерамического материала системы Ti-Al-C в условиях приложения внешнего давления (СВС-прессование) и без приложения давления (тепловой взрыв).

Для СВС-материалов пластическая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства [6].

## 2. Объект и методика исследования

Исходный образец представлял собой таблетку цилиндрической формы диаметром 28 мм, высотой 30 мм и относительной плотностью 60%, состоящий из прессованной шихты порошков титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и сажи. Состав шихты рассчитывали на стехиометрический состав синтезируемой металлокерамики  $Ti_2AlC$ . Температура горения системы  $Ti_2AlC$  при измерении вольфрам-рениевой термопарой составила 1837 °С, что свидетельствует о плавлении исходных реагентов (Al, Ti) во время синтеза ( $T_{пл} Al = 660$  °С,  $T_{пл} Ti = 1677$  °С [6]).

Схема проведения эксперимента по синтезу материала и последующего его деформирования (СВС-прессование) приведена на рис. 1. Для теплоизоляции между исходным образцом и стенкой прессформы была проложена асбестовая ткань. В верхней части исходного образца инициировали волну горения в режиме СВС при помощи вольфрамовой спирали и подсыпки из смеси порошков титана

и сажи. Через 5 секунд после инициации осуществлялось прессование под давлением  $P = 100$  МПа. Получение материалов на основе МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  проводили по четырем разным режимам.

I режим: температура исходного образца составляла  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , давление прессования после синтеза составляло 100 МПа.

II режим отличается от первого (I) тем, что после синтеза деформируемый материал подвергался отжигу в течении трех часов при  $800\text{ }^\circ\text{C}$

В III режиме исходные образцы были предварительно нагреты до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  и после синтеза давление прессования составляло 100 МПа.

IV режим - синтез исходного образца проводился в режиме теплового взрыва в печи без приложения давления.

Исследование микроструктуры полученных материалов проводили на растровом электронном микроскопе LEO-1450 в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy (EDS system). Фотографии микроструктуры получены в режиме фазового контраста. Проведен рентгенофазовый анализ синтезированной металлокерамики на дифрактометре ДРОН-3М. Фазовый состав определялся классическим методом рентгенофазового анализа (сравнивались углы пиков полученных рентгенограмм с эталонными). Содержание фаз приведено в объемных процентах (погрешность 2 %). Исследована микротвердость полученных материалов на микротвердомере Duramin-2 (производитель Struers, Дания). Пористость определена металлографическим методом, погрешность 1-2%.

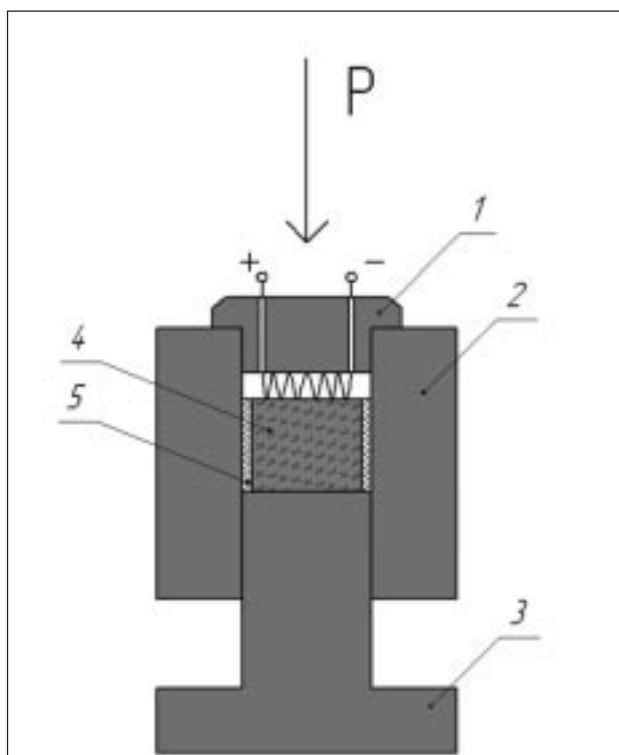


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 - Поджиг с вольфрамовой спиралью, 2 - пресс-форма, 3 - пуансон, 4 - исходный образец, 5 - асбестовая ткань

Schematic of the experiment. 1 - igniter with a tungsten spiral, 2 - compression mold, 3 - punch, 4 - initial sample, 5 - asbestos fabric

### 3. Результаты и обсуждение

Микроструктуры синтезированных материалов, полученных СВС-прессованием при различных режимах, имеют однородное строение (рис. 2, а-в): светлые глобулярные включения равномерно распределены в однородной матрице. В режиме фазового контраста установлено, что светлые включения представляют собой карбид титана с различной степенью стехиометрии, а матрица представляет собой МАХ-фазу, соответствующей составу  $Ti_2AlC$ . Средние размеры частиц карбида титана синтезированного материала, полученного по различным режимам, представлены в табл. 1. Как видно, размеры частиц  $TiC$  зависят от условий получения материала. При СВС-прессовании без предварительного подогрева исходных образцов (I, II режимы) формируются более мелкие карбидные частицы (1,37 мкм) по сравнению с размером частиц подогретых образцов (1,57 мкм). Это происходит потому, что без предварительного подогрева материал после СВС обладает более низкой температурой горения ( $1837\text{ }^\circ\text{C}$ ) в результате чего остывание происходит быстрее, и частицы  $TiC$  не успевают вырасти до более крупных размеров. Использование дополнительного отжига (II режим)

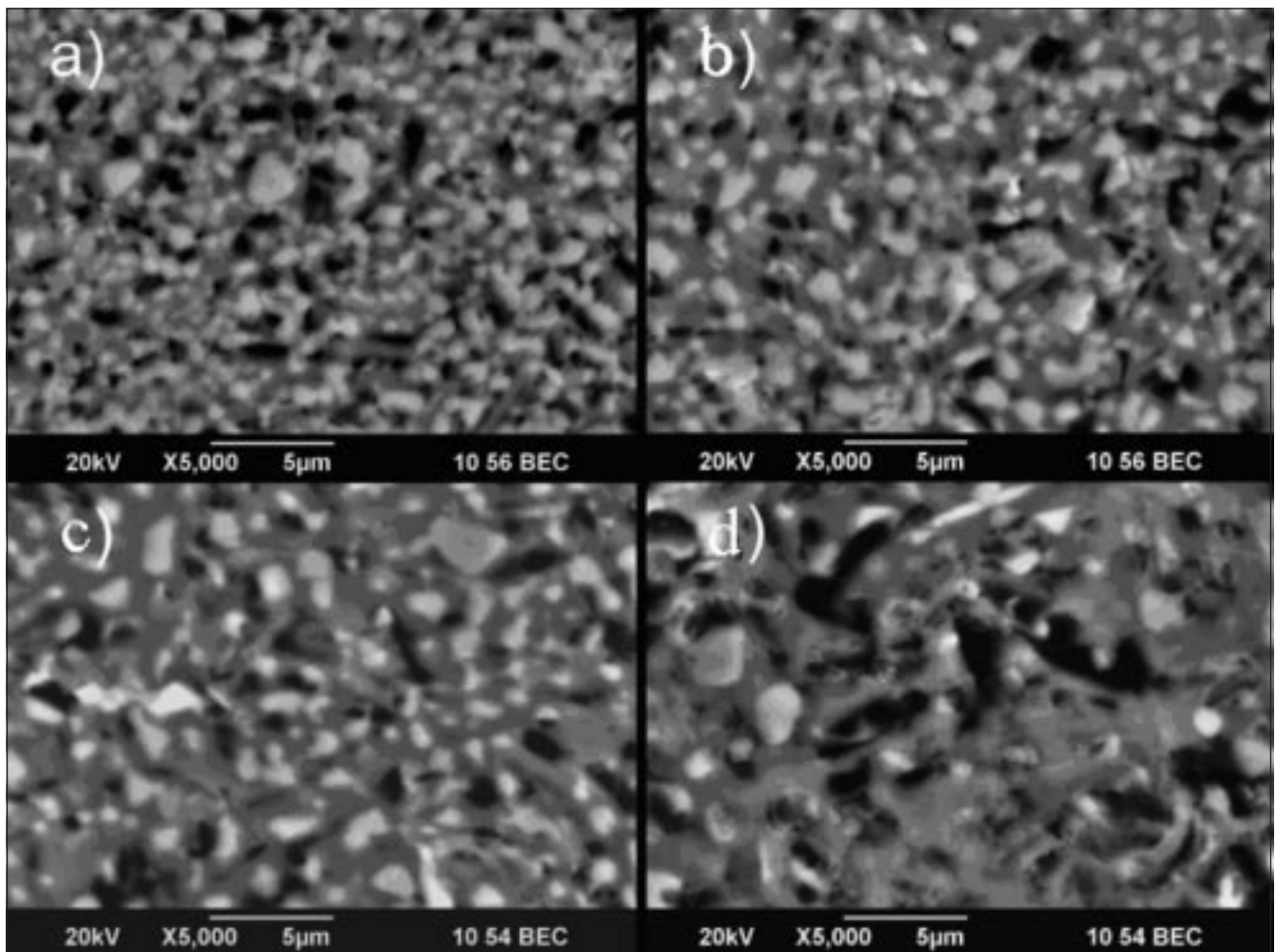


Рис. 2. Микроструктура полученных материалов: (a) - режим I, (b) - режим II, (c) - режим III, (d) - режим IV  
Microstructure of the materials produced: (a) - regime I, (b) - regime II, (c) - regime III, (d) - regime IV

Таблица 1

Характеристики полученных материалов

Режим	Фазовый состав, %			Средний размер частиц TiC, мкм	Пористость, %	Микротвердость, ГПа
	Ti <sub>2</sub> AlC	TiC	TiAl <sub>3</sub>			
I	64	33	3	1,37 ± 0,2	8,5	9,8 ± 0,2
II	67	30	3	1,31 ± 0,16	9,5	9,7 ± 0,1
III	58	38	4	1,57 ± 0,19	5,8	10,0 ± 0,1
IV	65	35	0	1,99 ± 0,21	>50	7,7 ± 0,5

способствует частичному растворению карбидной фазы и приводит к незначительному уменьшению размера частиц TiC до 1,31 мкм. При I и II режимах пористость материала составляет 8,5% и 9,5% соответственно. Наименьшей пористостью (5,8%) обладают материалы, полученные с предварительным подогревом исходных образцов (III режим). Предварительный нагрев позволяет



повысить термодинамические характеристики процесса СВС, увеличивая температуру горения на 100 °С, что приводит к увеличению интервала времени, при котором материал обладает пластическими свойствами и в результате деформирования заполняет поры в большей степени. Микроструктура материала, полученного в режиме теплового взрыва, отличается большой макроскопической пористостью (более 50%), присутствием более крупных частиц карбида титана (рис. 2, г).

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 3), что полученные материалы состоят из трех фаз: МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ , карбидной составляющей  $TiC$  и интерметаллидной фазы  $TiAl_3$ . В табл. 1 приведены количественные данные по этим фазам в полученных материалах. Содержание интерметаллидной фазы  $TiAl_3$  в материалах, полученных с помощью трех первых режимов, составляет не более 4%, возможно именно поэтому она не наблюдается на микрофотографиях. В материале, полученном в режиме теплового взрыва, эту фазу не обнаружили.

Для анализа состава формирующихся фаз были определены параметры решетки соединений  $Ti_2AlC$ ,  $TiC$  (табл. 2). Параметры решетки матрицы  $Ti_2AlC$  материала, полученного с помощью трех первых режимов, практически не отличаются от табличных значений [1]. Значения параметра решетки карбида титана 4,313 и 4,312 соответствуют стехиометрическому составу  $TiC(0,6)$  и  $TiC(0,7)$  соответственно. Таким образом, при предварительном подогреве исходных образцов состав карбидной фазы более близок к стехиометрическому составу.

Измеренная микротвердость полученных материалов при различных режимах составляет 7-10 ГПа (табл. 1). Характерная микротвердость материалов на основе МАХ-фазы системы  $Ti-Al-C$  без ка-

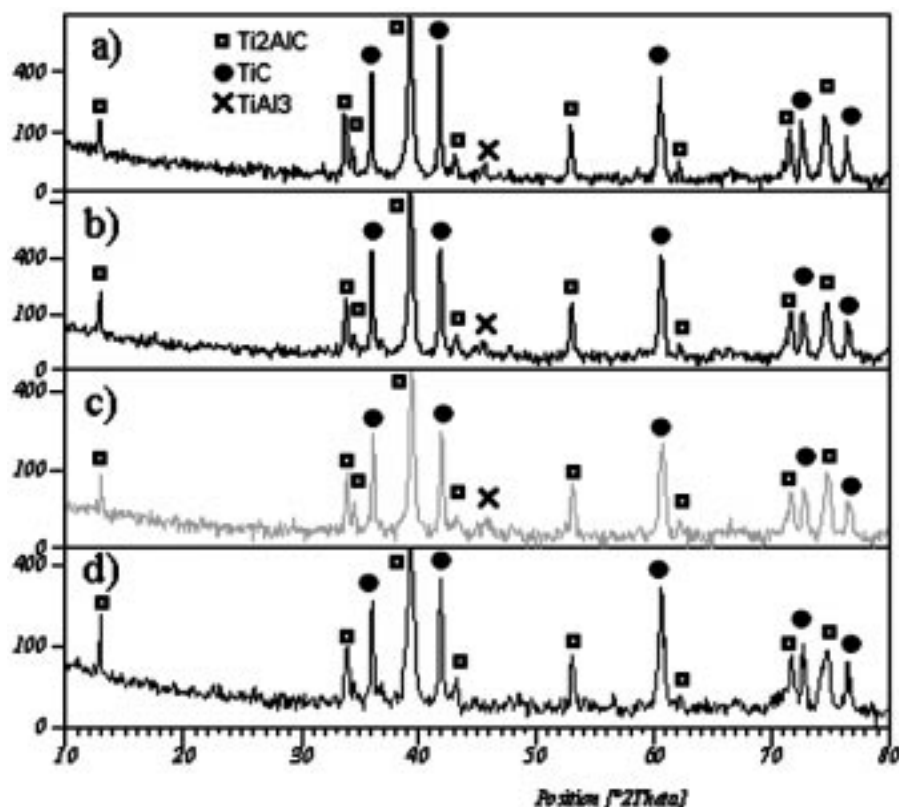


Рис. 3. Рентгенограммы полученных материалов

X-ray patterns of the materials produced

Таблица 2

Параметры решетки соединений  $Ti_2AlC$ ,  $TiC$  полученных материалов

Режим	$Ti_2AlC$	$TiC$
I	$a=3,059\pm 2*10^{-4}$ $c=13,657\pm 0,002$	$4,312 \pm 1,7*10^{-4}$
II	$a=3,059\pm 2*10^{-4}$ $c=13,657\pm 0,002$	$4,312\pm 1,9*10^{-4}$
III	$a=3,058\pm 3*10^{-4}$ $c=13,657\pm 0,002$	$4,313\pm 2,1*10^{-4}$
IV	$a=3,059\pm 5*10^{-4}$ $c=13,650\pm 0,004$	$4,313\pm 1,7*10^{-4}$

ких-либо примесей составляет 4,0-4,5 ГПа. В структуре полученного материала находятся твердые частицы карбида титана, что и обуславливает его повышенную микротвердость.

#### 4. Выводы.

Проведен анализ состава формирующихся фаз металлокерамического материала на основе  $Ti-Al-C$ , полученного в условиях приложения давления (СВС-прессование) и без приложения давления (тепловой взрыв). Установлено, что матрица синтезированного материала представляет собой МАХ-фазу, соответствующей составу  $Ti_2AlC$ , а включения представляют собой карбид титана с различной степенью стехиометрии. Показано, что в режиме СВС-прессования с предварительным подогревом исходных образцов удается получить материал с наименьшей пористостью (5,8 %).

Микроструктура материала, полученного в режиме теплового взрыва, отличается большой макроскопической пористостью (более 50%), присутствием более крупных частиц карбида титана. Предварительный подогрев исходного образца приводит к получению карбидной фазы, более близкой к стехиометрическому составу, а последующий отжиг полученных материалов приводит к незначительному уменьшению размера карбидных частиц и их частичному растворению.

#### Библиографический список

1. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$ , J. Am. Ceram. Soc., 2000, v. 83, p. 825 - 832.
2. Zhou A.G., Wang C.A., Huang Y. A possible mechanism on synthesis of  $Ti_3AlC_2$ , Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process, 2003, v. 352, p. 333 - 339.
3. Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of High-Purity MAX Compounds in the Ti-Al-C System, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, v. 17, no. 2, p. 129 - 135.
4. Керамические материалы. Под ред. Г.Н. Масленниковой. М.: Стройиздат, 1991, 320 с.
5. Мержанов А.Г., Процессы горения и синтез материалов. Под ред. В.Т.Телепы, А.В.Хачояна. Черноголовка: ИСМАН, 1998, 512 с.
6. Бучацкий Л.М., Столин А.М., Высокотемпературная реология, ИФЖ, 1992, т. 63, № 5, с. 593-604.

#### Сведения об авторах

**С.Н. Гальшев:** аспирант ФГБОУ ВПО «УГАТУ», Уфа, galyshev@gmail.com.

**Н.Г. Зарипов:** д.ф.-м.н., профессор, зав.кафедры материаловедения и физики металлов, ГОУ ВПО «УГАТУ», Уфа.

**В.А. Попов:** инженер Института проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа.

**П.М. Бажин:** к.т.н., н.с. ИСМАН, Черноголовка, olimp@ism.ac.ru.

**А.М.Столин\*:** д.ф.-м.н., профессор, зав.лаб. пластического деформирования неорганических материалов ИСМАН, amstolin@ism.ac.ru.

УДК 541.18.046.8

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

(Поступила в редакцию 10.05.12, принята к печати - 25.05.2012г.)

**М.И.Алымов, Е.В.Евстратов**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

Рассмотрены основные методы и технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов. Определены основные виды и области применения перспективных конструкционных наноматериалов. Эффекты от внедрения наноструктурированных конструкционных материалов позволят создать новый реальный сектор наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью.

**Ключевые слова:** прочность, пластичность, наноматериалы, наноструктуры, размер зерна, твердость.

## ADVANCED STRUCTURAL NANOMATERIALS

**M.I.Alymov, E.V.Evstratov**

*A.Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow, Russia*

The basic methods and technologies for production and processing of construction nanomaterials are discussed. The main types of structural nanomaterials and their applications were determined. The effects of the innovation of nanostructured materials will create a new real sector of high technology products with high added value.

**Keywords:** strength, plasticity, nanomaterials, nanostructures, grain size, hardness.

### 1. Введение

Конструкционные материалы - материалы, основное свойство которых - способность сопротивляться механическим нагрузкам без нарушения конструкционной прочности. Под нарушением конструкционной прочности понимают достижение такого состояния, когда нарушается конструктивная функция изделия, когда оно становится непригодным для эксплуатации. В прямом и более узком смысле слова под нарушением прочности понимается разделение тела на части [1].

Конструкционные наноматериалы - материалы, основное свойство которых (способность сопротивляться механическим нагрузкам без разрушения) реализуется за счет наличия в них наноразмерных элементов структуры (нанообъектов), к которым относятся зерна, выделения второй фазы и другие элементы структуры.

В статье 1921 года А. Гриффитс предположил, что можно повысить предел текучести материала методом «измельчения» структуры, пока не будет достигнута теоретическая прочность [2, 3]. Р. Фейнман в 1960 г. отмечал, что вследствие уменьшения размера зерен, кроме повышения прочности, следует ожидать значительных проблем обусловленных значительной неоднородностью структуры материала [4]. Следует учитывать также то, что с уменьшением размера зерен в область менее 100 нм происходит изменение физических свойств материалов (электрических, магнитных, тепловых).

Например, повышение электросопротивления может негативно сказаться на возможности применения наноструктурированных материалов в качестве электропроводящих материалов.

На рис. 1 представлен график зависимости прочности материала от плотности дислокаций. Сплошная кривая построена И.А.Одингом в 1948 г. [5, 6], а пунктирной линией обозначена предположительная зависимость прочности от плотности дефектов, включая границы зерен, для наноматериалов. Видно что, теоретическая прочность пока не достигнута, но результаты некоторых работ [7, 8] показывали, что прочность наноматериалов может быть очень высока.

## 2. Основные свойства конструкционных наноматериалов

Для конструкционных материалов, включая и конструкционные наноматериалы, основными являются следующие свойства:

- механические (прочность, пластичность, твердость, трещиностойкость, сопротивление усталости и ползучести, длительная прочность и др.);
- технологические (обрабатываемость давлением, температурным воздействием, режущим инструментом, свариваемость, литейные свойства и др.);
- специальные служебные или эксплуатационные (жаропрочность, жаростойкость, хладостойкость, износостойкость, коррозионная стойкость, радиационная стойкость, устойчивость к статическим и динамическим нагрузкам, уникальное сочетание прочностных и магнитных свойств, память формы, биосовместимость и бактерицидность и др.), которые характеризуют работоспособность и долговечность деталей и конструкций.

Прочность материала, определенная при испытании гладких лабораторных образцов, как правило, ниже прочности деталей конструкции. Кроме влияния таких условий испытаний, которые можно варьировать в лабораторных условиях, как температура и скорость деформации, длительность и цикличность нагружения, значительное влияние на прочность изделий оказывают масштабный фактор, концентрация напряжений и деформаций, степень трехосности напряженного состояния, запас упругой энергии в конструкции, появление и развитие трещин.

В последнее время значительные результаты достигнуты в разработке технологий, направленных на создание конструкционных наноматериалов, обладающих уникальным комплексом свойств и предназначенных для использования в полуфабрикатах, деталях и конструкциях гражданского и оборонного применения, создание металломатричных, керамоматричных и полимерных композиционных наноматериалов, а также наноструктурированных слоев и покрытий, с повышенными механическими и функциональными свойствами, а также метрологическое обеспечение, аттестацию, стандартизацию и сертификацию (исследование и контроль различными методами свойств и характеристик) новых конструкционных наноматериалов.

В качестве перспективных конструкционных наноматериалов рассматриваются:

- наноструктурированные и наномодифицированные стали и сплавы различных классов и систем легирования;



Рис.1. Схематическая зависимость прочности материала от плотности дислокаций [5, 6]

Schematic of the dependence of material strength on dislocation density [5,6]

- конструкционная нанокерамика;
- наноструктурированные композиционные материалы на основе металлической, керамической и полимерной матриц, включая интерметаллиды и сплавы на их основе, и нанокристаллические твердые сплавы,
- конструкционные материалы с наноструктурированными поверхностными слоями и покрытиями.

### 3. Методы получения конструкционных наноматериалов

Можно выделить следующие основные технологии и методы получения конструкционных наноматериалов (табл. 1):

- наноструктурирование посредством термической и термомеханической обработки;
- порошковая металлургия (компактирование нанопорошков);
- наноструктурирование посредством фрагментации структуры при интенсивной пластической деформации;
- кристаллизация аморфных сплавов;
- объемное модифицирование расплавов;
- инжиниринг поверхности.

Различные методы получили развитие для разных видов материалов.

Таблица 1

#### Методы получения объемных нанокристаллических материалов

Технология	Метод	Материал
Термомеханическая обработка	Термическая обработка, термомеханическая обработка	Металлические материалы, стали и сплавы.
Порошковая металлургия	Компактирование нанопорошков. Прессование и спекание. Спекание под давлением	Металлические материалы, керамика, керметы, композиционные материалы, полимеры
Кристаллизация аморфных сплавов	Кристаллизация аморфных сплавов. Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией.	Аморфизующиеся металлические материалы
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование. Деформация кручением при высоких давлениях. Всесторонняя ковка.	Металлические материалы
Объемное модифицирование расплавов.	Введение наночастиц в расплав.	Алюминиевые и медные сплавы.
Инжиниринг поверхности	Нанесение высокопрочных покрытий.	Высокопрочные покрытия на металлах и сплавах.



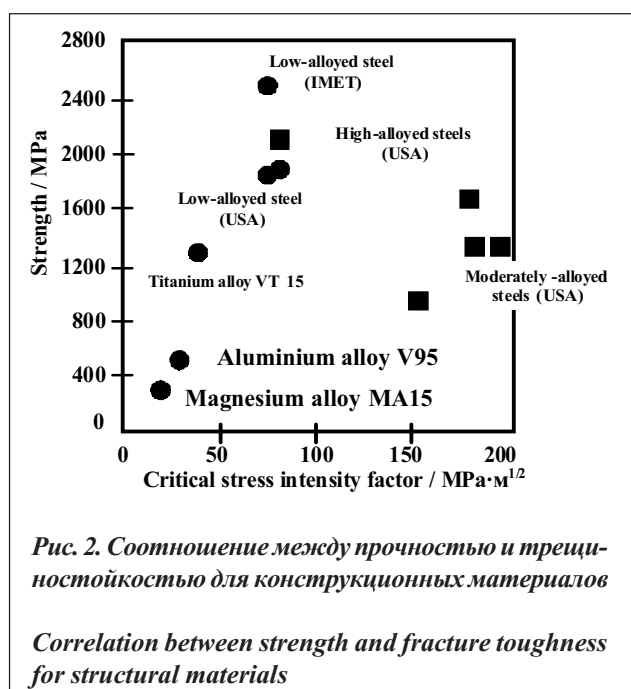
Методом наноструктурирования посредством термической и термомеханической обработки получены различные виды перспективных конструкционных металлических материалов - сталей и сплавов:

- высокопрочные коррозионностойкие немагнитные стали со сверхравновесным содержанием азота, не содержащие аустенитообразующих элементов (рис. 2) [9, 12];
- конструкционные малолегированные хладостойкие и коррозионностойкие стали для магистральных нефте- и газопроводов [10];
- конструкционные материалы для производства лопаток газовых турбин и других деталей горячего тракта газотурбинных двигателей и установок для ракетно-космической и авиационной техники [11];

Методы порошковой металлургии наиболее универсальны и позволяют получать металлические, керамические и композиционные наноматериалы:

- твердые сплавы на основе карбида вольфрама инструментального назначения (рис. 3) [12, 13],
- композиционные материалы на основе керамики и интерметаллидов, армированные наноразмерными элементами (нитевидными кристаллами, волокнами, микросферами, дисперсными частицами) [12];
- композиционные материалы с полимерной матрицей, обладающие высокой статической и динамической прочностью, водостойкостью, хладо- и теплостойкостью, износостойкостью;
- дисперсно-упрочненные оксидами стали с заданными высокими характеристиками жаропрочности и радиационной стойкости для производства тонкостенных оболочек тепловыделяющих элементов атомных реакторов [16];
- корпусные стали с высоким сопротивлением радиационному охрупчиванию и малой наведенной активностью или быстрым её спадом;
- материалы для внутриреакторных устройств с высокой фазовой стабильностью под влиянием нейтронного облучения;
- теплостойкие и радиационностойкие материалы;
- керамика на основе гидроксипатита с повышенной трещиностойкостью и прочностью [14];

- высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе керамики [15];
- высокотемпературные материалы с повышенной жаропрочностью и трещино-стойкостью, устойчивые к действию окислительной среды;
- композиционные керамоматричные материалы на основе безкислородных соединений (карбиды, нитриды, бориды и др.);
- создание теплостойких антифрикционных и электроизоляционных полимерных композиционных наномодифицированных материалов с температурой эксплуатации свыше 200 °С;
- разработка способов модификации многофункциональных полимерных композиций на нано-, мезо- и макроуровнях для улучшения важнейших эксплуатационных характеристик корпусных нагруженных и внутрикорпусных ненагруженных конструкционных, антифрикционных, вибропог-



лощающих, электроизоляционных полимерных композитов и создания материалов с заданными свойствами;

- создание многофункциональных полимерных матриц (композиций) для корпусных и внутрикорпусных конструкционных, вибропоглощающих наномодифицированных полимерных композиционных материалов (ПКМ),

- исследование физико-механических, триботехнических, диэлектрических свойств новых наномодифицированных ПКМ;

- разработка технологии изготовления изделий из наномодифицированных ПКМ.

Методом интенсивной пластической деформации получены различные виды субмикроструктурных наноструктурированных конструкционных металлических материалов:

- тонкие листы для производства особо точных высокопрочных тонкостенных изделий сложной формы с использованием эффекта сверхпластичности при пониженных температурах и/или повышенных скоростях деформирования, а также для выполнения неразъемных соединений наноструктурированных (в том числе разнородных) материалов с сохранением их структуры и уникального комплекса свойств;

- жаропрочные стали и сплавы на основе железа и никеля,

- титан, другие металлы и сплавы для инновационных применений в медицине;

- высокопрочные металлические сплавы с управляемым эффектом памяти формы и предельно высокими функциональными свойствами;

- титановые фольги для выполнения неразъемных соединений высокопрочных титановых сплавов, в том числе разнородных;

- технология получения и обработки многослойных наноструктурированных сплавов.

Метод объемного модифицирования расплавов наночастицами нашел применение для разработки следующих перспективных материалов и технологий:

- конструкционных материалов антифрикционного и фрикционного назначения;

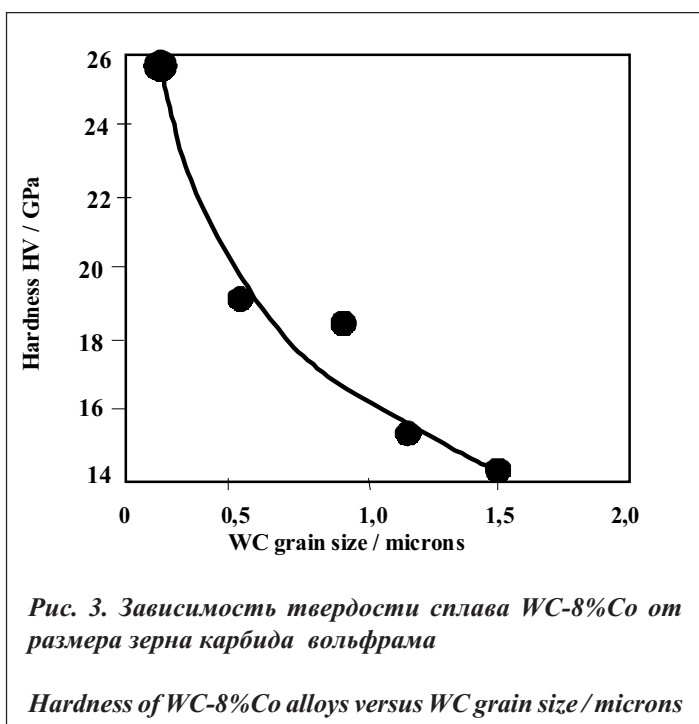
Инжиниринг поверхности нашел применение для разработки следующих перспективных материалов и технологий:

- инжиниринг наноструктурированной поверхности (нанесение наноструктурированных покрытий, активация поверхности, модификация поверхности) - создание функционально-градиентных покрытий с регулируемой твердостью;

- технологии создания систем защиты от вторичных физических полей (электро-магнитных, акустических) - создание экранирующих, радиопоглощающих и вибропоглощающих нанокompозитов и покрытий;

- защитные магнитные и электромагнитные экраны и покрытия, а также покрытия и материалы для защиты от ионизирующего и лазерного излучений;

- каталитически активные покрытия и элементы;



- наноструктурные защитные покрытия: тепло-, звуко-, молниезащитные, лакокрасочные, вибропоглощающие и коррозионностойкие;
- вибродемпфирующие и вибропоглощающие конструкционные наноматериалы и покрытия.
- многофункциональные и функционально-градиентные наноструктурированные покрытия [17];
- разработка и создание технологических комплексов для модификации поверхности кристаллических структур материалов и изделий;
- металломатричные, полимероматричные и керамоматричные нанокомпозиты и функционально-градиентные покрытия [18].

Для успешного развития рассмотренных технологии требуется метрологическое и методическое обеспечение исследований, разработок, стандартизации и сертификации в области конструкционных наноматериалов.

Актуальной является разработка методов прогнозирования служебных характеристик конструкционных наноматериалов, определяющих работоспособность и долговечность конструкционных элементов, с учетом нано - и микроструктурных повреждений, включая радиационные повреждения.

#### 4. Заключение

Широкое внедрение наноструктурированных конструкционных материалов позволит создать новый реальный сектор наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе высоких технологий, обеспечив:

- снижение материало- и энергоемкости производства;
- повышение уровня автоматизации производства и сокращение производственных циклов;
- качественное улучшение эксплуатационных параметров и потребительских свойств;
- повышение надежности и долговечности оборудования в авиационно-космической, судостроительной, энергетической и нефтегазохимической отраслях промышленности;
- повышение экспортного потенциала и активизацию импортозамещения;
- улучшение качества жизни;
- повышение надежности и экологической безопасности;
- увеличение количества рабочих мест для высококвалифицированного персонала.
- повысить производительность труда и улучшить его условия,
- усовершенствовать технологические процессы и повысить производственную безопасность (включая экологическую),
- повысить глубину переработки сырья при сокращении отходов производства,
- снизить материало- и энергоемкость производства,
- повысить уровень автоматизации производства и сократить производственные циклы.
- создание принципиально новых продуктов.

#### Библиографический список

1. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. - М.: Наука. 1988. - 712 с.
2. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1921, Series A, 221: P. 163-198.
3. Гриффитс А.А., Явления разрушения и течения в твердых телах, МиТОМ, 1995. № 1. С.9-14.
4. Фейнман Р.Ф., Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики, Рос. хим. ж., 2002, Т. XLVI, № 5, с. 4-6.
5. Одинг И.А., Изв. АН СССР ОТН., № 12, 1948.

6. Одинг И.А., Иванова В.С., Бурдукский В.В., Геминев В.Н., Теория ползучести и длительной прочности металлов, ГНТИЛ ЧЦМ, М.: 1959. - 488 с.
7. Алымов М.И., Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. - М.: Наука, 2007. - 169 с.
8. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов, - М.: ЭЛИЗ, 2007. - 148 с.
9. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В., Конструкционные высокоазотистые коррозионно-стойкие аустенитные и мартенситные стали, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова - 70 лет: Сб. научных трудов под ред. академика К.А. Солнцева, М.: Интерконтакт Наука, 2008, с. 122-135.
10. Горынин И.В., Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов, Российские нанотехнологии, 2007, № 3-4.
11. Каблов Е.Н. (2002) Авиационные материалы, Избранные труды «ВИАМ» 1932-2002. Юбилейный научно-технический сборник. Под общей редакцией чл.-корр. РАН Е.Н. Каблова, Москва, МИСИС - ВИАМ.
12. Солнцев К.А., ИМЕТ РАН: Развитие работ в области наноматериалов и нанотехнологий, НЭП, 2010. № 4. С. 36-38.
13. Ю.В. Цветков, Ю.В. Благовещенский, А.В. Самохин, Г.В. Боровский, Л.И. Клячко, А.Д.-Пельц, А.В. Абрамов, Наноструктурные твердые сплавы для создания инструмента с повышенными эксплуатационными свойствами, Тезисы докладов. Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009. Екатеринбург, 20-24 апреля, 2009 г., с.726-728.
14. Алымов М.И., Бакунова Н.В., Баринев С.М., Белуник И.А., Фомин А.С., Иевлев В.М., Солдатенко С.А., Особенности уплотнения при прессовании нанопорошков гидроксиапатита, Российские нанотехнологии, 2011, № 5-6, С.50-52.
15. Баринев С.М., Шевченко В.Я.. Прочность технической керамики. М.: Наука. 1996. - 159 с.
16. Путилов А.В., Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли, Российские нанотехнологии, 2007, № 9-10.
17. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: «Лидер М». 2008. - 388 с.
18. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. Под ред. акад. В.М. Бузника. - Томск: Изд-во НТЛ. 2009. - 192 с.

***Сведения об авторах:***

**М.И.Алымов:** д-р техн. наук, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, [alymov@imet.ac.ru](mailto:alymov@imet.ac.ru), тел.499-1358641.

**Е.В.Евстратов:** канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, [eev@imet.ac.ru](mailto:eev@imet.ac.ru), тел.499-1358641.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 11-08-00105*

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИТЫ - МАТЕРИАЛЫ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ТЯЖЁЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

(Поступила в редакцию 19.12.11, переработанный вариант - .04.04.12, принята к печати - 08.04.2012г.)

Р.Ш.Асхадуллин<sup>1</sup>, О.Г.Комлев<sup>1</sup>, П.Н.Мартынов<sup>1</sup>,  
А.А.Осипов<sup>1</sup>, М.М.Тревгода<sup>1</sup>, С.Т.Милейко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ», г Обнинск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твёрдого тела РАН, Черногловка, Россия

В краткой статье описывается материаловедческий задел, который может служить основой для разработки композитов, работающих в перспективных высокотемпературных ядерных реакторах с тяжёлыми жидкометаллическими теплоносителями.

**Ключевые слова:** высокотемпературный ядерный реактор, композиты, керамика, тяжелый жидкометаллический теплоноситель

## HIGH-TEMPERATURE COMPOSITES - MATERIALS FOR NUCLEAR POWER PLANTS WITH HEAVY METAL HEAT-TRANSFER MEDIUM

R.Sh.Askhadulin<sup>1</sup>, O.G.Komlev<sup>1</sup>, A.A.Osipov<sup>1</sup>, M.M.Trevgoda<sup>1</sup>, S.T.Mileiko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State scientific center of RF - Leypunsky's institute for physics and power engineering

<sup>2</sup>The Institute of Solid State Physics (ISSP) Academy of Sciences

A brief description of the basis for the development of composites to be used as structural materials of high-temperature nuclear reactors with heavy-metal heat-transfer medium is presented.

**Keywords:** high-temperature nuclear reactor, composites, ceramics, heavy-metal heat-transfer medium

### 1. Введение

Повышение температуры теплоносителя в атомном реакторе - одно из принципиальных направлений улучшения всего комплекса свойств атомных станций (АС). В первую очередь, это повышение экономичности преобразования тепловой энергии реактора в механическую и электрическую энергию и связанное с этим улучшение технико-экономических показателей, снижение материалоемкости, уменьшение различных выбросов в окружающую среду, повышение безопасности, надёжности и т. д.

С повышением температуры теплоносителя связано и другое направление совершенствования АС, а именно расширение энерготехнологических возможностей станции, таких как производство моторного топлива из углей, производство водорода, использование тепловой энергии для нужд цветной металлургии, в стекольной промышленности и др.

Существующие в настоящее время несколько направлений развития АС имеют разные возможности повышения температуры. Традиционно высокотемпературными считаются АС с газоохлаждаемыми реакторами. Однако развитие этого направления в значительной степени сдерживается такими ограничениями, как высокое давление в реакторном контуре, сравнительно низкая способность



газового теплоносителя с точки зрения энерговыноса из активной зоны, повышенные материалоемкость, масса и габариты реактора, традиционное одноконтурное исполнение, исключаящее один из герметичных барьеров на пути распространения радиоактивных продуктов деления.

Направления развития АС с жидкометаллическими реакторами - натрий-охлаждаемыми и с тяжёлыми жидкометаллическими теплоносителями (свинец, свинец-висмут) - лишены отмеченных недостатков: давление в реакторном контуре незначительно и ниже давления в контуре преобразователя, реакторы отличаются высоким энерговыносом из активной зоны, имеют сравнительно малые размеры и материалоемкость, наличие дополнительного герметичного контура повышает безопасность. Созданные и вновь разрабатываемые жидкометаллические реакторы в сравнении с наиболее массовыми реакторами с водяным теплоносителем уже имеют существенно более высокую (на 100 - 200 °С) температуру, а также возможности дальнейшего значительного её роста. Эти возможности связаны с переходом на новые высокотемпературные конструкционные материалы.

Для натриевых реакторов повышение температур предполагается достичь, прежде всего, внедрением новых металлических материалов - специальных жаропрочных сталей и/или тугоплавких металлов. Рассматриваются также возможности SiC-SiC композитов.

Для реакторов с тяжёлыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ) существует принципиальная возможность выхода на новый температурный уровень путей разработки и внедрения новых высокотемпературных реакторных композиционных материалов (ВТРКМ), которые могут быть созданы с учётом свойственной ТЖМТ совместимости при высоких температурах с материалами, прежде всего, на основе керамики.

Разработка таких материалов позволит поднять температуру на выходе из реактора до 1100 - 1200 °С, что несколько выше (на 100 - 200 °С) соответствующих температур газоохлаждаемых реакторов и открывает качественно новые возможности реакторов в части технико-экономических показателей и энерготехнологий. Требования к конструкционным материалам реакторной установки весьма жесткие. Кроме высокотемпературной совместимости с ТЖМТ требуется совместимость с ядерным топливом, сохранение механических свойств в условиях облучения, технологичность, приемлемая стоимость и др.

Эти требования сильно сужают выбор. Одного материала, удовлетворяющего всему сложному комплексу требований, не существует. В связи с этим наиболее реальным путём создания необходимого нового конструкционного материала является разработка композитов, у которых требуемый набор свойств получается соединением полезных свойств компонентов. Такого рода компонентами могут, например, служить (список неисчерпывающий):  $Si_3N_4$ , SiC, [2, 3]  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Mo,  $MgAl_2O_4$ , сталь.

В этом списке керамика должна удовлетворять требованиям высокотемпературной коррозионной стойкости в среде ТЖМТ. Некоторые керамики характеризуются повышенной радиационной стойкостью, что связано с особенностями кристаллической решётки; молибден характеризуется более высокой трещиностойкостью, нежели керамика; сталь может быть использована в ВТРКМ для преодоления хладноломкости и т.д. Оптимальная структура композитов и технологические приёмы их получения в настоящее время разрабатываются на основе данных, полученных в предварительных экспериментах.

При разработке ВТРКМ предполагается использовать богатый опыт создания подобных материалов, в том числе высокотемпературных, накопленный в организациях применительно к другим областям техники - машиностроению, авиации, двигателестроению, металлургии и др. С помощью такой технологии могут изготавливаться различные элементы реакторов, та-

кие как, трубчатые оболочки тепловыделяющих элементов активных зон, стенки камер, опорные решётки.

Ниже кратко рассматриваются две технологии получения композитов на основе керамики и некоторые их свойства.

## 2. Композиты с оксидной матрицей, получаемой из расплава

Кристаллизация оксида в пучке молибденовой проволоки, уложенной в заданной геометрии в форму, изготовленную из молибденовой фольги, позволяет получить элементы конструкций относительно небольших размеров, зависящих от размеров рабочей зоны кристаллизационной установки, [3].

Полученные таким образом композиты характеризуются достаточно высокой прочностью и трещиностойкостью, существенно превышающей трещиностойкость обычной оксидной керамики. На рис. 1 показана зависимость прочности при изгибе образцов с матрицей  $Al_2O_3$  и эвтектики  $Al_2O_3 - ZrO_2$  от объёмного содержания молибденовой проволоки, полученная ис-

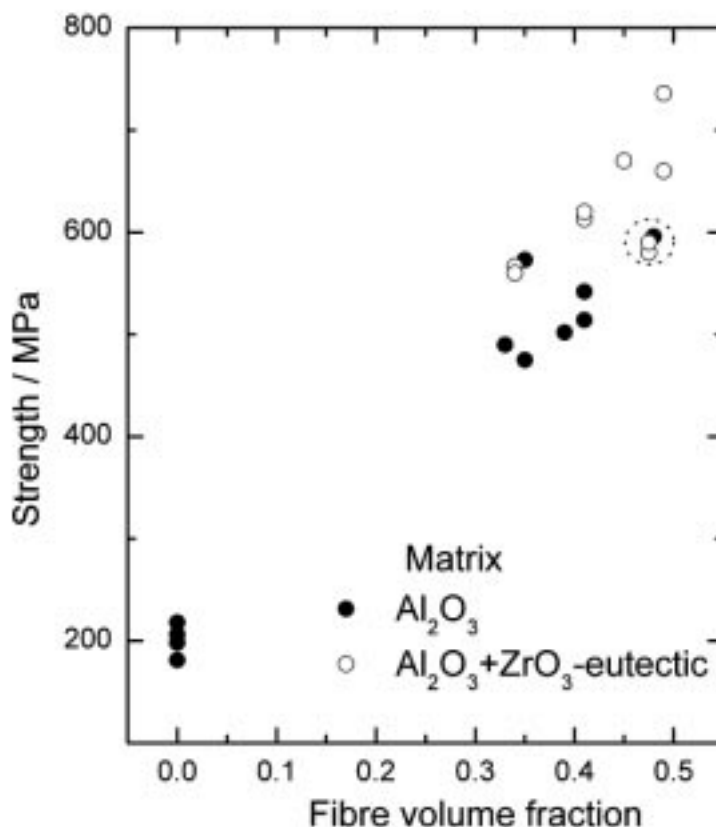


Рис. 1. Зависимость прочности при изгибе композитных образцов с матрицей  $Al_2O_3$  и эвтектики  $Al_2O_3-ZrO_2$  от объёмного содержания молибденовой проволоки. Диаметр проволоки во всех образцах, за исключением соответствующих точкам, обведенных кругом, - 0.05- 0.08 мм. В трёх упомянутых образцах - 0.10 мм.

*Bending strength of composite specimen with  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3-ZrO_2$  - eutectic versus molybdenum wire fraction. Diameter of the wire in all specimens, excluding those corresponding to the points in a circle, is - 0.05 - 0.08 mm. For three specimens mentioned wire diameter is - 0.10 mm.*

пытанием образцов трехточечным изгибом; диаметр образцов - 8 мм, расстояние между крайними опорами - 20 мм.

Прочность границы раздела в таких композитах - высокая, прочность композита в этом случае можно оценить, используя модель псевдомакротрещины [4].

Трещиностойкость композитов, которая определяется специфической формой торможения и распространения трещины. Это видно как по количественным показателям (рис. 2), так и по картине трещины - в образце, испытанном в измерении критического коэффициента интенсивности напряжений (рис. 3).

Предварительные испытания на коррозионную стойкость образцов Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве свинца при температуре 1000 °С в течение 250 ч. не вызвали заметного повреждения образца<sup>1</sup>.

### 3. Керамика, получаемая по схеме порошковой металлургии

Перспективные в рассматриваемом контексте жаропрочные керамики на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC были получены путем спекания порошков с добавлением аэрогеля ALOOH. Показано, что применение малых добавок аэрогеля (1-2 % мас.) в качестве активатора спекания приводит к существенно повышению физико-механических характеристик керамики: достигается практически нулевая пористость, значительное повышение прочности, трещиностойкости и твердости, расширение рабоче-

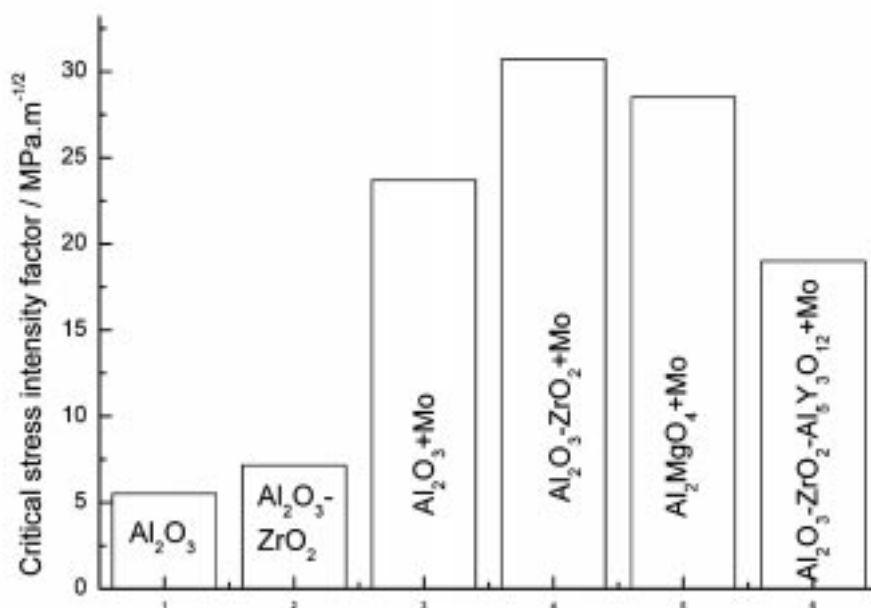


Рис. 2. Критический коэффициент интенсивности напряжений для композитов и матриц, полученных в тех же условиях, что и композитные образцы. Данные по величинам критического коэффициента интенсивности напряжений двух матриц - усреднение по трём измерениям, данные для композитов - единичные измерения.

The values of critical stress intensity coefficient for the composites and matrices obtained in the same way as that for the composites. The values for the matrices are averages after three measurements, those for the composites are the results of single tests.

<sup>1</sup>Данные В.И. Иванова и Е.А. Орловой (ФГУП ФЭИ им. Лейтунского)



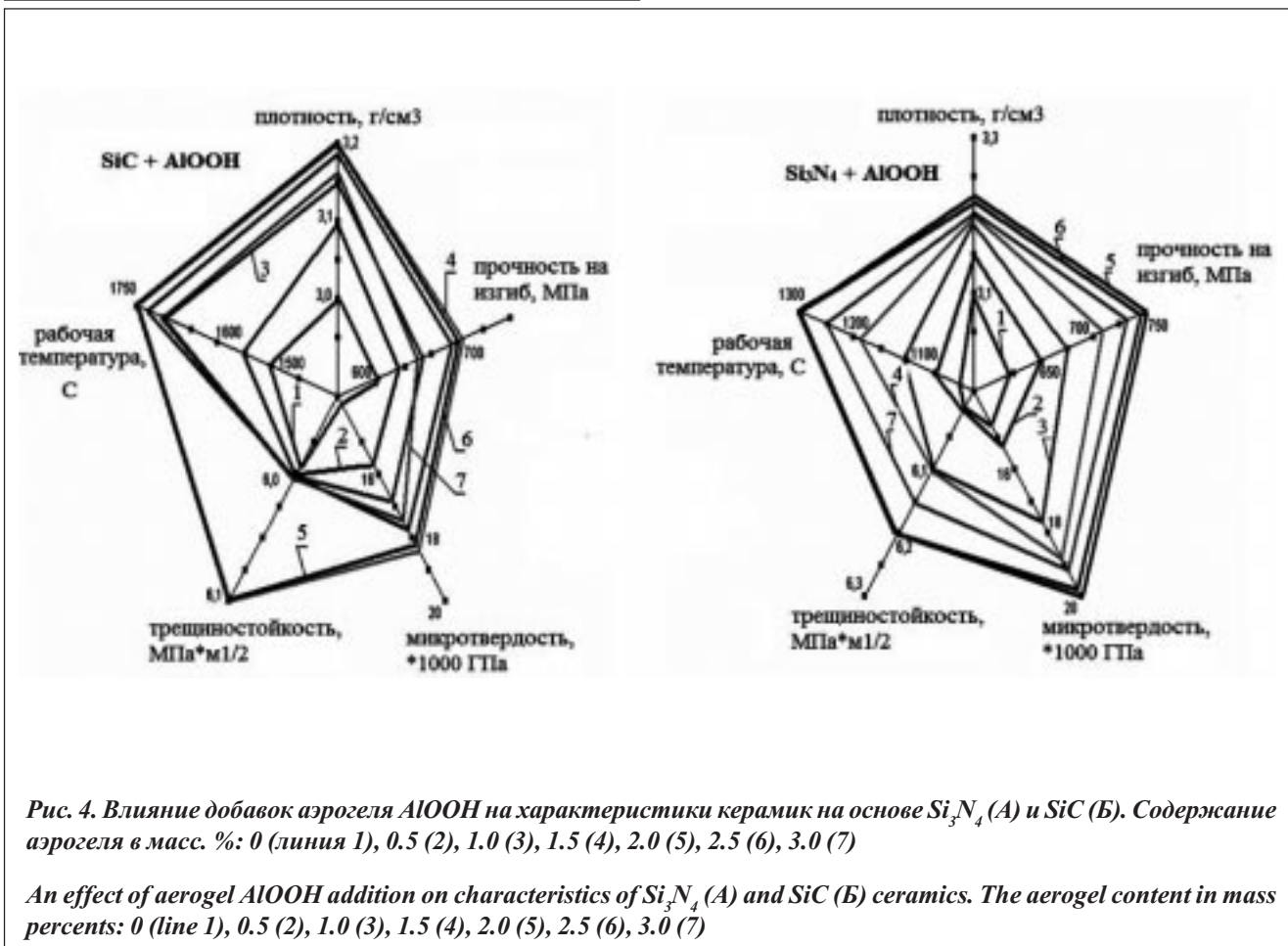
Рис. 3. Образец после  $Mo-Al_2O_3$  измерения величины критического коэффициента интенсивности напряжений

A  $Mo-Al_2O_3$  specimen after measuring the value of critical stress intensity coefficient.

го интервала температур и др. (рис. 4). Так, введение 0,5-1% мас. аэрогеля в известную систему  $Si_3N_4$  -5 % мас. MgO обеспечивает снижение открытой пористости керамического материала с 1-2 % до 0,3 %, прочность при комнатной температуре повышается до 750 МПа, рабочие температуры достигают 1300 °С.

#### 4. Заключение

Настоящая заметка, по существу, предвещает целый комплекс работ по созданию композитов для высокотемпературных ядерных реакторов, которые должны удовлетворять требованиям по коррозионной стойкости и стойкости под облучением, длительной прочности. Успешное решение этой задачи позволит создать реакторные установки с существенно более высокими технико-экономическими характеристиками и энерготехнологическими возможностями, нежели существующие.



### Библиографический список

1. C. Lorrette, C. Sauder, L. Chaffron, Progress in developing SiC/SiC composite materials for advanced nuclear reactors, CD-Proceedings of ICCM-18, August 2011, Korea.
2. R.Sh. Askhadullin, P.N. Martynov, P.-A. Yudin, A.A. Simakov, A.Yu. Chaban, E.A. Matchula, A.A. Osipov, Liquid metal based technology of synthesis of nanostructured materials (by the example of oxides), Journal of Physics: Conference Series, 98 (2008) 072012 doi:10.1088/1742-6596/98/7/072012.
5. Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Келина И.Ю., Юдинцев П.А. и др., Изучение синтеза аэрогеля моногидрата оксида алюминия из расплава Ga-Al и исследование влияния малых добавок  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  в керамику, Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук, Калуга: Издательский дом «Эйдос», 2004, Вып. 6.
6. Kazmin, V.I, Mileiko, S.T., and Tvardovsky, V.V., Strength of ceramic matrix - metal fibre composites, Compos. Sci. and Technology, 38 (1990) 69 - 84.
7. Mileiko, S.T and Tvardovsky, V.V., Heuristic model of pseudomacrocracking in composites with brittle matrix, Theor. Appl. Fracture Mech., 11 (1989) 157 - 167.

### Сведения об авторах

**П.Н.Мартынов:** д-р техн. наук, проф., зам. ген. директора - директор ИИТ Физико-энергетическо-но института им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Калужской области, Россия, [olgakir@ippe.ru](mailto:olgakir@ippe.ru), тел. +7(48439) 9 85 99;

**Р.Ш.Асхадуллин:** канд. техн. наук, доц., нач. отдела 15 ИИТ Физико-энергетическо-но института им. А.И.Лейпунского, Обнинск, Калужской области, Россия, [memraskh@mail.ru](mailto:memraskh@mail.ru), тел. +7(48439) 9 56 44;

**О.Г.Комлев:** канд. техн. наук, зам. директора ИИТ Физико-энергетическо-но института им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Калужской области, Россия, [osipov177@yandex.ru](mailto:osipov177@yandex.ru), тел +7(48439) 9 89 58;

**М.М.Тревгода:** ктн., начальник лаборатории Физико-энергетическо-но института им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Калужской области, Россия, [mtrevgoda@ippe.ru](mailto:mtrevgoda@ippe.ru), тел +7(48439) 9 89 58;

**А.А.Осипов:** мнс Физико-энергетическо-но института им. А.И. Лейпунского, Обнинск, Калужской области, Россия, [osipov177@yandex.ru](mailto:osipov177@yandex.ru), тел +7(48439) 9 56 44;

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



## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФОН ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

(поступила 12.04.2012, в переработанном виде - 25.06.12, принята к печати - 26.06.12)

**В.В.Дешевых<sup>1</sup>, В.Г.Кульков<sup>1</sup>, Л.Н.Коротков<sup>2</sup>, Д.П.Тарасов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Филиал национального исследовательского университета «МЭИ», Волжский

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

<sup>3</sup>Военный авиационный инженерный университет, Воронеж

Предлагается модель высокотемпературного фона внутреннего трения в нанокпозиционном материале типа ферромагнетик-сегнетоэлектрик с гранулированными включениями. Зависимость внутреннего трения от температуры и частоты найдена из решения двумерной диффузионной задачи для зернограничных вакансий.

**Ключевые слова:** внутреннее трение, нанокпозиционный материал, зернограничная диффузия.

## HIGH-TEMPERATURE INTERNAL FRICTION BACKGROUND IN NANOCOMPOSITE MATERIAL

**V.V.Deshevych<sup>1</sup>, V.G.Kul'kov<sup>1</sup>, L.N.Korotkov<sup>2</sup>, D.P.Tarasov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Branch of the "National Research University «Moscow power engineering institute», Volgsky

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh

<sup>3</sup>Military Aviation Engineering University, Voronezh

A model of high-temperature background of internal friction in the composition nano-material type ferromagnetic-ferroelectric with granular inclusions presented in this paper. It is a two-dimensional diffusion problem for vacancies at the interface between the matrix-reinforcing inclusions. By solving the two-dimensional diffusion problem was obtained from the internal friction of the temperature.

**Key words:** internal friction, nanocomposite material, grain boundary diffusion.

### 1. Введение

Композиты являются весьма перспективными конструкционными материалами благодаря тому, что они обладают уникальными физико-механическими свойствами. Например, их удельная прочность и модуль упругости могут в несколько раз превосходить аналогичные характеристики традиционных материалов, таких как стали и металлические сплавы [1]. Кроме того, они во многих случаях имеют высокую жаропрочность и коррозионную стойкость [2]. Особый интерес представляют демпфирующие свойства композиционных материалов. Повышенной демпфирующей способностью, либо высоким уровнем высокотемпературного фона внутреннего трения обладают различные классы композитов, такие как металл/металл [3] (здесь указывается

армирующий компонент/матрица), металл/диэлектрик [4,5], диэлектрик/металл [6-8] и диэлектрик/диэлектрик [9-11]. Под металлами здесь подразумеваются и металлические сплавы, а под диэлектриками - широкий спектр материалов - карбиды, нитриды, оксиды, полимеры и т.п. Еще большими демпфирующими свойствами обладают композиционные материалы с субмикродисперсными [12-14] и наномасштабными [15-18] размерами неоднородностей в одном, двух или трех измерениях. Эти классы материалов называют субмикродисперсными композитами или нанокомпозитами.

Изменение величины внутреннего трения при переходе от композитов к нанокомпозитам связано как с величиной концентрации армирующего компонента, так и с его дисперсностью, а, следовательно, с общей площадью границ между ним и матрицей. Последнее обстоятельство аналогично различию в величине фона внутреннего трения в поликристаллах с обычным размером зерна и нанокристаллических материалах. В последнем случае внутреннее трение в значительной степени обусловлено зернограничными эффектами [19-21], поскольку доля материала, принадлежащего области границ в наноструктурных системах очень велика и может приближаться к десяткам процентов от общего количества [22,23].

Целью настоящей работы является разработка модели высокотемпературного фона внутреннего трения в композиционном материале с наноразмерными элементами структуры.

## 2. Описание модели

Модельную структуру композиционного материала будем представлять в виде простых многогранников, расположенных в матрице. Эти многогранники могут образовывать бесконечный кластер, если доля армирующего компонента превышает порог перколяции. В наиболее простом случае можно считать армирующий компонент имеющим вид волокон. В этом случае модель можно свести к решению одномерной диффузионной задачи [24]. С целью достижения общности рассмотрим здесь двумерную задачу диффузии, соответствующую гранулированному геометрическому строению армирующего компонента. Форму гранул для простоты примем кубической. Пусть в системе действует периодическое внешнее напряжение  $\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t - \varphi)$ . На квадратных гранях гранул, по-разному ориентированных в пространстве, возникают касательные и нормальные растягивающие и сжимающие напряжения. Наличие последних изменяет химический потенциал вакансий, что приводит к возникновению диффузионных потоков между соседними гранями, а, следовательно, к деформации материала в целом. Наномасштабные гранулы, как и зерна в нанокристаллическом материале свободны от структурных дефектов. В частности, в них отсутствуют дислокации вследствие большой величины сил изображения [25,26]. Концентрация вакансий тоже пренебрежимо мала или их также нет [27]. Кроме того, коэффициент граничной диффузии в наноматериалах, как правило, вследствие значительной неравновесности границ имеет величину, намного превышающую аналогичную в поликристаллах или композитах с обычными размерами структурных элементов [28]. Поэтому диффузия имеет поверхностный характер вдоль межфазной границы. Усредняя по пространственным ориентациям, можно рассмотреть одну грань такого куба с нормальным напряжением на ней  $\beta\sigma(t)$  - где  $\beta$  - геометрический коэффициент. Знак напряжения на смежных гранях будем считать противоположным.

Переменное напряжение на таком квадратном сегменте поверхности межфазной границы со стороны  $L$ , разделяющей матрицу и наполнитель, инициирует работу периодического источника вакансий. Уравнение диффузии для избыточной по сравнению с равновесной кон-

центрации вакансий  $C(x, y, t)$  с периодически действующим распределенным источником мощности  $A$  имеет вид [29]:

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(x, y, t) + A \exp(i\omega t). \quad (1)$$

Здесь  $D$  - коэффициент межфазной диффузии вакансий,  $\nabla^2$  - двумерный оператор Лапласа. Располагая координатные оси  $x$  и  $y$  вдоль сторон сегмента и решая уравнение (1) с нулевыми граничными условиями на его сторонах методом Фурье, получаем:

$$C(x, y, t) = \frac{16AL^2}{\pi^4 D} \exp(i\omega t) \sum_{m,l} \frac{\exp(-i\varphi_{ml}) \sin \frac{\pi mx}{L} \sin \frac{\pi ly}{L}}{ml \left( (m^2 + l^2)^2 + Z^2 \right)^{1/2}} \quad (2)$$

$$Z = \frac{\omega L^2}{\pi^2 D}, \quad \text{tg } \varphi_{ml} = \frac{\omega L^2}{D\pi^2 (m^2 + l^2)}, \quad m, l = 1, 3, 5, \dots$$

При малой величине внешних напряжений  $\sigma_0 \Omega / kT \ll 1$ , где  $\Omega$  - атомный объем, избыточная концентрация вакансий является также величиной малой. Оставляя линейное по концентрации вакансий слагаемое в разложении химического потенциала, получаем связь нормального напряжения на сегменте с локальной избыточной концентрацией вакансий:

$$\sigma_n(x, y, t) = \frac{C(x, y, t) kT}{C_{ob} \Omega}, \quad (3)$$

где  $C_{ob}$  - равновесная концентрация вакансий в ненапряженной границе.

Деформация материала обусловлена нормальной скоростью его движения к границе вследствие стока или истока вакансий. Эта скорость определяется полным потоком вакансий из сегмента через его границу  $v_n = J \Omega / L^2$ ,

$$J = D \delta \left[ \int_0^L \left( \frac{\partial C(x, 0, t)}{\partial y} - \frac{\partial C(x, L, t)}{\partial y} \right) dx + \int_0^L \left( \frac{\partial C(0, y, t)}{\partial x} - \frac{\partial C(L, y, t)}{\partial x} \right) dy \right], \quad (4)$$

где  $\delta$  - толщина границы. Проведя интегрирование с учетом (1), получим:

$$v_n(t) = 2\Omega \delta A \exp(i\omega t) - i \frac{2\omega \Omega \delta}{L^2} \int_s C(x, y, t) dS. \quad (5)$$

Интегрирование во втором слагаемом производится по площади сегмента.

Для дальнейшего необходимо учесть так называемый эффект подстройки напряжений [30,31], который заключается в следующем. В начальный момент внешняя нагрузка, равномерно действуя на всей площади сегмента, создаёт однородную концентрацию вакансий. Диффузионные их потоки к соседним фрагментам, являющимся стоками, изменяют распределение вакансий вдоль сегмента. Уход вакансий из мест вблизи точек сопряжения сегментов вызывает релаксацию напряжений в них, так что большая нагрузка приходится теперь на центральные участки сегмента. Это вызывает соответствующее перераспределение локальных нормальных напряжений в сегменте, определяемое концентрацией вакансий. Полное количество вакансий во всём сегменте определяется его размером и величиной внешнего напряжения. Величину  $A$  найдем из равенства модулей растягивающей силы, действующей со стороны внешнего напряжения на сегмент, и полной силы, определяемой интегрированием по сегменту выражения (3) с учетом (2):

$$A = \frac{\beta\pi^6 D\sigma_0 C_{ob}\Omega}{64L^2 kT} \Sigma_0^{-1/2}, \quad \Sigma_0 = \left( \sum_{m,l} \frac{m^2 + l^2}{m^2 l^2 ((m^2 + l^2)^2 + Z^2)} \right)^2 + \left( \sum_{m,l} \frac{Z}{m^2 l^2 ((m^2 + l^2)^2 + Z^2)} \right)^2. \quad (6)$$

Внутреннее трение найдем обычным путем из выражения  $Q_0^{-1} = \Delta W / 2\pi W$ , где  $W = \sigma_0^2 V / 2G$  - максимальная упругая энергия в объеме  $V$  зерна,  $G$  - упругий модуль,  $\Delta W$  - энергия, рассеянная за цикл колебаний на всем сегменте:

$$\Delta W = \int_S \left( \int_0^{2\pi/\omega} \text{Re}(\sigma_n(t)) \text{Re}(v_n(t)) dt \right) dS. \quad (7)$$

Подставим в (7) выражения (2) и (5) с учетом (3) и (6). Примем также величину объема, приходящегося на одну гранулу,  $V \sim L^3$  и отношение площади сегментов границы к этому объему как  $\vartheta/L$ , где коэффициент  $\vartheta$  учитывает реальную геометрию структуры. В результате получим выражение для фона внутреннего трения:

$$Q_0^{-1} = \frac{\pi^4 \vartheta \beta^2 C_{ob} \Omega^2 \delta G}{32kTL} F(Z),$$

$$F(Z) = \frac{1}{Z \Sigma_0} \sum_{m,l} \frac{m^2 + l^2}{m^2 l^2 ((m^2 + l^2)^2 + Z^2)}. \quad (8)$$

Межфазные границы обладают избыточным свободным объемом, который можно интерпретировать как избыточную по сравнению с равновесной концентрацию вакансионноподобных дефектов. Такие дефекты являются геометрически необходимыми вследствие плохого сопряжения образующих границу фаз. Подобная ситуация имеет место и в границах зерен общего типа, где эта

концентрация оценивается как 2-3% [32]. Концентрация таких дефектов не зависит от температуры и определяется только геометрическими параметрами сопрягающихся фаз на атомном уровне, их взаимной разориентацией и положением границы. Кроме геометрически необходимых, на границах имеются также и тепловые дефекты вакансионного типа, количество которых экспоненциально зависит от температуры. Оценки температуры, при которой концентрации обоих типов дефектов сравниваются, с учетом заметно меньшей энергии образования тепловых вакансий на границах, чем в объеме, приводят к значениям, близким к температуре плавления кристаллического состояния. Поэтому в широкой области температур, вплоть до температуры, близкой к плавлению тепловыми вакансиями можно пренебречь. Это означает, что концентрация  $C_{ob}$  вакансионноподобных дефектов остается постоянной. Тогда согласно (8) зависимость произведения  $\ln(Q^{-1} \cdot T)$  от  $\ln Z$  с точностью до постоянного слагаемого совпадает с зависимостью  $\ln F(Z)$  от  $\ln Z$ .

На рис. 1 приведен график зависимости  $\ln F(Z)$  от  $\ln Z$  согласно (8). Он имеет два прямолинейных участка с различными тангенсами углов наклона. С учетом выражения  $Z = \frac{\omega L^2}{\pi^2 D}$  получаем, что подобный вид имеют графики зависимости  $\ln(Q^{-1} \cdot T)$  от логарифма частоты или обратной температуры. В последнем случае тангенсы углов наклона прямолинейных участков определяются энергиями активации процесса.

Такой вид зависимости внутреннего трения можно понять из соображений оценочного характера. Поток вакансий  $J$  из сегмента определяется градиентом их концентрации, который с учетом

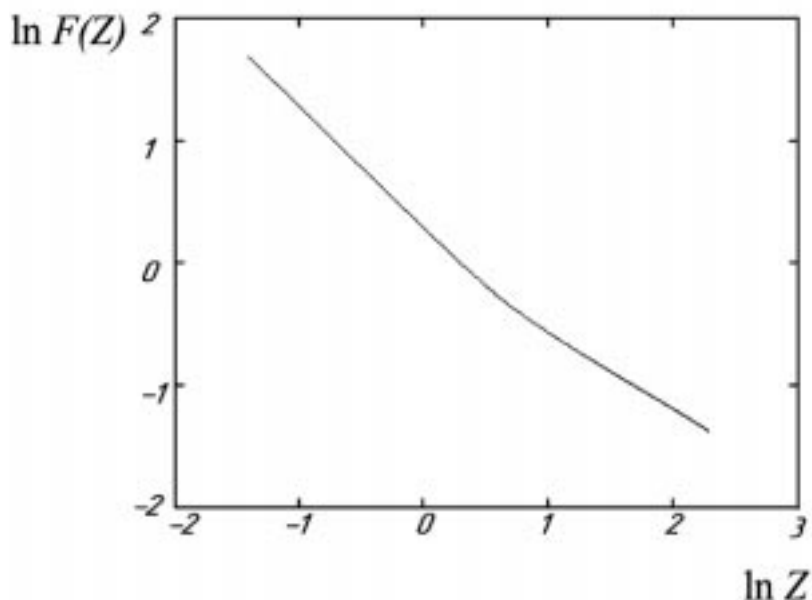


Рис. 1. График зависимости  $\ln F(Z)$  от  $\ln Z$

Depending on the schedule  $\ln F(Z)$  of  $\ln Z$



(3) пропорционален  $J \sim DC/l \sim D\sigma_0/lT$ , где  $l$  - диффузионная длина вакансий, а  $C$  - их концентрация на границе сегмента. Тогда потери  $\Delta W$  за период колебаний  $T_0$  пропорциональны  $\Delta W \sim J\sigma_0 T_0 \sim DT_0\sigma_0^2/lT$ , упругая энергия  $W \sim \sigma_0^2$ . Следовательно,  $Q^{-1} \sim DT_0/lT$ . При низких частотах или высоких температурах диффузия успевает пройти на всем сегменте, поэтому за диффузионную длину можно принять его размер  $L$ , который от периода колебаний не зависит, тогда  $Q^{-1} \cdot T \sim DT_0 \sim D/\omega \sim Z^{-1}$ . В области высоких частот или низких температур основную роль в диффузионных процессах играют области вблизи границ сегмента протяженностью  $l \sim \sqrt{2DT_0}$ . В этом случае  $Q^{-1} \cdot T \sim \sqrt{DT_0} \sim \sqrt{D/\omega} \sim Z^{-1/2}$ .

### 3. Методика эксперимента и образцы

Для исследования использовали образцы нанокomпозиционных материалов системы ферромагнетик - сегнетоэлектрик  $Co_x(PZT)_{100-x}$ , где  $x$  - концентрация атомов Co, %. PZT - аббревиатура соединения  $Pb_{0,81}Sr_{0,04}(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{0,15}(Zr_{0,575}Ti_{0,425})O_3$ . Материалы в виде тонких пленок (2 - 3 мкм) были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на подложку из ситалла [33]. Структура поверхности пленки исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380, а ее состав определялся с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора. Снимок поверхности образца представлен на рис. 2. Видно, что полученная структура является гранулированной с размерами гранул  $d$  от  $\approx 1,5$  до 4,5 нм в зависимости от концентрации  $x$ .

При большом содержании диэлектрика гранулы металлической фракции отделены друг от друга слоем диэлектрика (рис. 2а). В случае композитов с высокой концентрацией металлической фазы, гранулы начинают соприкасаться и в результате образуется лабиринтная сетка из соединенных друг с другом гранул (рис. 2 б и в).

Образцы для измерения внутреннего трения и упругого модуля представляли пластину из ситалла с напыленным на ее поверхность нанокomпозитом. Образцы имели прямоугольную форму размером  $5 \times 18 \times 0,4$  мм<sup>3</sup>. Измерения температурных зависимостей упругого модуля ( $G$ ) и внутрен-

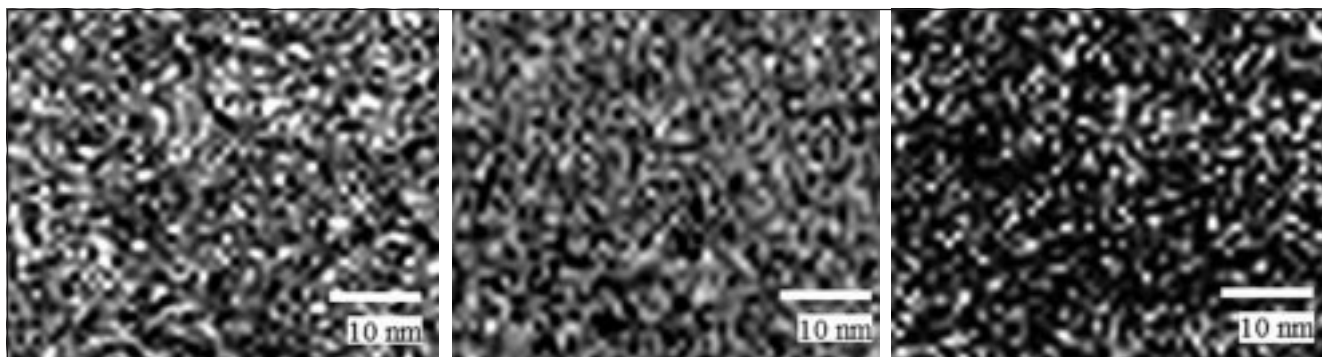


Рис. 2. Микрофотографии гранулированных композитов  $Co_x(PZT)_{100-x}$ : а)  $x = 24$  ат %, б)  $x = 54$  ат %, в)  $x = 71$  ат %

Photomicrographs of granular composites  $Co_x(PZT)_{100-x}$ : а)  $x = 24$  at %, б)  $x = 54$  at %, в)  $x = 71$  at %

него трения ( $Q^{-1}$ ) проводили методом затухания изгибных колебаний на частоте около 20 Гц в интервале температур от 300 до 900 К при скорости нагрева 3 К/мин. Внутреннее трение композита определялось как разность полного  $Q^{-1}$  пленки-подложки и  $Q^{-1}$  подложки.

3.1. Высокотемпературный фон внутреннего трения в нанокompозитах  $Co_x(PZT)_{100-x}$

На рис. 3 представлены температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  и модуля упругости  $G$  для нанокompозитов  $Co_x(PZT)_{100-x}$  различных составов. Видно, что внутреннее трение слабо изменяется в интервале температур, лежащем ниже 700 К (рис. 3а), вне зависимости от концентрации металлической фазы в образце. В области более высоких температур наблюдается значительный рост  $Q^{-1}$ , сопровождающийся существенным смягчением упругого модуля  $G$  (Рис. 3б). Причем величина механических потерь для образцов с высоким содержанием  $Co$  заметно выше

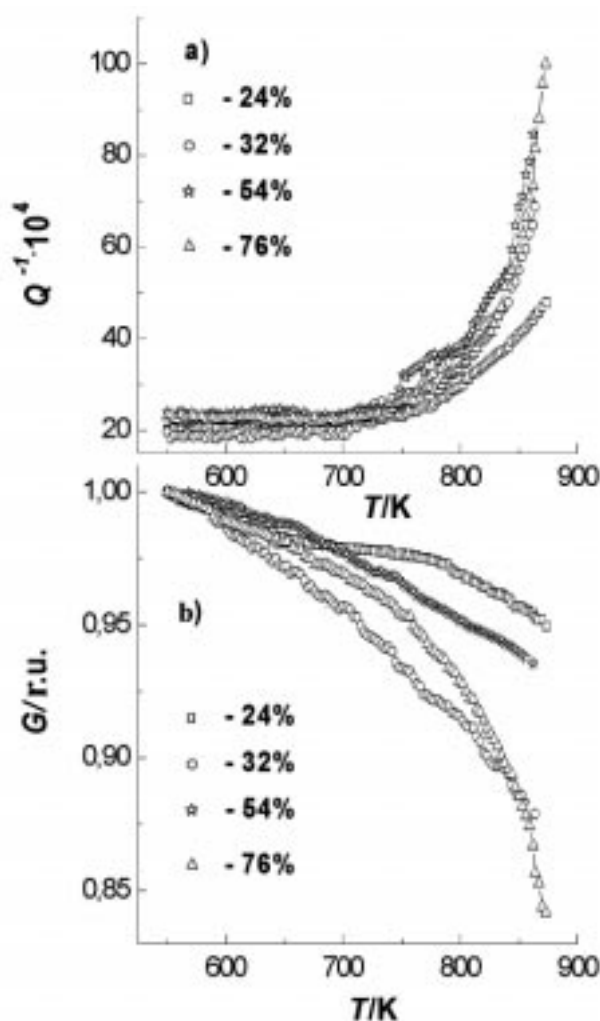


Рис. 3. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (a) и  $G$  (b) нанокompозитов  $Co_x(PZT)_{100-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , ат. %

Temperature dependence of  $Q^{-1}$  (a) and  $G$  (b) nanocomposites  $Co_x(PZT)_{100-x}$  with different concentrations of the metallic phase of  $x$ , at. %

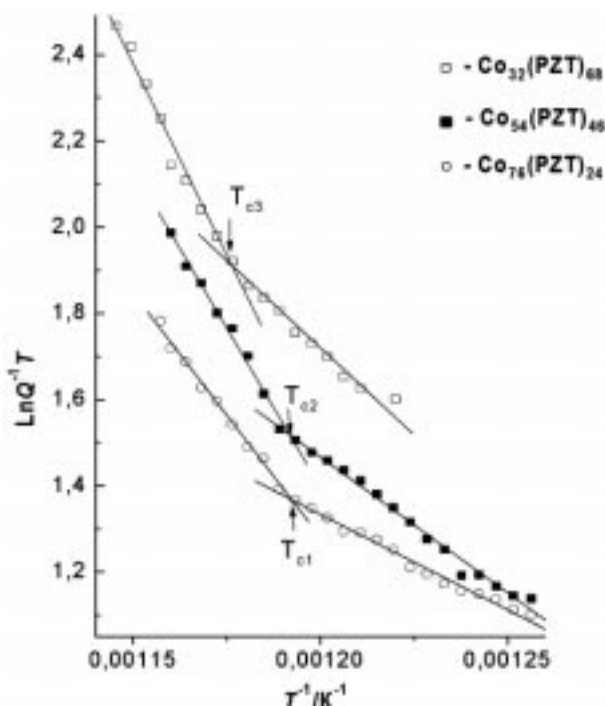


Рис. 4. Зависимости  $\ln(Q^{-1}T)$  от обратной температуры нанокompозитов

*Dependences  $\ln(Q^{-1}T)$  from the inverse temperature of nanocomposites*

по сравнению с композитами с малым  $x$ , что особенно заметно при температурах выше 700 К. Это обстоятельство свидетельствует о том, что доминирующий механизм диссипации упругой энергии связан с присутствием металлической фазы в композиционном материале.

Экспериментально наблюдаемое возрастание внутреннего трения, называемое высокотемпературным фоном, в интервале температур 650 - 875 К удовлетворительно описывается уравнением:

$$Q^{-1} = (TB_{0i})^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad i = 1, 2. \quad (9)$$

Здесь  $B_{0i}$  - параметр,  $E_{0i}$  - значения энергии активации высокотемпературного фона. Применимость соотношения (9) для описания высокотемпературного фона внутреннего трения для различных составов исследуемых композитов проиллюстрирована на рис. 4. Видно, что зависимости

$\ln(Q^{-1}T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  можно представить в виде двух прямых линий. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных формулой (9) достигается при следующих значениях энергии активации:  $E_1 = 0,38 \pm 0,05$ ;  $0,54 \pm 0,05$ ;  $0,70 \pm 0,05$  эВ и  $E_2 = 0,98 \pm 0,05$ ;  $1,27 \pm 0,05$  и  $1,53 \pm 0,05$  эВ в случае составов  $\text{Co}_{32}(\text{PZT})_{68}$ ,  $\text{Co}_{54}(\text{PZT})_{46}$  и  $\text{Co}_{76}(\text{PZT})_{24}$ , соответственно.

Таким образом, энергия активации высокотемпературного фона внутреннего трения возрастает приблизительно вдвое при температурах, лежащих выше  $T_c$ , что в рамках предложенной выше модели уместно связать с увеличением диффузионной длины вакансий  $l$  и переходом от условия

$l < L$  к условию  $l > L$ , что уместно ожидать для наноразмерных систем. Наблюдаемое в эксперименте смещение  $T_c$  в область более высоких температур с ростом содержания металлической фракции естественно связать с увеличением размеров  $L$  металлических гранул (см. рис. 2). Переход от одного участка к другому с разными наклонами не является резким, а происходит в некотором температурном интервале, ширина которого связана с разбросом в размерах образующихся гранул. Оценить эти размеры можно на основе рассуждений, приведенных в конце части 1, откуда имеем для среднего размера гранул выражение  $l \sim \sqrt{2DT_c}$ .

Вместе с тем, эксперимент показал увеличение энергий  $E_1$  и  $E_2$  с ростом концентрации  $x$ . Вероятно, это связано с изменением состояния границ гранул (зерен). Из рис. 2а видно, что в композициях с относительно невысокой концентрацией  $Co$  металлические гранулы изолированы. В этом случае имеет смысл говорить о диффузии дефектов вдоль межфазных границ при возбуждении механических напряжений.

Для композиционных материалов с концентрацией  $x \approx 0,54$  и  $0,71$  металлические гранулы соприкасаются и формируется лабиринтная сетка из соединенных друг с другом гранул (рис. 2 б и в). Таким образом, в этих материалах наряду с межфазными, присутствуют межгранульные (межзеренные) границы. Можно предположить, что энергия активации диффузии вакансиоподобных дефектов по межзеренным границам выше, чем вдоль межфазных границ, что и приводит к наблюдаемому в эксперименте повышению значения энергий  $E_1$  и  $E_2$  с ростом содержания металлической фракции.

#### 4. Выводы

Наблюдаемые температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения в нанокomпозиционных материалах могут быть удовлетворительно описаны в рамках предложенной в настоящей работе модели.

На основе анализа экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что экспоненциальный рост внутреннего трения, наблюдаемый для нанокomпозитов системы  $Co_x(PZT)_{100-x}$  в области температур 700 - 875 К преимущественно обусловлен термически активированной миграцией вакансиоподобных дефектов по поверхности металлических гранул.

#### Библиографический список

1. Келли А., Инженерный триумф углеволокон, Композиты и наноструктуры, 2009, № 1, С. 38-49.
2. Милейко С.Т., Композиты и наноструктуры, Композиты и наноструктуры, 2009, № 1, С. 6-37.
3. Trojanová Z., Riehemann W., Ferkel H., Lukác P., Internal friction in microcrystalline magnesium reinforced by alumina particles, Journal of Alloys and Compounds, 2000, V. 310, Issues 1-2, pp. 396-399.
4. Deodati P., Donnini R., Montanari R., Testani C., High temperature damping behavior of Ti6Al4V-SiCf composite, Materials Science and Engineering: A, 2009, V. 521-522, pp. 318-321.
5. Lahelin M., Aaltio I., Heczko O., Söderberg O., Ge Y., Löfgren B., Hannula S.-P., Seppölö J. DMA testing of Ni-Mn-Ga/polymer composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, V. 40, Issue 2, pp. 125-129.
6. Gutiérrez-Urrutia I., Nó M.L., San Juan J. Internal friction behavior in SiC particle reinforced 8090 Al-Li metal matrix composite, Materials Science and Engineering: A, 2004, V. 370, Issues 1-2, pp. 555-559.
7. Zhang H., Gu M., Internal friction behavior in SiC particulate reinforced aluminum metal matrix composite in thermal cycling, Journal of Alloys and Compounds, 2006, V. 426, Issues 1-2, pp. 247-252.

8. Schaller R., Ammann J.J., Bonjour C. Internal friction in WC-Co hard metals, *Materials Science and Engineering: A*, 1988, V. 105-106, Part 2, pp. 313-321.
9. Huang W., Zhan H., Xu L., Xu Z., Zeng J., Investigation on microstructure and internal friction for low density TiB<sub>2</sub>/ZL114 composites, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2009, V. 22, Issue 3, pp. 211-218.
10. Kogo Y., Iijima Y., Igata N., Ota K., Internal friction of carbon-carbon composites at elevated temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, V. 355, Issues 1-2, pp. 148-153.
11. Sato S., Serizawa H., Araki H., Noda T., Kohyama A., Temperature dependence of internal friction and elastic modulus of SiC/SiC composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, V. 355, Issues 1-2, pp. 142-147.
12. Волчок О.И., Оковит В.С., Чиркина Л.А. и др., Исследование механических и демпфирующих свойств микро- и нанокомпозитов медь-ниобий после интенсивной пластической деформации волочением при температурах 77 и 300 К, *Вісник ХНУ, сер. «Фізика»* - 2008. - №821, вип. 11, С.97-106.
13. Л.А. Чиркина, В.С. Оковит, М.А. Тихоновский, О.И. Волчок, М.Б. Лазарева, В.В. Калиновский, И.В. Колодий, Определение демпфирующих свойств субмикродисперсных композитов с учетом структурного состояния их компонент, *Вопросы атомной науки и техники Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, 2009, №6, С. 141-145.
14. Yang Z., Chen Ji, He L., Cong H., Ye H., Microstructure and grain boundary relaxation in ultrafine-grained Al/Al oxide composites, *Acta Materialia*, 2009, V. 57, Issue 12, pp. 3633-3644.
15. Fang Q.F., Liu Q., Li S.Z., Li Z.S., Karvankova P., Jilek M., Veprek S., Internal friction studies of nanocomposite superhard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and nc-(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, *Materials Science and Engineering: A*, 2006, V. 442, Issues 1-2, pp. 328-331.
16. Li S.Z., Fang Q.F., Liu Q., Li Z.S., Gao J., Nesladek P., Prochazka J., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S., Thermally activated relaxation processes in superhard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and nc-(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites studied by means of internal friction measurements, *Composites Science and Technology*, 2005, V. 65, Issue 5, pp. 735-740.
17. Reddy N., Ramana M., Krishnaveni K., Kumar K., Murthy V. R. K., Dielectric, elastic, anelastic and conductivity behavior of ferroelectromagnetic composites, Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4.8</sub> + Ba<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>, *Bulletin of Materials Science*, 2007, V. 30, № 4, pp. 357-363.
18. Stempfélé P., Pollet F., Carpentier L., Influence of intergranular metallic nanoparticles on the fretting wear mechanisms of Fe-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites rubbing on Ti-6Al-4V, *Tribology International*, 2008, V. 41, Issue 11, pp. 1009-1019.
19. Грязнов М.Ю., Чувильдеев В.Н., Сысоев А.Н., Копылов В.И. Зернограничное внутреннее трение и сверхпластичность нано- и микрокристаллических металлов и сплавов, *Вестник Нижегородского университета*, 2010, № 5(2), С. 147-158.
20. Mulyukov R., Weller M., Valiev R., Gessmann Th., Schaefer H.-E., Internal friction and shear modulus in submicrograined Cu, *Nanostructured Materials*, 1995, V. 6, Issues 5-8, pp. 577-580.
21. Кульков В.Г., Коротков Л.Н., Дешевых В.В., Модель внутреннего трения в пористом нанокристаллическом материале, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2011, т. 8, № 4, С. 104-108.
22. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М., Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий, *УФН*, 2009. - т. 179, № 1, С. 35-64.
23. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* - М.: Физматлит, 2005. - 416 с.
24. Кульков В.Г., Дешевых В.В., Коротков Л.Н., Высокотемпературный фон внутреннего трения в нанокомпозиционном материале с одномерной армированной структурой, *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, 2010, т. 15, вып. 3., С. 923-924.



25. Gryaznov V.G., Trusov L.I., Size effects in micromechanics of nanocrystals, Progress in Materials Science, 1993, V. 37, Issue 4, pp. 289-401.
26. Поздняков В.А., Глезер А.М., Структурные механизмы пластической деформации нанокристаллических материалов, ФТТ, 2002, т. 44, вып. 4, С. 705-710.
27. Андриевский Р.А., Глезер А.М., Прочность наноструктур, УФН, 2009, т. 179, № 4, С. 337-358.
28. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В., Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов, Композиты и наноструктуры, 2009, № 2, С. 5-24. (выс к диф)
29. Кульков В.Г. Внутреннее трение на межзеренных границах с одномерной фасетированной структурой, Известия ВУЗов. Физика, 2005, Т. 48, № 11, С. 39-43.
30. Турков С.К., Шермергор Т.Д., Влияние подстройки напряжений на высокотемпературный фон внутреннего трения, ФТТ, 1965, Т. 7, № 10, С. 2952-2957.
31. Кульков В.Г., Жихарева М.Г., Проскальзывание по фасетированным границам зерен с учетом подстройки напряжения, Деформация и разрушение материалов, 2005, № 1, С. 46-48.
32. Чувильдеев В.Н., Неравновесные границы зерен в металлах, Теория и приложения, М.: Физматлит, 2004. - 304 с.
33. Калинин Ю.Е., Коротков Л.Н., Ситников А.В., Тарасов Д.П., Аномалии упругих и неупругих свойств в композитах ферромагнетик - сегнетоэлектрик  $Co_x(PZT)_{100-x}$ , Письма в ЖТФ, 2009, Т. 35., Вып. 1. С. 90-97

#### **Сведения об авторах**

Кульков В.Г.: д.ф.-м.н., зав. каф общей физики филиала ФГБОУВПО «Национальный исследовательский университет МЭИ», г. Волжский Волгоградской области, Россия, vikulkov@yandex.ru Тел.: 89876569236 (контактное лицо).

Коротков Л.Н.: д.ф.-м.н., профессор Воронежского государственного технического университета, г. Воронеж, Россия, l\_korotkov@mail.ru Тел.: 89601181748

Тарасов Д.П., к.ф.-м.н., преподаватель Военного авиационного инженерного университета, г. Воронеж, Россия, demetriys@mail.ru. Тел.: 89507532745

Дешевых В.В.: ассистент кафедры общей физики филиала ФГБОУВПО «Национальный исследовательский университет МЭИ», г. Волжский Волгоградской области, Россия, deshevyh@list.ru Тел.: 89176408627.

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ ПОР

(поступила в редакцию 16.02.2012, принята к печати 6.06.2012)

**Л.И.Тучинский**

*Корпорация MER, г. Тусон, США*

Предложена технология получения металлических пеноматериалов (МПМ), включающая первоначальное изготовление заготовок из «зелёных» композитов, армированных дискретными волокнами, последующее удаление волокон из матрицы и её спекание, в результате чего формируются МПМ с канальной структурой пор. Под термином «зелёный» понимаются композиты, матрица и волокна которых изготовлены из смесей металлических порошков с пластифицирующими полимерными связками. Технология позволяет получать МПМ с порами строго определённого размера и с заданной анизотропией свойств, что существенно повышает надёжность МПМ и расширяет области их применения.

**Ключевые слова:** пеноматериалы, экструзия, композиты, порошковая металлургия

## METAL FOAMS WITH CONTROLLED POROUS STRUCTURE

**L. Tuchinskiy**

*MER Corporation, Tucson, USA*

A fabrication technology for metal foams is proposed. The technology includes initial production of green composites reinforced with short fibers followed by removal of the fibers and sintering, which results in production of metal foams with the channel cells. The proposed approach makes possible fabrication of the metal, ceramic, and composite foams with the pre-assigned cell sizes and anisotropy of properties, which increases reliability of the foam components and expands their applications.

**Key words:** foams, extrusion, composites, powder metallurgy

### 1. Введение

Интерес к металлическим пеноматериалам (МПМ), возникший в последние годы, объясняется не только их рекордно низкими весовыми характеристиками, что, естественно, привлекает космическую технику, авиа-, корабле-, и автомобилестроение, но и рядом уникальных физико-химических свойств, которые позволяют использовать их в химическом машиностроении, строительстве и медицине.

МПМ – это пористые материалы, пористость которых превышает 50% и может достигать до 90 – 98%. Их использование в качестве энергопоглощающих (противоударных и демпфирующих) устройств автомобилей и других транспортных средств, огне- и водопреграждающих стенок, обрешетки теплообменников, сердцевин слоистых панелей, носителей катализаторов и др. позволяет существенно снизить вес и повысить эффективность конструкций.

Существует множество методов получения МПМ как с закрытой, так и с открытой пористостью, базирующихся на использовании литых и порошковых материалов [1]. Литейные методы применяются, главным образом, для получения МПМ с закрытой пористостью из легкоплавких

металлов (Al, Mg, Zn). Наибольшее распространение получила технология, включающая расплавление Al-сплава с дисперсными включениями SiC или  $Al_2O_3$  и инжестирование в расплав струи газа, создающей газы внутри сплава. Другой вариант литейной технологии предусматривает введение в сплав пенообразующего компонента, который разлагается при нагреве, выделяя газ и вспенивая расплавленный металл [1 – 3].

Ещё одна разновидность литейных методов включает использование полимерных пеноматериалов с открытой пористостью в качестве исходных заготовок. Поры пеноматериала заполняются термостойким шликером (например, смесью муллита, карбоната кальция и фенольной смолы). После сушки полимер разлагается в процессе нагревания и образовавшиеся на его месте пустоты заливаются расплавленным металлом. После охлаждения термостойкий материал удаляется водяной струей высокого давления, в результате чего остаётся МПМ со структурой исходного полимерного пеноматериала [1]. МПМ могут быть также получены заливкой полых керамических микросфер жидким металлом или пропиткой пористого водорастворимого каркаса (например, из алюмината натрия или поваренной соли) жидким металлом с последующим удалением исходного каркаса растворением в воде [4].

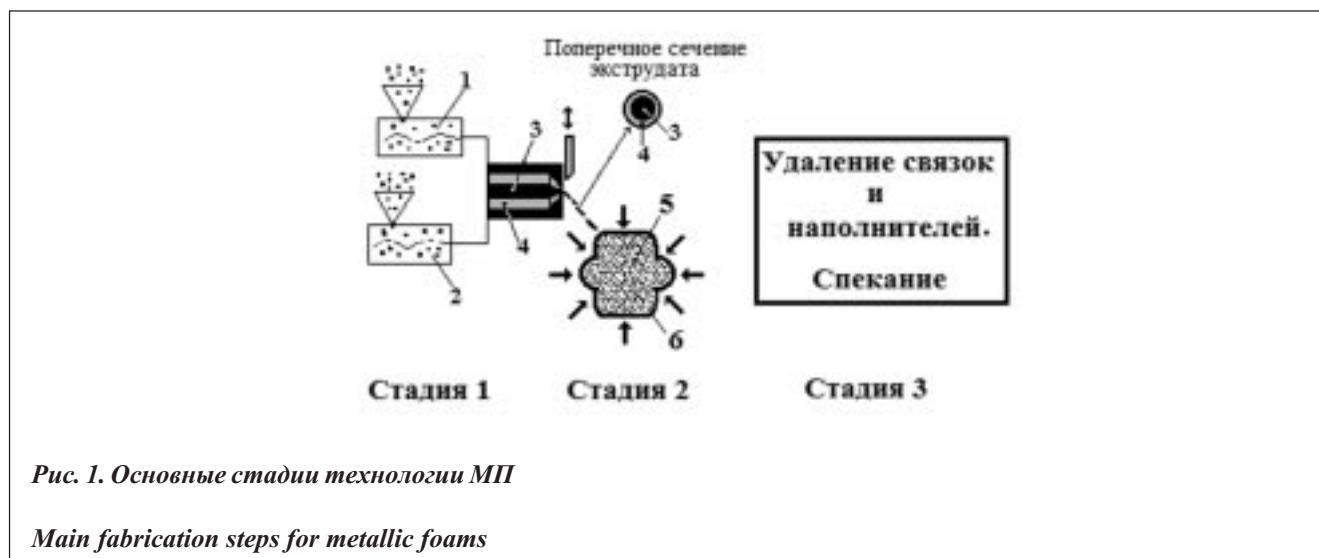
Порошковые методы производства МПМ [1, 5, 6] включают смешивание порошков сплава с пенообразующим материалом (например, гидридом титана) и компактирование смеси до монолитного состояния. При нагреве до температуры ниже линии ликвидус пенообразующий материал разлагается, выделяя водород, остающийся в расплавленном металле и формирующий поры после охлаждения. Аналогичные пеноматериалы могут быть получены из шликера, включающего металлический порошок и пенообразующий агент. Поры образуются во вязком шликере при разложении пенообразующего агента и наследуются спеченным металлом [1, 7-9]. Полимерные пеноматериалы с открытой пористостью могут служить исходным материалом и для порошковой технологии получения МПМ. В этом случае полимерный каркас покрывается тонким слоем металлического порошка, который после удаления полимера и спекания порошка образует МПМ.

Несмотря на многочисленность существующих методов, всем им присущ один существенный недостаток. Размеры пор в МПМ, полученных по этим методам, имеют большой разброс и не могут строго контролироваться. Это приводит к нестабильности свойств МПМ. Кроме того, существующие методы не позволяют контролировать анизотропию МПМ. Большинство из них может использоваться для узкого круга материалов, например, для легкоплавких металлов, но не применим к жаропрочным или тугоплавким металлам или интерметаллидам. Если бы удалось разработать технологию, позволяющую получать МПМ с порами строго определённого размера и с заданной анизотропией свойств из практически любых материалов, это бы существенно повысило надёжность МПМ и расширило области их применения. В данной статье рассматривается такая технология [10].

## 2. Технология

Суть предложенного подхода заключается в первоначальном изготовлении заготовок из «зелёного» композита, армированного дискретными волокнами, и последующем его спекании, сопровождаемым удалением волокон и формированием высокопористой микроканальной структуры. Под термином «зелёный» понимается композит, матрица и волокна которого изготовлены из смесей порошков с пластифицирующими полимерными связками.

Технологический процесс обычно включает 3 основных стадии (рис. 1).



**На стадии 1** с помощью экструдеров 1 и 2 и специальной фильеры изготавливается «зелёный» биматериальный экструдат в виде прутка или тонкой проволоки, состоящий из сердечника 3 и оболочки 4. Диаметр экструдата может варьироваться в пределах 0.1 мм – 10мм.

Материалом оболочки 4 служит смесь металлического порошка с полимерной связкой. Объёмная концентрация связки должна быть достаточной для обеспечения экструдированности смеси. Как правило, пластифицированные смеси, используемые для инъекционного формования металлических и керамических порошков, оказываются вполне пригодными для экструзии. Сердечник 3 изготавливается из материала (наполнителя), который может быть удалён впоследствии путём термического разложения, растворения, испарения или окисления. Это может быть, например, полимер или смесь полимера с неорганическим или органическим порошком. Объёмная концентрация сердечника 3 определяет пористость, а её диаметр – размер ячеек будущей металлической пены. Полученный в результате экструзии «зелёный» экструдат режется непосредственно на выходе из фильеры на короткие отрезки (1-10мм длиной).

**На стадии 2** полученные отрезки экструдата укладываются в форму и подвергаются уплотнению. При этом происходит «сваривание» оболочек 4, в результате чего получается «зелёный» композит, армированный дискретными волокнами. В зависимости от способа уплотнения на стадии 2 этот композит может иметь различную анизотропию свойств. Если отрезки подвергаются гидростатическому прессованию, получается «зелёное» изделие 5 с изотропными свойствами (3-D). При уплотнении на прессе (рис. 2а) изделие 5 будет изотропным в плоскости прессования (2-D), а при уплотнении экструзией (рис. 2в) или прокаткой оно приобретёт однонаправленную (1-D) структуру.

**На стадии 3** полученное «зелёное» изделие помещается в печь, где происходит выгорание полимерной связки и сердечников, на месте которых остаются дискретные микроканалы (ячейки), а затем (при более высоких температурах) идёт спекание металлического порошка, в результате чего образуется металлический пеноматериал с цилиндрическими ячейками одинакового размера, который соответствует диаметру и длине сердечника 3 в экструдате (с учётом усадки). Пористость пены контролируется соотношением диаметров сердечника 3 и оболочки 4 и может изменяться от нескольких процентов до 90-95%.

Описанная технология может использоваться не только для получения МПМ, но и структурных элементов типа «сэндвич», в которых сердцевина, выполненная из МПМ, плакирована металли-

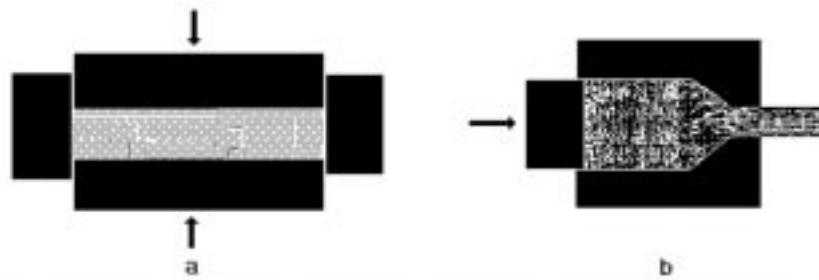


Рис. 2. Уплотнение биматериальных отрезков прессованием (a) и экструзией (b)

Compaction of green bimaterial segments in a die (a) and by extrusion (b)

ческими листами или оболочками. Некоторые из таких структур представлены на рис. 3. Рис. 4a демонстрирует схему получения «зелёных» плакированных листовых заготовок для МПМ с использованием технологии прокатки, а рис. 4b – схему получения «зелёных» плакированных трубчатых заготовок с использованием экструзии.

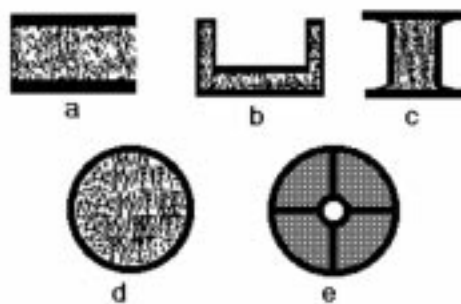


Рис. 3. Структуры типа «сэндвич», которые можно изготавливать по предложенной технологии  
Sandwich structures which can be produced by the proposed technique

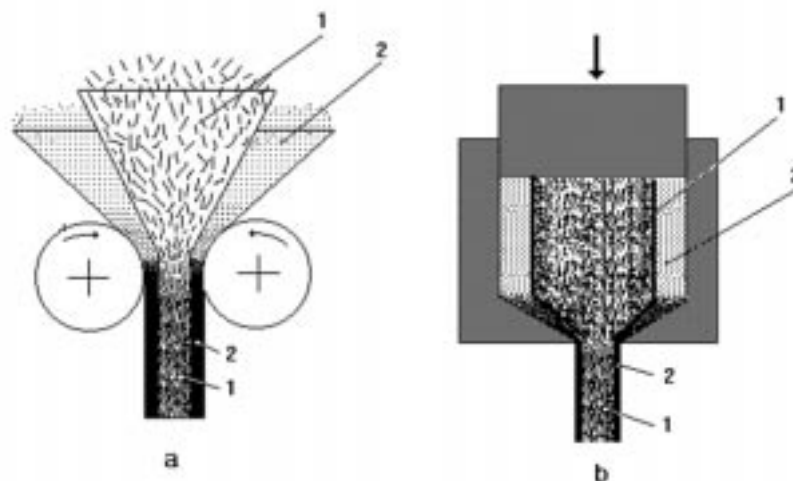


Рис. 4. Схема получения структур типа «сэндвич» прокаткой (a) и экструзией (b): 1 - отрезки биматериального экструдата; 2 - смесь металлического порошка со связкой

Schematics of rolling (a) and extrusion (b) techniques for sandwich structures: 1 - chopped green bimaterial segments; 2 - mixture of metal powder with a binder



Предложенный подход позволяет организовать непрерывный процесс производства металлических, керамических, интерметаллических и композитных пеноматериалов, а также изделий сложной формы из них, при этом величина пористости и её морфология (открытая или закрытая), размер пор, анизотропия свойств и форма изделий могут строго контролироваться, а свойства – заранее задаваться применительно к различным эксплуатационным условиям.

### 3. Структура и механические свойства

Макроструктуры МПМ из нержавеющей стали и титана, полученных прессованием «зелёных» отрезков в пресс-форме, представлены на рис. 6. Эти МПМ имеют 2 различных вида пористости: 1 – ячеистую пористость  $P$ , образованную удалением сердечников из биметаллических прутков и равную отношению объёма цилиндрических ячеек ко всему объёму МПМ; 2 – пористость межячеистых стенок  $\Theta$ , равную отношению пор в стенках к объёму этих стенок. В зависимости от условий спекания, пористость  $\Theta$  может составлять от нескольких процентов до десятков процентов. На рис. 6 микроструктура стенки в титановой пене.

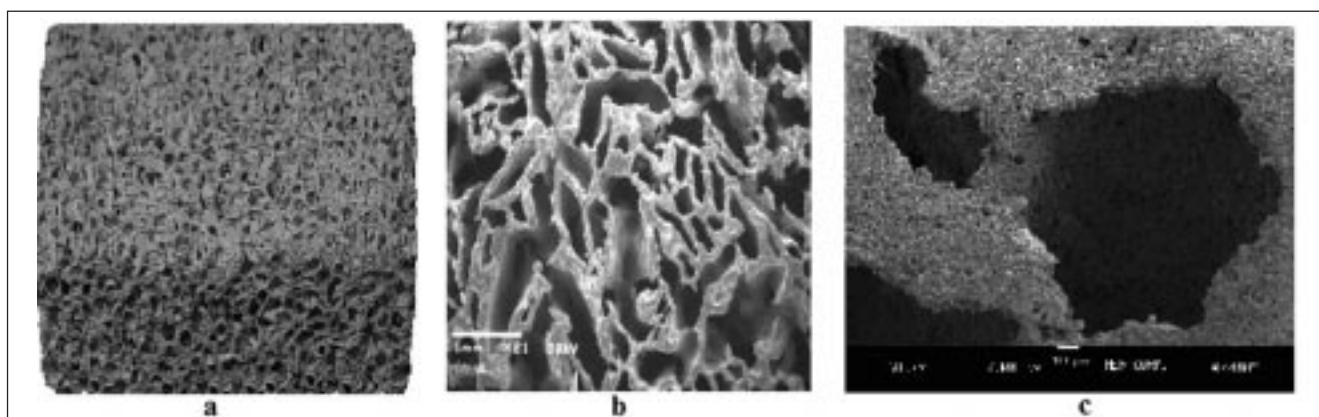


Рис. 5. Макроструктуры МП из меди (а) нержавеющей стали (б) и титана (с)

Macrostructures of copper (a), stainless steel (b) and titanium (c) foams

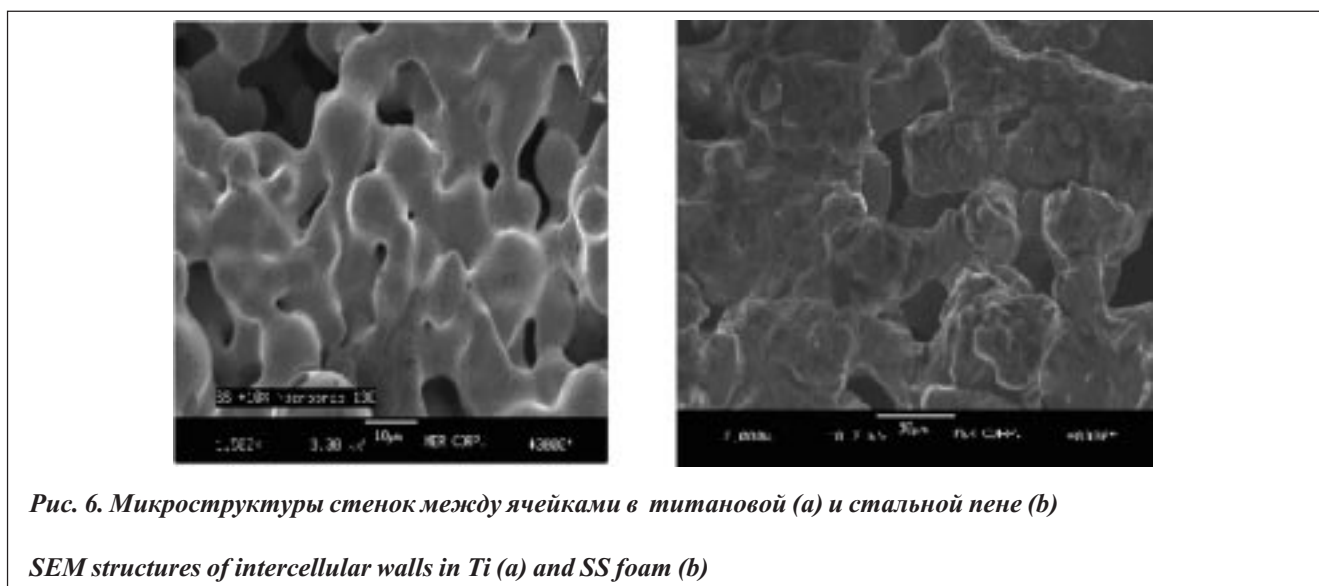


Рис. 6. Микроструктуры стенок между ячейками в титановой (а) и стальной пене (б)

SEM structures of intercellular walls in Ti (a) and SS foam (b)

На механические свойства МПМ существенное влияние оказывают оба вида пористости. Например, зависимость модуля упругости  $E$  металлического пеноматериала от пористости  $P$  может быть представлена соотношением [9]:

$$E = E_w (1 - P)^n, \quad (1)$$

где  $E_w$  – модуль упругости материала меж-ячеистых стенок,  $n$  – константа. Если стенки имеют пористость  $\Theta$ , то их модуль упругости может быть представлен как

$$E_w = E_s (1 - \Theta)^m. \quad (2)$$

Здесь  $E_s$  – модуль упругости беспористого материала,  $m$  – константа.

Тогда зависимость модуля упругости МПМ от обеих пористостей описывается уравнением

$$E = E_s (1 - \Theta)^m (1 - P)^n. \quad (3)$$

Аналогичные уравнения могут быть получены для прочностных характеристик МПМ.

Обычно целью разработки конструкционных материалов является получение максимально высоких механических характеристик. Однако, в случае металлических пеноматериалов, во многих случаях (например, при создании имплантов или противоударных устройств) стремятся использовать возможность целенаправленного снижения этих свойств. Варьируя пористостями  $P$  и  $\Theta$ , можно подстраивать модуль упругости и прочность МПМ применительно к конкретным применениям.

Как известно, титан относится к числу материалов, совместимых с человеческим организмом. Однако, модуль упругости титана  $\sim 100$  ГПа, а модуль упругости кортикальных костей человеческого скелета  $\sim 13$  ГПа. Заменяя часть кости, импланты должны справляться с нагрузкой так же, как окружающие его ткани. Если имплант имеет более высокий модуль упругости, чем кость, он примет на себя большую часть механической нагрузки и будет препятствовать естественному функционированию костей. В результате, окружающие кости без нагрузки начнут отмирать.

Однако можно создать титановые импланты с пористой структурой и модулем упругости, близким к обычной кости. Если в уравнении (3) принять в первом приближении  $n = m = 2$ , то, согласно расчётам, модуль упругости титановых пеноматериалов с  $P = 0.6$  и  $\Theta = 0.09$  или  $P = 0.5$  и  $\Theta = 0.27$  будет близок к модулю упругости кортикальных костей, и импланты из таких МПМ, скрепляя кость в месте перелома, обеспечат восстановление поврежденной костной ткани, не меняя при этом ее естественной функциональности.

При создании энергопоглощающих устройств (например, бамперов автомобилей и других противоударных конструкций) усилия, которое эти устройства передают раме автомобиля, должны быть существенно меньше усилий, вызывающих необратимую деформацию рамы. Это достигается созданием МПМ, способных поглощать энергию удара за счёт большой пластической деформации при низком напряжении сжатия. Типичная кривая сжатия металлических пеноматериалов, полученных по предлагаемому методу, приведена на рис. 7. Площадь под кривой определяет величину поглощенной энергии в процессе сжатия МПМ.

Рис. 8 демонстрирует зависимость поглощённой удельной энергии  $W$  (энергии, поглощённой единицей объёма МПМ) от относительной деформации сжатия стальных МПМ различной пористости, а рис. 9 – зависимость  $W$  от пористости. Изменяя пористость, размер пор и материал МПМ, можно создавать конструкции с требуемыми энергопоглощающими характеристиками.



Рис. 7. Кривая сжатия пены из нержавеющей стали (пористость 93%)

Compression curve for SS foam (porosity 93%)

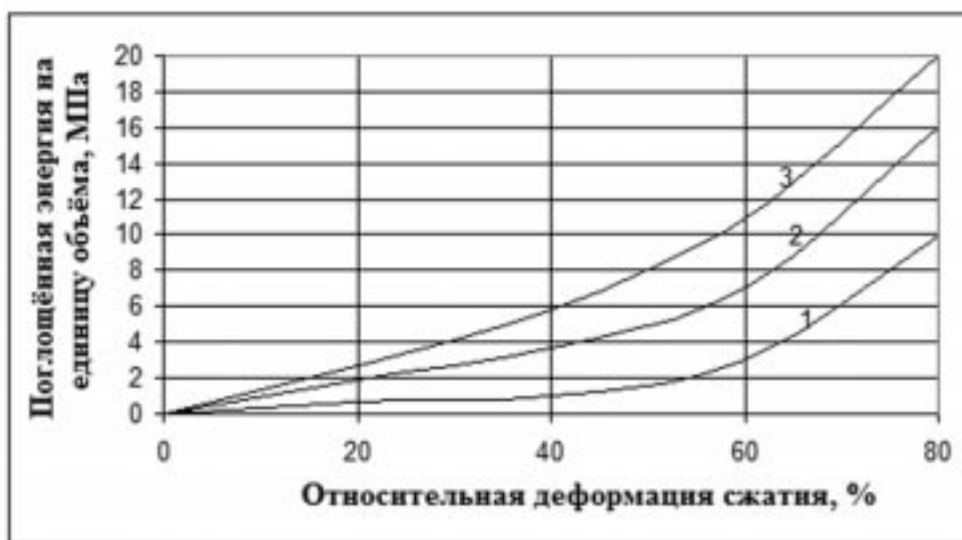


Рис. 8. Зависимость удельной поглощённой энергии от деформации МП из нержавеющей стали SS-316 с пористостью 91% (1), 80% (2) и 76% (3)

Dependence of specific energy absorption on deformation for SS-316 foam with porosity of 91% (1), 80% (2), and 76% (3)

#### 4. Области применения

Предоставляемая предлагаемой технологией возможность создания МПМ и изделий с заданными механическими, гидродинамическими, теплотехническими, акустическими, электрическими, биологическими и другими свойствами определяет широкий спектр применений МПМ [11]. Кроме конструкционных применений, использующих низкие весовые и высокие энергопоглощающие характеристики МПМ, металлические пеноматериалы с открытой пористостью могут ис-

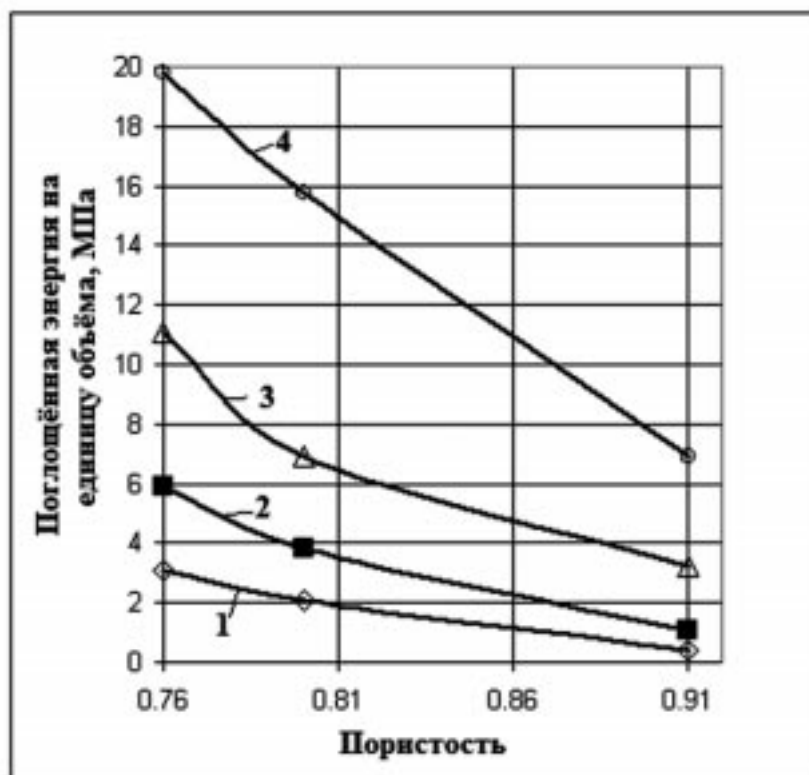


Рис. 9. Зависимость удельной поглощённой энергии от общей пористости МП из нержавеющей стали SS-316  
1 - деформация сжатия 20%; 2 - деформация сжатия 40%; 3 - деформация сжатия 60%; 4 - деформация сжатия 80%

**Dependence of specific energy absorption on porosity for SS foam**

1 - compression deformation 20%; 2 - compression deformation 40%; 3 - compression deformation 60%; 4 - compression deformation 80%

пользоваться для фильтрации и управления потоками жидкостей и газов, для хранения жидкостей при постоянной температуре (например, криогенной), для предотвращения нежелательного движения жидкостей в полузаполненных цистернах и др. Способность высокопористых МПМ поглощать механические вибрации и акустические волны открывает перспективы их применения в качестве звукоизоляторов. Пеноматериалы из МПМ с высокой теплопроводностью металлического каркаса (Al, Cu) могут найти применение в качестве огнепреградителей, поскольку они способны эффективно противостоять распространению пламени, движущемуся с высокой скоростью.

Большой интерес вызывает использование МПМ в теплообменных аппаратах. Теплота может эффективно передаваться жидкости или газу или отбираться от них при течении через нагреваемые или охлаждаемые МПМ с открытой пористостью. При этом, естественно, должно быть выдержано оптимальное соотношение между величиной теплоотдачи и гидравлическим сопротивлением МПМ, что достигается соответствующим выбором пористости, размера пор и степенью анизотропии. Высокоразвитая внутренняя поверхность, низкое гидравлическое сопротивление и высокая теплопроводность МПМ открывают перспективы их успешного применения для транспирационного охлаждения. Эти же характеристики делают МПМ весьма привлекательными для использования в качестве носителей катализаторов.

Высокопористые МПМ из алюминия, никеля и свинца находят широкое применение в качестве электродов аккумуляторов, позволяя снизить вес и улучшить эксплуатационные показатели

последних. Благодаря биосовместимости титана, тантала и кобальт-хромовых сплавов, МПМ из этих материалов могут использоваться в качестве биопротезов и зубных имплантов, позволяющих ускорить выздоровление пациентов. Пористая структура исключает риск костного разрастания - новая кость формируется только в границах импланта.

## 5. Выводы

1. Предложена технология получения металлических пеноматериалов с канальной структурой пор. Технология позволяет получать МПМ с порами заданного размера, что повышает надёжность МПМ и расширяет области их применения.

2. Технология может использоваться для получения структурных элементов типа «сэндвич», в которых сердцевина, выполненная из МПМ, плакирована металлическими листами или оболочками.

3. Предложенный подход позволяет организовать непрерывный процесс производства металлических, керамических, интерметаллических и композитных пеноматериалов, а также изделий сложной формы из них, при этом величина пористости и её морфология (открытая или закрытая), размер пор, анизотропия свойств и форма изделий могут строго контролироваться и задаваться заранее применительно к различным эксплуатационным условиям.

## Библиографический список

1. Banhart J., Production Methods for Metallic Foams, *Metal Foams, Fraunhofer USA Symposium Metal Foam*, Stanton, Delaware, 7-8 October 1997. Ed.: J. Banhart and H. Eifert. – Bremen: MIT-Verl., 1998, 3-11
2. Banhart J., Weigand P., Powder Metallurgical Process for the Production of Metallic Foams, *Metal Foams, Fraunhofer USA Symposium Metal Foam*, Stanton, Delaware, 7-8 October 1997. Ed.: J. Banhart and H. Eifert. – Bremen: MIT-Verl., 1998, 13-22
3. Wood J., Production and Applications of Continuously Cast, Foamed Aluminum, *Metal Foam, Fraunhofer USA Symposium Metal Foam*, Stanton, Delaware, 7-8 October 1997. Ed.: J. Banhart and H. Eifert. – Bremen: MIT-Verl., 1998, 31-36
4. Ashby M., Evans A., Fleck N. et al, *Metal Foams: A Design Guide*, Butterworth-Heinemann, 2000.
5. Baumeister J., *US Patent 5151246*, 1992, *German Patent 4018360*, 1990
6. Baumeister J., Banhart J., Weber M., *German Patent DE 4401630*, 1997
7. Drolet C, *Int. J. Powder Met.*, **13**, 223, 1977
8. Kulkarni S., Ramakrishnan P., *Int. J. Powder Met.*, **9**, 41, 1973
9. Gibson N., Ashby M, *Cellular Solids: structure and properties*, Pergamon Press, 2<sup>nd</sup> edition, 1997.
10. Tuchinskiy L., Cellular Structures and Processes for Making Such Structures, *US Patent No: US6254998 B1*, Jul.3,
11. *Handbook of Cellular Metals. Production, Processing, Applications*, Edited by H.-P. Degisher, B. Kriszt, Wiley-VCH, 2002.

## Сведения об авторе

L. Tuchinskiy - consultant, SION Corp., Tucson, USA, e-mail: tuchisnkiy@gmail.com



УДК 678.042:541.64

## СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА, ПВС И ИХ СМЕСЕЙ И ПЕРЕРАБОТКА ИХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

(поступила 12.04.2012, в переработанном виде – 25.06.12, принята к печати – 26.06.12)

**А.Н.Сони́на, О.М.Сима́ненко́ва, Г.А.Ви́хорева, Л.С.Га́льбрайх**

*Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Россия, Москва*

В работе приведены результаты исследования влияния состава на свойства хитозансодержащих растворов и успешность их электроформования бескапиллярным способом на установке Nanospider.

**Ключевые слова:** хитозан, растворы, вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, электроформование.

## PROPERTIES AND ELECTROSPINNING OF CHITOSAN / POLY (VINYL ALCOHOL) BLEND FORMING SOLUTIONS

**A.N. Sonina, O.M. Simanenkova, G.A. Vikhoreva, L.S. Galbraikh**

*A.N. Kosygin Moscow State Textile University, Russia*

An effect of the composition on properties of chitosan containing solutions has been studied in connection with its electrospinning processing into fibers by using apparatus Nanospider.

**Key words:** Chitosan, solutions, viscosity, electrospinning, electrical conductivity, surface tension

### 1. Введение

Хитозан – биосовместимый и биоразлагаемый полимер с ценным комплексом свойств. В форме свободного полиоснования, а чаще водорастворимых солей или других производных в виде растворов, гелей, пленок, гранул он используется как сорбент, матрица для иммобилизации лекарственных веществ, модификатор эндопротезов, компонент раневых повязок и различных косметических средств, покрытие на семена и плоды, разделительные мембраны, пищевая биодобавка, модифицирующая добавка в текстильно-вспомогательных композициях. Большой интерес представляет разработка способов формования хитозановых волокон, в том числе супертонких, так называемых, нановолокон. Малый диаметр (десятки и сотни нм) и очень большая удельная поверхность таких волокон обеспечивают высокую задерживающую способность фильтрматериалов на их основе, высокую сорбционную способность и скорость процесса, а также ранозаживляющую активность.

Наиболее технологичным способом получения нановолокон является бескапиллярное электроформование (ЭФ), относящееся к «сухому» методу, при котором образование и отверждение очень тонких заряженных струек формовочного раствора происходит в электрическом поле, при этом

один электрод помещают в раствор, а другим является движущийся приемный металлический коллектор.

Имеющиеся литературные данные [1-5] показывают трудность переработки чисто хитозановых растворов методом электроформования. Причинами являются высокая жесткость заряженных цепей хитозана и, как следствие, высокая вязкость ( $\eta$ ) даже 2-3%-ных растворов, затрудняющая образование струй и их многократное расщепление и вытягивание в электрическом поле, а также относительно высокие показатели электропроводности ( $\kappa$ ) и поверхностного натяжения  $\sigma$  уксуснокислотных растворов полимера. Снижение вязкости формовочных растворов и образование в них эластично деформируемой сетки зацепления достигается введением гибкоцепного полимера, в частности, полиэтиленоксида или поливинилового спирта в количестве не менее 60% [5], а показатели электропроводности и поверхностного натяжения выводят на требуемый уровень использованием в качестве растворителя высококонцентрированной – 70-90%-ной – уксусной кислоты (УК) (рис. 1), что технологически малопримемлемо.

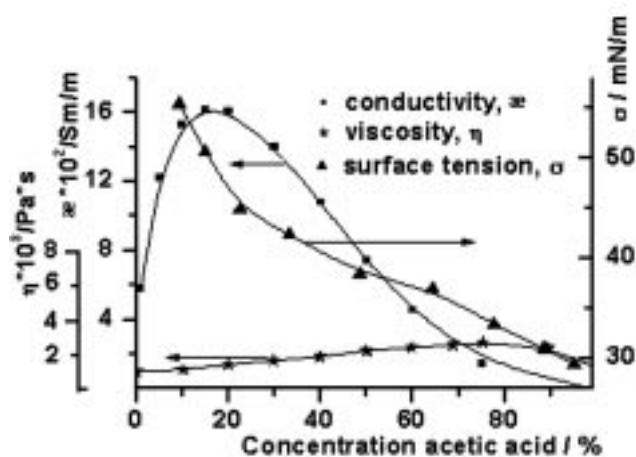


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной электропроводности  $\kappa$ , вязкости  $\eta$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  растворов УК [6]

*Dependences of conductivity  $\kappa$ , viscosity  $\eta$  and surface tension  $\sigma$  of acetic acid solutions [6]*

Целью работы является разработка состава формовочного раствора эквимассовой смеси хитозана с ПВС при общей концентрации полимеров 3-4% в менее концентрированной уксусной кислоте и обеспечивающего стабильное электроформование хитозансодержащего волокнистого материала. Выбор ПВС для формования хитозансодержащего волокна обоснован растворимостью данных полимеров в водной среде, близкими областями применения и, что важно - термодинамической совместимостью при содержании ПВС до 30% [7] и образованием однородных растворов практически во всем интервале составов.

## 2. Материалы и методы исследования

В работе используется хитозан с молекулярной массой 190 кДа, СД 86% и ПВС с молекулярной массой 140 кДа и степенью омыления 99-99,8%. Молекулярная масса полимеров определяется вискозиметрическим методом при температуре 250,1°C, использованием для расчета следующих уравнений Марка-Куна-Хаувинка:

$$\eta = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0,85} [8] - \text{для хитозана}$$

$\eta = 5,95 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{0,63}$  [9] - для ПВС, растворитель вода,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

$\eta = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{0,84}$  [10] - для ПВС, растворитель ДМСО,  $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Растворы готовились в течение 1,5-2 часов при 22-23  $^\circ\text{C}$  (хитозан) и 85-95  $^\circ\text{C}$  (ПВС), при этом предварительное набухание полимера проводится в воде с последующим добавлением УК, воды и спирта до требуемой концентрации компонентов. Перед исследованием и использованием для формирования растворы выдерживались 20-24 часа.

Эффективная динамическая вязкость  $\eta$  измерялась на реовискозиметре Rheotest-2 с использованием системы цилиндр-цилиндр ( $S_1$  с константой  $K_{S_1} = 0,588$ ) при температуре 22-23  $^\circ\text{C}$ , удельная электропроводность  $\alpha$  - на кондуктометре «Эксперт 002» при  $20,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  погружением стеклянного электрода в 20 мл исследуемого раствора, ЭФ - на бескапиллярной установке Nanospider Ns LAB при напряжении 40 кВ, межэлектродном расстоянии 15 см, относительной влажности 55-60%. Морфология волокон изучалась методом ЭМ на электронном сканирующем микроскопе ТМ-1000 фирмы «НПАСН».

### 3. Экспериментальная часть

Как сказано выше, целесообразным является снижение концентрации кислоты, но при этом необходимо учитывать, что полное растворение хитозана может быть достигнуто лишь при полутора-кратном мольном количестве УК, а минимальной вязкостью обладают растворы с мольным соотношением УК/хитозан 2,5-5,5 [11]. Следовательно, 4-6%-ные растворы полимера нужно готовить, как минимум, в 8 – 10-ой % кислоте, которая, однако, характеризуется очень высокими показателями электропроводности и поверхностного натяжения (рис. 1), поэтому для приготовления формовочных растворов использовалась 30 и 50%-ную уксусную кислоту с меньшими показателями электропроводности и значительно меньшим поверхностным натяжением.

Вязкость растворов гибкоцепного ПВС, как и предполагалось, ниже вязкости растворов жесткоцепного хитозана, а вязкость смеси имеет значение, близкое к аддитивному (рис. 2), при этом величина вязкости в 30 и 50% - ной уксусной кислоте у растворов хитозана и смесей полимеров практически одинакова.

Известно, что введение спирта в раствор хитозана повышает его однородность [12], а в растворы ПВС спирт вводят для подавления гелеобразования. Данные рис. 3 и 4 показывают, что на электропроводность растворов влияет не только концентрация УК, но и присутствие этанола, а также содержание хитозана в смеси с ПВС. Последнее, очевидно, связано с тем, что хитозан, связывая кислоту, способствует ее диссоциации и повышению содержания в растворе токопроводящих частиц. Электропроводность в присутствии 20% этанола снижается примерно в 1,3 раза по сравнению с бесспиртовыми растворами, электропроводность 3-4%-ных растворов хитозана - 0,12 - 0,14 См/м (рис. 3), она близка к рекомендуемой для ЭФ [13]. Введение этанола в 30%-ную уксусную кислоту в количестве 20 % снижает и поверхностное натяжение, на вязкость смешанных растворов введение спирта оказывает незначительное влияние. Все это обосновывает целесообразность введения этанола в формовочные растворы для их гомогенизации, стабилизации и выведения на требуемый уровень показателей электропроводности и поверхностного натяжения формовочных растворов.

Известно, что растворы исследуемых полимеров нестабильны во времени, при этом вязкость уксуснокислотных растворов хитозана снижается вследствие деструкции его цепей и снижения степени структурирования [14,15], а водные растворы гибкого карбоцепного ПВС, наоборот, загущаются и превращаются в гели, стабилизированные водородными связями [16]. Оказалось, что

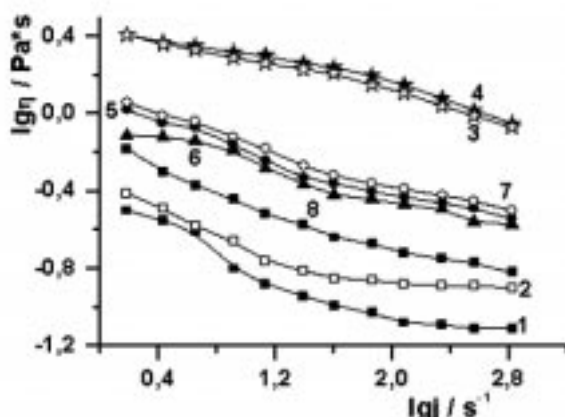


Рис. 2. Реологические кривые 4 %-ных растворов в 30 (1,3,5,7) и 50 % УК (2,4,6) и 3 %-ного раствора в 30 % УК (8); ПВС (1,2), хитозана (3,4) и их эквимассовой смеси (5,6,7,8), в том числе содержащих 20 мас % этанола (7,8)

Rheological curves of 4 % solutions in 30 (1,3,5,7) and 50 % of acetic acid (2,4,6) and 3 % solution in 30 % acetic acid (8); PVA (1,2), chitosan (3,4) and its blend 1:1 (5,6,7,8), including 20 % ethanol (7,8)

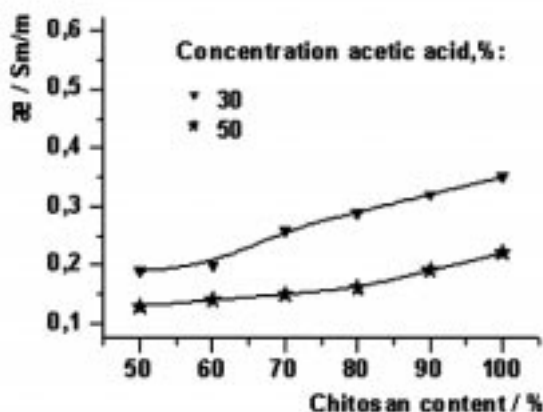


Рис. 3. Зависимость электропроводности 4%-ных растворов смесей Х-ПВС в растворах 30 и 50% -ой УК от содержания хитозана в смеси

Electrical conductivity of 4 % chitosan-poly(vinil alcohol) blends solutions in 30 and 50% of acetic acid solutions versus content of chitosan

растворы смеси Х-ПВС стабильны во времени (рис. 5), очевидно, из-за разнонаправленного действия изменений, происходящих в системе.

В эксперименте по электроформованию были получены волокна с диаметром до 200 нм (рис. 6). Отдельные дефекты в виде капель, наплывов и утолщений, возникают из-за частичного распыления раствора, а также неполного высыхания и отверждения восходящей струи и склеивания волоконца на приемной подложке.

Количество дефектов увеличивается при формовании из бесспиртовых растворов, при снижении концентрации полимеров, а также при увеличении концентрации паров растворителя (влажности) в формовочной камере в ходе процесса. Не исключено, что с постоянно обновляющейся поверхности формовочного раствора в ходе процесса происходит частичное испарение раствори-

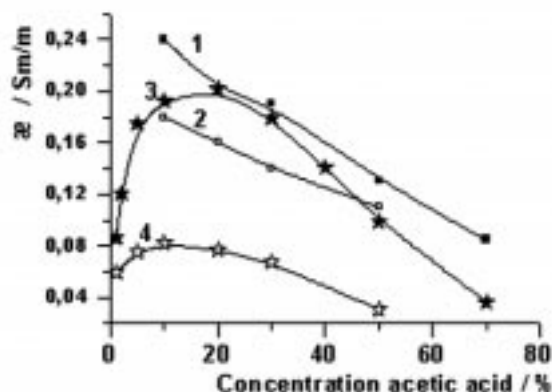


Рис. 4. Зависимость электропроводности 4 %-ных растворов эквимассовой смеси Х-ПВС (1,2) и соответствующих растворителей (3,4) без (1,3) и в присутствии (2,4) 20% этанола от концентрации УК

Electrical conductivity of 4% chitosan-poly(vinyl alcohol) blend 1:1 solutions (1,2) and solvents (3,4) without (1,3) and with (2,4) 20% ethanol. Versus acetic acid concentration

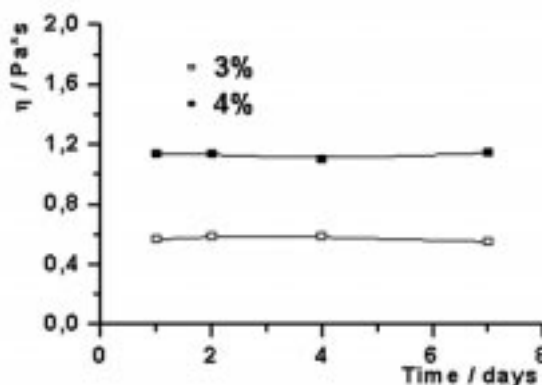


Рис. 5. Зависимость вязкости от времени хранения 3 и 4% растворов смеси Х-ПВС эквимассового состава в 30% УК с добавкой 20% этанола

The viscosity of 3 and 4% solutions on storage time of chitosan-poly(vinyl alcohol) blend 1:1 in 30% acetic acid with 20% ethanol versus time of keeping at room temperature

теля, приводящее к изменению состава и характеристик формовочного раствора. Варьирование концентрации уксусной кислоты в исследованном интервале не оказывает заметного влияния на успешность ЭФ.

Поскольку сформованные нановолокна в виде нетканого материала предполагается использовать как сорбент, слой раневой повязки или фильтрационного материала, функциональные свойства которых зависят от количества аминогрупп хитозана, методом потенциометрического титрования было определено их содержание. Учитывая при этом, что другой важной характеристикой материала является его набухание в водной среде, предварительно была исследована возможность регулирования этого показателя путем термообработки, в ходе которой происходит частичная кристаллизация полимеров. Исходя из литературных данных [17], термообработку проводили при 110 °С в течение 3 часов и в результате получили материал, который в парах воды набухает на 40-45%. Результаты определения статической емкости материала по HCl показали, что термообра-



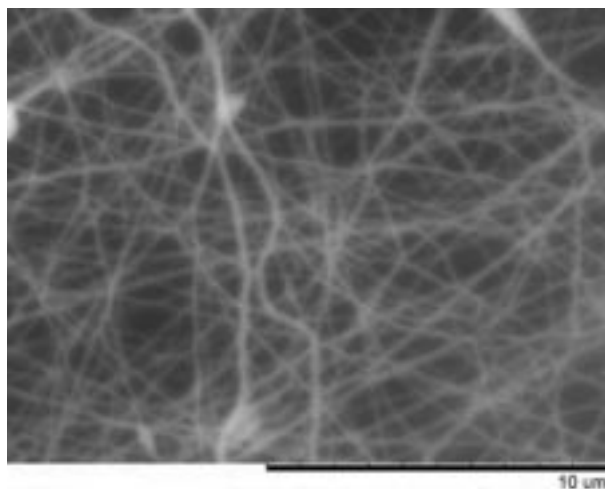


Рис. 6. Микрофотография волокон, полученных из 3 %-ных растворов эквимассовой смеси Х-ПВС в 30 %-ой УК с добавкой 20% этанола. Вязкость 0,6 Па·с, электропроводность 0,12 См/м, поверхностное натяжение ~40 мН/м

*The microphotograph of fibers formed from 3 % solutions of chitosan-poly (vinyl alcohol) blend 1:1 in 30 % acetic acid with 20% ethanol. Viscosity 0,6 Pa·s, conductivity 0,12 Sm/m, surface tension ~ 40mN/m*

ботка не приводит к снижению доступности аминогрупп, содержание которых составляет  $2,2 \pm 0,2$  ммоль/г материала и соответствует расчетному, полученному с учетом содержания хитозана и степени дезацетилирования последнего.

#### 4. Выводы

Введение в растворы хитозана эквимассового количества ПВС приводит не только к требуемому снижению вязкости растворов, но и стабилизации их вязкостных свойств при выдерживании, очевидно, из-за разнонаправленного действия процессов, происходящих в растворах каждого из полимеров в отдельности: структурирования и загущения ПВС и деструкции и разжижения хитозана.

Использование 3%-ного раствора эквимассовой смеси хитозана с ПВС в 30%-ой уксусной кислоте, содержащих этанол в количестве 20%-ов от массы раствора, обеспечивает возможность проведения процесса электроформования и получения ультратонких волокон с диаметром порядка 200 нм и статической емкостью по HCl, равной  $2,2 \pm 0,2$  ммоль/г материала.

Показана сложность оптимизации и многофакторная зависимость процесса ЭФ, связанная с полиэлектролитной природой хитозана и необходимостью строгого контроля не только свойств формовочного раствора, но и параметров окружающей среды.

#### Библиографический список

1. Geng X., Kwon O.-H., Jang J., Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution, *Biomaterials*, 2005, V. 26, № 27, P. 427-5432.
2. Homayoni H., Ravandi S. A. H., Valizadeh M., Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization, *Carbohydr. Polym.*, 2009, V.77, P. 656-661.
3. Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A., Yamamoto H., Electrospinning of chitosan, *Macromol. Rapid Communications*, 2004, V. 25, P. 1600-1605.

4. Дмитриев Ю.А., *Технология электроформования волокнистых материалов на основе хитозана*, диссертация к.т.н. – Саратов.: СГУ им.Н.Г. Чернышевского, 2011, 151с.
5. Jia Y.-T., Gong J., Gu X.-H., Kim H.-Y., Dong J., Shen X.-Y., Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method, *Carbohydr. Polym.*, 2007, V. **67**, P. 403-409
6. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В., *Физико-химические свойства бинарных растворов. Водосодержащие системы. Ч.1.*, Иваново: Институт химии неводных растворов РАН, 1988, 215 с.
7. Гребенников С.Ф., Внучкин А.В., Сашина Е.С., Термодинамика смешения хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом, *ЖПХ*, 2010, Т. **83**, №3, С.1085-1091.
8. Гамзаде А.И., Скляр А.М., Павлова С. А., Рогожин С.В., О вязкостных свойствах растворов хитозана, *Высокомолекулярное соед.*, 1981, Т. **23**, №3, С. 594-597.
9. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г., *Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров*, – М.: Химия, 1996, 432с.
10. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И., *Водорастворимые полимеры*, Л: Химия, 1979, 144 с.
11. Сони́на А.Н., Моргунов Г.К, Вихорева Г.А., Влияние концентрации уксусной кислоты на растворимость и свойства растворов хитозана, Тез. докл. *Межд. Научно-технич. конф. «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2011)*, М.: ФГБОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2011, С. 119.
12. Успенский С.А., *Получение хитозансодержащих нитей и исследование их свойств*, Диссертация к. х. н. М.: МГТУ имени А. Н. Косыгина, 2011, 118 с.
13. Филатов Ю.Н., *Электроформование волокнистых материалов (ЭФ – процесс)*. Под ред. В.Н. Кириченко, М.: «ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 2001. – 231 с.
14. Скляр А.М., Гамзаде А.И., Роговина Л.З., Титков Л.В., Павлова С.А., Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно - концентрированных растворов хитозана, *Высокомолекулярное соед.*, 1981, Т. **23**, №6, С.1396 – 1402.
15. Миронов А.В., Вихорева Г.А., Кильдеева Н.Р., Успенский С.А., Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана, *Высокомолекулярное соед.*, 2007, Т. **49**, №1, С. 136 -138.
16. Розенберг М.Э., *Полимеры на основе винилацетата*, Л: Химия, 1983, 176 с.
17. Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Герасимов В. И., Оболонкова Е.С., Разработка безреагентного способа модифицирования хитозановых пленок, *Хим. технол.*, 2004, № 9, С. 15-19.

#### **Сведения об авторах**

**Сони́на Анастасия Николаевна** - аспирант кафедры ТХВиН, Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, nastyasonina@mail.ru, 89096858110

**Симаненкова Олеся Михайловна** - студент, Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, olesyasimanenkova@yandex.ru, 89092518814

**Вихорева Галина Александровна** - Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, профессор кафедры ТХВиН, доктор химических наук, vihorevag@mail.ru, 84959553324

**Гальбрайх Леонид Семенович** - Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, заведующий кафедрой ТХВиН, доктор химических наук, lsgalbraikh@mail.ru 84959553324

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В НАНОФОРМЕ НА СТРУКТУРУ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ЕЁ ОСНОВЕ

(Поступила – 01.06.2012, принята к печати – 03.06.2012)

А.Е.Ушаков, Ю.Г.Кленин, Т.Г.Сорина, Т.В.Пенская, К.Г.Кравченко

*ООО «НТИЦ АпАТэК-Дубна», г. Дубна, Московская обл.*

Исследованы физико-механические и структурные характеристики композиционного материала и клеевой композиции, модифицированных нанодобавками.

Установлено, что введение углеродных нанотрубок (УНТ) в клеевую композицию приводит к измельчению и уплотнению дисперсной фазы эпоксидной матрицы, повышению ее удлинения при разрыве на 25 % и, как следствие, повышению прочности клеевого соединения на 16 % по сравнению с базовой рецептурой.

Введение солей металлов в наноформе в композит на основе эпоксидной матрицы сопровождается формированием новой структурной фазы и повышением исследуемых упруго-прочностных характеристик: прочности при сжатии и сдвиге, а также трещиностойкости при сжатии.

**Ключевые слова:** эпоксидное связующее, клеевая композиция, нанодобавки, углеродные нанотрубки.

## AN EFFECT OF CARBON NANOTUBES AND NANO-INCLUSIONS OF METAL SALTS ON THE STRUCTURE OF EPOXY MATRIX AND PROPERTIES OF BASED COMPOSITES

A.E.Ushakov, Y.G.Klenin, T.G.Sorina, T.V.Penskaya, K.G.Kravchenko

*«STTC ApATeCh-Dubna», Dubna, Moscow Region.*

Physical, mechanical and structural properties of a nanomodified composite material and adhesive composition have been studied.

The introduction of carbon nanotubes (CNT) into an adhesive composition results in size reduction and compaction of the dispersed phase of the epoxy matrix, ultimate strain increases up to 25%. This yields an increase in the strength of the adhesive joint by 16% as compared to the basic composition.

Introduction of metal salts as nanoinclusions into an epoxy matrix composite is accompanied by both formation of a new structural phase and enhancement elastic and strength properties under study: compression strength, shear strength and crack resistance under compression.

**Keywords:** epoxy resin, adhesive composition, nanoadditives, CNT.

### 1. Введение

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей работе, являлась оценка эффективности влияния нанодобавок различной химической природы на процессы формирования структуры эпоксидных матриц и изменяемость физико-механических характеристик компози-

ционных материалов на их основе. Представляло интерес выявить особенности реализации свойств компонентов в наноформе, определить возможные области их применения и получить практические результаты, недостижимые при использовании традиционных материалов. Принимая во внимание размеры нанообъектов и их высокую удельную поверхность, сопряженные с этим технологические трудности введения в состав композиционных материалов, необходимость создания на месте использования жестких мер по технике безопасности, в рамках проведенной работы совместно с производителями продуктов в наноформе решалась задача использования концентратов смол, наполненных нанокомпонентами.

## 2. Объекты исследований

Объектами исследования служили: серийно выпускаемое эпоксидное связующее «АпАТЭК КПП-150», предназначенное для изготовления долгоживущих препрегов на основе стеклянных и углеродных волокон, и эпоксидная клеевая композиция «Sikadur 330» [1] холодного способа отверждения, используемая для склейки элементов конструкций из композиционных материалов. В качестве нанокомпонентов для модификации были выбраны соли металлов в наноформе и многослойные (6-8 слоев) углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит» [2], микрофотографии которых приведены на рис. 1 и рис. 2.

Основанием для выбора солей металлов в наноформе послужила их доступность в настоящее время для последующего серийного использования.

На рис. 3 приведена зависимость прочности и удлинения образцов эпоксидной матрицы при растяжении от содержания в них нанотрубок и микроструктура полимерной матрицы до и после введения УНТ.

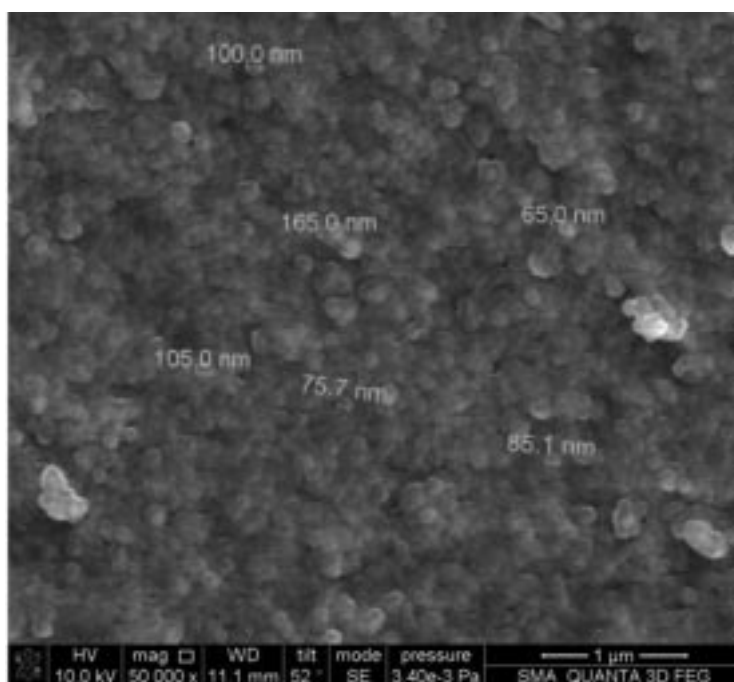


Рис. 1 Частицы солей металлов в наноформе

Particles of metal salts

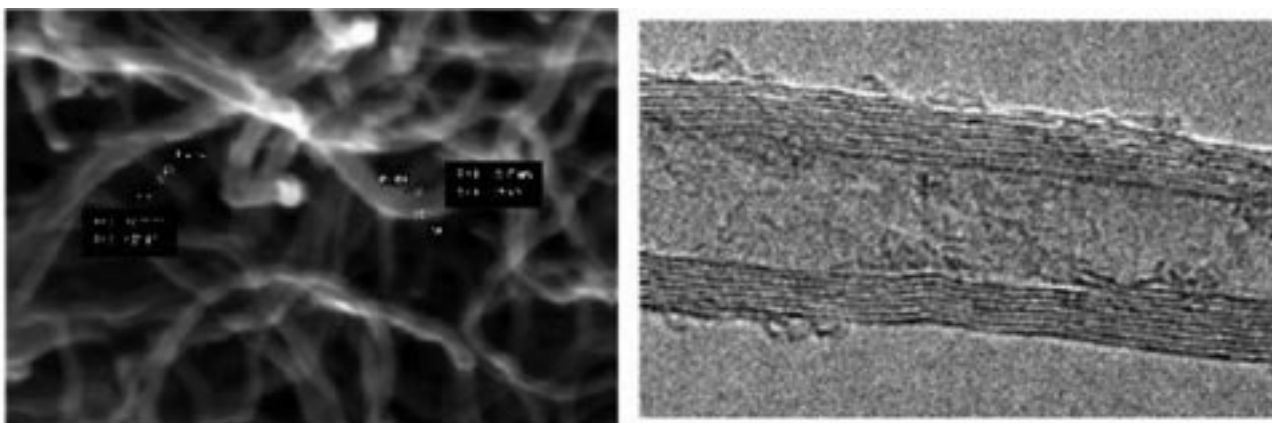


Рис. 2. Углеродные трубки «Таунит»

Carbon nanotubes «Taunit»

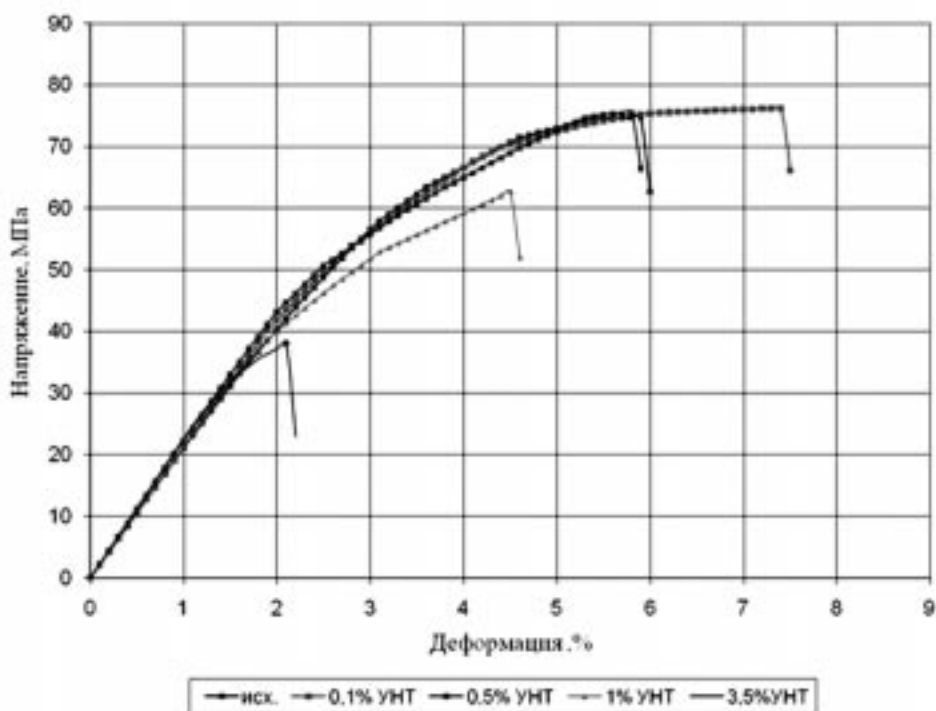


Рис. 3. Кривые деформирования эпоксидной матрицы с различным содержанием УНТ

Stress/strain curves of the epoxy matrix with various content of carbon nanotubes

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что введение УНТ в матрицу сопровождается измельчением структуры, повышением концентрации дисперсной фазы (рис. 4), что приводит к возрастанию прочности и удлинения эпоксидной матрицы при растяжении.

Для проведения экспериментальных исследований использовались наноконпоненты в виде паст на основе эпоксидиановой смолы, в которых содержание нанотрубок составляло около 5 %, а солей металлов в наноформе – 50 %. В процессе выполнения экспериментальных работ под-



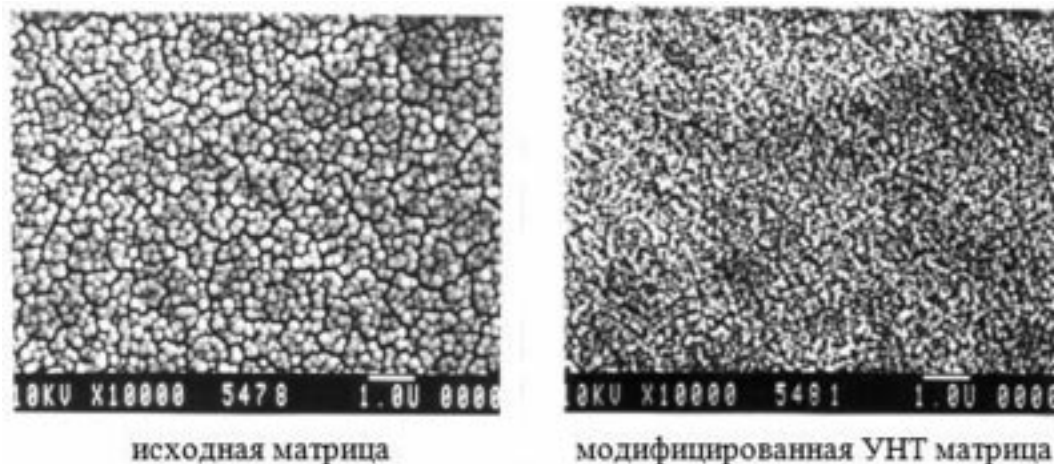


Рис. 4. Микроструктура эпоксидной матрицы

*Microstructure of the epoxy matrix*

тверждена целесообразность и удобство использования концентратов с нанодобавками, возможность доведения их до требуемой рабочей концентрации разбавлением базовой смолы с одновременным механическим перемешиванием и получением при этом устойчивых суспензий с заданным содержанием нанокomпонентов при соблюдении стандартных мер по технике безопасности.

Образцы стеклопластика на основе ткани Т10/14 изготавливались двух типов. Первый тип образцов получали выкладкой препрега, пропитанного серийным связующими «АпАТЭК-КПР-150», с последующим формованием при удельном давлении 6 атм. и температуре 175 °С - 2 часа. Второй тип образцов получали послойной выкладкой препрега, пропитанного связующим «АпАТЭК-КПР-150», модифицированным путем введения солей металлов в наноформе, с последующим формованием по тем же режимам, что и образцы первого типа. Испытания для определения механических характеристик проводились на стандартных образцах, вырезанных из плит в направлении основы, согласно процедурам, по ГОСТ 4651 [3], ОСТ 1 90199 [4] и РТМ 1.2.129-98 [5].

### 3. Результаты

В результате проведенных исследований подтверждена эффективность модификации связующего «АпАТЭК-КПР-150» солями металлов в наноформе, которая реализуется в повышении физико-механических характеристик стеклопластика на его основе, в частности: повышения предела прочности при сдвиге  $\tau_b$  на 22,7 %, предела прочности при сжатии  $\sigma_{всж}$  на 17,2 % и трещиностойкости  $K_{-1c}$  при сжатии на 15,6 % (рис. 5).

Введение солей металлов в наноформе обеспечивает формирование новой структурной нанofазы в виде «ростков» цилиндрической формы в полимерной матрице (рис. 6) которое, очевидно, определило повышение механических характеристик ПКМ, зависящих от свойств полимерной матрицы: прочности при сдвиге, прочности и трещиностойкости при сжатии.

В результате экспериментального исследования прочности клеевых соединений установлен положительный эффект при введении УНТ в эпоксидную клеевую композицию «Sikadur 330» (рис. 8), который реализовался в повышении деформации разрушения клеевого шва на 34 % при испытании на равномерный сдвиг клеевого соединения образцов (рис. 7). Это в свою очередь способствовало увеличению прочности клеевого соединения при растяжении на 16 %.

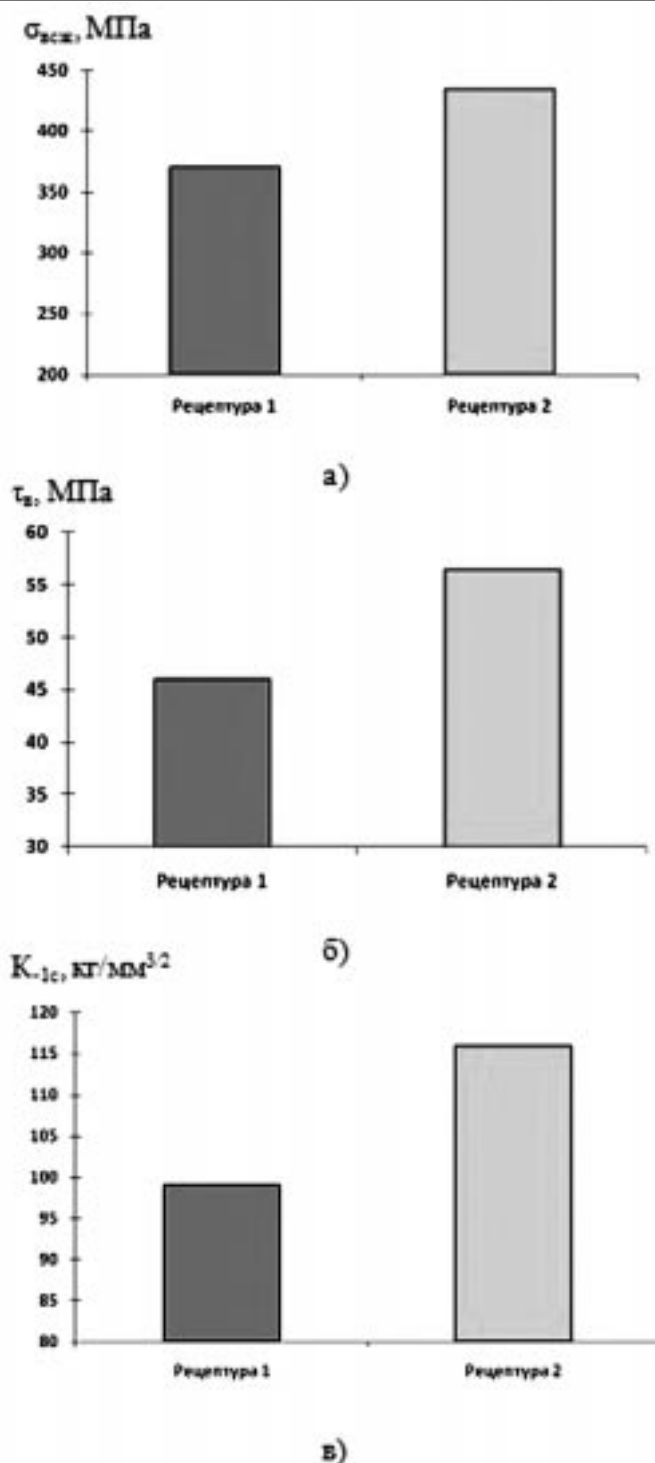


Рис. 5. Предел прочности при сжатии (а), прочности при сдвиге (б) и трещиностойкости при сжатии (в) стеклопластика на основе серийного связующего «AnATЭК-КПП-150» (рецептура 1) и связующего «AnATЭК-КПП-150», модифицированного солями металлов в наноформе (рецептура 2)

Ultimate compression strength (a), shear strength (b) and crack resistance under compression (c) of the GFRP based on a commercial resin «AnATЭК-КПП-150» (composition 1) and resin «AnATЭК-КПП-150» modified with metal salts in the nanoform (composition 2)

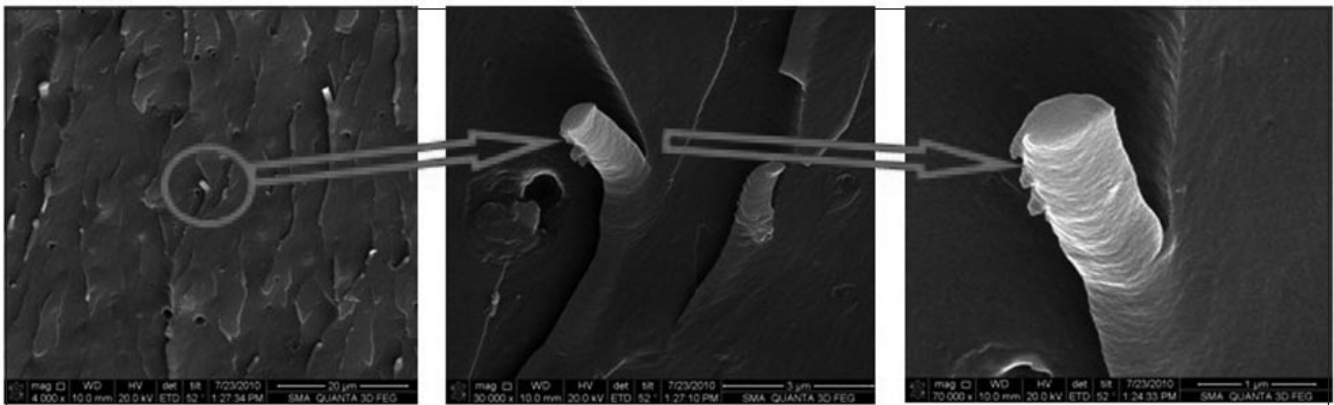


Рис. 6 Поверхность разрушения образцов из эпоксидного связующего «AnATЭК КПП-150», модифицированного солями металлов в наноформе

Fracture surface of specimens made of epoxy resin «AnATЭК-КПП-150» modified with nanoparticules of metal salts

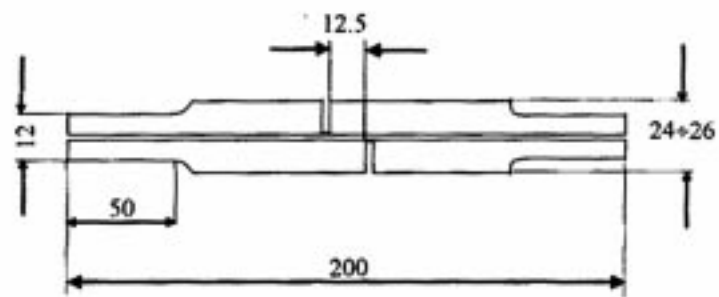


Рис. 7 Схема образца клеевого соединения

A specimen of the adhesive joint

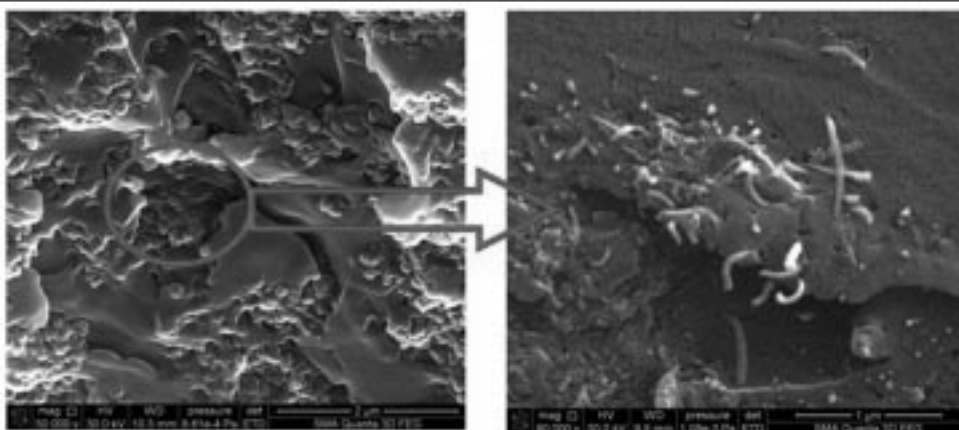


Рис. 8 Поверхность когезионного разрушения клеевого соединения на основе клеевой композиции «Sikadur 330», модифицированной УНТ «Таунит»

Fracture surface (cohesive) of the adhesive joint based on «Sikadur 330» adhesive composition modified with «Taunit» carbon nanotubes

Продольная прочность бесконечной нахлестки по Hart-Smith прямо пропорциональна корню квадратному из работы [6, 7]. Исходя из того, что значения предела прочности при сдвиге находятся практически на одном уровне (36,2 и 35,8 МПа), а абсолютные деформации разрушения у швов с УНТ в 1,346 (171/127) больше, то достигнутый эффект по повышению продольной прочности клеевого шва составляет 1,16.

Таблица

**Результаты испытаний клеевых соединений**

Образцы	Характеристики	Размерность	Средняя величина	Изменение
Исходная клеевая композиция	Предел прочности при равномерном сдвиге	МПа	35,8	+4,3 %
Клеевая композиция, модифицированная УНТ	Предел прочности при равномерном сдвиге	МПа	36,2	
Исходная клеевая композиция	Деформация разрушения	мкм	127	+35,8 %
Клеевая композиция, модифицированная УНТ	Деформация разрушения	мкм	171	

#### 4. Выводы

1. Показано, что введение и хорошее распределение УНТ в матрице приводит к измельчению и уплотнению дисперсной фазы эпоксидной матрицы и повышению удлинения при разрыве на 25 % по сравнению с исходной (рис. 3).

2. Введение солей металлов в наноформе в эпоксидную матрицу сопровождается формированием новой структурной нанофазы и повышением исследуемых механических характеристик, в частности повышению предела прочности при сдвиге на 22,7 %, предела прочности при сжатии на 17,4 % и трещиностойкости при сжатии на 17,1 %.

3. Эффект повышения предельного удлинения эпоксидной матрицы при введении УНТ реализован в повышении деформации при разрыве клеевого соединения более, чем на 35%, что способствует повышению прочности клеевого соединения на 16 % по сравнению с базовой рецептурой.

#### Библиографический список

1. Техническое описание материала Sikadur®-330. Ссылка в интернете: [http://sika.ru/uploads/Products/product\\_128/Sikadur-330.pdf](http://sika.ru/uploads/Products/product_128/Sikadur-330.pdf).

2. Леус З.Г., Ткачев А.Г., Блохин А.Н., Колесникова Н.А., Использование углеродных нанотрубок серии «Таунит» в полимерных композиционных материалах, 19-я Международная научно-техническая конференция. Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов. Обнинск, 2010, С.52.

3. ГОСТ 4651 Пластмассы. Метод испытания на сжатие.

4. ОСТ 1 90199 Материалы полимерные композиционные. Метод определения прочности при сдвиге путем испытания на изгиб.

5. РТМ 1.2.129-98 Методы определения трещиностойкости полимерных композиционных материалов с учетом зоны растрескивания (ЦАГИ).

6. Hart-Smith L.J. in *Adhesion Science and Engineering* (Наука о склеивании и машиностроение) — 1: The Mecanisms of Adhesion, Dillard D.A., Pocius A. V. eds., Elsevier, Amsterdam, 2002.

Hart-Smith L.J., Adhesive bonding of aircraft primary structures, *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1980, № 801209, 15 p.

#### **Сведения об авторах**

**Ушаков А.Е.:** д-р техн. наук, проф., Генеральный директор ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., mail@aratech.ru, +7 (499) 261-70-76;

**Кленин Ю.Г.:** Управляющий директор ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@aratech.ru, +7 (495) 221-31-34;

**Сорина Т.Г.<sup>1</sup>** канд. техн. наук, Главный специалист, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sorina@rochtamt.ru, +7 (916) 205-67-23;

**Пенская Т.В.:** Зам. Генерального директора ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@aratech.ru, +7 (495) 221-31-34;

**Кравченко К.Г.:** инженер-технолог, ООО «НТИЦ АпАТЭК-Дубна», г. Дубна, Московская обл., sttc@aratech.ru, +7 (495) 221-31-34.

---

<sup>1</sup>Контактное лицо



## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, СВИНЦА И ЦИРКОНИЯ

Соколова Н.П., Титов А.А., Лапшина И.Е., Вилянский А.М.

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

*Изобретение относится к химической технологии получения нанопорошков композиционных материалов на основе оксидов свинца, титана и циркония, используемых для получения керамики со специальными свойствами.*

## METHOD OF PRODUCING NANOPOWDERS OF COMPOUNDS BASED ON TITANIUM, LEAD AND ZIRCONIUM OXIDES

**FIELD:** chemistry.

**SUBSTANCE:** method can be used in chemical industry to produce nanopowders of composite materials based on lead, titanium and zirconium oxides for making ceramics with special properties. A solution of oxalic acid and titanium dioxide in form of finely dispersed powder are added to an alcohol solution of the initial mixture of salts of separate components to obtain a mixture of oxalates of the separate components which is then subjected to thermal synthesis. The synthesis process is carried out in two steps at temperature of 320-370°C at the first step, and not above 780°C at the second step, with heating rate of 5-12 degrees/minute with maintenance of the given temperature at each step and cooling the reaction mass after each step in the same reaction volume. The method allows for obtaining powder of compounds based on titanium, lead and zirconium oxides with a 100% perovskite structure and coarseness of 5.5-6.5nm.

**EFFECT:** reduced energy consumption of the process and simplification of the process flow diagram, excluding preliminary grinding of initial separate oxides.

*Техническим результатом изобретения является получение нанодисперсных порошков соединений на основе оксидов титана, свинца, циркония в интервале крупности 5,0-50нм со структурой перовскита, упрощение технологии, сокращение продолжительности процесса, сокращение энергозатрат.*

Сущность способа заключается в новой совокупности операций, новых приёмах получения индивидуальных соединений компонентов, новых параметрах термического синтеза получаемых порошков композиционных соединений.

Существенным отличительным признаком является новый приём получения оксалатов индивидуальных компонентов, который предусматривает осаждение оксалатов из растворимых солей индивидуальных компонентов при введении одного из компонентов получаемой композиции, а именно диоксида титана, в виде порошка крупностью 5-12нм. Реакция образования оксалатов при введении твёрдого нанодисперсного диоксида титана приводит к получению осадка индивидуальных оксалатов, структура которых при последующем термическом разложении обеспечивает синтез композиционного соединения на основе оксидов всех входящих в него компонентов со 100% структурой перовскита в виде порошка с ультрадисперсным размером частиц.

Определяющими факторами получения такого ультрадисперсного материала, помимо нового приёма получения оксалатов, являются проведение термической обработки в две стадии с повышением температуры на каждой стадии в заявленном интервале скоростей нагрева.

Кроме того, дополнительные признаки в виде определённых температурных параметров на каждой стадии термической обработки, увеличение скорости нагрева и время выдержки стабилизируют получение нанопорошков требуемой крупности 5,0-50нм со 100% структурой перовскита в зависимости от конкретных составов компонентов.

Обоснование параметров

Проведение термической обработки в две стадии в интервале температур 320-780°C и при скорости нагрева 5,0-12 град/мин формирует структуру перовскита в полученной композиции и позволяет исключить образование частиц порошка крупностью более 50нм.

При проведении процесса термической обработки на первой стадии при температуре ниже 320 °С и скорости нагрева менее 5град/мин не гарантируется образование структуры перовскита с выходом фазы перовскита 100%.

Проведение процесса термической обработки на первой стадии при температуре выше 370 °С не гарантирует образование структуры перовскита с выходом фазы перовскита 100%.

При проведении процесса термической обработки при температуре на второй стадии выше 780°C и при скорости нагрева выше 12 град/мин возможно укрупнение получаемого порошка и образование частиц крупностью более 50нм.

Время выдержки реакционной массы при осуществлении термообработки также влияет на структуру и дисперсность получаемого порошка. Время выдержки на первой стадии процесса несколько больше, чем на второй стадии. Это связано с достижением наиболее благоприятных условий образования структуры перовскита и требуемой дисперсности.

При увеличении времени выдержки на любой из стадий более заявленного значения возможно укрупнение порошка, а уменьшение времени может отрицательно сказаться на структуре материала и привести к снижению выхода фазы перовскита.

Размер частиц порошка диоксида титана (5-12нм), который вводят в исходный раствор, наилучшим образом влияет на структуру осадка и последующее формирование ультрадисперсного порошка, получаемого при термической обработке осадка в заявленном режиме.

Изобретение позволяет обеспечить следующий положительный эффект.

1. Получить порошки соединений на основе оксидов титана, свинца, циркония со 100% структурой перовскита и крупностью 5,5-6,5нм.

2. Снизить энергоёмкость процесса.

3. Упростить технологическую схему процесса, исключив операции предварительного измельчения исходных индивидуальных оксидов.

*Патент РФ 2379259*

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОСАЖДЕННЫХ НА НОСИТЕЛЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ИЛИ ПОЛУПРОВОДНИКА**

**Карпов Д.А., Литуновский В.Н.**

ФГУП «Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова»

*Изобретение относится к области нанотехнологий, в частности к технологиям получения наноструктурированных материалов и их нанесения на различные носители (подложки, субстраты).*

## METHOD FOR PRODUCTION OF METAL OR SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES DEPOSITED ON CARRIER

**FIELD:** technological processes.

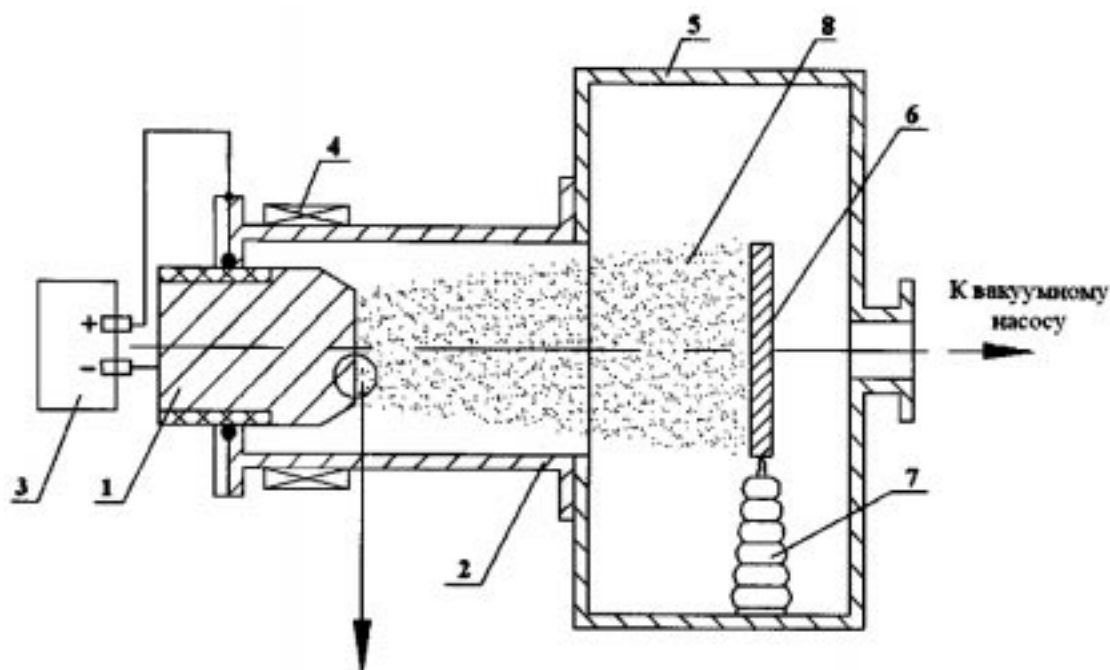
**SUBSTANCE:** invention is related to methods for production of nanoparticles and may be used in processes of application of highly efficient catalytic nanocoatings. Method includes melting and dispersion of melt material, supply of produced liquid drops of this material in plasma, cooling of liquid nanoparticles formed in plasma till they harden, and depositing of produced hard nanoparticles onto carrier. At the same time values of plasma parameters are selected based on the following ratios:

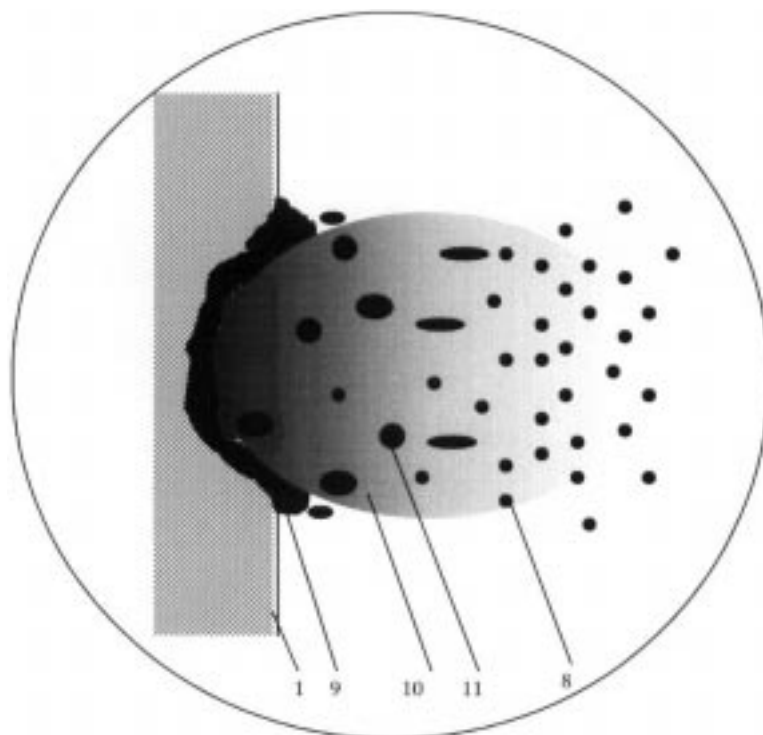
- where  $T_e$  is electronic temperature of plasma, eV,  $n_e$  is electronic density of plasma,  $m^{-3}$ ,  $\sigma$  is coefficient of surface tension of dispersed melt material,  $n/m$ ,  $R$  and  $r$  - maximum and minimum values of liquid drops radius,  $m$ ;  $L$  is specific size of plasma,  $m$ .

**EFFECT:** possibility to use independent ratios for selection of plasma parameters and accounting of dispersed material properties, increased efficiency of nanoparticles production process.

*Задачей заявляемого изобретения является создание способа получения наночастиц путём электродиспергирования жидких макрокапель в плазме, в котором значения температуры электронов и их плотности в вышеупомянутой плазме определяются из независимых соотношений, учитывающих свойства диспергируемого материала, выполнение которых обеспечивает достижение каплями заряда выше критических значений развития Рэлеевской неустойчивости, приводящей к каскадному делению и наноструктурированию жидких капель в вышеупомянутой плазме, а также обладающего большими значениями производительности и ресурса работы предложенного устройства для реализации заявляемого способа.*

Сущность изобретения заключается в способе получения осаждённых на носителе наночастиц, включающем расплавление и диспергирование расплавленного материала, поступление жидких капель этого материала в плазму, охлаждение жидких наночастиц, формируемых в указанной плазме





ме, до их затвердевания и осаждение твёрдых наночастиц на носитель. В этом способе значения электронной температуры и электронной плотности плазмы выбирают из независимых соотношений, учитывающих свойства диспергируемого материала.

В частных случаях реализации способа диспергирование жидкого материала, охлаждение жидких наночастиц до их затвердевания происходит в плазме катодных пятен вакуумного ( $p_{10-1\text{Па}}$ ) электродугового разряда при напряжении не менее 10В и разрядном токе между катодом и анодом не менее 10А, при этом температуру катодного электрода можно устанавливать выше температуры плавления материала катода.

Устройство плазменного электродиспергирования включает вакуумный электродуговой источник плазмы с катодом 1 и анодом 2, соединёнными с источником постоянного (либо импульсного) напряжения 3, соленоид 4, способный создавать магнитное поле в зоне катода, вакуумную камеру 5 с остаточным давлением менее 10-1Па, в которой размещен носитель 6 на изолирующей подставке 7, на который направляется поток твёрдых наночастиц 8.

Способ осуществляют следующим образом. После вакуумирования камеры 5 к катоду 1 и аноду 2 электродугового источника плазмы подключают источник постоянного напряжения 3 с величиной последнего не менее 10В (в зависимости от материала катода и остаточного давления в камере), при этом разрядный ток между катодом 1 и анодом 2 устанавливают не менее 10А. Расплавление материала и его диспергирование в макрокапли происходит в кратере катодного пятна. Полученные капли поступают в плотную эрозионную плазму катодного пятна с параметрами, удовлетворяющими соотношениям (1)-(2). В результате все капли с размерами от  $r$  до  $R$  заряжаются вследствие столкновений с электронами как минимум до критической величины начала их каскадного деления за время их пролёта в плазме катодного пятна. Полученные наночастицы охлаждаются до затвердевания в быстрорасширяющейся плазме катодного пятна и в плазме межэлектродного разряда за время около  $10^{-7}$  с, что приводит к аморфизации их структуры.

Далее наночастицы направляются на носитель *b* с положительным потенциалом с использованием или без использования известных методов сепарации их по размерам (электростатические или электромагнитные сепараторы).

Величина разрядного тока определяет производительность устройства, которая может быть увеличена также повышением температуры катода, в том числе равной и выше температуры плавления его материала. Геометрия катода может быть различной (планарная, цилиндрическая, полый катод, жидкометаллический катод и пр.). В качестве проводящего материала может быть использован металл или полупроводник

Учитывая значительное увеличение количества капель после электродиспергирования в плазме катодного пятна, использование такого способа способно обеспечить плотность наночастиц на носителе  $\sim 10^{12} \text{см}^{-2}$ , требуемую для создания высокоэффективных устройств нанoeлектроники. Производительность получения наночастиц легко масштабируется величиной разрядного тока, что позволяет варьировать в широких пределах площадь обрабатываемой поверхности носителя.

Таким образом, способ обеспечивает получение наноразмерных аморфных сферических частиц с узкой дисперсией при высоких производительности и эффективности.

*Патент РФ 2380195*

## **СЛОИСТЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**

**Жабрев В.А., Горбачев В.Н., Лиснянски М.Э.**

*Изобретение относится к области машиностроения и, в частности, к слоистым композиционным материалам.*

### **LAYER COMPOSITE MATERIAL**

**FIELD:** construction.

**SUBSTANCE:** layer composite material comprises sheets of aluminium alloy and intermediate layer of thermosetting binder with reinforcing nanofiber filler arranged in between them. Besides reinforcing nanofiber filler is arranged in the form of aluminium oxide fibres, which are coated with a film of amorphous carbon, and makes up to 30 volume % of intermediate layer.

**EFFECT:** development of new composite material, having increased bend strength and rigidity, and reduced weight characteristic.

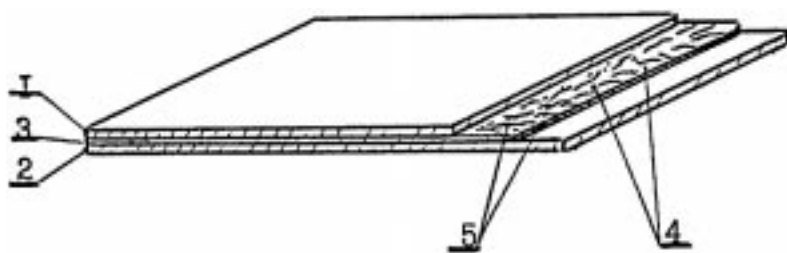
*Технической задачей изобретения является создание нового слоистого композиционного материала, обладающего повышенными прочностью и жесткостью на изгиб, а также пониженной весовой характеристикой.*

Слоистый композиционный материал содержит листы алюминиевого сплава 1 и 2 и расположенный между ними промежуточный слой 3 терморективного связующего 4 с армирующим наполнителем, выполненным в виде нановолокон оксида алюминия 5, покрытых пленкой аморфного углерода, и составляющим до 30 об.% промежуточного слоя 3.

Размер нановолокон оксида алюминия, покрытого пленкой аморфного углерода - 3-8 мкм.

Терморективное связующее может быть выполнено на основе смеси эпоксидных смол с массовой долей эпоксидных групп от 2 до 24, модифицированных каучуком или термопластичным материалом, отверждаемыми при температурах от 120 до 180 °С.





Эластичная композиция терморективного связующего с армирующим нановолоконным наполнителем наносится на контактные поверхности листов из алюминиевого сплава толщиной 0,25-1,00мм, которые затем соединяются в пакет.

Опытный образец имел структуру

и толщину листов алюминиевого сплава одинаковую с прототипом.

В качестве алюминиевого сплава взят материал, содержащий высокомодульный сплав пониженной плотности с содержанием лития более 1,5мас.% с модулем упругости при растяжении не менее 7700МПа, с модулем упругости при сжатии не менее 7900МПа, с пределом прочности не менее 400МПа и с плотностью не более 2600кг/м<sup>3</sup>.

В качестве терморективного связующего в материале используется смесь эпоксидных смол, имеющих различную молекулярную массу. Связующее модифицировано каучуком или термопластичным материалом, отверждаемыми при температурах 120-180 °С. Такое связующее обеспечивает надёжную связь между слоями композиционного материала.

В соответствии с изобретением высокомодульные (модуль упругости 95-110ГПа), высокопрочные (предел прочности 600-700МПа) нановолокна оксида алюминия, покрытые плёнкой аморфного углерода, имеющие поперечный размер 3-8мкм и занимающие 30об.% терморективного связующего, в качестве армирующего наполнителя вносят существенный вклад в высокий уровень показателей прочности, жёсткости на изгиб и других показателей предлагаемого слоистого композиционного материала, состав и структура которого позволили поднять показатели прочности свыше 900 МПа, жёсткости на изгиб до более 77,6 ГПа и снизить плотность до величины менее 2340кг/м<sup>3</sup>.

Полученные опытным путём приведённые показатели определяют преимущество заявляемого изобретения по сравнению с прототипом.

В условиях опытного производства формируются листы алюмополимерного композиционного материала габаритами 650×650мм: два тонких листа из алюминиево-литиевого сплава и один слой терморективного связующего с армирующим наполнителем из нановолокон оксида алюминия, покрытых плёнкой аморфного углерода, занимающего 30об.% терморективного связующего, выполненного на основе модифицированных эпоксидных смол.

Плакированные листы толщиной 0,25-1,00мм алюминиевого сплава предварительно подвергаются обезжириванию, травлению и анодному окислению и хромовой или фосфорной кислотами, затем листы покрываются адгезионным грунтом, содержащим ингибиторы коррозии.

Формование композита проводится прессованием или автоклавным методом при различных температурах.

Из полученных результатов видно что, состав и структура предложенного слоистого композиционного материала позволили повысить предел прочности, модуль упругости и понизить плотность армирующего наполнителя терморективного связующего, который выполнен в виде нановолокон оксида алюминия, покрытых плёнкой аморфного углерода, занимая до 30 об.% связующего по сравнению с теми же показателями стеклянными нановолокон прототипа.

Таким образом, предложенный высокомодульный, лёгкий, высокопрочный слоистый композиционный материал обеспечивает повышение прочности, жёсткости на изгиб и снижение весовой характеристики.