

# 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. Матери-  
алы рецензируются.*

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

**На первой стр. обложки:** Рис. 7. Каркас солнечной батареи.  
Рис. 12. Композитная панель шумоглушения авиадвигателя  
SaM-146.

РОССИЙСКИЙ ЦЕНТР КОМПЕТЕНЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ И  
ПРОИЗВОДСТВУ АЭРОКОСМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 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**

Khrunichev 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 nanostructurey)*

**Photo on the cover:** Fig. 7. Solar cell carrier. Fig. 12. Composite  
material sound suppression panel for SaM-146 engine.

RUSSIAN COMPETENCE CENTRE FOR AEROSPACE POLYMER  
COMPOSITE STRUCTURES DEVELOPMENT AND PRODUCTION

СОДЕРЖАНИЕ

**М.И.Алымов, В.С.Шустов, А.С.Устюхин, Е.В.Евстратов**  
СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КАЧЕСТВОМ НАНОПОРОШКОВ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ  
МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ..... 5

В настоящее время разработано множество методов синтеза нанопорошков (НП), при этом совокупное мировое производство нанопорошков превосходит более 100 тысяч тонн в год. Данная статья представляет результаты сравнения методов получения НП по производительности и качеству порошка. Под качеством порошка понимается его дисперсность, наличие примесей и агломератов, а производительностью метода считаем массу порошка, которую можно произвести на одной установке за 1 ч. (с. 5-9; ил. 1).

**Р.С.Зиновьев, С.Б.Сапожников, А.В.Безмельницын**  
ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ И ЖЕСТКОСТИ ВКЛАДЫШЕЙ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ  
ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКА ..... 10

В работе предложены расчётно-экспериментальные методы оценки трансверсальных и сдвиговых прочностных характеристик намоточных стеклопластиков в изделиях на примере толстостенных вкладышей (колец) подшипников скольжения. Метод конечных элементов для таких анизотропных колец с учетом осевой симметрии оказался удобным для оценки прочностных характеристик с использованием данных о нагрузках разрушения и модах. Неразрушающий метод (виброакустика) предложен в качестве непрямого контроля прочности и жесткости без специального приготовления образцов. Собственные частоты свободных колебаний являются очень чувствительными к вариации объемной доли волокон, полноте отверждения связующего, присутствию трещин расслоения и пр. (с. 10-18; ил. 7).

**О.Н.Комиссар, А.К.Хмельницкий**  
РОССИЙСКИЙ ЦЕНТР КОМПЕТЕНЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ И ПРОИЗВОДСТВУ  
АЭРОКОСМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ..... 19

В краткой статье описывается материаловедческий задел, который может служить основой для разработки композитов, работающих в перспективных высокотемпературных ядерных реакторах с тяжёлыми жидкометаллическими теплоносителями (с. 19-25; ил. 13).

**С.Т.Милейко**  
15-ая ЕВРОПЕЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ  
(ЕССМ-15) ..... 25

**С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский,  
М.В.Карпец, С.С.Пономарев, В.А.Ковыляев**  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВАХ С ОЦК  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ..... 48

На основании известных и полученных в настоящей работе экспериментальных данных по изучению распределения элементов в литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой показано, что по результатам электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (разрешающая способность составляла 2-4 мкм) усредненные значения концентрации элементов в твердом растворе замещения очень близки к таковым шихтового состава. Другими словами, можно считать, что такие сплавы после кристаллизации практически сохраняют соответствие ОЦК кристаллической структуре и величину энтропии смешения, которые были заданы при их конструировании. Благодаря высокой энтропии твердых растворов изготовленные сплавы обладают возможностью при последующем нагреве сохранять фазовый состав и структурное состояние, а значит, и механические свойства до более высоких температур, чем многокомпонентные однофазные ОЦК-сплавы такого же качественного состава, которые по количественному соотношению элементов не соответствуют высокоэнтропийным сплавам, у которых содержание одного элемента превышает 35-40 атомных %.(с. 48-64 ил. 4).

## CONTENS

**M.I.Alymov, V.S.Shustov, A.S.Ustuhin, E.V.Evstratov**  
CORRELATION BETWEEN A QUALITY OF NANOPOWDERS AND  
PRODUCTIVITY RATER OF FABRICATION TECHNOLOGY OF THEM ..... 5

At present, there are many methods for synthesis of nanopowders (NP). The cumulative world production of nanopowders exceeds more than 100 thousand tons per year. The paper presents results of a comparison of NP obtaining methods by productivity rate and powders quality. The powder quality is assumed to be dispersity, presence of impurity and agglomerates. Productivity rate of the method is considered as the mass of powder, which can produced by one unit per 1 hour (p. 5-9; fig. 1).

**R.S.Zinoviev, S.B.Sapozhnikov, A.V.Bezmelnitsyn**  
EVALUATION OF STRENGTH AND STIFFNESS OF JOURNAL  
BEAING'S GFRP BUSHINGS ..... 10

Numerical and experimental methods for evaluation of transversal shear strength characteristics of wound glass-fabric reinforced plastics were developed for thick-walled bushings of journal bearings. An application of FEA for anisotropic structures with cylindrical symmetry such as bushings of bearings is suitable for finding the stress state and strength of material with the use of information on load and mode of failure.

A vibroacoustic method as NDT for the indirect test of bearing bushing's strength and stiffness without the special sample preparation was developed. Eigenfrequencies are very sensitive to variations in volume fraction of glass fibers, quality of resin curing, presence of delamination cracks, etc. (p.10-18; fig. 7).

**O.N.Komissar, A.K.Khmelnitskiy**  
RUSSIAN COMPETENCE CENTRE FOR AEROSPACE POLYMER COMPOSITE  
STRUCTURES DEVELOPMENT AND PRODUCTION ..... 19

At present, the amount of fibre reinforced polymers being used has become one of the major competitive advantages enhancing the advanced aircraft performance unattainable with the use of metals.

Obninsk Research and Production Enterprise «Technologiya» has been engaged in the development, serial production and delivery of high-tech science-intensive products from polymer composite materials for various branches of industry for more than 30 years (p. 19-25; fig. 13).

**S.T.Mileiko**  
15<sup>TH</sup> EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS (ECCM-15) ..... 26

**S.A.Firstov, V.F.Gorban, N.A.Krapivka, E.P.Pechkovsky, M.V.Karpets,  
S.S.Ponomarev, V.A.Kovyljaev**  
ELEMENT DISTRIBUTION IN AS-CAST MULTICOMPONENT HIGH-ENTROPY  
SINGLE-PHASE ALLOYS WITH BCC CRYSTALLINE LATTICE ..... 48

On the basis of experimental data known and those received in the concerning work the distribution of elements in as-cast multicomponent single-phase high-entropy alloys with BCC crystalline lattice, it is shown by using of electron microprobe X-ray analysis (with resolushion of 2 -4 microns) that the average values of element concentrations in a substitutional solid solution are very close to those of burdening composition. In other words, such alloys after crystallization practically keep conformity to BCC crystal structure and value entropy of mixing, which have been set at their designing. Due to a high value of entropy of mixing of substitutional solid solution, the alloys possess a possibility to preserve the phase structure and a structural state after the subsequent heating, and therefore, mechanical properties up to higher temperatures than multicomponent single-phase BCC-alloys of the same qualitative composition, but in a quantitative ratio they do not correspond to high-entropy alloys, containing one element exceeding 35 - 40 atomic %. (p. 48-64; fig. 4).

УДК 66.0

## СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КАЧЕСТВОМ НАНОПОРОШКОВ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(Поступила в редакцию - 09.07.2012, принята к печати – 26.09.2012)

**М.И.Алымов, В.С.Шустов, А.С.Устюхин, Е.В.Евстратов**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии  
и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Россия*

В настоящее время разработано множество методов синтеза нанопорошков (НП), при этом совокупное мировое производство нанопорошков превосходит более 100 тысяч тонн в год. Данная статья представляет результаты сравнения методов получения НП по производительности и качеству порошка. Под качеством порошка понимается его дисперсность, наличие примесей и агломератов, а производительностью метода считаем массу порошка, которую можно произвести на одной установке за 1 ч.

**Ключевые слова:** нанопорошки, методы получения, производительность, качество порошков.

## CORRELATION BETWEEN A QUALITY OF NANOPOWDERS AND PRODUCTIVITY RATER OF FABRICATION TECHNOLOGY OF THEM

**M.I.Alymov, V.S. Shustov, A.S.Ustuhin, E.V.Evstratov**

*Federal official body of science A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS*

At present, there are many methods for synthesis of nanopowders (NP). The cumulative world production of nanopowders exceeds more than 100 thousand tons per year. The paper presents results of a comparison of NP obtaining methods by productivity rate and powders quality. The powder quality is assumed to be dispersity, presence of impurity and agglomerates. Productivity rate of the method is considered as the mass of powder, which can produced by one unit per 1 hour.

**Keywords:** nanopowders, obtaining methods, productivity, powder's quality.

### 1. Введение

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза нанопорошков (НП) [1]. Совокупное мировое производство нанопорошков превосходит более 100 тысяч тонн в год [2].

Производство большинства видов нанопорошков началось не более десяти лет тому назад. До этого в промышленных количествах производились только кремнезем, глинозем и оксид железа. Научно-исследовательские институты и университеты выпускали в небольших объемах многие из ныне имеющихся нанопорошков для применения в наноисследованиях. Несмотря на широкий ассортимент нанопорошков, доступный в настоящее время, всего лишь некоторые из них производятся в промышленных масштабах и подлежат конкурентному ценообразованию. Цены на порошки значительно разнятся от производителя к производителю. Большинство производителей снабжают ограниченное число отраслей. Поэтому на стоимость производства влияют требуемые свойства материалов, что приводит к значительному разбросу цен на один и тот же тип материала. У большинства производителей порошков нет преискурантов цен, поскольку цена на порошок, прежде всего, зависит от его количества и только во-вторых - от качества [3].

Существуют различные классификации методов синтеза НП. В одной из первых монографий на эту тему [4] методы получения металлических НП делят на две группы: физические и химические. К физическим методам относят, например, механическое измельчение, распыление, конденсацию из паровой фазы в вакууме или при пониженном давлении инертного газа. К химическим методам относят, например, метод электрического диспергирования с образованием коллоидов при электрическом разряде в жидкости, метод восстановления, метод осаждения.

По типу химических реакций, происходящих в ходе изменения фазового состава компонентов, процессы получения НП (как синтеза твердых наночастиц) можно классифицировать следующим образом [5]:

- а) процессы образования твердых наночастиц с участием паровой фазы:
  - синтез в паровой фазе,
  - процессы в паровой – жидкой – твердой фазе (конденсация паров с образованием жидкой фазы и последующем ее затвердевании),
  - взаимодействие паровой и твердой фазы;
- б) взаимодействие в твердой фазе;
- в) процессы образования твердых наночастиц с участием жидких фаз: осаждение, золь-гель метод.

Методы получения НП можно также разделить по временному принципу: непрерывные и циклические. К циклическим методам можно отнести, например, метод восстановления (в лодочках), метод гидротермального синтеза. К непрерывным методам можно отнести метод электрического взрыва проводников, метод испарения – конденсации. Для массового производства НП более приемлемы непрерывные методы.

На производительность метода влияет конструкция и масштаб установки (лабораторная или промышленная). Подробное описание методов синтеза НП можно найти во многих монографиях и обзорах [1]. В данной статье приведены результаты сравнения методов получения НП по производительности и качеству порошка. Под качеством порошка будем понимать его дисперсность, наличие примесей и агломератов. Под производительностью метода (с размерностью г/ч) будем понимать массу порошка, которую можно произвести на одной установке за 1 ч. Под установкой будем понимать комплекс оборудования для синтеза порошка по данному методу. В таблице 1 представлены литературные данные о производительности установок и качеству НП для разных методов синтеза. На рис. 1 представлена диаграмма о производительности установок и качеству НП для разных методов синтеза.

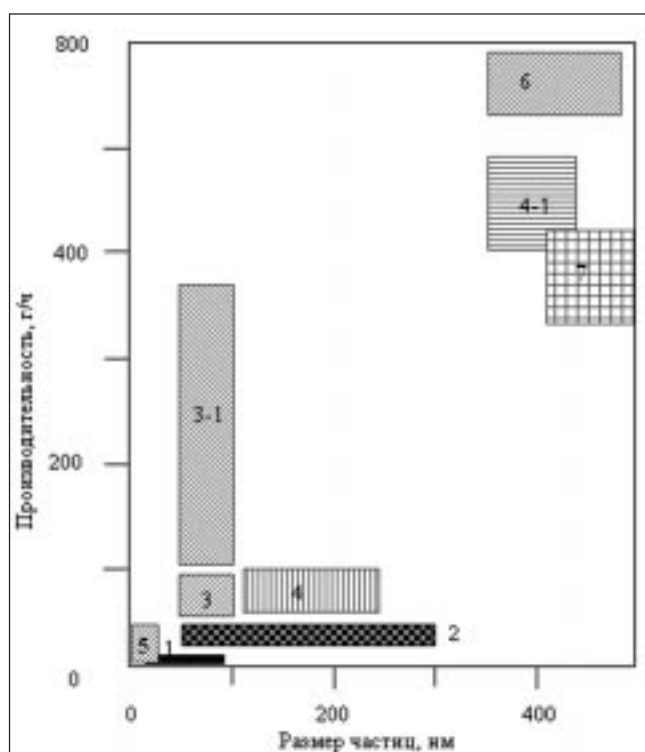
Отдельно следует отметить порошки диоксида кремния, диоксида титана, оксидов железа, которые применяются в качестве пигментов, добавок в резину и др. Порошки диоксида кремния, например, аэросил, давно нашли широкое применение и производятся в огромных количествах.

## 2. Сравнение методов получения НП

1. Методом испарения твердой мишени импульсным пучком электронов в газе низкого давления можно получать агломераты порошков оксида цинка ZnO с удельной поверхностью  $S_{уд}$  до 40 м<sup>2</sup>/г при производительности до 5 г/ч, в том числе ограненных не агломерированных нанопорошков с размером частиц 20-100 нм [6].

2. Для левитационно-струйного метода с увеличением скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, а распределение частиц по размеру сужается, скорость конденсации частиц для никеля изменялась от 0,01 до 10 мг/с [7, 8]. Производительность установки достигает 30 - 50 г/ч при расходе энергии 150 - 200 кВт/ч [9].

3. Для метода электрического взрыва проволоки производительность установки мощностью 5 кВт составляет 50 – 100 г/ч для металлических НП и 100 – 200 г/ч для оксидных НП [10]. Получению металлических НП с размером частиц меньше 50 нм препятствует необходимость использования тонкой проволоки с диаметром меньше 0.3 мм, которая относительно дорога и имеет малую



**Рис. 1. Соотношение между средним размером частиц и производительностью технологических процессов для различных методов синтеза нанопорошков: 1, 2, 3, 4, 5 – металлы, 3-1, 4-1, 6, 7 – соединения металлов (оксиды, карбиды, нитриды)**

*The average particle size versus productivity rate of corresponding technologies: 1, 2, 3, 4, 5 – metal powders, 3-1, 4-1, 6, 7 – oxides, carbides, nitrides*

ции метода плазменной струи показана возможность получения НП никеля со средним размером частиц 20 нм с производительностью 48 г/ч [4]. В случае восстановления в плазме оксидов и хлоридов до металлов (W, Mo, Zr, Al, Fe, Ti, Ni) производительность лабораторных установок составляла не более 100 г/ч [9]. Производительность ВЧ аппаратов для синтеза НП диоксида кремния и диоксида циркония достигает 500 г/ч [9].

Перспективным методом получения нанопорошков является электродуговая плазменная переконденсация. Одна из таких установок создана в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС (Москва) с возможностью опытно-промышленного производства различных наноразмерных порошков мощностью до 2 тонн в год. Изготовленные по данной технологической схеме порошки металлов имеют удельную поверхность 5–30 м<sup>2</sup>/г, содержание активного металла 95 % и более, размер частиц в пределах 50 - 300 нм при их, преимущественно, сферической форме [13].

5. Химико-металлургический метод получения НП заключается в синтезе маловодных гидроксидов (методом гетерофазного взаимодействия) и их термообработке в восстановительной среде (например, в водороде) в случае получения металлических (или металлокерамических) порошков или на воздухе в случае получения оксидных порошков [1]. Лабораторная установка позволяет синтезировать около 20 – 30 г металлических НП за 5 – 8 ч.

механическую прочность для обеспечения непрерывной подачи. Выход порошка с размером частиц 50 - 100 нм для разных металлов составляет 50-200 г/ч при потреблении энергии 50-25 кВтч/кг. Однако при выходе, превышающем 100 г/ч, возникают проблемы, связанные с сильной агломерацией частиц, вызванной их высокой концентрацией в потоке газа и снижением скорости закалки [11]. В оптимизированном режиме метод позволяет получать 370 г/ч порошка с характерным размером частиц оксида алюминия 30 нм (удельная поверхность 55 м<sup>2</sup>/г) и энергозатратами не более 2 кВтч/кг. Получаемые НП содержат  $\gamma$ - и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соотношение между которыми может изменяться в широких пределах изменением условий взрыва [11].

Метод электрического взрыва проволоки в сочетании с аэродинамической сепарацией и, при необходимости, седиментацией позволяет получать слабоагрегированные нанопорошки оксида циркония ZrO<sub>2</sub> со сферической формой частиц. Использование режима горения капель позволяет увеличить удельную поверхность получаемых порошков до  $\approx$  60 м<sup>2</sup>/г в азоте и до  $\approx$  70 м<sup>2</sup>/г в аргоне. Выход нанодисперсии достигает 21 % в азоте и 28 % в аргоне. Производительность установки при непрерывной работе достигает 0,6 кг/ч по всему порошку или 0,2 кг/ч по нанодисперсии [12].

4. Значительное распространение получили плазменные методы синтеза НП. При реализа-

Таблица 1

**Средний размер частиц НП и производительность установок для разных методов получения**

	Название метода	Средний размер частиц, производительность
1	Метод испарения и конденсации (пере-конденсации, дистилляции)	1 – 1000 нм [2], 8 – 10 нм [16]; оксиды, 3-5 нм, 12 г/ч [17]; ZnO, 20-100 нм, 5 г/ч, [18].
2	Левитационно-струйный метод	Никель, 10 - 500 нм, скорость конденсации 0,01 - 10 мг/с [7, 8]; 30-50 г/ч, [9].
3	Электрический взрыв проволок	Металлические НП, 50 – 100 г/ч, оксидные НП 100 – 200 г/ч [10]. 50-100 нм [11]. Оксид алюминия, 30 нм, 370 г/ч [11]. ZrO <sub>2</sub> , нанофракция, 200 г/ч [12].
4	Плазмохимический метод	Ni (20 нм) 48 г/ч [2]. Металлы (W, Mo, Zr, Al, Fe, Ti, Ni) 100 г/ч [9]. SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , 500 г/ч [9]. Металлы, 50 - 300 нм, 2 т/г [13].
5	Химико-металлургический метод	Fe, Ni, Co, Cu, W, Mo, 10 – 100 нм, 20 г за 8 ч [2]
6	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	WC 100 – 300 нм [19]. AlN, 4 кг/ч, [14].
7	Гидриднокальциевый метод	Карбиды металлов 2-3 т/г (0,4 кг/ч) [15].

6. На основании опыта производства различных порошков по данным ИСМАН производительность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получения, например нитрида алюминия AlN, составляет 4 кг/ч [14].

7. Гидридно-кальциевый метод, разработанный для получения порошков металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов, заключается в получении порошка карбида титана в результате совместного восстановления и карбидизации оксида титана гидридом и карбидом кальция при нагреве смеси порошков TiO<sub>2</sub>+CaH<sub>2</sub>+CaC<sub>2</sub> [15]. Производительность опытно-промышленных установок для синтеза карбида титана гидридно-кальциевым методом составляет около 0,4 кг/ч.

**Заключение**

Производительность методов получения НП уменьшается с увеличением требований к дисперсности порошка (малый средний размер частиц, узкое распределение частиц по размерам, низкое содержание примесей). Из методов получивших промышленное применение наибольшую производительность имеют методы синтеза оксидов. Методы получения металлических порошков менее производительны, однако при этом возможно достижение более высокой дисперсности.

*Работа поддержана РФФИ (грант № 11-08-00105-а).*



**Библиографический список**

1. Алымов М.И., *Порошковая металлургия нанокристаллических материалов*, М.: Наука, 2007, с. 169.
2. Стороженко П.А., Нанопорошки – технология сегодняшнего дня, *Российские нанотехнологии*, 2009, № 1-2, с. 10-15.
3. Нанопорошки описание мирового рынка - Аналитика – Abercade.
4. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н., *Физические явления в ультрадисперсных средах*, М.: Энергоатомиздат. 1984, с. 224.
5. Шевченко В.Я., Баринин С.М., *Техническая керамика*, М.: Наука, 1993, с.187.
6. Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури, *Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение: Учебн. пособие.* – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
7. Ген М.Я., Миллер А.В., Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов, *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1983, № 2, с. 150-154.
8. Кондратьева Т.А., Морозов Ю.Г., Чернов Е.А., Влияние условий получения на свойства ультрадисперсного порошка никеля, *Порошковая металлургия*, 1987, № 10, с. 19-22.
9. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И., Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения, *Российские нанотехнологии*, 2009, № 1-2, с. 27-39.
10. Kotov Yu.A., Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders, *J. of Nanoparticle Research*, 2003, **V.5**, p.539-550.
11. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки, *Российские нанотехнологии*, 2009, № 1-2, с. 40 - 49.
12. Багазеев А.В., Котов Ю.А., Медведев А.И. и др., Характеристики электровзрывных нанопорошков  $ZrO_2$ , *Российские нанотехнологии*, 2010, № 9 – 10, с. 101 - 108.
13. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А., Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах, *Российские нанотехнологии*, 2010. № 9-10, с. 27-39.
14. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., *Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебн. пособие.* Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
15. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., *Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов*, – М.: Издательство МИТХТ, 2012, с. 248.
16. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T. and Suenaga K., High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials, *Nanostructured Mater.*, 1995, v. **6**, № 1-4, p.115-124.
17. В.Г. Ильвес, Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, С. К. Rhee, Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов, *Российские нанотехнологии*, 2007, № 9-10, с. 96-101.
18. В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, Получение нанопорошков ZnO и Zn-ZnO методом испарения импульсным пучком электронов в газе низкого давления, *Российские нанотехнологии*, 2011, № 1 – 2, с.128 - 134.
19. И. П. Боровинская, Т. И. Игнатъева, В. И. Вершинников, О. М. Емельянова, В. Н. Семенова, Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерных порошков тугоплавких соединений, *Российские нанотехнологии*, 2007, № 3-4, с. 114-119.

**Сведения об авторах.**

**М.И. Алымов:** д-р техн. наук, проф., член-корр. РАН, заведующий лабораторией физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов Института металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия, e-mail: alymov@imet.ac.ru, тел./факс: 8-499-135-8641;

**В.С. Шустов:** и.о.м.н.с. Института металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия, e-mail: \_Nemo\_73@mail.ru, тел./факс: 8-499-135-8641;

**А.С. Устюхин:** инженер-исследователь Института металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия, e-mail: fcbneo@yandex.ru, тел./факс: 8-499-135-8641;

**Е.В. Евстратов:** канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Института металлургии и материаловедения РАН, Москва, Россия, e-mail: evev@imet.ac.ru, тел./факс: 8-499-135-8641.

621.822.7

## ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ И ЖЕСТКОСТИ ВКЛАДЫШЕЙ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКА

Получена редакцией 5.09.2012г., принята к печати - 21.09.2012г.

Р.С.Зиновьев<sup>1</sup>, С.Б.Сапожников<sup>2</sup>, А.В.Безмельницын<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «НПП «Полидор», Челябинск

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет  
(Национальный исследовательский университет)», Челябинск

В работе предложены расчётно-экспериментальные методы оценки трансверсальных и сдвиговых прочностных характеристик намоточных стеклопластиков в изделиях на примере толстостенных вкладышей (колец) подшипников скольжения. Метод конечных элементов для таких анизотропных колец с учетом осевой симметрии оказался удобным для оценки прочностных характеристик с использованием данных о нагрузках разрушения и модах. Неразрушающий метод (виброакустика) предложен в качестве непрямого контроля прочности и жесткости без специального приготовления образцов. Собственные частоты свободных колебаний являются очень чувствительными к вариации объемной доли волокон, полноте отверждения связующего, присутствию трещин расслоения и пр.

**Ключевые слова:** стеклопластик, подшипник скольжения, втулка, трансверсально-сдвиговая прочность, испытания, расчеты напряженного состояния

## EVALUATION OF STRENGTH AND STIFFNESS OF JOURNAL BEARING'S GFRP BUSHINGS

R.S.Zinoviev<sup>1</sup>, S.B.Sapozhnikov<sup>2</sup>, A.V.Bezmelnitsyn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SPE «Polidor», Ltd, Chelyabinsk

<sup>2</sup>FSBEI HEI «South Ural State University (National research university)», Chelyabinsk

Numerical and experimental methods for evaluation of transversal shear strength characteristics of wound glass-fabric reinforced plastics were developed for thick-walled bushings of journal bearings. An application of FEA for anisotropic structures with cylindrical symmetry such as bushings of bearings is suitable for finding the stress state and strength of material with the use of information on load and mode of failure.

A vibroacoustic method as NDT for the indirect test of bearing bushing's strength and stiffness without the special sample preparation was developed. Eigenfrequencies are very sensitive to variations in volume fraction of glass fibers, quality of resin curing, presence of delamination cracks, etc.

**Key words:** GFRP, journal bearing, bushing, transversal/shear strength, test, stress-strain analysis

### 1. Введение

Современная практика проектирования машин предполагает замену бронзовых втулок подшипников скольжения на разрезные (или целые) композитные втулки, изготовленные из ПТФЭ, поли-

уретана, нейлона и других термопластов, наполненных короткими волокнами [1]. Но эти композиты не в состоянии выдержать большие радиальные нагрузки в малоподвижных опорах дорожных машин из-за низкой радиально-сдвиговой прочности [2]. Только полимерные композиты с непрерывными волокнами являются приемлемыми в этих случаях, заменяя с теми же размерами бронзовые детали в процессе ремонта машин.

Конструкционный композит для подшипников скольжения является системой, содержащей две фазы на микроуровне: ленту из стеклоткани и отвержденный полимер, свойства которых соответствуют условиям использования. Изготовление композитного материала и изделия в целом происходит одновременно, поскольку пропитка полимерным связующим и намотка с натяжением стеклоленты на оправку, процедура отверждения – этапы одного процесса [3]. Объемная доля полимера, натяжение при намотке и параметры процесса отверждения – основные факторы, влияющие на механические свойства композита.

Вкладыши подшипников скольжения являются ответственными элементами машин и должны подвергаться тестированию после изготовления и, что важнее, перед установкой. Прочность при радиальном растяжении, сжатии и межслойном сдвиге толстостенных колец, полученных намоткой, является предметом данного исследования.

Поскольку вырезать стандартные образцы из изделий для указанных испытаний не представляется возможным, предлагается использование не прямых способов с широким применением метода конечных элементов (МКЭ) для анализа напряженного состояния и оценки прочности.

## 2. Материал и технология

Для изготовления вкладышей в данной работе была использована стеклолента сатинового переплетения и эпоксифенольная смола с добавлением 10% этанола для ускорения процесса пропитки. Усилие натяжения ленты при намотке составляло ~50 Н/см, что обеспечивало обжатие препрега на оправке в процессе окружной намотки. Для снижения вязкости смолы в процессе намотки использовался ИК-подогрев до температуры 70-80 °С. После намотки оправка оборачивалась хлопчатобумажной лентой с натяжением ~60 Н/см. Типовой процесс отверждения состоял из этапов: 90 °С (2 часа), 120 °С (2 часа) 160 °С (8 часов), охлаждение с печью (скорость ~5-10 °С/ч для предотвращения образования трещин расслоения). Обработанные на токарном станке кольца имели следующие размеры: диаметр  $d = 120$  мм, толщина  $h = 6$  мм, ширина  $b = 30$  мм. Плотность материала  $\rho = 1,68-1,72$  г/см<sup>3</sup>. Средняя объемная доля волокон  $V = 38\%$ .

Упругие константы были определены для такого же композита на плоских образцах с той же объемной долей волокон:  $E_x \approx E_y = 14,9$  ГПа,  $E_z = 5,8$  ГПа,  $G_{xz} \approx G_{yz} = 2,9$  ГПа,  $G_{xy} = 4,2$  ГПа,  $\nu_{xz} \approx \nu_{yz} = 0,05$ ;  $\nu_{xy} = 0,15$  ( $x, y$  – направления утка и основы,  $z$  – направление нормали к плоскости  $xy$ ).

В процессе работы максимальное радиальное давление между валом и втулкой подшипника скольжения достигает 100 МПа, а сдвиговые напряжения ~20 МПа (коэффициент трения около 0,2). Таким образом, предел прочности при радиальном сжатии должен быть около 150 МПа, сдвиговая прочность – 30 МПа, с тем, чтобы обеспечить коэффициент запаса не менее 1,5.

Очевидно, изменение усилия натяжения может повлиять на условия уплотнения препрега при намотке, на количество смолы в слое и его механические свойства через объемную долю волокон и общую плотность. Изменение параметров термообработки может также повлиять на полноту отверждения смолы, межслойную прочность и упругие характеристики стеклопластика. Следовательно, необходимо разработать простые и эффективные методы определения значимых механических свойств композитного материала из испытаний готовых изделий (разрезных или целых колец).

### 3. Методы испытаний

При проведении испытаний в физическом и вычислительном экспериментах все материалы принимаются локально ортотропными, однородными, без начальных напряжений. Реальные испытания проведены на двухколонной электромеханической машине INSTRON 5882. Измерение нагрузки производится с помощью силоизмерительной ячейки на 5 кН, а измерение перемещений образцов – по перемещению захватов. Скорость перемещения захватов составляла 10 мм/мин.

#### 3.1. Растяжение

Растяжение разрезных колец-вкладышей сопровождается разгибом, что создает условия для появления трансверсальных растягивающих напряжений [5] и, как следствие, - расслоения (рис. 1). Типичные диаграммы «нагрузка – перемещение захватов» приведены на (рис. 2), где небольшие скачки соответствуют проскальзыванию образца по опорам – круглым штифтам, а большие скачки – разрушению от расслоения (резко падает жесткость образца). Нагрузки разрушения лежат в интервале 220-400 Н, средняя нагрузка  $P^* = 305$  Н.

Результаты вычислительного эксперимента (МКЭ, пакет ANSYS WorkBench) в цилиндрической координатной системе приведены на рис. 3, 4. При нагрузке 305 Н максимальное значение окружных напряжений равно  $\sigma_y = 113$  МПа. Расчет по формулам сопротивления материалов (внецентренное растяжение бруса прямоугольного сечения) дает 96,7 МПа. Погрешность простых формул составила 15%.

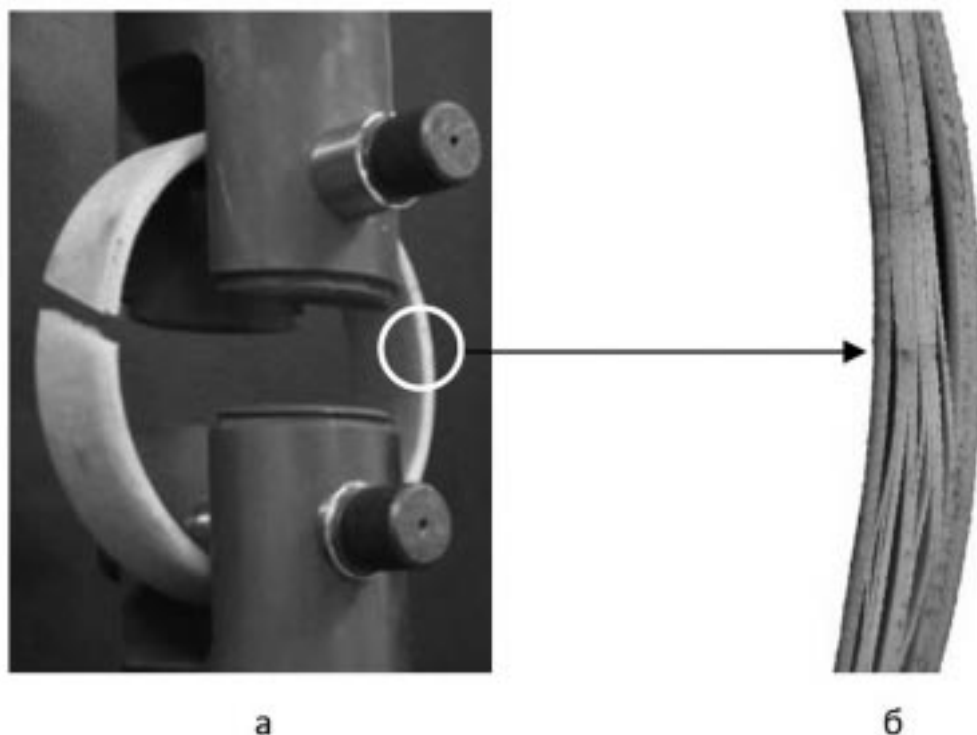


Рис. 1. Образец в захватах (а), расслоение (б)

*A specimen in the testing mashine (a). Delamination (б)*

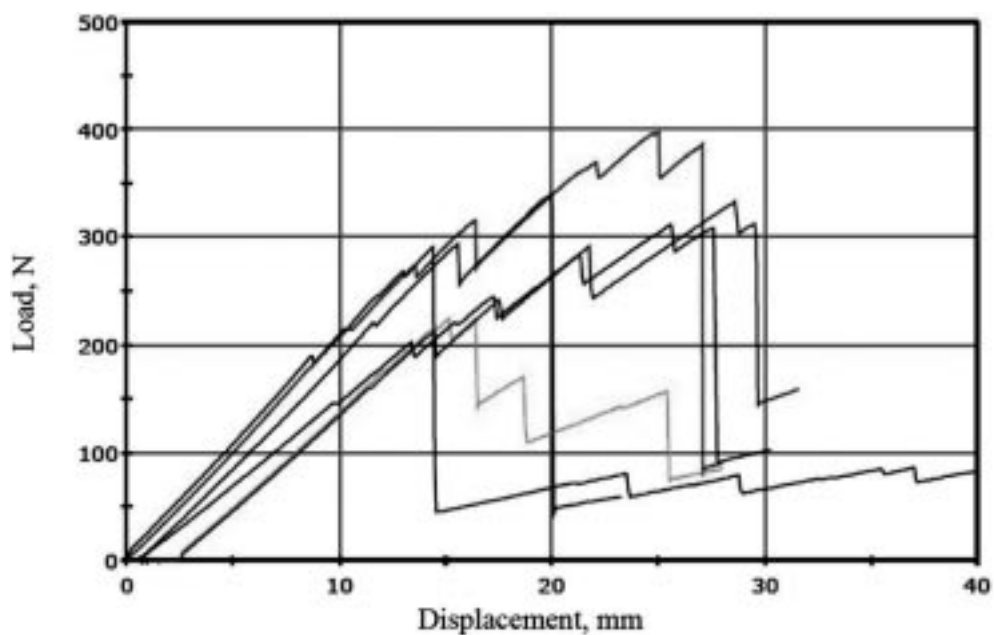


Рис. 2. Диаграммы «нагрузка – перемещение захватов» для разрезных колец  
The load versus displacement' for split rings

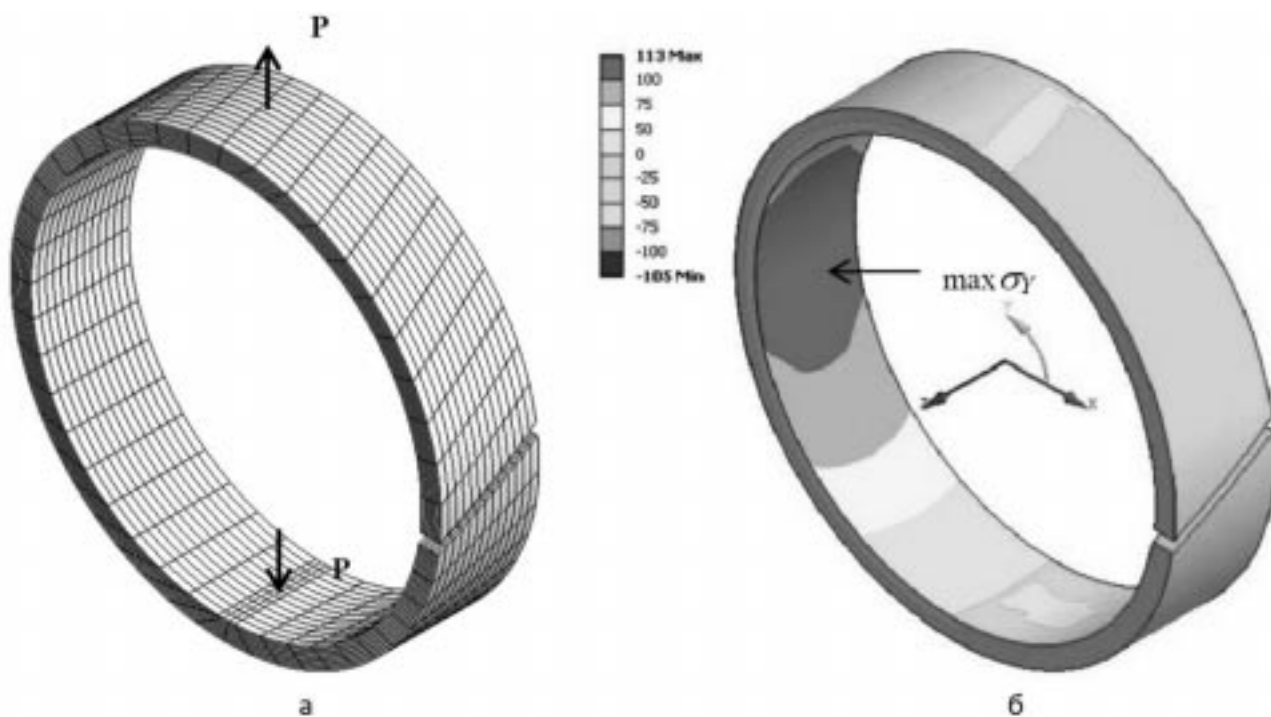


Рис. 3. Конечно-элементная сетка (а) и картина окружных напряжений  $s_y$  (б)  
FE mesh (a) and circumferential stress  $s_y$  (б).

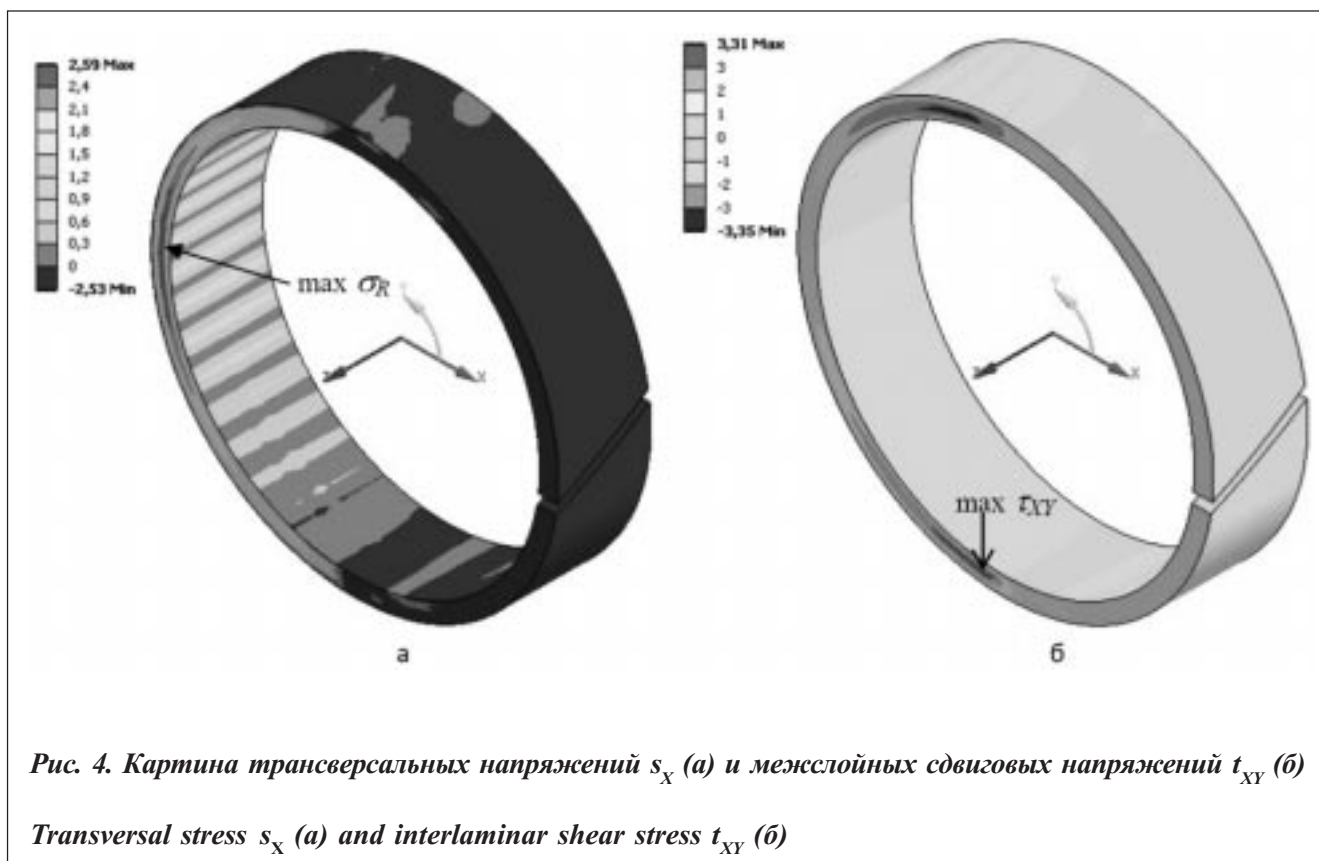


Рис. 4. Картина трансверсальных напряжений  $s_x$  (а) и межслойных сдвиговых напряжений  $t_{xy}$  (б)

Transversal stress  $s_x$  (а) and interlaminar shear stress  $t_{xy}$  (б)

Расчет трансверсальных напряжений растяжения в соответствии с [5] можно провести по приближенной зависимости:

$$\sigma_R = 1,5 P/(bh) = 2,54 \text{ МПа}$$

Расчет МКЭ дает значение  $s_R = 2,59 \text{ МПа}$ . Различие менее 1%.

Максимальные сдвиговые напряжения, рассчитанные МКЭ, составили 3,31 МПа, тогда как по формулам сопротивления материалов [4] – 2,54 МПа. Погрешность простых формул составила 30%. Максимальные межслойные сдвиговые напряжения также могут быть причиной расслоения, так как типичный предел прочности на сдвиг стеклопластиков лишь в 1,4-1,6 раз превышает предел прочности при трансверсальном растяжении [6]. Следует, однако, заметить, что остаточные растягивающие трансверсальные напряжения в цельных (неразрезных) кольцах могут заметно изменить отмеченное отношение. Выполнение разреза существенно снижает остаточные напряжения, поэтому на практике предпочтительнее использовать разрезные кольца.

### 3.2. Радиальное сжатие

Для оценки предела прочности при радиальном сжатии было разработано и изготовлено специальное нагрузочное приспособление, состоящее из двух частей, которые прикладывают однородное сжатие к фрагменту стеклопластикового кольца, используя цилиндрические поверхности, совпадающие по кривизне с верхней и нижней поверхностью фрагмента. Предел прочности при

радиальном сжатии стеклопластика, полученный с помощью данного приспособления равен 320-350 МПа, что вполне достаточно для приложений.

### 3.3. Изгиб короткой кривой балки

Если вырезать сегмент кольца с центральным углом 45-60° и приложить нагрузку по схеме трехточечного изгиба (рис. 5а), можно получить разрушение по моде межслойного сдвига. Диаграммы нагружения приведены на рис. 5б. Скачки на диаграммах соответствуют проскальзыванию образца по опорам. Такое положение образца обеспечивает получение сжимающих трансверсальных напряжений (расчет МКЭ, рис. 6с) и разрушение от сдвига становится реальным.

Нагрузки разрушения при сдвиге лежат в пределах 1,88-2,76 кН, (рис. 5б). Для среднего значения нагрузки разрушения  $P^* = 2,2$  кН напряженное состояние кривого бруса показано на (рис. 6, а-г).

Здесь можно отметить предел прочности при сдвиге  $\tau_{xy} = 11,4$  МПа и радиальное сжатие лишь 1,1 МПа. Окружные напряжения изгиба намного меньше предела прочности и составляют

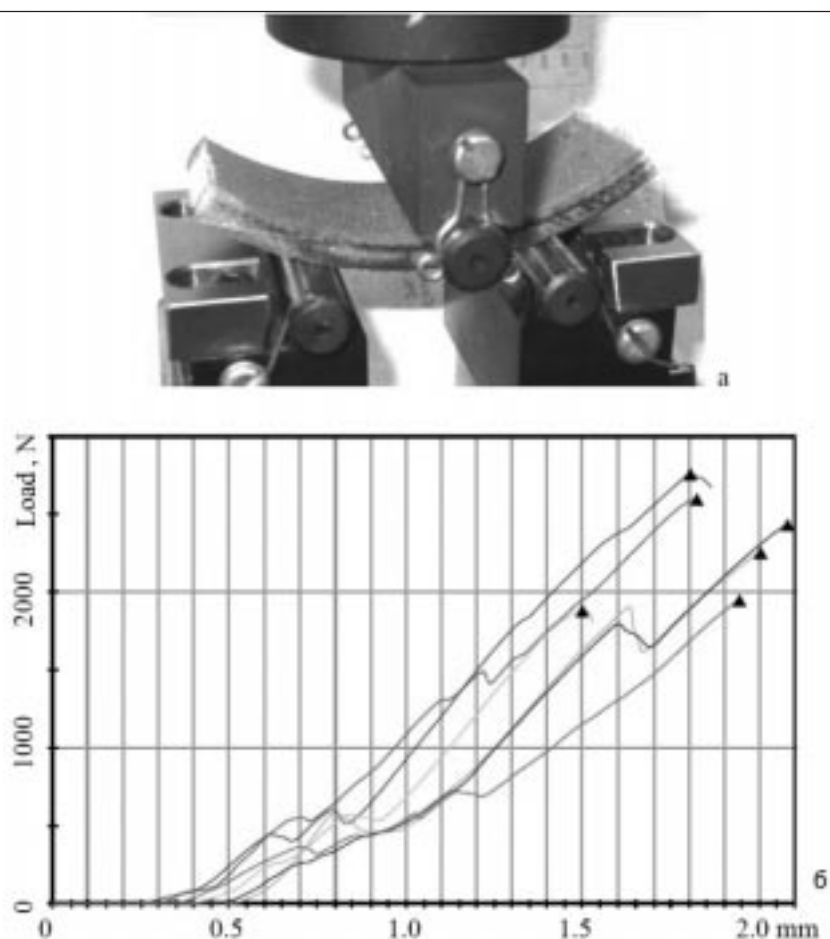
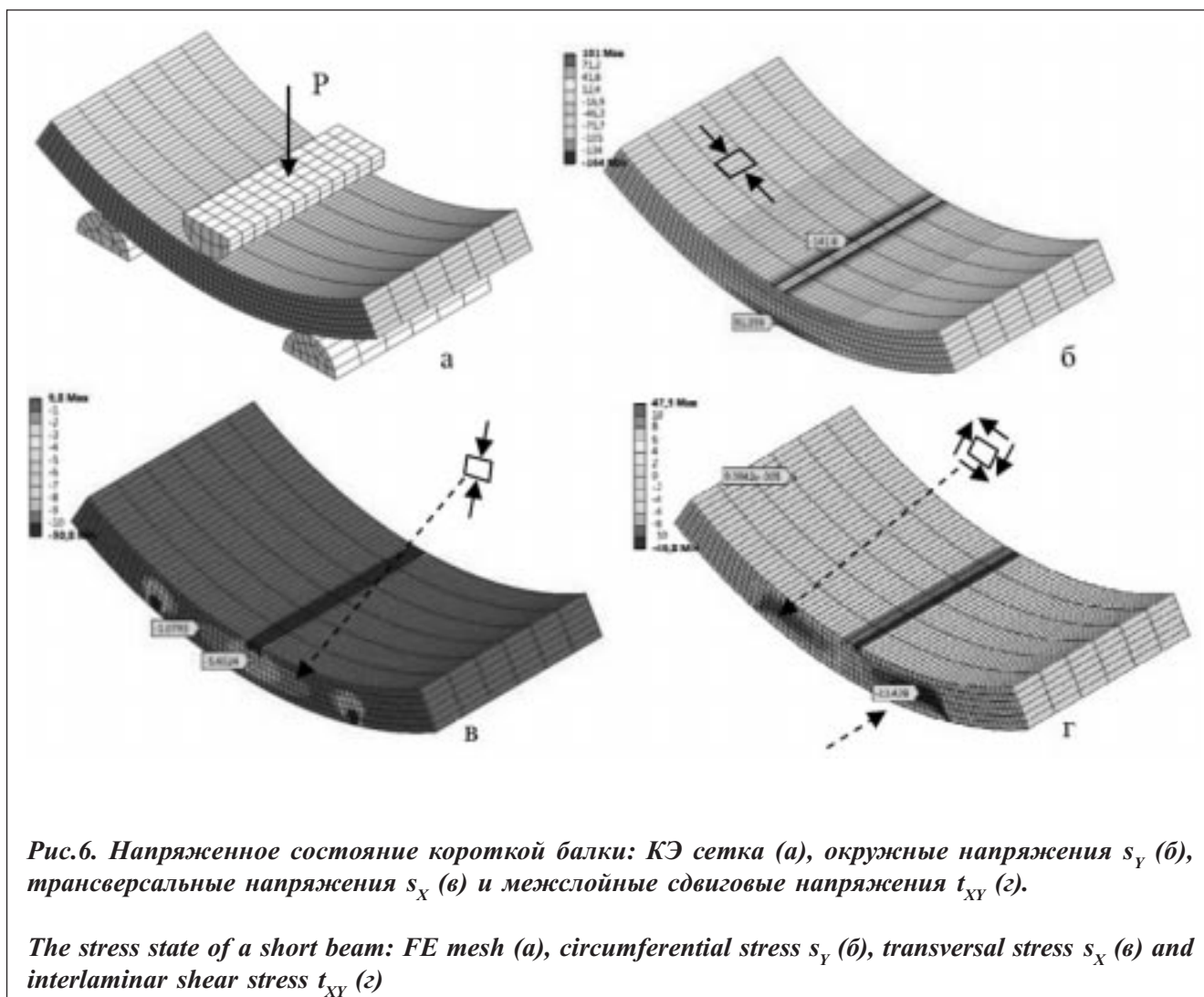


Рис. 5. Нагрузочное приспособление с образцом (а) и кривые «нагрузка – перемещение захвата» при изгибе

*A specimen under bending (a), the load versus displacement*



$\sigma_y = 142$  МПа. Сравнивая полученные значения напряжений при разрушающей нагрузке с типичными величинами предела прочности стеклопластиков, можно заметить, что прочность намоточного стеклопластика очень низка. Анализ показал, что причиной явилось присутствие замазливателя (парафиновой эмульсии) на стекловолокнах. После контроля операции очистки/отмывки стеклоленты от замазливателя поперечно-сдвиговая прочность композита в кольцах увеличилась до 45-50 МПа, и разрушение колец стало происходить от сжимающих напряжений при изгибе на наружной поверхности в зоне сжатия.

### 3.4. Виброакустические испытания

Возбуждение колебаний свободного кольца коротким ударом (неразрушающие испытания) может дать информацию о нескольких первых собственных формах и частотах колебаний по изгибным и крутильным формам. В работе использован внешний микрофон, звуковая карта типового персонального компьютера и встроенное программное обеспечение (операционная система Windows XP) для записи акустического сигнала и свободно распространяемое приложение *PowerGraph* [7] для его обработки с целью получения частотного спектра. В экспериментах были





получены три первых собственных частоты колебаний: 90,2 Гц; 108 и 201 Гц. Конечно-элементное моделирование дает 89,9; 106,7 и 195,9 Гц, (рис. 6).

Для первых трех мод различия экспериментальных и вычисленных значений частот свободных колебаний составило меньше 2%. Если отверждение связующего неполное, все характеристики упругости существенно снижаются, тогда как плотность остается на прежнем уровне. Расчет показывает, что для случая 10% снижения констант упругости будет получено 5% снижение частот собственных колебаний, что легко фиксируется в эксперименте.

При наличии расслоения от действия трансверсальных напряжений растяжения после завершения отверждения связующего или при неаккуратном обращении (чрезмерном растяжении/сжатии кольца) первые и вторые значения собственных частот остаются практически теми же, тогда как частота крутильной моды падает на 50-80%. Декремент затухания колебаний также является очень чувствительным к технологическим несовершенствам: наличие трещин расслоения увеличивает его в 2-3 раза.

### Выводы

В работе предложены две испытательные техники: квазистатическая (растяжение с изгибом) для исследования прочностных характеристик стеклопластиковых колец, полученных технологией мокрой намотки препрега, и виброакустическая, неразрушающая (создает изгиб/кручение после короткого удара) для оценки стабильности технологии производства и отсутствия трещин расслоения. Показано, что технологические ошибки типа остатков парафинового замасливателя на стеклоткани перед ее пропиткой эпоксифенольным связующим могут почти в 10 раз снизить трансверсально-сдвиговые прочностные характеристики материала. При этом предел прочности при радиальном сжатии остается на приемлемом уровне и собственные частоты остаются теми же, что и для хорошо отмытой стеклоткани и полностью отвержден-

ной смолы. Наличие незаметных визуально трещин расслоения снижает частоту крутильной формы колебаний колец на 60-80%.

Таким образом, сочетание выборочных разрушающих тестов с неразрушающими виброакустическими испытаниями может обеспечить полный контроль качества ответственных конструктивных элементов - втулок подшипников скольжения из стеклопластика.

### Библиографический список

1. Neale M. J., The Tribology handbook (2nd ed.) - Oxford: Butterworth, 1995, 588 pp.
2. Зиновьев Р.С., Мережко Ю.А., Ярош В.Г., Экспериментальная отработка антифрикционных подшипников скольжения из армированных реактопластов, *Сб. трудов 3-й Всероссийской школы «Проблемы проектирования неоднородных конструкций»*, Миасс: Научно-образовательный центр, 1995, с. 57-77.
3. Daniel I.M., Ishai O., Engineering Mechanics of Composite Materials. 2<sup>nd</sup> ed. - Oxford: Oxford university press, 2006, 411 pp.
4. Beer F.P., Johnson E.R., Mechanics of Materials, 2<sup>nd</sup> ed. - McGraw-Hill, New York, 1992, p. 740.
5. Hiel C.C., Sumich M., Chappell D.P., A Curved Beam Test for Determination of Interlaminar Tensile Strength of a Laminated Composite, *J. Composite Materials*, 1991, **25**, pp.854-868.
6. Сапожников С.Б., Дефекты и прочность армированных пластиков, Монография, Челябинск: ЧГТУ, 1994., 164 с.
7. <http://www.lcard.ru/pgraph>

### Сведения об авторах

**Р.С.Зиновьев:** канд. техн. наук, технический директор ЗАО НПП «Полидор», г. Челябинск, Россия, garolidor@mail.ru, тел. +7(351) 203 34 89.

**С.Б.Сапожников\*:** д-р техн. наук, проф., проф. кафедры Прикладной механики, динамики и прочности машин Южно-Уральского государственного университета, Челябинск, Россия, sbs@susu.ac.ru, тел +7(351) 267 91 19.

**А.В.Безмельницын:** аспирант кафедры Прикладной механики, динамики и прочности машин Южно-Уральского государственного университета, Челябинск, Россия, alexandr00786@gmail.com, тел +7(951) 778 35 14.

**РОССИЙСКИЙ ЦЕНТР КОМПЕТЕНЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ  
И ПРОИЗВОДСТВУ АЭРОКОСМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>**

(Поступила в редакцию 28.08.12, принята к печати - 02.09.2012г.)

**О.Н.Комиссар, А.К.Хмельницкий**

*ОАО «ОНПП «Технология», Обнинск*

В настоящее время объём применения полимерных композиционных материалов стал одним из ключевых конкурентных преимуществ, поднимающих эксплуатационные характеристики новых летательных аппаратов на качественно новый уровень, не достижимый при использовании металлов.

Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» более тридцати лет успешно занимается разработкой, серийным производством и поставкой высокотехнологичной, наукоемкой продукции из армированных пластиков для многих отраслей промышленности.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, система терморегулирования, обтекатель ракеты-носителя, панель кессона.

**RUSSIAN COMPETENCE CENTRE FOR AEROSPACE POLYMER COMPOSITE  
STRUCTURES DEVELOPMENT AND PRODUCTION<sup>2</sup>**

**O.N.Komissar, A.K.Khmelnitskiy**

*OJSC «Obninsk Research and Production Enterprise «Technologiya»*

At present, the amount of fibre reinforced polymers being used has become one of the major competitive advantages enhancing the advanced aircraft performance unattainable with the use of metals.

Obninsk Research and Production Enterprise «Technologiya» has been engaged in the development, serial production and delivery of high-tech science-intensive products from polymer composite materials for various branches of industry for more than 30 years.

**Key words:** fibre reinforced polymers, temperature control system, launcher fairing, torsion box panel.

Обнинское научно-производственное предприятие «Технология», входящее в состав холдинга «РТ-Химкомпозит» ГК «Ростехнологии», образовано более 50-ти лет назад в качестве экспериментального завода для производства изделий из неметаллических материалов. Сегодня предприятие представляет собой уникальный для российской экономики центр компетенции, который состоит из научного центра, выполняющего фундаментальные, опережающие исследования и прикладные разработки, и современного серийного производства изделий из полимерных композиционных, керамических и стеклообразных материалов.

Высокий научно-технический потенциал предприятия обусловлен наличием комплексной материаловедческой, проектно-конструкторской, технологической, лабораторно-испытательной и производственной базой в сочетании с высококвалифицированными специалистами и богатым опытом разработки и внедрения перспективных конструкций, передовых технологий и серийного производства агрегатов из полимерных композиционных материалов (ПКМ) для отечественных пассажирских и спортивных самолетов, вертолетов, ракет-носителей, космических аппаратов.

<sup>1</sup>Доклад представлен на Российско-французском симпозиуме по композитным материалам, июль 2012, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Reported at Russia-French Symposium on Composite Materials, July, 2012, Saint Petersburg

Доля инновационной продукции в общем объеме продукции предприятия сегодня достигает 86%. Годовая выработка по отдельным видам продукции достигает 3 млн. рублей (в расчете на одного работающего) и достигается за счет повышения интенсивности труда при внедрении современных технологий и высокого качества продукции. При этом объем поставок продукции из ПКМ на российские и зарубежные рынки ежегодно увеличивается не менее чем на 30%, в том числе за счет разработки и выпуска новой номенклатуры наукоемкой продукции. Он достиг уровня более 25 тонн углепластиковых конструкций в год.

Обнинский центр компетенций имеет более чем тридцатилетний опыт работы с углепластиковыми конструкциями для авиационной и ракетно-космической техники: начиная с космического корабля «Буран», для которого были изготовлены крупногабаритные углепластиковые створки отсека полезного груза, до перспективного пассажирского самолета МС-21 и авиационного двигателя Sam-146. Опыт, наработанный во имя успеха программы «Энергия-Буран», дал импульс новым идеям, а научный задел, умение максимально уменьшать вес конструкций при рекордно-высокой прочности позволило предприятию в свое время начать серийное производство углепластиковых оболочек головных обтекателей ракет-носителей «Протон-М», «Рокот» и «Ангара» (рис. 1, 2, 3). Благодаря использованию углепластика вес конструкции уменьшился на полторы тонны. Кроме того облегченный обтекатель с сотовой конструкцией в основе выполняет ещё одну функцию - защиту космических аппаратов от шума, что позволило отказаться от объемных звукопоглощающих матов, толщиной до метра, и высвободило дополнительное пространство для полезной нагрузки. Стоит отметить, что российские аналоги комплектующих для космических аппаратов отличаются не только высоким качеством, но и низкой ценой.

Сейчас ОНПП «Технология» активно вовлечено в 4-й этап модернизации ракеты-носителя «Протон-М», в процесс непрерывной модификации углепластиковых оболочек головных обтекателей увеличенных габаритов с диаметром более 4 м и площадью более 30 м<sup>2</sup>, интегральных цилиндрических отсеков, обтекателей ступеней и разгонных блоков ракет-носителей.

Решая задачи создания экономически эффективных способов производства легких конструкций с использованием полимерных композиционных материалов (ПКМ) на качественно новом уровне специалисты ОНПП «Технология» освоили один из новых методов формования композитных деталей - метод RTM (Resin Transfer Moulding), основанный на процессе пропитки смолой волокнистого наполнителя под давлением.

Сегодня, когда разработаны новые высококачественные связующие для метода пропитки под давлением, для RTM-метода может быть использован целый ряд связующих на основе полиэфирных, эпоксидных, фенольных смол, имеющих низкую вязкость в течение всего времени пропитки. Использование таких смол позволяет изготавливать крупногабаритные изделия с высокой долей содержания волокна без подачи чрезмерно высокого давления.

Несмотря на сложность и высокую стоимость оборудования для RTM-процесса, такой способ производства композитных конструкций имеет ряд неоспоримых преимуществ перед стандартным автоклавным методом формования. Помимо полной автоматизации производственного цикла оборудование позволяет изготавливать детали:

- площадью до 2,5 м<sup>2</sup> (и до 30 м<sup>2</sup> методом инфузии);
- сложной формы и с точно выдержанными размерами;
- высокого качества;



Рис. 1. Цилиндрическая оболочка головного обтекателя ракеты-носителя «Протон-М»

*Cylindrical shell for PROTON-M launcher nose fairing*



*Рис.2 Интегральная оболочка головного обтекателя ракеты-носителя «Ангара»*

*Integrated shell for ANGARA launcher nose fairing*



*Рис. 4. Формообразующая оснастка*

*Forming tooling*



*Рис. 3. Выкладка обшивки для обтекателя ракеты-носителя*

*Laying up of launcher fairing skin*



*Рис. 5. Интегральная платформа КА «Рамос»*

*Integrated platform of RAMOS space vehicle*

- равнотолщинные и с двумя гладкими сторонами.

Экономическая эффективность RTM-метода достигается за счет использования предварительно собранных форм из волокнистого наполнителя (преформ). Таким образом, сводится к минимуму ручной труд, а быстрый цикл отверждения приводит к уменьшению капитальных затрат.

В настоящее время для изготовления конструкций из ПКМ на предприятии освоено производство неметаллической оснастки площадью  $\sim 30 \text{ м}^2$ . Для изготовления формообразующей углепластиковой оболочки неметаллической оснастки используется метод инфузии специализированной смолы, обеспечивающей температуру стеклования около  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Применение инфузии при изготовлении формообразующей оболочки обеспечивает высокое качество поверхности для сложных контуров, при этом ресурс оснастки составляет не менее 500 циклов (рис. 4).

Для проектирования и производства деталей и узлов из ПКМ освоено и внедрено в производство программное обеспечение FiberSim. Его применение на стадии автоматизированного раскроя препрегов с использованием систем лазерного проецирования при выкладке многослойных крупногабаритных деталей (площадью до  $15 \text{ м}^2$ ) сложной формы позволило вдвое сократить технологический цикл, а сроки подготовки производства на 20-30%, значительно снизив отходы материалов.

Разработка и производство размеростабильных конструкций из ПКМ для космических летательных аппаратов - ещё одна область, где давно и успешно работают специалисты из Обнинского центра компетенций. За десятилетия большого труда был создан широкий спектр комплектующих, устойчивый к огромному перепаду температур в космосе, для космических аппаратов «Рамос», «Электро», «Ямал-300», «Карат», Экспресс МД, «Кондор» и др. (рис. 5).

Самые последние исследования специалистов предприятия связаны с разработкой и производством трехслойных панелей систем терморегулирования (СТР) и каркасов солнечных

батарей для современных космических аппаратов различного назначения: «Электро», «Кондор», «КазСат», «Канопус», «Луна-Глоб» и др. На сегодняшний день в партнерстве с другими организациями космической отрасли уже созданы 24 аппарата с обнинскими панелями СТР (рис. 6), в том числе для российского и американского сегментов МКС. Что касается углепластиковой конструкции для солнечных батарей, то её удельный вес составляет всего  $480 \text{ г/м}^2$ , а общий вес конструкции - 1,5 кг - и это можно назвать технологическим прорывом (рис. 7). Итог работы - 30% солнечной энергии превращаются в электроэнергию при минимально возможной массе батареи. До недавнего времени это была только экспериментальная разработка. В июле 2012 г. солнечная батарея, установленная на малом космическом аппарате для фундаментальных космических исследований, впервые заработала в космосе.

Уже много лет Обнинское НПП «Технология» активно сотрудничает с зарубежными партнерами. Так, в рамках международного проекта ATLAS созданы уникальные размеростабильные опорные конструкции из углепластика для самого большого детектора переходного излучения адронного коллайдера (рис. 8). В 2004 г. предприятие было отмечено специальной наградой CERN (Европейского центра ядерных исследований) «За высочайшее качество продукции». При вручении этой награды было отмечено: «В мире есть всего несколько предприятий, способных получить такого уровня сложности композитные конструкции и обеспечить в них столь высокий уровень точности».

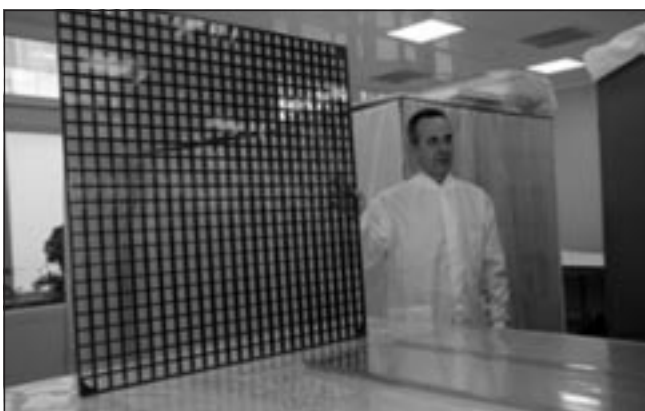


*Рис. 6. Контроль качества панели терморегулирования*

*Inspection of temperature control panel quality*

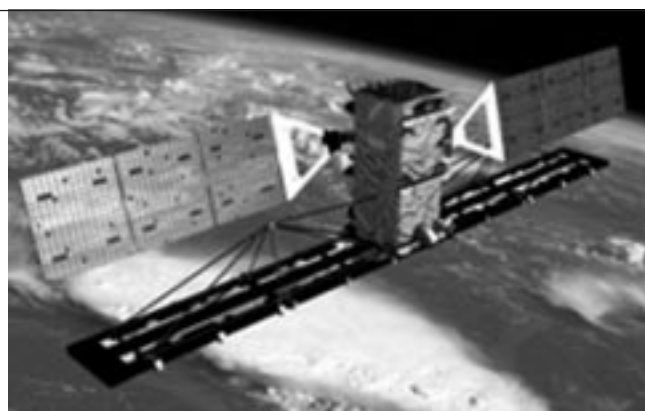
С июля 2011 года успешно работает на околоземной орбите уникальная космическая обсерватория «Спектр-Р» («Радиоастрон») сверхвысокого разрешения с параболической антенной диаметром 10 м, также созданная в рамках международного проекта для исследования удаленных объектов Вселенной. Для этого объекта специалисты ОНПП «Технология» провели прикладные научные исследования и выполнили поставку уникальных размеростабильных углепластиковых конструкций антенны и панелей космического аппарата.

Сегодня ОНПП «Технология» продолжает работы в направлении создания и освоения принципиально новых технологий и конструктивных решений на основе безавтоклавных методов формования углепластиковых интегральных конструкций, трикотажных наполнителей,



*Рис. 7. Каркас солнечной батареи*

*Inspection of temperature control panel quality*



наномодифицирующих связующих и современного оборудования. В прошедшем году предприятие приступило к выполнению государственного заказа на создание и оснащение современным оборудованием участка производства композитных конструкций на основе технологии Quickstep, не требующей применения автоклава. Это позволит увеличить объем применения ПКМ в самолете до 45%, сократить производственный цикл на 20%, снизить материалоемкость на 15%.

Предприятие стало первой в России компанией, которая начала серийно применять импортные углеродные волокна (с 2004 года предприятие работает с высокомодульными углеродными тканями компании Porsche) при производстве головных обтекателей ракеты-носителя «Протон-М», для коммерческих запусков спутников США, Франции, Италии. Путем модифицирования углеродными нанотрубками и наночастицами полимерной матрицы обеспечено дополнительное увеличение упругих и прочностных характеристик однонаправленных углепластиков на 25-35%.

Для пассажирских салонов и кабин пилотов самолетов ОНПП «Технология» впервые в России разработало и освоило производство трехслойных панелей пола повышенной жесткости с обшивками на основе однонаправленных высокомодульных стеклянных волокон (ровингов) и сотовых наполнителей из полимерных бумаг фирмы Dupont. Для этих целей впервые в России разработаны технологии изготовления стеклоровинговых негорючих препрегов и сотовых наполнителей с габаритами в плане до 2,5 м. Это позволило повысить долговечность эксплуатации панелей, снизить их массу и деформативность при эксплуатации.

Из углепластиковых сотовых конструкций предприятие изготавливает панели интерьера, потолка, пола пассажирских салонов и кабин пилотов; зализы хвостового оперения, закрылки, элероны, рули направления и высоты самолетов Ту-204, Ту-334, Ил-114, Як-42, другие комплектующие (рис. 9, 10).

Около 10 лет назад ОНПП «Технология» совместно с Космическим центром им. М.В. Хруничева изготовило специальные углепластиковые ворота для Северомуйского тоннеля Байкало-Амурской магистрали, предназначенные для поддержания микроклимата в тоннеле в условиях вечной мерзлоты (рис. 11).



*Рис. 8. Контроль качества опорной конструкции*

*Support structure quality control*



*Рис. 9. Интерьер салона самолета, выполненный из углепластика*

*Carbon fiber-reinforced plastic interior of aircraft cabin*



*Рис. 10. Зализ хвостового оперения самолета*

*An aircraft tail-fin*



*Рис. 11 Ворота из полимерных композитов для Северомуйского железнодорожного тоннеля*

*The gate for Severomuysk railway tunnel, made of at polymer composite*

На предприятии освоено производство и ведется серийная поставка композитных панелей системы шумоглушения перспективного авиационного двигателя SaM-146 пассажирского самолета SSJ-100 (рис.12). Благодаря внедрению цифровых систем лазерного проецирования, современного высокопроизводительного оборудования для перфорации композитных обшивок, компьютерной подсистемы сбора технологических параметров на основе российской PDM-системы «Степ Сьюит» удалось снизить трудоемкость изготовления и повысить качество производства композитных панелей шумоглушения. Сами панели системы шумоглушения, произведенные в ОНПП «Технология», прошли международную сертификацию ARMAC в составе двигателя SaM-146. В настоящее время ведется подготовка к отработке технологий изготовления и конструктивных решений композитных деталей авиационного двигателя ПД-14 для пассажирского самолета МС-21.

На прошедшем в июне 2012г. II Международном форуме «Технологии в машиностроении» ОНПП «Технология» впервые экспонировало выполненные из углепластика фрагменты комплектующих для перспективного авиалайнера МС-21: интегральную стрингерную панель кессонов кия и стабилизатора хвостового оперения с улучшенными показателями несущей способности, массовой и технологической эффективности за счет монолитности конструкции (рис.13).

Исходя из наработанного положительного опыта предприятия и высокой культуры композитного производства, в ОНПП «Технология» начаты работы по созданию нового цеха для серийного производства углепластиковых авиакomпонентов хвостового оперения для семейства самолетов МС-21. В разработке и создании производства будут участвовать зарубежные проектные компании, которые делали аналогичные работы для компаний Airbus и Boeing. На новых площадях также может быть налажен серийный выпуск композитных комплектующих и для зарубежных самолетов.

На сегодняшний день ОНПП «Технология» ведет работы по прототипированию, разработке



технологий по кессонам киля и стабилизатора хвостового оперения самолета МС-21. Эти комплектующие впервые будут производиться автоматизировано, причем для упрощения процесса сборки поставка деталей для МС-21 будет осуществляться комплектами, то есть в виде готовых конструктивных элементов со стыковочными узлами.

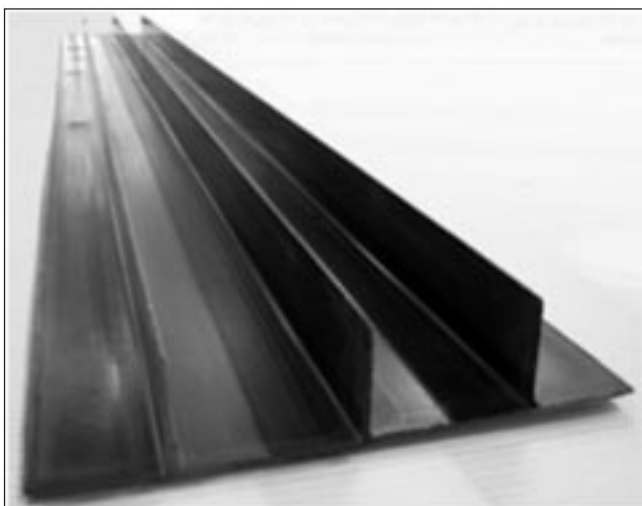
Высокое качество разрабатываемой и серийно выпускаемой предприятием продукции гарантировано наличием на предприятии системы менеджмента качества, сертифицированной на соответствие последней версии стандарта ISO 9001-2008, а соответствие международным авиакосмическим стандартам AS/EN 9100 подтверждено сертификатом Bureau Veritas.

Уникальные разработки, выполняемые на предприятии, позволяют решать сложные задачи по созданию объектов новой техники для авиационной и ракетно-космической техники,



*Рис. 12. Композитная панель шумоглушения авиадвигателя SaM-146*

*Composite material sound suppression panel for SaM-146 engine*



*Рис. 13. Фрагмент интегральной стрингерной панели из углепластика кессона стабилизатора самолета МС-21*

*An element of the integrated carbon fiber-reinforced plastic stringer panel of MS-21 airliner tail-plane torsion box*

многих других отраслей промышленности, а реализация стратегии развития Государственного научного центра РФ ОАО ОНПП «Технология» обеспечивает адекватный вклад в решение общенациональных задач современного этапа экономического развития России в соответствии с Приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

#### *Сведения об авторах*

**О.Н. Комиссар:** канд. техн. наук, генеральный директор ОАО «ОНПП «Технология» ГНЦ РФ, член SAMPE, член-корр. РИА, Обнинск Калужской области, Россия, oleg.komissar@tehnologiya.ru, тел. +7(48439) 6-28-41.

**А.К. Хмельницкий:** зам. генерального директора ОАО «ОНПП «Технология» ГНЦ РФ, Обнинск Калужской области, Россия, hmelnitskyak@tehnologiya.ru, тел. +7(48439) 9-68-93.

## 15-АЯ ЕВРОПЕЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ЕССМ-15)

С.Т.Милейко

## 15<sup>TH</sup> EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS (ЕССМ-15)

S.T.Mileiko

### 1. Введение

Получая достаточно позитивные отклики на заметки автора о конференциях по тематике журнала, он (автор) решил продолжать эту традицию. Очередная Европейская конференция по композитным материалам (Венеция, остров Лидо, 24–28 июня 2012) собрала около 1500 участников (в том числе – 25 российских участников), что является рекордом для конференций как этой серии, так и серии ИССМ (нечётные годы). По мнению автора настоящих заметок, это обстоятельство говорит не столько о драматическом росте интереса специалистов к этим конференциям, сколько о недостаточной требовательности рецензентов, допустивших на конференцию наряду с действительно сильными докладами и откровенно слабые. Это усложнило конференционную жизнь активных слушателей, вынужденных зачастую попусту терять время. Кроме того, идущие параллельно 14 секционных заседаний (тоже, по-видимому, - рекорд) не давали возможности одному участнику отследить все наиболее интересные доклады. Поэтому настоящие заметки – результат заслушивания автором лишь всех четырёх пленарных и некоторого числа устных докладов, а также анализа опубликованных текстов части остальных устных докладов.

### 2. Волокна

#### 2.1. Углеродные нанотрубки

Принципиально новых результатов в исследовании углеродных нанотрубок (УНТов) доложено не было. Тем не менее, некоторые результаты заслуживают быть отмеченными.

В докладе [M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim (Institute of Carbon Science and Technology; Exotic Nanocarbon Research Center; Shinshu University, Nagano Japan) **Double walled carbon nanotubes**] подчеркивается как перспектива использования двухслойных УНТов, так и сложности их анализа, следствием чего это семейство нановолокон относительно слабо изучено.

Создавая элементы теоретической базы для будущих экспериментов, нацеленных на оценку дефектности УНТов, авторы [A. Muc, A. Banas (Cracow University of Technology, Cracow, Poland) **Identification of defects in carbon nanotubes**] рассмотрели влияние некоторых дефектов структуры однослойной трубки (структура armchair) на собственные частоты продольных колебаний.

В попытке исключить снижение прочности углеволокна при «ощетинивании» его выращиванием на поверхности УНТов путём снижения температуры процесс до 500 °C N. De Greef, A. Magrez, J.P. Locquet, L. Forró, J.W. Seo (Department of Metallurgy and Materials Engineering, KU Leuven, Belgium; Institute of Condensed Matter Physics, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland; Laboratory of Solid-State Physics and Magnetism, KU Leuven, Belgium) докладе **Grafting carbon nanotubes**

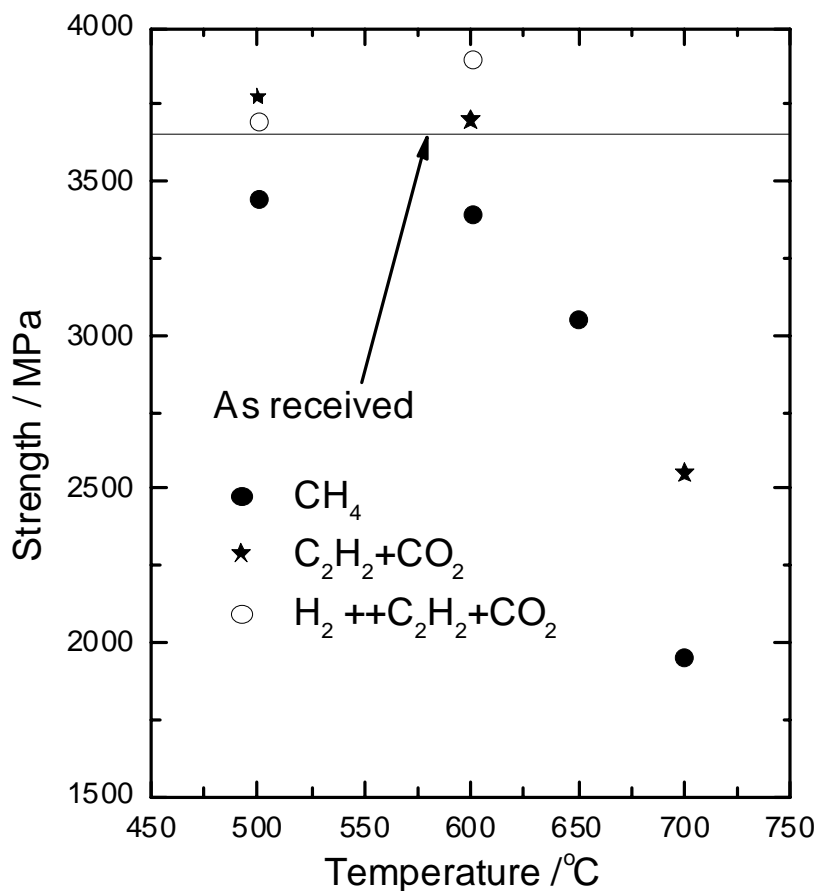


Рис. 1. Зависимость средней прочности углеволокна от температуры процесса выращивания УНТ для трёх вариантов процесса

on carbon fibers without loss in carbon fiber strength, using the equimolar C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> reaction использовали указанную в заголовке доклада реакцию в опытах с пучками ПАН-углеволокон типа AS4C. Каталитическим соединением, наносимым на поверхность волокна в пучке было выбрано Fe<sub>2</sub>Ni. Процесс выращивания – типичный CVD при температуре 500 °C. Характеристики прочности – на рис. 1, на котором даны результаты испытаний волокон, обработанных тремя способами: традиционным (разложением CH<sub>4</sub>), предлагаемым (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) и вторым предлагаемым, отличающимся от первого предварительной обработкой катализатора в потоке водорода (H<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>).

### 2.1.1. Волокна с УНТ-наполнителем

Интерес к полимерным волокнам, наполненным УНТами, как и к канатикам, состоящим из УНТов, сохраняется. В частности, в работе [C. Mercader, A. Lucas, A. Derre, C. Jaillet, M. Maugey, D. H. Wagner, C. Zakri1, P. Poulin, (CNRS, CRPP, Pessac; Univ. Bordeaux, Pessac, France. Weizmann Institute of Science Israel, Israel) **Carbon nanotube nanocomposite fibers: processing and millifluidic characterisations**] рассматриваются технологические аспекты такого типа волокон.

В докладе [J.J. Vilatellar, A. H. Windle (IMDEA Materials Institute, Madrid; University of Cambridge, UK) **Structure and properties of composites of carbon nanotube fibres**] изложены основы технологии сухого спиннинга УНТов, получаемых в реакторе с весьма большой скоростью, порядка миллиметров в секунду. Большая удельная поверхность нанотрубок в нити позволяет легко заполнять её эпоксидом.

Полученные композитные волокна имеют электропроводность около  $4 \cdot 10^3$  С/м, теплопроводность – около 30 Вт/м•К и практически нулевой коэффициент линейного расширения.

Аналогичная работа доложена в [Jingna Zhao, Xiaohua Zhang, Qingwen Li (Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, , China ) **Mechanical properties of carbon nanotube fibers**], в которой авторы скрупулезно исследовали зависимость механических характеристик сухой нити-канатика от волнистости трубок (угла крутки), количества слоёв в стенке трубки и диаметра нити. В работе также приводятся данные по прочности и электропроводности нити, пропитанной различными полимерами. Как правило, пропитка повышает обе эти характеристики.

### 3. Композиты с полимерной матрицей

#### 3.1. Обычные углепластики

В ряду работ по технологии армированных пластиков следует отметить доклад [H. Yu, K. D. Potter, M. R. Wisnom (University of Bristol, UK) **A novel manufacturing method for aligned short fibre composite**], в которой предлагается простой метод ориентирования коротких волокон в технологии армирования ими полимеров. В отличие от пневматического метода, заимствованного из текстильной промышленности, имеющего ограничения по длине волокна, ориентирования в электрическом или магнитном полях, с ограничениями понятным образом материалами волокон и, кроме того, воздействием на организм человека, поскольку требуются достаточно сильные поля, - процессы с использованием жидкости в качестве носителя волокна, представляются более производительными и дающими лучшее ориентирование. Авторы пошли дальше своих предшественников в этой технологии, используя в качестве носителя воду – вещество с наименьшей вязкостью, что обеспечивает высокую производительность процесса и низкую стоимость материала.

Поскольку технологический процесс – явление многофакторное, долженствующее удовлетворять многим, часто – взаимоисключающим требованиям, авторы используют для его анализа так называемое аксиоматическое проектирование, которое использует матричное представление зависимости функциональных требований и параметров проекта (Suh, *Axiomatic Design: Advances and Applications*, Oxford University Press, 2001). Авторы приводят схему реализации их идеи, сформулированной в результате анализа процесса и гистограмму распределения ориентации волокна, показывающую достаточно хорошее ориентирование.

#### 3.2. Армированные пластики, содержащие УНТы

В докладе [Yuta Inoue, Kimiyoshi Naito, Masashi Koyama, Hiroshi Fukuda, Yutaka Kagawa (Tokyo University of Science, National Institute for Materials Science, The University of Tokyo) **The effect of carbon nanotube grafting on the tensile, shear and peel properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber/epoxy bundle composites**] исследуется влияние «ощетинивания» углеволокон T1000GB УНТами (прививка УНТов) на прочность углепластика с эпоксидной матрицей при растяжении, сдвиге и «на раздир».

Кратко результаты измерений формулируются следующим образом:

- 1) На среднюю величину прочности при растяжении углепластика «прививка» УНТов на угле-волокну практически не влияет, разброс прочности несколько уменьшается.
- 2) Прочность при сдвиге повышается примерно на 70%.
- 3) Прочность «на раздир» увеличивается примерно в 2 раза

Одно из основных направлений использования УНТов в углепластике – увеличение сопротивления расслоению в композитах, - едва ли не важнейшая задача композитоведения ар-

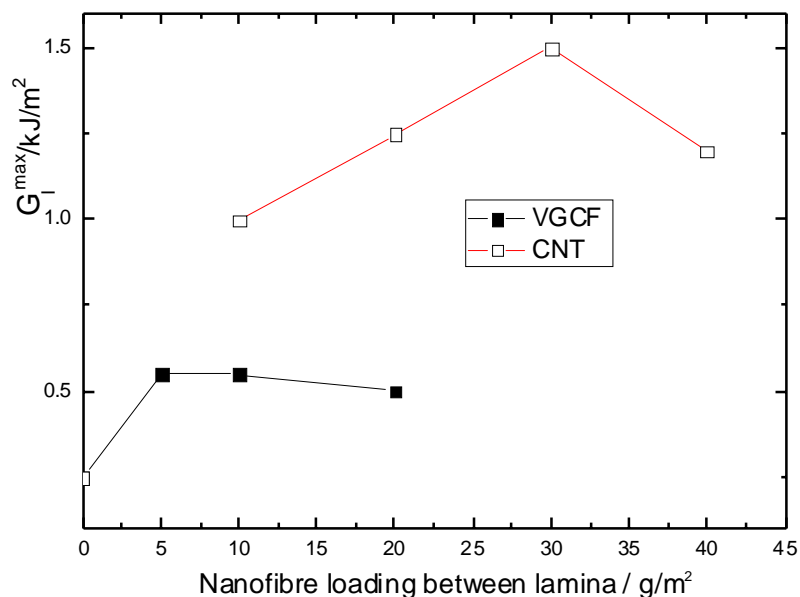


Рис. 2. R-кривые для контрольных образцов (без допирования) и образцов, допированными нановолокнами (VGCF) и УНТами (MWNT-7). Конфигурация трещина-нагрузка I. Показаны кривые для различных величин допинга (в г/м<sup>2</sup> между слоями)

мированных пластиков. В докладе [M. Arai, H. Ito, Y. Hanamura, M. Quaresimin (Shinshu University, Japan; University of Padova, Italy, **Characteristic of mode I crack propagation of CFRP laminates toughened with CNF interlayer**)] определяются характеристики расслоения путем измерения R-кривых для конфигураций I и II для углепластика с межслоевым допированием его двумя типами нановолокон, выращенных из газовой фазы наноуглеволокон (VGCF) и многослойных нанотрубок (MWNT-7). Приводятся зависимости  $G_I(\Delta a)$ , где  $\Delta a$  – приращения длины трещины, выходящей на плато для допированных волокнами VGCF при  $\Delta a = 10 - 20$  мм; в случае допирования УНТами – при  $\Delta a = 40 - 60$  мм (рис. 2). УНТы оказываются более эффективными, чем нановолокна VGCF. То же справедливо и для конфигурации II, для которой оптимум допирования составляет 10 - 20 г/м<sup>2</sup>.

Одна из важных проблем технологии композитов, армированных или допированных УНТами, - диспергирование нанотрубок в полимерной (как, впрочем, и в любой другой) матрице. Авторы доклада [L. Gorbatikh, A. Haesch, Th. Clarkson, J. Ivens, S.V. Lomov, I. Verpoest (Katholieke Universiteit Leuven, Lessius University College, Belgium, Georg Simon Ohm University of Applied Sciences, Nuremberg, Germany) **On localization of carbon nanotubes in woven glass fiber/epoxy composites and its effect on tensile properties**] полагают, что, по крайней мере, - в их конкретном случае, однородное распределение нанотрубок в матрице не является необходимым. Их цели в работе со пластиком, содержащим стеклоткань, - во-первых, проанализировать распределение УНТов в объеме композита для двух различных уровней диспергирования, и во-вторых, выяснить влияние локализации УНТов на механические характеристики композитов. Упомянутые уровни диспергирования суть достаточно однородное распределение с относительно малой кластеризацией (уровень UA) и большей кластеризацией (уровень N). Среднее содержание УНТов во всех образцах – 0.26% по массе. Показано, что допирование матрицы УНТами не влияет на модуль Юнга композита. Данные по прочности, будучи несколько противоречивыми, дают основание для основного вывода авторов, сформулированного выше. Действитель-

но, допирование матрицы УНТами с уровнем кластеризации UA, снижает прочность композита от исходной величины  $495 \pm 16$  МПа до  $496 \pm 23$  МПа; то же для уровня N (большая кластеризация) повышает прочность от величины  $452 \pm 8$  МПа до  $489 \pm 14$  МПа.

В рамках проекта INMAT, управляемого AIRBUS Operation (Тулуза, Франция) авторы доклада [F. Boyer, P.A. Olivier, F. Pons, P.H. Cadaux (Clément Ader Institute, University Paul Sabatier, Toulouse; Airbus Operations, Toulouse France) **Mechanical and electrical behavior of a PEEK/Carbon Nanotubes composite**] исследовали зависимости электропроводности и механических характеристик термопласта, используемого в качестве матрицы углепластика. Полученные результаты даны на рис. 3 и

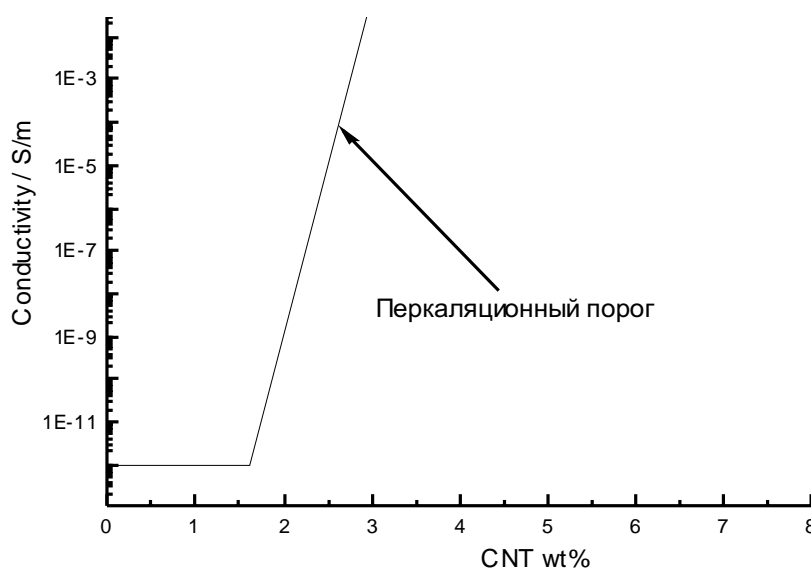


Рис. 3. Схематическая зависимость электропроводности термопласта, наполненного УНТами

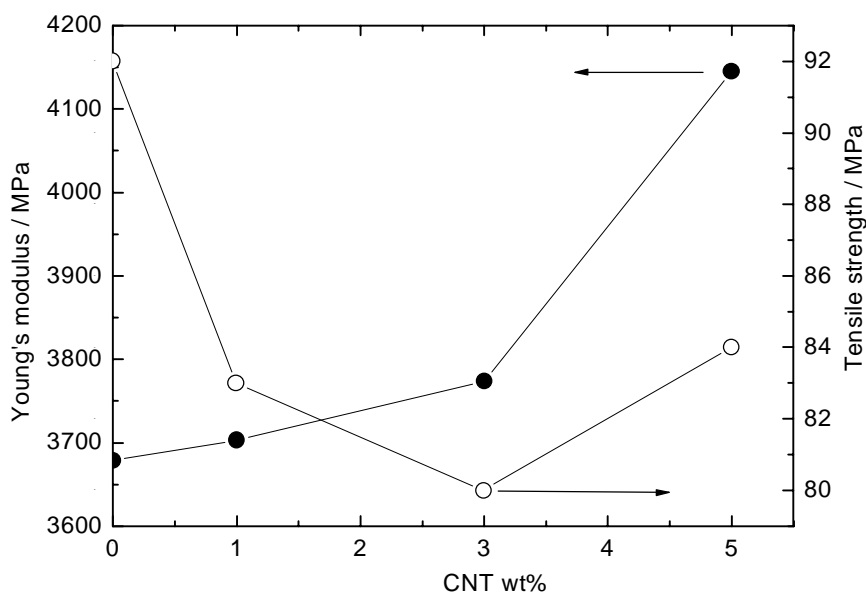


Рис. 4. Зависимость модуля упругости и прочности термопласта от наполнения УНТами

рис. 4. Если зависимость электропроводности от содержания УНТов легко объяснить, то зависимости на объяснить трудно: она не подтверждается многочисленными иными публикациями такого рода. Заметим также, что при внесении 1% по весу УНТов скачком падает на порядок предельное удлинение.

Повышение электропроводности полимерной матрицы используется, как известно, для молниезащиты самолётных конструкций. Результаты прямых опытов по влиянию симулирующих разрядов с тремя характерными параметрами (100 кА,  $\leq 500$  мкс; 2 кА,  $\leq 5$  мс; 200 - 800 А, 0.25-1 с) на разрушение углепластиковых пластин без защиты, с традиционной защитой с помощью медной сетки, с защитой УНТами (0.1% по массе) и сеткой + УНТы доложены в [E. Logakis, A. A. Skordos (Composites Centre, Cranfield University, UK) **Lightning strike performance of carbon nanotube loaded aerospace composites**]. В докладе достаточно подробно описана технологическая схема получения образцов-пластин, приводятся микроструктуры материалов.

Той же проблеме молниезащиты авиационных конструкций путем допирования эпоксидной матрицы УНТами посвящен доклад сотрудников военного отделения AIRBUS в Испании и Будапештского университета технологии и экономики (V. Quero López, F. Sequeiros Murciano, F. Cano Pérez, K. Molnár [EADS-CASA Airbus Military, Madrid, Spain; Budapest University of Technology and Economics, Hungary) **Research activities on nano-materials and electromagnetic protection of composite aeronautical structures**]. Идея та же, она реализуется несколько необычными путями.

Первый путь: после достаточно стандартного ультразвукового диспергирования многослойных УНТов в эпоксиде, смесь подвергается электроспиннингу и в связующее углепластика укладываются наполненные УНТами эпоксидные же нити. Второй путь основан на карбонизации полиакриловых нитей, наполненных УНТами, с целью получения нановолокон с высокой электропроводностью. Если композитные панели, полученные первым путем, доведены до испытаний в условиях разряда, симулирующего удар молнии, то на втором пути авторы остановились на получении и частичной характеризации нановолокон.

Группа проф. К. Галиотиса продолжает развивать технологию допирования УНТами полимерной матрицы через промежуточный «препрег» в виде тонкой плёнки, содержащей УНТы (buckypaper – в англоязычной литературе) [G. Trakakis, D. Tasis, C. Aggelopoulos, J. Parthenios, C. Galiotis and K. Papagelis (Institute of Chemical Engineering Sciences, Patras; University of Patras, Greece) **Carbon nanotubes buckypapers of controlled porosity and their nanocomposites**]. В докладе этой группы показана эффективность контролируемой пористости плёнки. Изменяя технологические параметры, авторы получили два типа плёнки, различающиеся распределением размеров пор (первый тип – пик распределения приходится на 20 нм, второй – имеет небольшой пик при 12 нм, и существенно больший при 200 нм). Второй тип пленки оказывается более благоприятным с точки зрения механических характеристик получаемого композита (его прочность при изгибе  $207 \pm 6$  МПа, в то время как прочность композита на основе плёнки первого типа  $173 \pm 3$  МПа).

В попытке учесть влияние кластеризации на модуль Юнга композита УНТ-полимер, авторы доклада [T. Thorvaldsen, T. R. Frømyr, H. Osnes, B. B. Johnsen (Norwegian Defence Research Establishmen, Kjeller; University of Oslo, Norway) **A three-phase rule of mixtures model for the effective elastic properties of the combination of dispersed and agglomerated multi-wall carbon nanotubes in a polymer matrix**] предложили элементарную модель – правило смесей, в котором третья фаза представляет собой эффективный модуль кластера, при этом вклад диспергированных УНТов сохраняется.

Доклад [S. V. Lomov, L. Gorbatikh, I. Verpoest **Composition behavior of fibre bundles with grafted carbon nanotubes**] посвящен расчетной оценке сжимаемости нанотрубковой щетины на поверхности углеволокна. Проблема возникла в связи с необходимостью существенно, на несколько бар, повысить давление пропитки связующим такого типа волоконные конструкции. В докладе даются ссылки на экспериментальные результаты той же исследовательской группы.

Один из возможных способов повышения однородности распределения углеродных нанотрубок в эпоксидной матрице рассматривается в докладе [E. Henry, C. Bailly, R. Berben, S. Bourbigot, F. Cordenier, D. Dumont, M. Sclavons, P. Van Velthem and D. Daoust (Université catholique de Louvain, Belgium; Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France) **Thermoplastic as carrier of nanofillers into carbon fibre – epoxy resin composites: influence of thermoplastic solubility on carbon nanotubes distribution**]. Суть способа ясна из названия доклада. Реализация метода достаточно подробно описана авторами. Основной результат: существенное повышение межслоевой трещиностойкости при введении в эпоксидную смолу относительно небольшого количества термопласта, допированного нанотрубками. В величинах эффективной поверхностной энергии это соответствует  $\sim 650$  Дж/м<sup>2</sup> для исходного углепластика и  $\sim 1350$  Дж/м<sup>2</sup> углепластика со связующим, модифицированным, указанным способом.

### 3.3. Армированные пластики с другими нано-наполнителями

Исследованию поведения графена в полимерной матрице был посвящён ряд докладов. Не отставая на измерениях распределения деформаций в графене методами рамановской спектроскопии при нагружении такого композита (типичные примеры – [G. Tsoukleri, O. Frank, N. Delikoukos, K. Papagelis, J. Parthenios, K.S. Novoselov and C. Galiotis (University of Patras, Greece; J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic; University of Manchester, UK) **Tensile mechanical properties of embedded single, biand tri-layer graphene flakes**]; [L. Gong, R. J. Young, I. A. Kinloch, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov (University of Manchester, UK) **Optimization of the reinforcement of polymer-based nanocomposites with graphene**]), приведём результаты некоторые измерений механических характеристик, представленные в других докладах.

Авторы доклада [Nariman Yousefi, Qingbin Zheng, Xiu Yi Lin, Kan Kan Yeung, Jang-Kyo Kim (*The Hong Kong University of Science and Technology*) **Processing and properties of self-aligned graphene/epoxy nanocomposites**] обнаружили, что при определенных условиях диспергирования прекурсора эпоксиды, содержащего оксид графена значительных (по площади) размеров, и высушивания, - включения, если их содержание достаточно велико, самоориентируется.

Прочность композита достигает максимума при весовом содержании включений около 1%, модуль упругости быстро растет в диапазоне 0–1%, затем, по-видимому, зависимость выходит на плато. Электропроводность в планерном трансверсальном направлении скачком растет в области порога перколяции ( $\sim 0.3\%$ ), далее её величина в трансверсальном направлении падает и при 2–3%; анизотропия электропроводности достигает 6 порядков.

Иная технология допирования оксидом графена (GO) полимера PVA (поливиниловый спирт) развита в англо-голландско-китайской работе [C. Sellam, Z. Zhai, H. Zahabi, J. Cui, H. Deng, E. Bilotti, T. Peijs (Queen Mary University of London, UK; Eindhoven University of Technology, The Netherlands; Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, China) **Spraying layer-by-layer poly(vinyl alcohol) – graphene oxide nanocomposites**]. Композитные плёнки, полученные последовательным нанесением разбавленных водных «растворов» PVA и GO с использованием распылителя типа краскопульта. Общее число слоёв в плёнке толщиной около 2 мкм – 300. Весовое содержание включений в плёнке – около 5.4%. Плёнки достаточно прозрачны в диапазоне длин волн 400 - 800 нм.



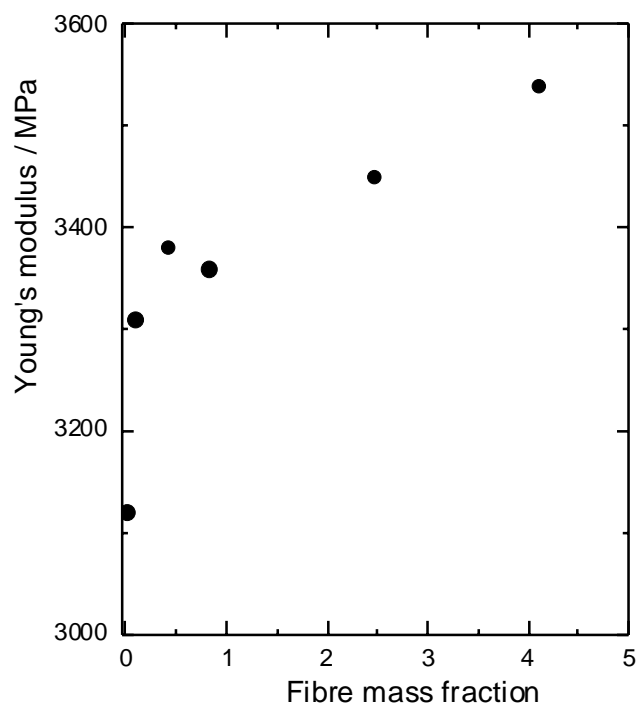


Рис. 5. Зависимость модуля упругости эпоксиды, допированного нановолокнами оксида алюминия от весового содержания волокна

Модуль упругости и прочность композита примерно в 2 раза выше соответствующих величин исходного полимера.

Один из примеров скорее заявки на результат, нежели законченного результата – доклад [B. Johnsen, S. M. N. Stavnes, T. Olsen, T. Thorvaldsen, W. R. Glomm (Norwegian Defence Research Establishment Kjeller; Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway) **Preparation and characterisation of epoxy/alumina polymer nanocomposites**]. Авторы допируют эпоксид нановолокнами и наночастицами оксида алюминия. Диаметр волокна  $d = 2 - 4$  нм, длина  $l = 200 - 400$  нм (относительно небольшое для нановолокон отношение  $l/d$ ). Диаметр волокна  $< 50$  нм. Оба допируемых объекта подвергались предварительно ультразвуковому диспергированию; тем не менее, кластеризация волокон в образцах весьма заметна. Заслуживает внимания зависимость модуля упругости композита от объёмного содержания волокна (рис. 5), из которой следует, что эффекты границы раздела в этой комбинации материала волокна и матрицы весьма существенны.

Влияние допирования полипропилена частицами  $TiO_2$  на некоторые механические свойства доложено в работе [L. Y. Lin, A. K. Schlarb (University of Kaiserslautern; Institute for New Materials, Saarbrücken, Germany) **Processing controlled properties of thermoplastic based nanocomposites**]. Определены величины ударной вязкости по Шарпи на надрезанных образцах нанокompозита и на ненадрезанных образцах сварного соединения. Зависимость ударной вязкости от содержания  $TiO_2$  достигает максимума при объёмном содержании около 1%; величина максимума примерно на 10% больше соответствующей величины для чистого полипропилена. Однако, допирование ведет к существенному снижению ударной вязкости сварного соединения, полученного выбранным способом.

Взаимодействие полимера (полиамида) с развитой поверхностью наночешуек графита, а именно – иммобилизация полимерных цепочек на границе, приводит к повышению температуры стеклования и величины модуля упругости. Обе величины в окрестности нулевого содержания включений изменяются скачком [М. Karevan, К. Kalaitzidou (*Georgia institute of Technology, Atlanta, Georgia USA*) **Understanding the property enhancement mechanism in exfoliated graphite nanoplatelets reinforced polymer nanocomposites**].

#### 4. Композиты с керамической матрицей

Композиты SiC-SiC, будучи уже практически значимыми жаропрочными материалами, тщательно исследуются во многих лабораториях ЕС и США. Доклад [Grippon, S. Baste, E. Martin, C. Aristégui, G. Couégnat (Univ. Bordeaux, FRANCE) **Damage characterisation of ceramic matrix composites**] посвящён измерениям тензора жёсткости композита  $C$  в процессе нагружения в направлении, отличном от направления главных осей симметрии, изначально ортотропного с 9 ненулевыми компонентами тензора  $C$  композита. В этом случае повреждения в виде микротрещин изменяют симметрию композита на моноклинную с 13 независимыми компонентами. Все компоненты тензора  $C$  определяются путём аккуратного измерения скоростей упругих волн в нагружаемом растяжением образце.

Авторы [A.Griesser, R.Pailler, F.Rebillat, T.Bruché, E. Bouillon, E. Philippe (Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, University Bordeaux; Herakles (Safran Group) Pessac; Herakles, Les Cinq Chemins – Le Haillan, France) **Enhanced SiC/SiC composites processed by reactive melt infiltration for high temperature applications**] разработали дешёвый, не время-ёмкий процесс получения композитов SiC-SiC, основанный на двухстадийной пропитке волоконного каркаса, содержащего углеродный порошок. Сначала заготовка пропитывается шликером, содержащим карбид кремния, затем – расплавом кремния, связывающего остальной углерод.

Исследования прочности трубы из композита SiC-SiC, рассматриваемой в качестве конструкционного элемента ядерного реактора 4-го поколения, доложены в работе [E. Rohmer, G. Couégnat, E. Martin, C. Lorrette, O. Caty (Laboratoire des composites thermostructuraux (LCTS), CNRS/SAFRAN/CEA/UB; Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) – DEN/DMN/SRMA/LTMEх, Centre de Saclay, France) **Modelling the mechanical properties of SiCf/SiC braided composite tubes**]. Измерения предельной нагрузки проводились при осевом растяжении и при нагружении внутренним давлением.

Ранее разработанная группой с участием авторов доклада [E. Baranger (Université Paris, FRANCE) **Modeling of the evolution of the failure probability of a self-healing ceramic matrix composite**] детерминистская модель длительной прочности композита SiC-SiC с самозалечиванием матрицы, предохраняющей волокна от окисления [C. Cluzel, E. Baranger, P. Ladevèze, and A. Mouret. Mechanical behaviour and lifetime modelling of self-healing ceramic-matrix composites subjected to thermomechanical loading in air, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**(8):976—984, 2009], дополняется статистическим аспектом в их докладе. Статистический подход к данной проблеме необходим, по мнению автора, в силу статистического характера, во-первых, поврежденности композита и раскрытия трещин, пропускающих кислород к волокнам, и, во-вторых, докритического растрескивания волокон.

В докладе [G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, T. Takagi, T. Hashida Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University, Sendai; Institute for Fluid Science, Tohoku University, Sendai Japan) **Measurements of carbon nanotube tensile strength and mechanical properties of carbon nanotube/alumina composites**

**prepared by pressureless sintering]** приводятся интересные результаты, демонстрирующие влияние многослойных УНТов на прочность и трещиностойкость образцов оксида алюминия, полученных спеканием без давления при температуре 1400 °С. УНТы предварительно подвергались отжигу при температурах 1200 – 1600 °С, при этом автор утверждает, основываясь на своих измерениях, что разрушающая нагрузка УНТов увеличивалась примерно в 5 раз при отжиге при температурах 1800 – 2200 °С по сравнению с исходной величиной. Оценки прочности УНТ дают средние величины около 6 ГПа. Рамановские спектры при этом дают основания полагать, что с отжигом уменьшается дефектность структуры УНТ. Величины прочности при изгибе и трещиностойкости достигают максимума (725 МПа и 5.9 МПа•м<sup>1/2</sup>, соответственно) при объёмном содержании УНТов около 1%. Соответствующие величины для неармированной керамики – 600 МПа и 4 МПа•м<sup>1/2</sup>. Авторы сопровождают свои измерения механических характеристик композитов микроструктурными наблюдениями: (1) на поверхности разрушения композита хорошо видны вытянутые из матрицы волокна, длина которых достигает 10 мкм (УНТы, предварительно отожженные при 1200 °С); (2) введение УНТов, как это было показано и раньше, тормозит рост зерна при спекании; (3) при малых содержаниях УНТов практически отсутствует их кластеризация, которая хорошо заметна при объёмных содержаниях 1,9% и выше, что приводит к падению прочности и трещиностойкости композитов; (4) кластеризация УНТов, отожженных при 1200 °С идёт медленнее, чем при более высоких температурах отжига; (5) некоторые УНТы заметно утоняются к точке их разрушения.

Оксид-оксидные композиты с поликристаллическими волокнами, будучи более жаростойкими, нежели композиты, содержащие неоксидные компоненты, планируются, прежде всего, в качестве материалов сопла авиационного газотурбинного двигателя [С. Ben Ramdane, A. Jankowiak, J.-F. Maire, M. Parlier, P. Diss, E. Martin (Herakles, Safran Group; Onera, Department of Composite Materials and Structures, Châtillon, Laboratoire des Composites Thermostructuraux, Pessac, France) **Modelling and identification of the mechanical behaviour of oxide/oxide ceramic matrix composites**]. Расчет на прочность конструкционных элементов требует формулирования определяющих соотношений для любого типа материалов. Авторы ставят задачу построения такого рода соотношений, не решая её, а лишь приводя результаты частного эксперимента – кривые растяжения композита с поликристаллическими волокнами оксида алюминия и демонстрируя микроструктуры композита, показывающие, что без внесения в определяющие уравнения величины повреждения, ненулевой в начальном состоянии, последние не должны рассматриваться в качестве полезного инструмента.

Композиты с матрицей карбида гафния и углеродным каркасом получены в китайской работе [Y.C. Ye, H. Zhang, Y.G. Tong, L.A. Zhu, S.X. Bai, K. Chen (College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, PR China) **Investigation of anti-ablation property of Cf/HfC composite prepared at 1900 °C by reactive melt infiltration**] методом реакционной жидкофазной пропитки: сплав Hf<sub>50</sub>Zr<sub>40</sub>Si<sub>3</sub>Ta использован для пропитки углерод-углеродного каркаса при температуре 1900 °С, намного меньшей, чем температура плавления сплава. Пропитка обеспечивается тем обстоятельством, что сильно карбидообразующий гафний образует в контакте с углеродным каркасом карбид, при этом обедненный гафнием сплав формирует жидкую фазу. Предварительные эксперименты по абляции композита при нагреве лазерным лучом принесли весьма обнадеживающие результаты, которые объясняются формированием различных оксидов в условиях абляции.

Поликристаллическая оксидная керамика эвтектического состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub> получена в работе [F.A. Huamán-Mamani, M. Jiménez-Melendo (Universidad de Sevilla, Spain) **Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG-ZrO<sub>2</sub> eutectic-**

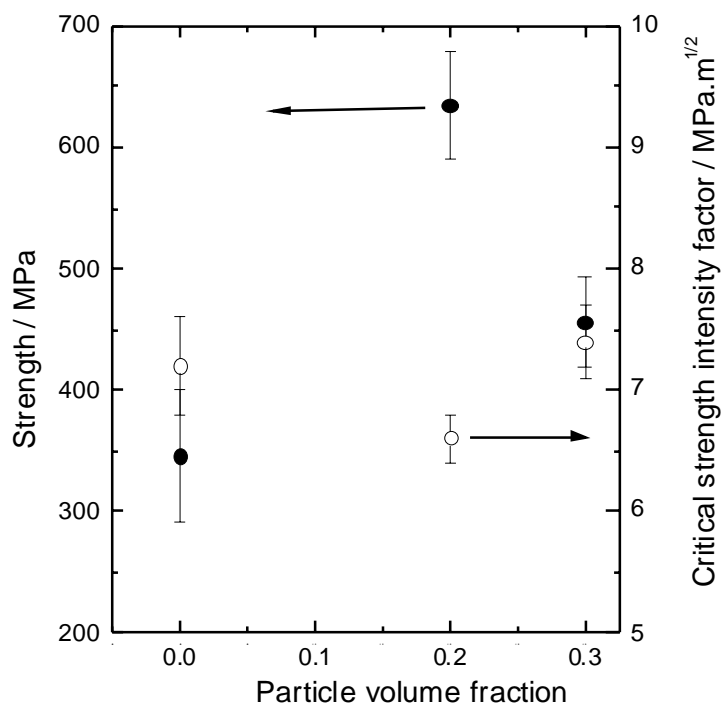


Рис.6. Зависимости прочности и трещиностойкости композита  $Al_2O_3$  (частицы)-NiAl от содержания частиц

composition composites] путем спекания при температуре 1500 °С в течение 10 ч на воздухе. Целью работы была разработка дешевого метода получения высокотемпературной керамики. Однако испытания полученных образцов на растяжение при высоких температурах показывает, что кратковременная прочность такой керамики, в отличие от направленно кристаллизованной эвтектики, невысока при температурах выше 1200 °С и падает ниже 100 МПа при температурах выше 1300 °С. Сопротивление ползучести при температуре 1350 °С весьма низкое.

### 5. Композиты с металлической и интерметаллидной матрицей

Композиты, полученные горячим прессованием при температуре 1400 °С смеси порошков  $Al_2O_3$  и NiAl достаточно полно охарактеризовано в докладе (D.Kaliński, M.Chmielewski, K.Pietrzak [Institute of Electronic Materials Technology Warsaw, Poland) **Mechanical, thermal and tribological properties of hot-pressed NiAl/ $Al_2O_3$  composites**]. Определены прочность при изгибе, трещиностойкость, твердость, коэффициент Пуассона и модуль Юнга, а также температурные зависимости коэффициента линейного расширения, теплоемкости, теплопроводности. Кроме того, измерены трибологические характеристики. Зависимость прочности от содержания частиц (рис. 6) выглядит объяснимым образом, зависимость трещиностойкости – трудно объяснимым. Износ при трении уменьшается с увеличением содержания корунда предсказуемым образом.

Недавно выпущенный на рынок тип силумина наполнен частицами карбида кремния с использованием метода «прямого лазерного спекания» (Direct Metal Laser Sintering), позволяющего получить относительно небольших размеров детали сложной формы [D. Manfredi, E. P. Ambrosio, F. Calignano, R. Canali, M. Krishnan, S. Biamino, M. Pavese, P. Fino (Istituto Italiano di Tecnologia, Torino,

Italy; Politecnico di Torino, Italy) **Realization and characterization of AlSiMg/SiC composites by direct metal laser sintering**].

Довольно хорошо изученный композит - частицы карбида кремния в алюминиевой матрице – предмет дальнейшего исследования в работе [Z L. Kowalewski, A. Rutecka, K. Pietrzak, K. Makowska, J. Woźniak, M. Kostecki, W. Bochniak, A. Olszyna (Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Warsaw; Motor Transport Institute, Warsaw; Warsaw University of Technology, University of Science and Technology, Cracow, Poland) **An influence of SiC content at Al (AlMg) matrix composites on creep characteristics**]. Образцы Al-SiC и AlMg-SiC получены так называемым КОВО-методом, состоящим в том, что на обычный процесс обработки давлением накладывается циклический крутящий момент. Это приводит к измельчению зерна. Испытания полученных материалов на ползучесть при температурах 200 и 250 °С показали, что максимум сопротивления ползучести для композитов с матрицей AlMg достигается при объемном содержании частиц ~5% (это лучший результат), для композитов с чистой алюминиевой матрицей максимум соответствует содержанию частиц 10%.

Введение (через расплав) частиц карбида титана, получаемых методом СВС, в алюминиевую матрицу (сплав 2024), с последующей экструзией при температуре 500 °С даёт материал, содержащий 1% по весу частиц TiC, распределённых достаточно однородно по объёму [P. Egizabal, M. Merchan, M. Garcia de Cortazar, A. Torregaray, P. Jimbert (Tecnalia Research & Innovation foundation, San Sebastian; Meatz eta Metalurgi Ing. eta Materialen Zientziaren Saila Bilbao Spain) **Development and characterization of a 2024 aluminium alloy reinforced with TiC particulates produced by SHS**]. Композит не содержит карбида алюминия на поверхности частиц. Прочность композита – 470 МПа, предельное удлинение – 6.7%, соответствующие величины для исходного материала – 415 МПа и 10%.

Механические свойства конкретного материала, известного под торговой маркой GLIDCOP, - меди, упрочненной частицами оксида алюминия так, что при сохранении тепло- и электропроводности меди, материал характеризуется достаточно высокой прочностью, измерены в работе [L. Peroni, M. Scapin (Politecnico di Torino, Italy) **High strain-rate mechanical behaviour of a copper matrix composite for nuclear applications**]. Эти свойства материала важны, т.к. он находит применение в ускорительной технике, в том числе – в конструкции большого адронного коллайдера. Основным результатом работы – зависимости предела текучести от скорости деформирования.

Группа Кайнера продолжает работать с магниевыми сплавами, наполненными частицами, в данном случае – наночастицами [H. Dieringa, N. Hort, K.U. Kainer (Helmholtz-Centre Geesthacht – Magnesium Innovation Centre, Germany) **Ultrasonic stirring as a production process for nanoparticle reinforced magnesium alloys and the compression creep response of ZE10 reinforced with ceria nanoparticles**]. Магниевый сплав ZE10 (Mg-1Zn-0.7Re, Re – редкоземельный элемент) использовался в качестве матрицы, в него вводились частицы оксида церия диаметром 40 нм, содержание частиц – 1% по объёму. Для достижения однородности распределения частиц расплав подвергался ультразвуковой обработке. Материал предназначен для использования в автомобильном двигателе (картер, корпус коробки передач). Авторы продемонстрировали некоторое увеличение сопротивления ползучести композита по сравнению с этой характеристикой исходного сплава.

Группа из Харбинского технологического института, представила доклад по углеалюминиевому композиту [D.L.Sun, B.L. Li, Q.Wang, X.L.Han, W. L.Gu and G.H.Wu (Harbin Institute of Technology, China) **Compressive failure of aluminum matrix composite reinforced with graphite fibers**]. Пучок волокон типа M40J пропитывался под давлением расплавом G061. Авторы не упоминают о возможном образовании гигроскопичного карбида алюминия на границе раздела, они приводят лишь кривые деформирования образцов композита при сжатии.

Того же типа композит применительно к теплоотводящим конструкциям разрабатывается в Университете Хиросимы [G. Sasaki, M. H. Lee, Y. B. Choi, K. Sugio, K. Matsugi (Hiroshima University, Japan) **Fabrication conditions of carbon fiber aluminum composites by low pressure infiltration**]. Схема получения выглядит достаточно оригинальной. Пучок волокон K13D2 производства Mitsubishi Plastics пропитывается порошком меди двух размеров, 2.55 и 11.79 мкм, взвешенным в полиэтилен-гликоле (PEG); отношение объёмов волокна и меди 3:1. Медь вводится для улучшения смачивания и формирования будущего волоконного каркаса, а также, по утверждению авторов, для уменьшения взаимодействия между волокном и алюминием в расплаве; при этом крупные частицы меди формируют жесткий волоконный каркас, мелкие – покрывают волокно и улучшают смачивание. Перед заполнением расплавом матрицы под давлением, волоконный каркас формируется искровым спеканием при температуре ~1100К в течение 1800 с током ~400 А в вакууме ~3·10<sup>2</sup> Па. В этом процессе PEG полностью испаряется. Пропитка расплавом алюминия проводилась под давлением 0.8 МПа. Коэффициент теплопроводности полученного композита ~273 Вт/м.К.

Оптимизация процесса нанесения титановой матрицы на волокна карбида кремния с избытком углерода на его поверхности, нацеленного на формирование интерфазы – слоя карбида титана (TiC<sub>1-x</sub>) путем быстрой (метры в секунду) проводки волокон через расплав титана проведена в [E. Lacoste, C. Arvieu (Univ. Bordeaux, France) **Numerical simulation of heat and mass transfer during high speed liquid route processing of titanium matrix composites**] путем численного анализа процесса. Расчеты подтверждаются экспериментальными данными.

Никаких неожиданных результатов не принес доклад [S. Marchisio, D. Manfredi, F.A. Deorsola, S. Biamino, P. Fino, M. Pavese (*Politecnico di Torino; Istituto Italiano di Tecnologia, Torino*) **Carbon nanotubes - reinforced aluminium with improved yield strength and toughness**], посвященный получению и мехиспытаниям композитов с алюминиевой матрицей и УНТами: максимум прочности при малых содержаниях УНТов, те же известные и нерешённые проблемы диспергирования нанотрубок в порошке алюминия.

Доклады К Б Поваровой (К. В. Povarova, A. V. Antonova, A. A. Drozdov, O. A. Skachkov, S. T. Mileiko, **Oxide-reinforced composites with intermetallic matrix based on nickel and titanium monoaluminides**) и автора этих заметок (**Creep behavior of metal matrix heat resistant composites reinforced with oxide fibres**) на заседаниях, посвящённых композитам с металлической матрицей, были выслушаны с должным вниманием.

## 6. Углерод-углеродные композиты

Ускорение процесса пропитки углеволоконного каркаса жидкофазным прекурсором матрицы может быть достигнуто путем проведения процесса в условиях, когда прекурсор-флюид находится в сверхкритическом состоянии [L. Maillé, A. Guette, R. Pailler, Y. Le Petitcorps, P. Weisbecker (Univ. de Bordeaux, France) **A new process for the fabrication of C/C composites: the chemical supercritical fluid infiltration**]. Это требует специальной аппаратуры, работающей при высоком давлении (50 - 100 бар при температуре 1000°C в цитируемой работе). Схема такой аппаратуры продемонстрирована в докладе. Представлены также микрофотографии полученных композитов.

Сугубо технологические аспекты углерод-углеродных композитов, получаемых газофазным методом, рассматриваются в докладе [F. Burgio, L. Pilloni, M. Labanti, M. Scafè, A. Brentari, M. Falconieri, S. Sangiorg (*ENEA, Faenza Technical Unit on Material Technologies; Italy ENEA, Chemical and*

Technology Unit, Rome, Consortium Procomp, Rotondella) **Validation of PY-C chemical vapour deposition and infiltration process codes**], при этом авторы прибегают к расчетным оценкам влияния резидентного времени газофазной смеси и отношения метан/водород на скорость осаждения и микроструктуру матрицы. Эти количественные параметры были установлены теми же авторами экспериментально на пилотной промышленной установке получения композита.

Один из основных результатов авторов – расчетная кривая общей плотности композита от времени процесса в сравнении с экспериментальными данными. Время инфильтрации – основной параметр технологического процесса, отношение  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  сказывается лишь на начальной стадии процесса.

## 7. Механика композитов

Несколько заметных работ вынесено в отдельный параграф, поскольку их результаты могут применяться к разного типа композитам

Старая задача о напряженном состоянии матрицы и волокна композита, начатая несколько десятилетий назад работами Кокса, Хедженетса и А.М. Михайлова (СО РАН) возникла в докладе [Y. Swolfs, L. Gorbatikh and I. Verpoest (KU Leuven, Belgium) **A 3B finite element analysis of static stress concentrations around a broken fibre**] на новом уровне, ставшем возможным благодаря новым вычислительным возможностям, использованным, в частности, в работах Банселла (A. Bansell). В трехмерной постановке рассматриваются конфигурации, отличающиеся неоднородностью упаковки волокон. В этих условиях, применительно к стеклопластику, оказывается, что неэффективная длина волокна, при тех же дистанциях между волокнами, меньше, нежели эта величина в случае однородной квадратной или гексагональной упаковки. В то же время существенно увеличивается максимальный коэффициент концентрации напряжений, соответствующий росту вероятности разрушения окрестных волокон.

Несколько дальше пошли авторы работы [B. Patamaprohm, P. Nimdum, J. Renard (Mines-Paris Tech, CNRS UMR France) **Three-dimensional analysis using probabilistic multiscale approaches for predicting macroscopic mechanical behaviours and failure strength in unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composites**], целью которых был статистический анализ разрушения однонаправленного композита, в частности, - углепластика. Во-первых, они экспериментально определяли с использованием оптического микроскопа распределение объемных содержаний волокна в произвольно выбранных зонах поперечного сечения. Во-вторых, они нашли распределения средних объемных содержаний волокна в испытанных на растяжение образцах (взвешиванием испытанных образцов после испытания и волокон после выжигания полимера). В качестве исходной информации используется также измеренная кривая распределения прочности отдельных волокон.

Далее следует выбор серии репрезентативных элементов с различным объемным содержанием элементов, 3-D анализ напряженного состояния в них с использованием метода конечных элементов и получения конечного результата – распределение прочности материала, которое относительно неплохо согласуется с данными физического эксперимента.

В работе [Andrea Carpinteri, Andrea Spagnoli, Lorenzo Montanari (University of Parma, Italy) **Shakedown limit in brittle-matrix composites with plastic crack bridging fibers under combined traction-flexure**] рассмотрена относительно новая для механики композитов задача – задача о приспособляемости. Авторы используют опубликованную в 1936 г. теорему Мелана, положившую в своё время начало теории приспособляемости, развитой в основном челябинским профессором Гохфельдом (работы которого, судя по всему, авторам неизвестны). Общие соображения о приспособляемости накладываются на модель стяги-

вания волокнами берегов трещины у её кончика. Волокна при этом считаются упруго-пластическими. Конфигурация нагружаемого тела: пластина с трещиной, подвергнутая растяжению и изгибу. Найдём предел приспособляемости. В качестве иллюстративного примера рассмотрена железобетонная балка, подвергнутая циклическому растяжению и постоянному изгибающему моменту.

## 8. Приложения в инженерных конструкциях

Приложения композитов продолжают активно расширяться. Лидирует, безусловно, авиационная техника, к ней подтягивается автомобильная

### 8.1. Авиационная техника

В пленарном докладе представителя компании Airbus [F. Pons (Composite Materials & Processes - ESWCT AIRBUS) **Current & future evolution of airbus composite structures**], традиционно для конференций серий ECCM и ICCM, был дан обзор применения армированных пластиков в конструкциях самолёта и высказаны соображения относительно будущего композитов в этой области. Основные требования к конструкции гражданского самолёта можно сгруппировать в три блока – (1) требования пассажиров - (2) технологичность – (3) минимизация воздействия на окружающую среду. Удовлетворить многочисленным требованиям, входящим в эти группы возможно, конструируя машину по принципу *Правильный материал в правильном месте*. Это требует понимания сильных и слабых сторон каждой группы материалов - табл. 1.

К числу основных свойств конструкционных материалов планера самолёта относятся, по мнению автора:

Таблица 1

Сравнительные свойства различных классов конструкционных материалов

	Сильные стороны	Слабые стороны
Металлы (алюминиевые сплавы)	1. Стандартизованы 2. Ремонтопригодны 3. Мех свойства в условиях статических нагрузений	1. Большая плотность 2. Усталость 3. Коррозия 4. Высокая стоимость новых сплавов
Композиты (углепластики)	1. Малая плотность 2. Усталость – нечувствительность к повреждениям 3. Лёгкая встраиваемость в “smart structures”	1. Сопротивление удару 2. “Непластичность” 3. Ремонтопригодность 4. Рециклинг (переработка)
Слоистые структуры армированный пластик - металл	1. Лучшие свойства “усталость – нечувствительность к повреждениям” 2. Лучшая пожаробезопасность 3. Большая коррозионная стойкость (по сравнению с алюминием)	1. Меньшая жёсткость 2. Большая плотность (по сравнению с композитами) 3. Меньшая технологичность в промышленных условиях



- Прочность,
- Сопротивление усталости – допустимость повреждений,
- Плотность,
- Жёсткость,
- Трещиностойкость, сопротивление удару.

Свойства и аспекты поведения второго плана –

- Свойства при повышенных температурах,
- Токсичность продуктов горения,
- Химические свойства,
- Поглощение влаги,
- Электропроводность,
- Обрабатываемость,
- Ремонтопригодность,
- Испытания и неразрушающий контроль,
- Экономические аспекты и доступность,
- Экологические аспекты и рециклинг.

С учётом сильных и слабых сторон различных материалов (изменяющихся со временем) и имея в виду сформулированный выше принцип, компания шаг за шагом внедряла армированные пластики в конструкции планера своих самолётов, достигнув в планере разрабатываемого самолёта A350 рекордных (по применению углепластика) соотношений конструкционных материалов по весу (~ 53%). Одни из вариантов конструкции A350 включает применение слоистых гибридов с их преимуществами и недостатками (см. табл. 1).

Оценки автора показывают, что сегодняшняя технология армированных пластиков оценивается в координатах *изменение веса – изменение стоимости* таким образом, что все возможности лежат в диапазоне:

Снижение стоимости ~ 10% - снижение веса ~ 10%;

Повышение стоимости ~ 10% - снижение веса ~ 20% со всеми промежуточными значениями.

Цель, к которой нужно стремиться соответствует диапазону:

Снижение стоимости ~ 40% - снижение веса ~ 15%;

Снижение стоимости ~ 5% - снижение веса ~ 35%.

Основная цель работы [R. Ecault, M. Boustie, F. Touchard, L. Berthe, L. Chocinski-Arnault, B. Ehrhart, C. Bockenheimer (CNRS-ENSMA-Université de Poitiers; Fraunhofer Institute for Non-Destructive Test Methods; Germany; Airbus Operations SAS Toulouse) **Laser shock waves technique for damage threshold determination of aeronautic composite materials**] – дальнейшее развитие метода неразрушающего контроля соединений углепластиковых конструкций авиационной техники, основанного на возбуждении растягивающих напряжений в плоскости соединения лазерным ударом (отражённая волна). Авторы рассматривают свою работу как первый шаг в указанном направлении. Они тщательно исследуют микроструктуру области расслоения, используя различные экспериментальные методики.

Работа [J. Maurice, J-Y. Cognard, R. Créac'Hcadec, P. Davies, S. Mahdi (Airbus Operations S.A.S, Toulouse; LBMS ENSTA-Bretagne/ENIB/UBO, ENSTA-Bretagne, Brest; IFREMER Materials and Structure group, centre de Brest, Plouzané, France) **Modeling of the elastic-plastic behavior of adhesive films used in composite bonded joints of aircraft structures**] посвящена оптимизации клеевых соединений в основных силовых конструкциях фюзеляжа и крыла самолёта. Авторы полагают, что для достижения поставленной цели необходимо прежде всего охарактеризовать упруго-пластическое поведение

ние различных плёнок клеящего агента, для чего они используют модифицированную Arcan-схему, позволяющую нагружать адгезионный слой с различным отношением нормальной и тангенциальной составляющей и изменять при этом перемещения.

Эксперименты позволяют авторам найти параметры адегионного слоя в зависимости от применяемого материала и толщины слоя, - в модели упруго-пластического поведения слоя с упрочнением. Модель используется для расчета простой склейки-образца и для анализа поведения пластины с омега-образным стрингером, вырезанны из фюзеляжа самолёта A350XWB. И обшивка, и стрингер выполнены из квази-изотропного слоя толщиной 2 мм. Образец обшивка-стрингер испытывался на 4-точечный изгиб, экспериментальные данные оказываются хорошо коррелирующими с расчетом, выполненным с учетом полученных данных по упруго-пластическому поведению адгезионного слоя.

Примерно та же экспериментальная схема используется для расчёта прочности соединения углепластик-металл в работе [L. Sohier, J-Y. Cognard, P. Davies (Brest Laboratory of Mechanics and Systems, ENSTA Bretagne Brest: IFREMER, Materials and Structure group, IFREMER, centre de Brest, Plouzané, France) **Analysis of the mechanical behaviour of composites and their bonded assemblies under out-of-plane loadings using a modified Arcan test**].

## 8.2. Ракетная техника

Авторы доклада [A. Bergerot, L. Ballere (EADS Astrium Space Transportation, France **Advanced mechanical justification for launcher composite structures**)] излагают стратегию оценки надежности конструкции многоступенчатой ракеты, принятую в рамках подготовки будущей программы разработки ракет-носителей Astrium Space Transportation (AST). Важной осью этой дорожной карты является моделирование повреждений материала в композитной конструкции с использованием конечно-элементного пакета SAMCEF, в котором зашиты основные модели повреждения. В дорожной карте специально подчеркивается важность расчетных методов в определении надежности композитной конструкции. В докладе приводятся некоторые конкретные примеры расчетных оценок повреждений.



Рис. 7. Кузов спортивного автомобиля фирмы Ламборджини выполнен из углепластика

### 8.3. Автомобильная техника

Один из пленарных докладов представлен компанией Ламборджини [S. K. Nothdurtfer, L. De Oto (Automobili Lamborghini, Bolognese, Italy) **Lightweight construction in automotive: the lamborghini aventador**]. Он посвящён описанию производства кузова спортивного автомобиля Авентадор, выполненного из углепластика. Он был представлен в проходе к залам заседаний (рис. 7). Докладчик, в частности, подчеркнул, что начав использование композитов 30 лет назад, компания в настоящее время имеет в своём составе Лабораторию прогрессивных композитных конструкций (Advanced Composite Structure Laboratory (ACSL)), учреждённую совместно с компанией Боинг и Университетом штата Вашингтон и расположенную в Сизтле. Это позволило Ламборджини воспользоваться опытом Боинга в разработке углепластиковых конструкций и в ремонте такого рода конструкций. Лаборатория входит в состав Исследовательского центра прогрессивных композитов - Advanced Composite Research Center (ACRC) Планировка Центра интересна тем, что в ней сосредоточены все основные технологические процессы производства углепластиковых конструкций.

Что касается преимуществ монококковой конструкции углепластикового кузова по сравнению с металлическим, то автор приводит впечатляющие данные:

- Снижение веса – 30%
- Увеличение крутильной жёсткости – на 150%
- Конструкция отвечает современным требованиям по пассивной безопасности и даже превосходит их.

Как следует из доклада [T. Matsuo, J. Takahashi, K. Uzawa and M. Yamane (University of Tokyo, Japan) **New design approach for high stiffness and high impact-absorbing structure by carbon fiber reinforced thermoplastic composites**]. в рамках японского проекта METI-NEDO, направленного на замену металлического кузова массового автомобиля, на углепластиковый, разработаны новые типы углепластиков – CFRTP (углеволокно + термопласт) и CF/PP (углеволокно + полипропилен), в котором используется волокно со специально обработанной поверхностью и модифицированный полипропилен. Есть надежда, что разработанная технология CF/PP позволит достичь высокой производительности, малой стоимости и возможности рециклинга, при этом свойства материала сбалансированы таким образом, что элементы автомобиля будут обладать как высокой жёсткостью, необходимой для обеспечения маневренности автомобиля, так и достаточно высокой способностью рассеяния энергии при ударе.

Конкретная задача, решаемая в доложенной работе, - исследование статической и динамической прочности композита CF/PP с хаотически ориентированными в плоскости рубленными волокнами на сжатой стороне образца и однонаправленным армированием - на растянутой при изгибе. Авторы приходят к заключению, что упомянутый выше баланс характеристик требует оптимального распределения «хаотических» и однонаправленно-армированных слоёв.

Таблица 2

Результаты испытаний композитных и стальной балки.???

Образец	Удельная разрушающая сила	Удельная жёсткость
	кН/кг	кН/кг.мм
Сталь	9	7.4
A1	32	6.5
A2	26	7.3
B	29.6	9

В докладе [A.Sasaki, T. Hayashi, K. Akiyama (Mitsubishi Rayon Japan) **Flexural behavior of CF/PP hollow beam made by continuous and discontinuous UD tape**], во-первых, даётся сравнение нового композитного материала, описанного в предыдущем докладе с обычным, содержащим необработанное волокно и немодифицированный полипропилен. Величины прочности при изгибе в направлении армирования равны 800 и 400 МПа, соответственно; в трансверсальном направлении – 50 и 8 МПа, соответственно. Этому соответствует и вид поверхности разрушения – развитая поверхность со связующим на волокне для нового композита и «чистая» поверхность волокна для обычного.

Далее, из трёх подготовленных листов, два из которых (А-1 и А-2) получены рубкой однонаправленного слоя, диспергированием и прессованием (они отличаются толщиной конечного листа) и третий (В) состоит из однонаправленных слоёв 0/90/0/90/0 сверху и хаотически в плоскости армированных слоёв снизу, отформованы швеллеры с отбортовкой для последующей сварки с целью получения полой коробчатой балки. Образцы А-2 и В имели, кроме того, оребрение. Сварка производилась вибрационным методом (частота 240 Гц, время -5 с.) Для сравнения была взята стальная балка с теми же размерами (конечно, без оребрения). Балки испытывались на изгиб, сравнение результатов проводилось по отношению разрушающей силы к массе балки и изгибного модуля (размерность сила/перемещение) к массе балки (удельная разрушающая сила и удельная жёсткость). Это сравнение даётся в табл. 2.

Исследование того же материала продолжено в докладе [Sh. Yamashita, I. Ohsawa, M. Yamane, T. Matsuo, K. Uzawa and J. Takahashi (The University of Tokyo) **Research on soft skin effect of carbon fiber reinforced thermoplastics**], в котором приводятся оценки чувствительности человека к удару о преграду, выполненную из CF/PP, в сравнении со случаем стальной или алюминиевой преград. В силу меньшей твёрдости поверхности армированного пластика и большего затухания в композите, болевой порог достигается при больших скоростях соударения.

В двух докладах [Y. Nomura, K. Uzawa, Y. Orito, H. Murayama, K. Kageyama, T. Matsuo, M. Yamane, I. Osawa, and J. Takahashi (*The University of Tokyo; Mitsui O.S.K. Lines, Ltd., Tokyo; Japan*) **Basic study on welding joint of carbon fiber reinforced thermoplastic** и T. Tomioka, K. Uzawa, Y. Nomura, T. Matsuo, M. Yamane, I. Ohsawa, M. Kanai, J. Takahashi (The University of Tokyo) **Basic study on mechanically fastened joints of carbon fiber reinforced thermoplastics**] анализируется эффективность сварных и механических соединений элементов конструкции из того же композита, последние важны в реальных конструкциях с точки зрения сборки-разборки и соединения с металлическими элементами. Работы не представляют общего интереса, но с точки зрения конструирования реальных элементов соединений, приведенные в них данные, безусловно, полезны.

Тот же материал - предмет исследования возможности ультразвуковой сварки композитных элементов в докладе [K. Suzuki, I. Ohsawa, K. Uzawa, K. Nagata, T. Matsuo, M. Yamane and J. Takahashi (The University of Tokyo, **Joint efficiency of ultrasonic welding of CFRTP for structural applications**]. Приводится зависимость среднего разрушающего касательного напряжения сварки внахлест (25 мм) образца шириной 15 мм в зависимости от времени сварки с частотой ультразвука 25 кгц: разрушающее напряжение достигает максимума (20-25 МПа) при времени сварки ~1.5 с.

Фирма Торрей продемонстрировала в докладе [N. Hirano, A. Tsuchiya, M. Honma, Y. Takebe, H. Kihara, H. Muramatsu, K. Sano (*Composite Materials Research Laboratories, Toray Industries, Inc. Japan*) **The development of novel carbon-fiber-reinforced stampable thermoplastic sheets**] разработанные ею схемы получения композитов с полипропиленовой матрицей. Особое внимание уделено выбору минимально возможной, с точки зрения прочности, длины волокна в углеволоконном материале, позволяющей в то же время формировать прессованием сложные формы изделий.

В докладе приводится схема штамповки оребренной панели, соответствующая требованиям ав-

томобильной промышленности – малое время цикла (~1 мин.), холодный штамп и предварительно нагретый лист углепластика, встроенный в автоматическую линию пресс 500 т. При объёмной доле волокна до ~20%, требуемое давление прессования достаточно мало. Оценкой качества технологии служат механические характеристики материала ребер (прочность при изгибе и модуль упругости) в сравнении с исходными характеристиками листовой заготовки. Сравнение – удовлетворительное.

Потенциальные возможности облегчения веса городского автобуса примерно на 16% путём замены некоторых деталей кузова на композитные, полученные вакуумной пропиткой продемонстрировали в работе [António Torres Marques, Bernardo Almada Lobo, Carlos Aguiar, Gil Pina Cabral, José Miguel Silva, F. Gomes de Almeida, Francisco Pires, Nuno A. Couto, Paulo Neves, Helder David Miranda, Maria José Marques, F. Xavier de Carvalho, José F. Duarte (University of Porto; Shipyard of Peniche; Institute of Mechanical Engineering Porto, Portugal; Institute of Mechanical Engineering and Industrial Management, Porto, Portugal) **Design and manufacture of a composite bus**].

В докладе [N. Schweizer, A. Giessler, O. Schwarzhaupt, A. Büter (Fraunhofer Institute of Structural Durability and System Reliability, Darmstadt; A. Kayser Automotive Systems GmbH, Einbeck, Germany) **Development of a composite wheel with integrated hub motor**] обсуждается как стратегия проектирования композитного диска автомобиля со встроенным на ступице электродвигателем, так и пример реализации такой конструкции, которая в перспективе существенно снизит вес колеса.

#### 8.4. Судостроение

Как обычно на конференциях этой серии, специальные заседания посвящены работам, выполняемым по заказу ВМС США (Office of Naval Research), которые курируются д-ром Япа Раджапаксом (Yapa Rajapakse). Ниже приводится лишь краткий обзор некоторых из них.

Работа [Puneet Kumar, David S. Stargel, Arun Shukla (University of Rhode Island, USA; Air Force Office of Scientific Research, Aerospace, Chemical, and Material Sciences, Arlington VA, USA **Effect of plate curvature on blast response of carbon composite panels: experimental investigation**] принесла количественные результаты физического и вычислительного эксперимента по исследованию влияния радиуса кривизны углепластиковой панели на сопротивление удару. Качественно результат был ясен и до эксперимента: уменьшение радиуса кривизны ведёт к росту сопротивления удару.

В работе [Y. W. Kwon, M. A. Violette, R. D. McCrillis (Naval Postgraduate School, Monterey, CA, USA **Effect of fluid structure interaction on composite structures under impact**] показана важность учета взаимодействия воды и композитной конструкции при ударном воздействии на последнюю. Связность этой задачи «двухсторонняя», поскольку плотности двух веществ различаются не сильно. Неучёт связности проблемы может привести к значительной ошибке.

Идеологически сходный подход реализуется в работе [R. Panciroli, S. Abrate and G. Minak (Università di Bologna, Italy; Department of Mechanical Engineering & Energy Processes, SIUC, USA **Effect of the boundary conditions on the hydroelastic impacts of composite plates**], посвящённой анализу соударения гибкой конструкции о воду. В частности, речь идёт об ударе носа корпуса корабля о воду при волнении на море. Авторы, замечая, что задача требует учета множества факторов, - воздушные подушки, эффекты гидроупругости, геометрические нелинейности, - концентрируют внимание на гидроупругости и на вычислении напряженно-деформированного состояния конструкции. Эффекты гидроупругости исследованы в зависимости от конфигурации килля, скорости удара, жесткости и массы конструкции. Определяющим является параметр:

$$R = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\gamma V_0} \frac{\sqrt{M}}{T}$$

где  $\beta$  – угол килля относительно горизонтальной плоскости,  $M$  – масса конструкции,  $V_0$  – начальная скорость конструкции,  $\gamma$  – коэффициент, учитывающий взаимодействие воды и поверхности погружаемого тела,  $T$  – период колебаний на первой собственной частоте. Показано, что гидроупругий эффект заметен при  $R < 200$  и становится существенным при  $R < 100$ .

Группа проф. Мияно (Технологический институт Канавава, Япония) продолжает исследовать применимость принципа суперпозиции в различных условиях деформирования углепластиков [T. Moromizato, M. Nakada, Y. Miyano (Kanazawa Institute of Technology Japan) **Applicability of time-temperature superposition principle to the mode I interlaminar fracture behavior of CFRP laminates**; K. Hosaki, M. Nakada, Y. Miyano **Effect of physical aging on time-temperature superposition principle for viscoelastic behavior of thermosetting resins** - N. Kobara, M. Nakada, Y. Miyano, **Time and temperature dependence of tensile strength of unidirectional CFRP**]. Заголовки статей этой группы указывают на конкретные задачи, решения которых должны быть с положительным ответом на вопрос о применимости указанного принципа.

### 8.5. Военная техника

Систематическому исследованию моделей пробивания пластин из армированного пластика в широком диапазоне скоростей соударения посвящена работа [L. Raimondo, L. Iannucci, D. Pope, P.T. Curtis (Imperial College London, London, UK; Physical Sciences Department, Salisbury, Wilts, UK) **Strategies for low, high and hyper velocity impact damage modelling of structural composites**].

Первая задача, которую решают авторы в численных конечно-элементных процедурах, – устранение зависимости результата от размера сетки. Это достигается, по сути, феноменологическим путём – введением понятия размазанного повреждения, плотности внутрислоевых микротрещин. Это требует введения эффективной поверхностной энергии матрицы, зависящей от ориентации поверхности разрушения. Авторы сравнивают полученные таким образом результаты с экспериментом.

Следующий шаг авторов – введение феноменологической зависимости скорости накопления повреждений в однонаправленном слое от скорости деформации. Основное предположение здесь: в углепластике единственная деформация, зависящая от скорости – деформация сдвига в полимере, скорость деформации влияет на прочность и жесткость слоя лишь в случае нагружения под углом к направлению армирования, что всегда имеет место в трехмерном случае пробивания пластины. Расчет, основанный на этом допущении, даёт результат, практически совпадающий с экспериментом.

Комбинируя эти два подхода, авторы провели численное моделирование пробивания композитных пластин и сравнили результаты с экспериментальными данными, получив удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента.

Наконец, авторы моделируют пробивание броневых пластин известной фирмы *Dyneema*, при скоростях около 1000 м/с. И здесь продемонстрированные результаты свидетельствуют о достаточно надежном моделировании.

Доклад колумбийской группы [M.F. Buchely, J.D. Acuna, A. Maranon (Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia) **Effect of the bonding layer on ballistic performance of personal protective plate armor**] также посвящен моделированию пробивания. В этом случае рассматривается пробивание пуль калибра 7.62 мм при начальной скорости 845 м/с броневой пластины, состоящей из слоя карбид-кремниевой керамики и кевларовой подкладки, соединенных между собой одним из трёх клеевых агентов (полиуретан, эпоксид, EVA-полиэтилен). Результаты расчетов показывают существенное влияние материала и толщины клеевой прослойки на степень повреждения керамической пластины.

## **9. Заключительные замечания**

Далеко не всё содержание конференции отражено в этих заметках, да и невозможно одному автору проанализировать в ограниченное время столь большой объём информации. Остаётся надеяться, что остальные 24 участника восполнят этот пробел и подготовят свои заметки. Редакция журнала «Композиты и Наноструктуры» готова их опубликовать.

Автор должен заметить также, что он удостоился чести после двух сроков отсутствия в Совете Европейского общества по композитным материалам быть избранным на Генеральной ассамблее Общества в этот Совет. Это увеличивает возможность приглашения ЕССМ-18 2018 в Россию.

Организация такой конференции в стране позволяет большому числу молодых специалистов, студентов и аспирантов принять участие в столь полезном с точки зрения привлечения молодёжи в эту область науки и технологии – область, абсолютно необходимую для страны, претендующей на передовые позиции в современной технике. Огорчительно при этом сознавать, что ни одна из конференций серий ЕССМ и ИССМ в России, как в советские, так и в постсоветские времена не проводилась.

## **10. Общие выводы**

1. С точки зрения развития гражданского (и военного) самолётостроения, разработка и применение композитов в конструкции планера – несомненная перспектива. Затягивание с реальными шагами в этом направлении приведет к краху отечественного самолётостроения.

2. В Японии в рамках проекта METI-NEDO «Разработка гипер-технологии композитов» активно ведут работы по углепластикам для автомобильной промышленности с её специальными требованиями по технологии, утилизации и переработке (рециклинга). Доложенные на конференции результаты позволяют надеяться на реальный выход разрабатываемых материалов в промышленность в ближайшее десятилетие.

3. Материалы конференции дают ещё одно подтверждение известной мысли о том, что применение композитов в различных областях гражданской и военной техники выводят технику на качественно новый уровень. Россия заметно отстаёт от передовых в технологическом отношении стран в этом направлении. Чтобы не только остаться на плаву, но стать лидером в тех областях, в которых у нас был соответствующий опыт, нам нужны, прежде всего, принципиально новые идеи, которые могут генерировать люди уровня Н.Н. Поликарпова, С.П. Королёва, других гениев русской инженерии. Сегодня их не видно, но это не значит, что их в России нет!

4. Бросается в глаза качественный рост применения вычислительных методов в работах по оптимизации структуры и технологических режимов получения композитов.

5. Остаются во многом нерешёнными проблемы эффективного использования углеродных нанотрубок в различных матрицах. Качественно новых результатов в этой области на конференции доложено не было. Дело ограничивается, главным образом, известными подходами к повышению электропроводности армированных пластиков, мониторинга повреждений композитной конструкции, увеличению межслоевой трещиностойкости.

6. В исследованиях армированных пластиков, прежде всего, - углепластиков, всё больший удельный вес занимают работы по динамическому нагружению, соединения пластик-пластик и пластик-металл, утилизации и рециклингу, биокompозитам.

7. Соображения в пользу приглашения ЕССМ в Россию выше приведены, Миннауки и Президиум РАН да прислушаются к ним...

УДК 620.178.152:669.265.295

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВАХ С ОЦК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

(Поступила в редакцию 28.08.12, принята к печати – 05.09.2012г.)

**С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский,  
М.В.Карпец, С.С.Пономарев, В.А.Ковыляев**

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев, Украина*

На основании известных и полученных в настоящей работе экспериментальных данных по изучению распределения элементов в литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой показано, что по результатам электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (разрешающая способность составляла 2-4 мкм) усредненные значения концентрации элементов в твердом растворе замещения очень близки к таковым шихтового состава. Другими словами, можно считать, что такие сплавы после кристаллизации практически сохраняют соответствие ОЦК кристаллической структуре и величину энтропии смешения, которые были заданы при их конструировании. Благодаря высокой энтропии твердых растворов изготовленные сплавы обладают возможностью при последующем нагреве сохранять фазовый состав и структурное состояние, а значит, и механические свойства до более высоких температур, чем многокомпонентные однофазные ОЦК-сплавы такого же качественного состава, которые по количественному соотношению элементов не соответствуют высокоэнтропийным сплавам, у которых содержание одного элемента превышает 35-40 атомных %.

**Ключевые слова:** литые высокоэнтропийные сплавы с ОЦК решеткой, структура, концентрация элементов, механические свойства.

## ELEMENT DISTRIBUTION IN AS-CAST MULTICOMPONENT HIGH-ENTROPY SINGLE-PHASE ALLOYS WITH BCC CRYSTALLINE LATTICE

**S.A.Firstov, V.F.Gorban, N.A.Krapivka, E.P.Pechkovsky, M.V.Karpets,  
S.S.Ponomarev, V.A.Kovyljaev**

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

On the basis of experimental data known and those received in the concerning work the distribution of elements in as-cast multicomponent single-phase high-entropy alloys with BCC crystalline lattice, it is shown by using of electron microprobe X-ray analysis (with resolution of 2-4 microns) that the average values of element concentrations in a substitutional solid solution are very close to those of burdening composition. In other words,



such alloys after crystallization practically keep conformity to BCC crystal structure and value entropy of mixing, which have been set at their designing. Due to a high value of entropy of mixing of substitutional solid solution, the alloys possess a possibility to preserve the phase structure and a structural state after the subsequent heating, and therefore, mechanical properties up to higher temperatures than multicomponent single-phase BCC-alloys of the same qualitative composition, but in a quantitative ratio they do not correspond to high-entropy alloys, containing one element exceeding 35 - 40 atomic %.

**Key words:** as-cast high-entropy alloys with BCC lattice, structure, concentration of elements, mechanical properties.

## 1. Введение

В работе изучаются металлические литые многокомпонентные высокоэнтروпийные сплавы преимущественно эквиатомного шихтового состава, которые являются однофазными и имеют ОЦК кристаллическую решетку. Изучается количественное распределение атомов металлов в дендритах и междендритной области в этих сплавах.

Особый интерес представляет формирование поэлементного состава в дендритной структуре литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах (ВЭСх), характеризующихся наличием большого количества разнородных элементов. ВЭСы – это сплавы, в которых количество элементов находится обычно в пределах 5-10, содержание одного элемента не должно превышать 35 ат. %, энтропия смешения элементов в этом случае находится в пределах  $S = 13-19$  Дж/моль·К [1-20]. С увеличением числа элементов энтропия смешения возрастает. Основная отличительная черта ВЭСов с точки зрения их использования состоит в повышенной термической устойчивости фазового состава и структурного состояния, а, следовательно, и механических свойств.

Несмотря на значительный вклад дендритов в свойства литых ВЭСов, имеются только отдельные работы, посвященные изучению их состава [4, 6-9, 20].

Так, авторы работ [7, 8] изучали два ВЭСа эквиатомного состава W-Nb-Mo-Ta и W-Nb-Mo-Ta-V, являющихся однофазными и имеющих ОЦК кристаллическую решетку. Определена концентрация элементов в дендритах и междендритной области. Выполненный рентгеноспектральный микроанализ показал, что в дендритах содержатся все элементы шихтового состава, однако количество каждого из них может быть как выше, так и ниже его средней концентрации в сплаве (табл. 1). Установлено, что в обоих сплавах дендриты значительно обогащены наиболее тугоплавким металлом вольфрамом ( $T_{пл} = 3395$  °С). В то же время отмечается значительное обеднение дендритов ванадием, у которого наименьшая температура плавления ( $T_{пл} = 1950$  °С). В междендритной области этого сплава имеет место обратная картина: она обеднена наиболее тугоплавкими металлами вольфрамом, танталом и обогащена менее тугоплавкими металлами молибденом, ниобием, ванадием (табл. 1).

В этой работе в ВЭСх эквиатомного состава W-Nb-Mo-Ta и W-Nb-Mo-Ta-V, являющихся однофазными и имеющих ОЦК кристаллическую решетку, установлена непосредственная прямая связь между превышением концентрации тугоплавких металлов в дендритах по сравнению со средней концентрацией в сплаве  $\Delta C = C_{дендр}^M - C_{сплав}^M$  и разностью между температурой плавления металла и расчетной температурой плавления сплава  $\Delta T = T_{пл}^M - T_{пл}^{сплава}$ , а именно:  $\Delta C = 0,0059 \cdot \Delta T$  (табл. 1).

В работе [20] методом электроннозондового рентгеновского микроанализа показано, что в шестикомпонентном однофазном ВЭСе с ОЦК решеткой эквиатомного состава Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo элементы сплава распределены неравномерно. Оси дендритов обогащены наиболее тугоплавким элементом молибденом, в то время как междендритная область характеризуется повышенным содержанием металлов с меньшими температурами плавления.

Таблица 1

Средние значения концентрации элементов (ат. %) в дендритах и междендрит-ных областях двух эквиатомных сплавов с ОЦК кристаллической решеткой:

№ 1 - W-Ta-Mo-Nb и № 2 - W-Ta-Mo-Nb-V 7. Рентгеноспектральный анализ, U = 15 kV

Металлы	Т <sub>пл.</sub> °С	Атомный радиус r, нм	Дендриты		Междендр.	
			№1	№2	№1	№2
W	3395	0,1368	30,3	26,7	23,3	14,7
Ta	2996	0,1427	25,1	19,1	24,6	16,0
Mo	2620	0,1360	22,3	19,0	25,3	19,5
Nb	2468	0,1426	22,3	19,2	26,8	23,5
V	1950	0,1314	-	16,0	-	26,3

В настоящей работе с целью изучения поэлементного состава в структурных составляющих ВЭСов расширен круг литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного шихтового состава, кристаллизующихся с образованием одной фазы и представляющих собой твердый раствор замещения с ОЦК кристаллической решеткой. Изучены 5-ти и 6-ти компонентные сплавы, в которых присутствуют не только тугоплавкие металлы V и VI групп Периодической системы элементов, но также металлы I, III, IV и VIII групп в различных сочетаниях – (табл. 2, 3). При этом использованы методы не только электроннозондового рентгеновского микроанализа, раз-

Таблица 2

**Характеристики металлов, используемых при выплавке изученных ВЭСов.**  
Расположены в порядке возрастания группы в Периодической системе элементов  
24, 25, 27, 28

№	Металл	Группа	Электронная структура	Атомный радиус нм	Тип решетки	Параметр решетки a, нм	Т <sub>фаз.пр.</sub> Т <sub>плав.</sub> °С	Модуль Юнга, Е, ГПа
1	Cu	I	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	0,1275	ГЦК	0,36147	1083	125
2	Al	III	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	0,1431	ГЦК	0,40414	660	70
3	Ti-α	IV	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1475	ГПУ	0,29504	882	110
	Ti-β				ОЦК	0,33065	1668	
4	Zr-α	IV	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0,1616	ГПУ	0,32317	863	100
	Zr-β				ОЦК	0,36090	1855	
5	Hf-α	IV	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	0,1597	ГПУ	0,31883	1743	135
	Hf-β				ОЦК	0,36100	2222	
6	V	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1314	ОЦК	0,30240	1950	140
7	Nb	V	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	0,1426	ОЦК	0,32940	2468	115
8	Ta	V	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	0,1427	ОЦК	0,33025	2996	185
9	Cr	VI	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	0,1246	ОЦК	0,28850	1875	250
10	Mo	VI	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	0,1360	ОЦК	0,31446	2620	310
11	W	VI	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	0,1368	ОЦК	0,31652	3395	400
12	Fe-α Fe-γ Fe-δ	VIII	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1239	ОЦК	0,28664	910	210
				0,1286	ГЦК	0,36370	1400	
				0,1267	ОЦК	0,29250	1536	
13	Co-α Co-β	VIII	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1250	ГПУ	0,25071	380	200
				0,1248	ГЦК	0,35480	1493	
14	Ni	VIII	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1245	ГЦК	0,35238	1453	200

Таблица 3

Однофазные эквивалентные ВЭСы с ОЦК кристаллической решеткой. Показаны относительные отличия параметра решетки ОЦК-фазы сплава от параметра решетки сплава, рассчитанного по Вегарду 26  $a_{\text{отн}} = (a_{\text{ф}} - a_{\text{расч}}) / a_{\text{ф}}$  и от параметра решетки наиболее тугоплавкого металла в сплаве  $a_{\text{отн}} = (a_{\text{ф}} - a_{\text{м}}) / a_{\text{ф}}$ . Для сплавов приведены значения твердости  $H_{\text{IT}}$ , контактного модуля упругости  $E^*$  и их отношения  $H_{\text{IT}}/E^*$ , величина которого характеризует способность материала к упругой деформации (данные получены методом инструментального автоматического индентирования при комнатной температуре)

№	Состав сплава шихтовой. Число элементов	Энтродпия Дж/моль·К	Удельная плотность г/см <sup>3</sup>	Параметр решетки ОЦК-фазы эксп., нм	Расчет параметра по Вегарду	Относительное отличие %	Металл и его Т плавл °С	Параметр ОЦК реш. металла, нм	Относительное отличие %	$H_{\text{IT}}$ ГПа	$E^*$ ГПа	$H_{\text{IT}}/E^*$
1	V-Ta-Cr-Mo-W 5	13,4	5,60	0,31821	0,310426	2,45	W- 3395	0,31652	0,53	13,0	225	0,058
2	Ti-V-Nb-Cr-Mo-Al 6	14,9	4,83	0,31320	0,313902	-0,24	Mo-2620	0,31446	-0,40	8,1	161	0,050
3	Ti-Zr-V-Nb-Ta 5	13,4	4,60	0,33025	0,329696	0,17	Ta-2996	0,33025	0,00	6,3	115	0,055
4	Ti-Zr-V-Nb-Al-Cu 6	14,9	5,33	0,32680	0,32110	1,75	Nb-2468	0,32940	-0,80	6,8	120	0,057
5	Ti-Zr-Hf-V-Nb-Mo 6	14,9	4,67	0,33199	0,33143	0,17	Nb-2468	0,32940	0,78	6,5	105	0,062
6	Fe-Co-Ni-Cr-Al 5	13,4	7,20	0,28660	0,29164	-1,76	Cr-1875	0,28850	-0,66	6,3	187	0,034
7	W-Ta-Mo-Nb-V [7] 5	13,4	5,40	0,31832	0,31861	-0,09	W- 3395	0,31652	0,56	-	-	-

решающая способность которого составляет ~3x3 мкм, но также и локальной Оже-электронной спектроскопии, который имеет более высокую пространственную разрешающую способность – 5-10 нм.

## 2. Материалы и методы испытаний и исследований

Характеристики металлов, использованных для приготовления ВЭСов, представлены в табл. 2. Литые многокомпонентные высокоэнтродпийные сплавы эквивалентного шихтового состава получены путем охлаждения расплавов со скоростью 100-200 °С/сек (табл. 3).

Плавление шихты массой 100 г производилось в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подложке в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слиточки переплавлялись 6-7 раз для гомогенизации состава.

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1 в монохроматическом  $\text{Cu K}\alpha$  излучении); растровая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализатором INCA (Superprobe-733; диаметр электронного пучка 0,7 нм); исследование на оже-микросонде JAMP-9500F (разрешающая способность в режиме локальной оже-электронной спектроскопии – 8-10 нм, в режиме электроннозондового рентгеновского микроанализа – 2-3 мкм); низкотемпературное ( $T = 20$  °С) инструментальное автоматическое микроиндентирование на приборе «Микрон-гамма» пирамидой Берковича по методу [21]; высокотемпературное ( $T = 20-1000$  °С) кратковременное (1 мин.) индентирование пирамидой Виккерса; высокотемпературные испытания на одноосное сжатие и растяжение.

## 3. Особенности формирования составов изготовленных однофазных ВЭСов с ОЦК кристаллической решеткой

Хорошо известно [22-25], что среди чистых металлов и бинарных сплавов на их основе устойчивость различных кристаллических модификаций определяется концентрацией валентных ( $s+d$ ) электронов на атом ( $C_{\text{sd}}$ ). В частности, ОЦК-решетка устойчива в диапазоне  $C_{\text{sd}} = 4,25-7,2$  [10, 20, 22-25]. Можно полагать, что и для поликомпонентных высокоэнтродпийных сплавов такая закономерность должна выполняться. Предположение основано на том, что если высокоэнтродпийный

сплав содержит преимущественно, например, элементы с ОЦК решеткой, то и кристаллизироваться он будет в ОЦК модификации.

Исходя из этого, для формирования составов ВЭСов, кристаллизующихся с образованием одной фазы с ОЦК кристаллической решеткой, использовали сочетание элементов, почти полностью состоящих из ОЦК-металлов (их суммарное содержание составляло 80-100 ат. %). Это находилось в соответствии с усредненным значением их электронной концентрации  $C_{sd}$  по шихте, которое отвечало металлам с ОЦК кристаллической структурой в Периодической системе элементов. При расчете электронной концентрации сплава исходили из принципа, что каждой группе металлов в Периодической системе элементов соответствует определенная электронная концентрация их атомов и определенный тип кристаллической решетки металлов [22-25]. Подбирали такое сочетание элементов, чтобы усредненное по их количеству (с учетом атомной концентрации) значение электронной концентрации атомов металлов сплава соответствовало значению, которое отвечает ОЦК кристаллической решетке (табл. 2, 3).

При этом исходили из того, что формирование конкретного количественного соотношения элементов в однофазных ОЦК-ВЭСах может являться результатом комплексного взаимодействия таких факторов как электронная концентрация, тип решетки, атомный радиус, температура плавления, диффузионная подвижность металлов, входящих в сплав, а также энтальпия смешения пар элементов, взаимная растворимость. Кроме того, важным является такой технологический фактор как скорость охлаждения, во-первых, расплава, и, во-вторых, сформировавшегося закристаллизованного сплава. Учет перечисленных факторов наиболее эффективен в случае, если известны их количественные характеристики, которые позволят установить особенности формирования состава ОЦК-фазы в конкретных ВЭСах.

Используем также тот факт, что ГПУ-металлы Ti, Zr, Hf, находясь в IV группе Периодической системы элементов и имея электронную концентрацию  $C_{sd} = 4$ , при нагреве претерпевают фазовое превращение ГПУ → ОЦК. При расплавлении и последующей кристаллизации они приобретают ОЦК решетку (табл. 2). Следовательно, в этом случае они имеют электронную структуру, присущую ОЦК-металлам, и соответствующее значение электронной концентрации, которые в какой-то мере сохраняют в ВЭСе в твердом растворе замещения благодаря присутствию в нем  $\beta$ -стабилизирующих элементов, а также высокой скорости охлаждения.

Такой элемент как алюминий, обладая ГЦК решеткой и не претерпевающий фазовых превращений при нагреве, при содержании в многокомпонентном ВЭСе в эквиатомном соотношении, как показано в [4, 6], содействует формированию ОЦК-фазы при затвердевании сплава. Возможная причина такой особенности алюминия может состоять в его повышенной способности к смешению с такими металлами как Cr, Fe, Ni, Ti с образованием кубической решетки типа CsCl.

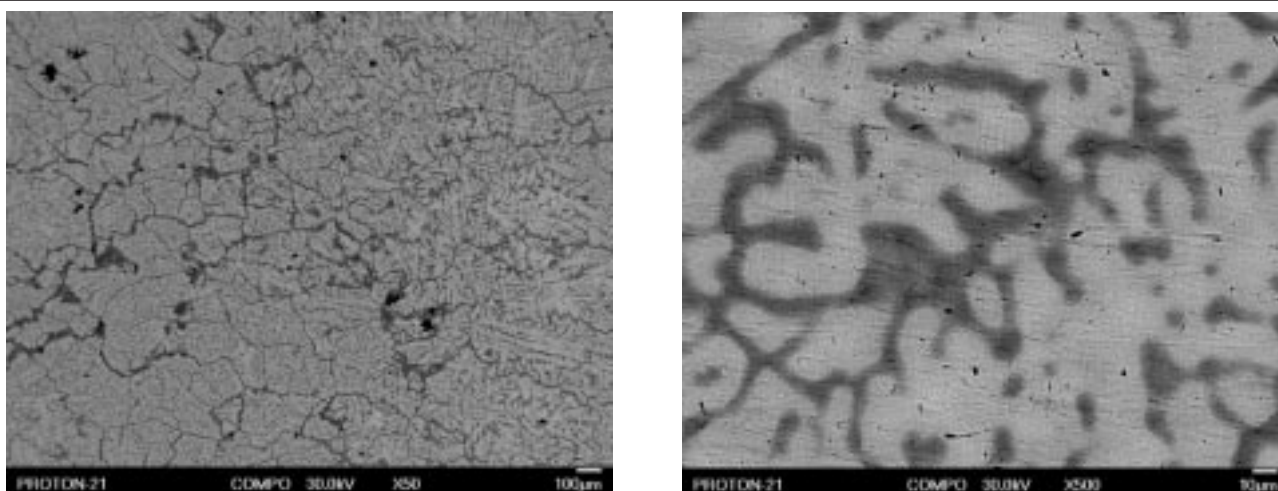
Характерной особенностью составов изученных сплавов является то, что они содержат тугоплавкие ОЦК-металлы V и VI групп – V, Nb, Ta, Cr, Mo, W в различных сочетаниях.

#### 4. Результаты исследования

Изучаемые в настоящей работе особенности распределения металлов в структурных элементах относятся к литым многокомпонентным высокоэнтропийным сплавам преимущественно эквиатомного шихтового состава с преобладающим содержанием металлов, которые плавятся и кристаллизуются в ОЦК решетке (табл. 2). По данным рентгеноструктурного анализа полученные сплавы представляли собой однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой, которые содержали все элементы шихтового состава (табл. 3). При этом облучаемая площадь

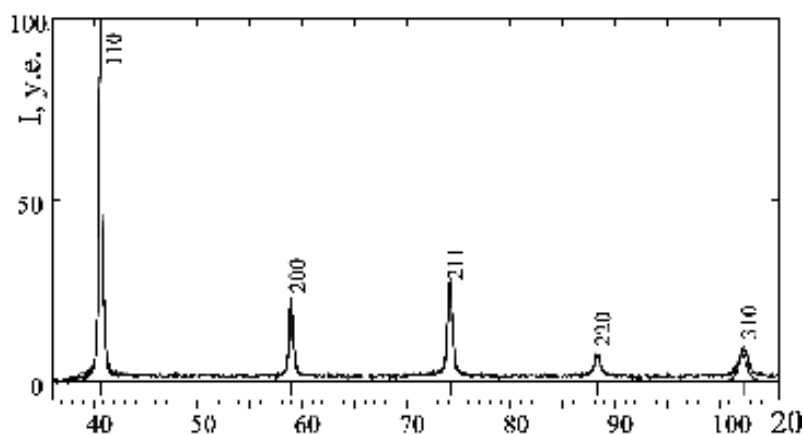
составляла 5-10 мм<sup>2</sup>, т. е. усреднение по составу сплава осуществлялось на значительном количестве его структурных элементов.

Сплавы имеют структуру достаточно равноосных зерен размерами от нескольких десятков до сотен микрон, внутри которых находятся дендриты различных размеров и плотности распределения (рис. 1). Все изображения структуры получены в обратнорассеянных электронах в режиме COMPO (контраст по атомному номеру).



СЭМ микрофотографии в обратнорассеянных электронах в режиме COMPO литого высокоэнтропийного однофазного ОЦК-сплава эквимолярного состава Ti-Zr-V-Nb-Ta

SEM micrograph in back scattered electrons in COMPO mode of as-cast high-entropy five-component single-phase alloy Ti-Zr-V-Nb-Ta with BCC crystalline lattice



Рентгеновская дифрактограмма литого высокоэнтропийного однофазного ОЦК-сплава эквимолярного состава Al-Ti-V-Cr-Nb-Mo с наложенной эталонной дифрактограммой

X-ray pattern of the alloy Al-Ti-V-Cr-Nb-Mo with imposed etalon X-ray pattern

**Рис. 1. Литые высокоэнтропийные однофазные ОЦК-сплавы эквимолярного состава: Ti-Zr-V-Nb-Ta и Al-Ti-V-Cr-Nb-Mo (табл. 3, 4)**

As-cast high-entropy single-phase alloys Ti-Zr-V-Nb-Ta and Al-Ti-V-Cr-Nb-Mo with BCC crystalline lattice

Для исследованных ОЦК-ВЭСов характерна дендритная ликвация: оси дендритов обогащены ОЦК-металлами с наивысшей температурой плавления. В то же время междендритные области содержат в наибольшем количестве менее тугоплавкие металлы (2, 3). Механические свойства изученных сплавов представлены результатами испытаний на кратковременную и длительную твердость в интервале температур 20-900 °С после различных видов обработки (рис. 4).

## 5. Обсуждение результатов

### 5.1. Распределение элементов сплава в дендритах и междендритной области

Как показали результаты исследования, в изученных однофазных ОЦК-ВЭСах дендриты и междендритные области содержали все элементы шихтового состава, однако, в разных количественных соотношениях как между собой, так и по отношению к шихтовому составу (рис. 2-4).

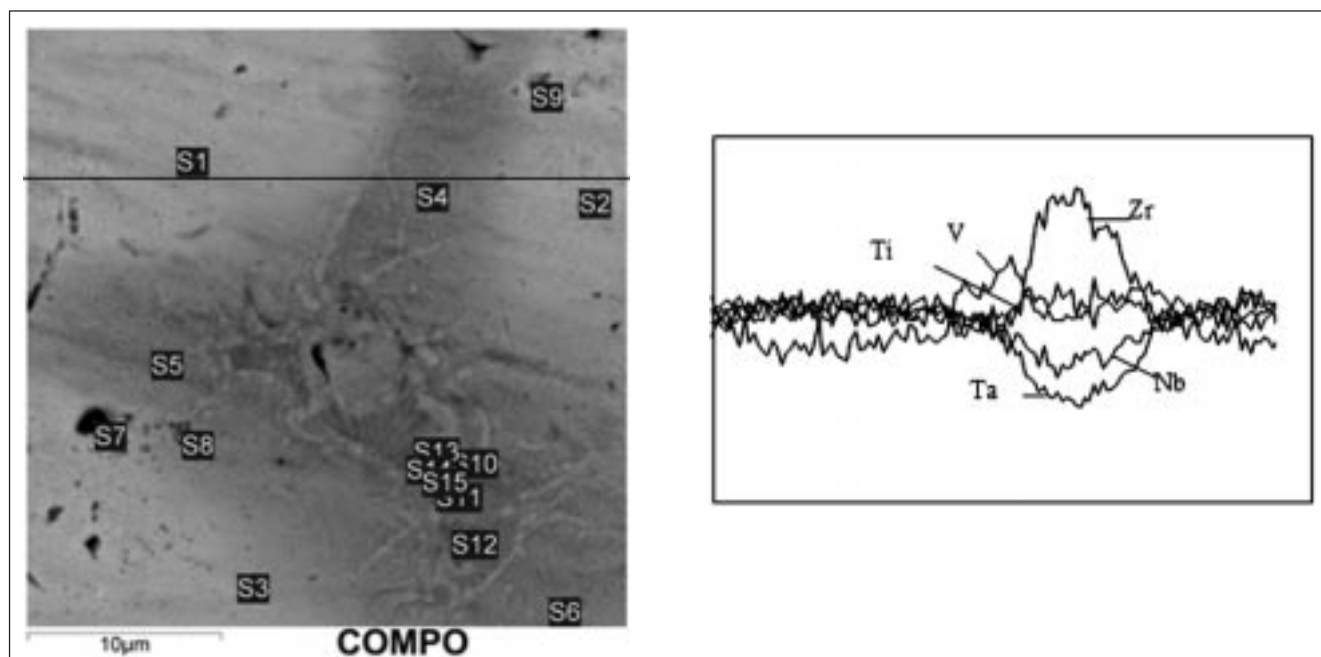
#### 5.1.1. Пятикомпонентный ВЭС Ti-Zr-V-Nb-Ta

В дендритах этого сплава концентрация каждого элемента, определяемая Оже-методом, имела большее отличие как от шихтового состава, так и между собой, чем определяемая в той же области сплава рентгеновским методом (рис. 2). Другими словами, в объеме наноразмеров сплава имело место относительно неравномерное количественное распределение атомов металлов сплава, в то время как в объеме нескольких единиц микрон различие было значительно меньше, и состав дендритов был более близок к эквивалентному.

Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что в дендритах содержится наибольшее количество металла тантала – самого тугоплавкого ( $T_{пл} = 2996\text{ °C}$ ) из всех присутствующих в сплаве. В соответствии с данными Оже-спектроскопии количество тантала в дендритах, во-первых, значительно выше шихтового (33-35 ат. % против 20 ат. % в шихте) и, во-вторых, преобладает по сравнению со всеми другими элементами в 1,4-4 раза. Менее тугоплавкие ОЦК-металлы Nb и V, а также Zr-β и Ti-β содержатся в дендритах в меньших количествах, причем, в соответствии с их температурами плавления (табл. 2, 3).

Анализ соотношения содержания каждого элемента в дендритах и междендритной области вдоль линии сканирования обоими методами показал следующее (рис. 2). Во-первых, четко проявляется факт присутствия всех элементов шихтового состава в этих двух элементах структуры ВЭСа. Во-вторых, имеет место различие содержания каждого из них в дендритах и в междендритной области. В третьих, конкретизация различия содержания элементов в них показывает, что междендритная область по сравнению с дендритами обеднена наиболее тугоплавкими металлами сплава Ta (2996 °С) и Nb (2468) и в то же время обогащена менее тугоплавкими металлами V (1950), Zr (1855), Ti (1668). Эти результаты находятся в соответствии с конкретными значениями концентрации элементов в соответствующих местах (точках) структуры ВЭСа (рис. 2). Представленные результаты на этом ОЦК-ВЭСе согласуются с полученными в работах [7, 8, 20] на других ОЦК-ВЭСах.

Интересно отметить, что, несмотря на изменение количественного соотношения элементов в дендритах по сравнению с шихтовым составом, среднее значение электронной концентрации в них в Оже-точках изменилось незначительно (повысилось с 4,60 до 4,77), т. е. осталось в пределах соответствия ОЦК структуре (рис. 2). Это может быть связано с тем, что в дополнение к ОЦК-металлам сплава Ta, Nb, V, находящихся в V группе Периодической системы, состоялось сохранение ОЦК структуры металлов IV группы Zr-β и Ti-β в сплаве при охлаждении до комнатной температуры. Этому могло способствовать значительное суммарное содержание β-стабилизирующих тугоплавких ОЦК-металлов Ta, Nb, V и достаточно высокая скорость охлаждения.



№	Место	Ti-β	V	Zr-β	Nb	Ta	Электр. конц. эл/атом	Энтропия Дж /моль·К	a расч. нм	a относ %
		1668	1950	1855	2468	2996				
		0,1475	0,1314	0,1616	0,1426	0,1427				
S1	Дендриты	19,4	20,0	17,1	21,0	22,6	4,64	13,4	0,32910	0,18
S2	Дендриты	19,6	19,6	17,5	20,7	22,6	4,63	13,4	0,32899	0,21
S3	Дендриты	19,9	22,2	17,1	20,1	20,7	4,63	13,4	0,32815	0,47
S4	Междендр.	19,8	21,0	35,0	14,1	10,0	4,45	12,7	0,33321	-1,07
S5	Междендр.	19,0	21,0	38,8	12,4	8,8	4,42	12,3	0,33464	-1,50
S6	Междендр.	20,0	17,4	41,3	13,1	8,2	4,39	12,2	0,33631	-2,01

Рис. 2. Участок поверхности ВЭСа Ti-Zr-V-Nb-Ta - (а); с указанием рентгеновского линейного профиля и распределения элементов вдоль него - (б); а также точек, в которых выполнен рентгеноспектральный микроанализ содержания элементов в структурных составляющих сплава (табл.); в таблице приведены расчетные значения параметра решетки в точках (по Vegardу 26) и их относительные отличия от расчетного значения параметра решетки сплава. Для каждого металла указаны температура плавления, °С и атомный радиус, нм. Ускоряющее напряжение - 30 кВ

A site of surface HEA Ti-Zr-V-Nb-Ta - (a); with the indication of X-ray linear cross-section and distribution of elements along it - (b); and also points, in which it is executed by electron microprobe X-ray microanalysis of the element content in alloy structural components (table).; in the table settlement values of lattice parameter in points (on Vegard L. 26) and their relative differences from settlement value of alloy lattice parameter are resulted. For each metal are specified melting temperature, °C and an atomic radiuses, nm. An accelerating potential - 30 kV

Энтропия смешения элементов в дендритах с изменившимся составом по сравнению с шихтовым, как и следовало ожидать, несколько снизилась – с 13,4 до 12,4 Дж/моль·К (рис. 2).

Выше обращалось внимание на то, что по данным рентгеновского микроанализа, как облучающего площадь сплава приблизительно в 1000 раз большую и, значит, дающего большее усреднение по элементам структуры и составу, чем Оже-спектроскопия, поэлементный состав ОЦК-фазы из-

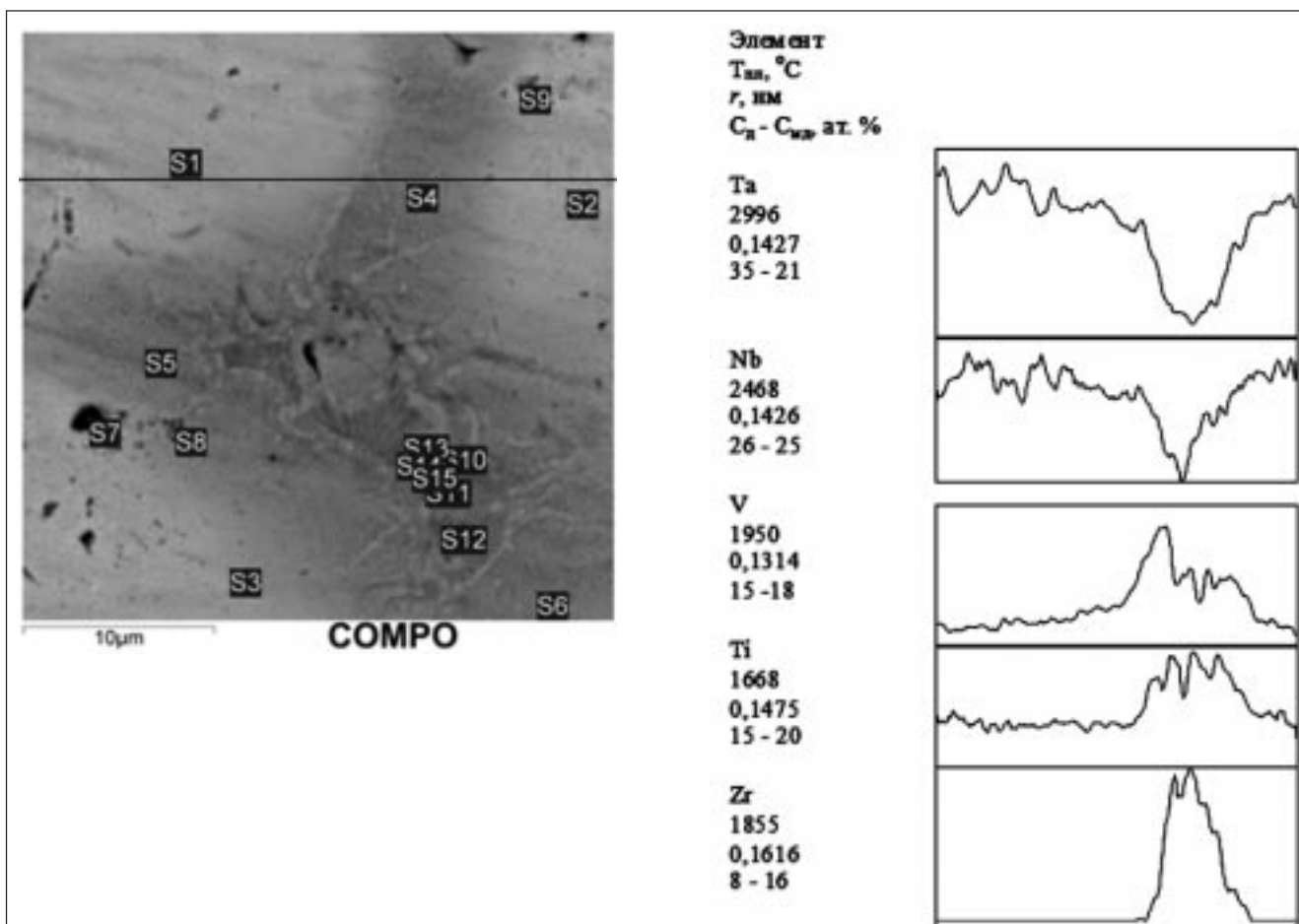


Рис. 2 (продолжение 1). Тот же участок поверхности ВЭСа и тот же линейный профиль, но распределение элементов определено методом локальной Оже-электронной спектроскопии. Указаны: металл - температура плавления - атомный радиус - средние значения атомного содержания элемента в дендритах и междендритной области

The same HEA surface site and the same linear cross-section, but distribution of elements it is determined by a method of local Auger-electronic spectroscopy. There are specified: metal - melting temperature - an atomic radius - average values of the atomic content of an element in dendrites and interdendritic areas

№	Место	Ti-β	V	Zr-β	Nb	Ta	Электр. конц. эл/атом	Энтропия Дж /моль·К	a расч. нм	a относ %
		1668 0,1475	1950 0,1314	1855 0,1616	2468 0,1426	2996 0,1427				
S1	Дендриты	15,3	15,6	8,1	25,7	35,3	4,77	12,4	0,32755	0,65
S2	Дендриты	15,1	14,1	7,9	29,0	33,9	4,77	12,4	0,32788	0,55
S3	Дендриты	16,4	14,8	8,1	28,0	32,7	4,76	12,5	0,32772	0,60
S4	Междендр.	19,9	18,3	15,7	24,9	21,1	4,64	12,6	0,32847	0,37
S5	Междендр.	21,1	16,4	17,7	25,4	19,5	4,62	13,1	0,33018	-0,15
S6	Междендр.	20,8	15,9	15,1	27,0	21,2	4,64	12,9	0,32926	0,13

Рис. 2 (продолжение 2). Тот же участок поверхности ВЭСа и те же точки (рис. 3, а), но распределение элементов в них определено методом локальной Оже-электронной спектроскопии

The same HEA surface site and the same points (fig. 3, a), but distribution of elements in them is determined by a method of local Auger-electronic spectroscopy



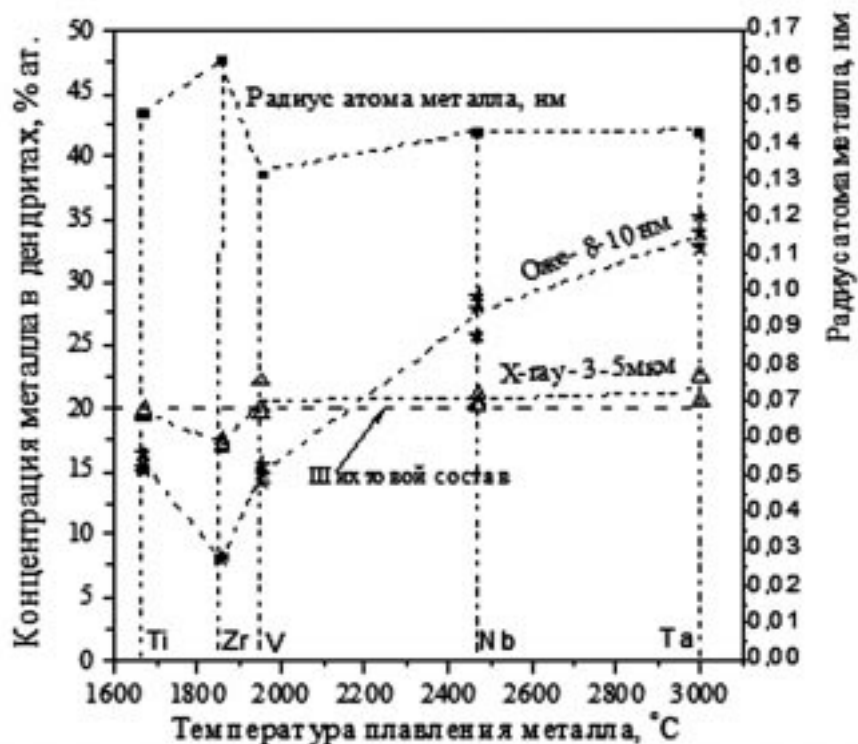


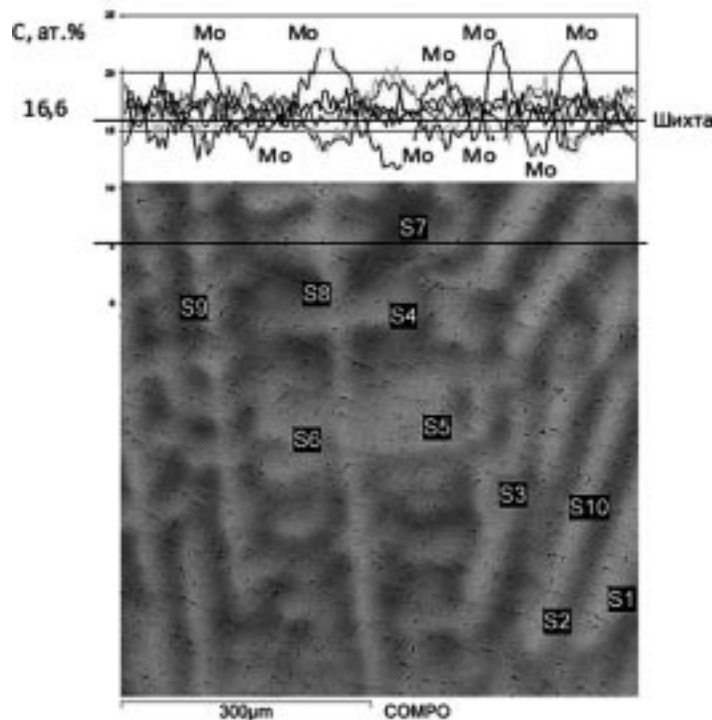
Рис. 2 (окончание). Соотношение между содержанием элемента в дендритах и его температурой плавления. Указаны также атомные радиусы металлов. Концентрации элементов определены двумя методами: электроннозондового рентгеновского микроанализа и локальной Оже-электронной спектроскопии. Показан уровень эквиатомной концентрации элементов в шихте

A ratio between the contents of an element in dendrites and its melting temperature. Atomic radiuses of metals are specified also. Concentration of elements are determined by two methods: electron microprobe X-ray microanalysis and local Auger-electronic spectroscopy. The level of equiatomic concentration of elements in burden is shown

менился очень мало по сравнению с шихтовым составом. В результате электронная концентрация и энтропия смешения сплава остались практически неизменными (рис. 2).

Формированию полученного состава дендритов ОЦК-ВЭСа, вероятно, содействовало также конкретное соотношение атомных радиусов металлов сплава (рис. 2). Так, радиусы атомов Ta и Nb практически равны между собой (относительное различие составляет  $\Delta r_{\text{отн}} = 0,07\%$ ), что облегчает их совместное нахождение в ОЦК кристаллической решетке. Относительное различие размеров атомов Ta и Ti составляет  $\Delta r_{\text{отн}} = 3,3\%$ . Радиус атома ванадия значительно меньше радиуса тантала ( $\Delta r_{\text{отн}} = 8,2\%$ ), но его меньший размер, как можно предположить, «компенсируется» большим размером атомного радиуса циркония по сравнению с танталом ( $\Delta r_{\text{отн}} = 12,4\%$ ), приводя величину радиуса к усредненному значению между  $r_{\text{V}}$  и  $r_{\text{Zr}}$ , равному  $r_{\text{cp}} = 0,1465$  нм, которое близко к размеру радиуса тантала ( $\Delta r_{\text{отн}} = 2,6\%$ ).

Очень большой радиус атомов циркония по сравнению с таковыми всех других металлов, по-видимому, затрудняет их присутствие в ОЦК решетке ВЭСа. Возможно, этим объясняется значительно меньшее их количество по сравнению с количеством атомов титана, несмотря на то, что цирконий имеет более высокую температуру плавления, чем титан (табл. 2, рис. 2).



№	Место	Al 660 0,1431	Ti-β 1668 0,1475	Cr 1875 0,1246	V 1950 0,1314	Nb 2468 0,1426	Mo 2620 0,1360	Электр. конц. эл/атом	Энтро- пия Дж /моль·К
S1	Дендриты	13,7	15,7	13,4	17,3	17,5	22,5	4,93	14,8
S2	Дендриты	13,7	15,5	13,8	17,6	17,7	21,8	4,93	14,8
S3	Дендриты	15,0	16,7	15,6	17,5	17,3	18,0	4,87	14,9
S4	Дендриты	14,2	16,4	15,2	17,7	17,4	19,1	4,90	14,9
S5	Дендриты	13,9	15,9	14,3	17,5	17,2	21,2	4,92	14,8
S6	Дендриты	14,0	16,2	14,6	17,4	17,4	20,5	4,91	14,8
	Среднее	14,1	16,1	14,5	17,5	17,4	20,5	4,91	14,8
S7	Междендрит.	16,9	19,2	20,3	16,5	15,9	11,2	4,94	14,6
S8	Междендрит.	17,1	18,8	19,4	16,2	16,8	11,8	4,79	14,6
S9	Междендрит.	15,9	18,3	18,8	17,2	16,9	13,1	4,83	14,7
S10	Междендрит.	15,8	18,2	18,4	16,9	17,0	13,7	4,82	14,8
	Среднее	16,4	18,6	19,2	16,7	16,7	12,5	4,85	14,7

Рис. 3. Участок поверхности ВЭСа Al-Ti-Cr-V-Nb-Mo - с указанием рентгеновского линейного профиля распределения элементов вдоль него, а также точек, в которых выполнен рентгеноспектральный микроанализ содержания элементов (ат. %) в структурных составляющих сплава 20. Светлые места - дендриты, темные - междендритные области. Ускоряющее напряжение - 30 кВ

A site of surface HEA Al-Ti-Cr-V-Nb-Mo - with the indication of a X-ray linear cross-section of element distribution along it, and also points, in which it is executed electron microprobe X-ray microanalysis of the element content (am. %) in structural components of an alloy 20. Light places - dendrites, dark - interdendritic areas. An accelerating potential - 30 kV

### 5.1.2. Шестикомпонентный ВЭС - Mo-Ti-V-Cr-Nb-Al

Аналогичная ситуация с распределением элементов в дендритах, а именно, преобладание в них металла, имеющего наибольшую температуру плавления, наблюдается и в 6-ти компонентном однофазном ОЦК-ВЭСе эквипотного состава Mo-Ti-V-Cr-Nb-Al, который детально изучен в

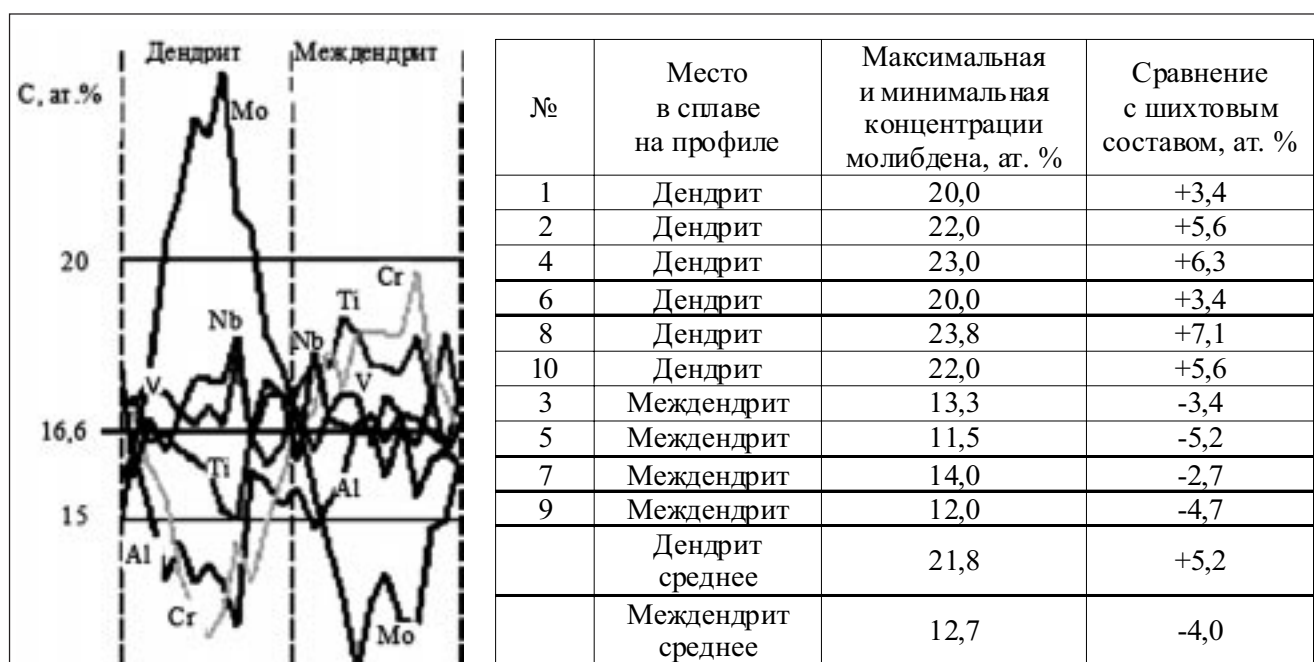


Рис. 3. (окончание). Типичный фрагмент рентгеновского линейного профиля, характеризующий соотношение концентрации элементов в дендритах и междендритных областях сплава. В таблице представлена концентрация молибдена: максимальная в дендритах и минимальная в междендритной области, а также их сравнение с шихтовым составом

The typical fragment of a X-ray linear cross-section describing a ratio of element concentration in dendrites and interdendritic areas of an alloy. In the table concentration of molybdenum is submitted: maximal in dendrites and minimal in interdendritic areas, and also their comparison with burden composition

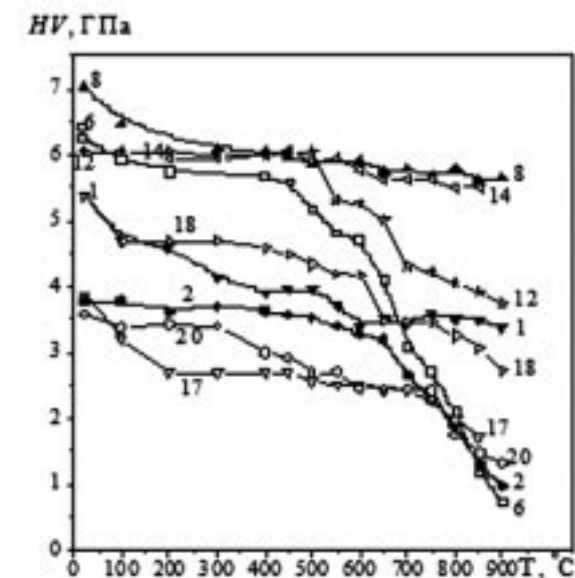
работе [20]. В этом сплаве таким металлом является молибден. В настоящей работе эти исследования дополнены анализом электроннозондового рентгеновского линейного профиля (спектра) концентрации элементов в дендритах и междендритных областях сплава (рис. 3).

На этом же рис. 3 приведены значения концентраций элементов в отдельных дендритах и междендритных областях, расположенных на значительных расстояниях друг от друга. Как видно, имеется практически полное соответствие значений концентрации металлов в элементах структуры сплава, расположенных на линии сканирования и в произвольно расположенных местах.

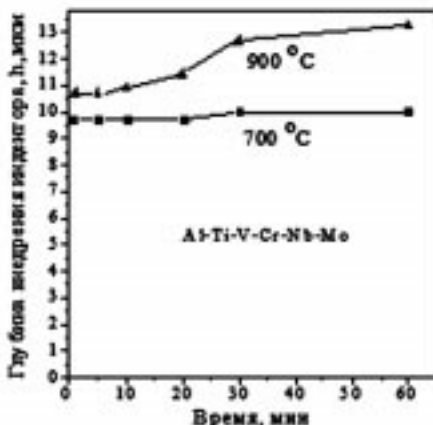
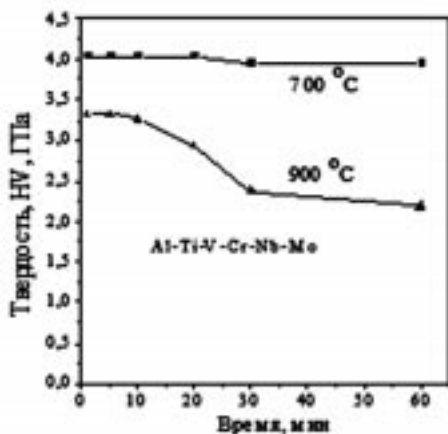
Анализ элементного состава сплава вдоль линейного профиля (спектра) показывает, что наибольшую концентрацию в ветвях дендритов имеет элемент молибден (рис. 3). Его усредненное по линии профиля максимальное значение, которое соответствует оси ветви дендрита (вершине «купола» концентрации молибдена в дендрите), находится на уровне около 22 ат. %, - это на 5 % выше эквиатомного шихтового и превышает содержание каждого элемента из числа остальных в сплаве (рис. 3). Конечно, более объективной характеристикой концентрации элемента по всему поперечному сечению дендрита является величина площади «купола» под линией его концентрации. Однако в связи с тем, что профиль линии концентрации криволинейный, и при вычислении площади возможна значительная погрешность, ограничились измерениями концентрации Мо в центральной оси ветви дендрита, т. е. ее максимальным значением, а в междендритной области – минимальным значением его концентрации.

СПЛАВ состав шихтовой	Режим отжига	$T/T_{\text{отл}}$	$H_{\text{ГТ}}$ , ГПа	$E^*$ , ГПа	$\epsilon_{\text{ес}}$ , %	$\sigma_{\text{ес}}$ , ГПа
Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo	1200 °C 10 час.	0,82	8,1 6,0	161 134	1,5 1,4	2,5 1,9
Ti-Zr-V-Nb-Re	1580 °C 3 часа	0,74	11,0 9,0	164 170	2,1 1,6	3,4 2,7

Термическая стабильность механических свойств ОЦК-ВЭСов. Влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре. Верхние значения - до отжига, нижние - после отжига 19.



Температурные зависимости твердости ВЭСов 19. Составы сплавов  
1 - Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo  
2 - Ti-Zr-V-Nb-Ta  
6 - Ti35-Zr15-Co30-Ni5-Cu8-Ga2-Si2  
8 - Ta-Al-Ti-V-Cr-Zr-Nb-Mo-Sn-Re  
12 - Fe-Co-Ni-Cu-Nb-Cr  
14 - Fe-Co-Ni-V-Mo  
17 - Fe-Co-Ni-Cu-Cr-V  
18 - Fe-Co-Ni-Mo-W  
20 - Fe-Co-Ni-Cr-W



Высокотемпературные длительная твердость HV и ползучесть  $h_{\text{cr}}$  сплава Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo в зависимости от времени выдержки индентора под нагрузкой 10 Н при температурах 700 и 900 °C

Рис. 4. Механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава

*Mechanical properties of as-cast multicomponent high-entropy alloys of equiatomic structure*

*Table - Thermal stability of mechanical properties BCC-HEA. Influence of an annealing mode on characteristics of an automatic indentation at room temperature. The top values of characteristics - up to an annealing, bottom - after annealing 19*

*Fig1 - Temperature dependences of hardness HEA 19. Atomic composition of alloys*

*Fig2 - High-temperature long hardness HV and creep  $h_{\text{cr}}$  of an alloy Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo depending on time of an indenter endurance under loading 10 N at temperatures 700 and 900 °C*

Содержание ниобия и ванадия в дендритах значительно меньше, чем молибдена, их превышение над шихтовым составом находится на уровне 1-2 ат. %. Содержание титана в дендритах находится на уровне шихтового. В то же время, содержание таких разных элементов, как алюминий и хром, находится на одинаково низком уровне – 13-14 %, что на 2,5-3,5 % ниже шихтового и на 7-9 % ниже содержания молибдена (рис. 3).

Сопоставление концентрации элементов в дендритах с их температурами плавления показывает, что для молибдена, как наиболее тугоплавкого элемента в сплаве ( $T_{пл} = 2620$  °С), имеется четко выраженное соответствие между этими величинами: его концентрация выше не только по сравнению с шихтовым составом, но и по сравнению со всеми другими элементами (рис. 3). Соотношение концентрации всех других элементов между собой и по сравнению с молибденом, по-видимому, определяется не только их температурой плавления, но и совместным влиянием ряда других факторов, определяющих взаимодействие этих элементов с молибденом, в частности, их атомными радиусами (рис. 3).

Полученное распределение элементов показало, что усредненные значения электронной концентрации элементов в дендритах и энтропии смешения элементов в твердом растворе замещения этого сплава при комнатной температуре практически одинаковые с шихтовым составом (рис. 3). Другими словами, по результатам рентгеновского анализа однофазный ОЦК-ВЭС, представляющий собой после кристаллизации твердый раствор замещения всех содержащихся элементов, практически сохранил свою высокую энтропию смешения и соответствие ОЦК кристаллической структуре.

### 5.2. Параметр кристаллической решетки в однофазных ОЦК-ВЭСах

Подтверждением возможной связи между преобладающим количеством наиболее тугоплавкого металла в дендритах в однофазных ОЦК-ВЭСах и его температурой плавления (как наивысшей среди всех металлов сплава) является установленное в работе соответствие между параметром кристаллической решетки ОЦК-фазы сплава и параметром решетки этого металла (табл. 3).

Для изученных сплавов показано, что параметр кристаллической решетки ОЦК-фазы  $a_{\phi}$  в однофазном ОЦК-ВЭСе при сравнении с параметрами решеток ОЦК-металлов  $a_m$ , содержащихся в

Таблица 4

**Сравнение параметра решетки ОЦК-фазы однофазного эквиатомного ВЭСа с параметрами решеток входящих в него металлов, кристаллизующихся в ОЦК решетке. Сравнение выполнено по величине относительного отличия их параметров:  $a_{отн} = (a_{\phi} - a_m) / a_{\phi}$ . Указаны металлы, их температуры плавления, °С и параметры ОЦК решеток  $a$ , нм**

№	Состав сплава шихтовой	Пара-метр решетки ОЦК-фазы эксп., нм	Относительный параметр, $a_{отн}$ , % металлов, входящих в сплав									
			W 3395	Ta 2996	Mo 2620	Nb 2468	Hf- $\beta$ 2222	V 1950	Cr 1875	Zr- $\beta$ 1855	Ti- $\beta$ 1668	Fe- $\delta$ 1536
1	V-Ta-Cr-Mo-W	0,31821	<b>0,53</b>	-3,78	1,18	-	-	4,97	9,34	-	-	-
2	Ti-V-Nb-Cr-Mo-Al	0,31320	-	-	<b>-0,40</b>	-5,17	-	3,45	7,89	-	-5,57	-
3	Ti-Zr-V-Nb-Ta	0,33025	-	<b>0,00</b>	-	0,26	-	6,43	-	-9,28	-0,12	-
4	Ti-Zr-V-Nb-Al-Cu	0,32680	-	-	-	<b>-0,80</b>	-	7,47	-	-10,43	-1,18	-
5	Ti-Zr-Hf-V-Nb-Mo	0,33199	-	-	5,28	<b>0,78</b>	-8,74	8,91	-	-8,71	0,40	-
6	Fe-Co-Ni-Cr-Al	0,28660	-	-	-	-	-	-	<b>-0,66</b>	-	-	-2,06
7	W-Ta-Mo-Nb-V[7]	0,31832	<b>0,56</b>	-3,74	1,21	-3,48	-	5,00	-	-	-	-

Примечание. Значения параметра  $a$  ОЦК решеток металлов Hf-, Zr- и Ti- (т. е. полученные при высоких температурах) приведены к комнатной температуре с учетом их значений коэффициента линейного расширения.

сплаве, оказывается наиболее близок (вплоть до равенства) параметру кристаллической решетки наиболее тугоплавкого ОЦК-металла (табл. 4). Параметр решетки ОЦК-фазы может быть как больше, так и меньше параметра решетки этого ОЦК-металла.

В качестве характеристики соотношения параметров их решеток выбрана относительная разница (отличие)  $a_{\text{отн}}$  между параметром решетки ОЦК-фазы  $a_{\text{ф}}$  и параметром решетки  $a_{\text{м}}$  ОЦК-металла:

$$a_{\text{отн}} = (a_{\text{ф}} - a_{\text{м}}) / a_{\text{ф}}$$

В табл. 4 показаны результаты сопоставления параметра решетки ОЦК-фазы в изученных сплавах с параметрами решеток металлов, которые кристаллизуются в ОЦК-решетке, т. е. величина  $a_{\text{отн}}$  для каждого ОЦК-металла в сплаве. Видно, что в каждом сплаве самое низкое (по модулю) значение величины  $a_{\text{отн}}$  (т.е. наиболее близкое значение параметра решетки металла к параметру ОЦК-фазы) имеет наиболее тугоплавкий металл. Это согласуется с полученными экспериментальными данными о преобладающем количестве атомов наиболее тугоплавкого металла в дендритах, что, возможно, является одной из причин формирования величины параметра ОЦК решетки сплава.

Интересно отметить, что расчетные значения параметров решетки изученных сплавов, полученные по правилу смеси (закон Вегарда [26]), имеют относительные отличия от экспериментальных параметров ОЦК-фазы значительно большие, чем определенные по наиболее тугоплавкому ОЦК-металлу в ОЦК-ВЭСе (табл. 3,4).

### 5.3. Механические свойства

В качестве демонстрации механических характеристик при комнатной и высоких температурах изученных литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных ОЦК-ВЭСов в интервале температур 20-900 °С (рис. 4).

Литые многокомпонентные высокоэнтропийные однофазные ОЦК-сплавы, обладают повышенными значениями твердости (3,5-7,2 ГПа при комнатной температуре), которые сохраняются до высоких температур (3,5-5,5 ГПа при 900 °С – 0,65-0,8  $T_{\text{пл}}$ ). Сплавы имеют повышенные значения предела пропорциональности при высоких температурах в испытаниях на одноосное сжатие и растяжение [19].

## 6. Выводы

1. На изученных сплавах показано, что при вариации составов литых эквиатомных ВЭСов, позволяющей изменять электронную концентрацию в пределах 4,60-7,20 эл/атом, образуются однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой.

2. Для исследованных ОЦК-ВЭСов характерна дендритная ликвация: оси дендритов обогащены ОЦК-металлами с наивысшей температурой плавления. В то же время междендритные области содержат в наибольшем количестве менее тугоплавкие металлы.

3. В эквиатомном однофазном ОЦК-ВЭСе Ti-Zr-V-Nb-Ta оси дендритов обогащены танталом и ниобием и существенно обеднены цирконием по сравнению как с тугоплавкими металлами, так и с шихтовым составом (Ta – 35 ат. %, Nb – 25, Zr – 8, шихта – 20 ат. %). Обеднение дендритов цирконием, вероятнее всего, обусловлено значительным превышением его атомного радиуса над «средним» атомным радиусом ОЦК-фазы в сплаве ( $\Delta r_{\text{отн}} = 13,2\%$ ).

4. Для исследованных однофазных ОЦК-ВЭСов параметр кристаллической решетки ОЦК-фазы сплава наиболее близок (вплоть до совпадения) к параметру решетки того ОЦК-металла в сплаве,

у которого наивысшая температура плавления. Относительное отличие параметра решетки ОЦК-металлов в составе сплава от такового ОЦК-фазы сплава находится в пределах 0-0,8 %.

5. Метод локальной Оже-электронной спектроскопии (диаметр пятна анализируемой поверхности составляет 8-10 нм) позволяет наиболее отчетливо анализировать дендритную ликвацию. Метод рентгеноспектрального микроанализа (исследуемый объем сплава составляет ~ 3x3 мкм) «усредняет» определяемые концентрации элементов сплава, приближая их значения к эквивалентным шихтовым.

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

### Библиографический список

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, *Current Science*, 2003, **85**, N 10, pp 1404-1406.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. and Chen S.K., High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, **560**, pp 1-9.
3. Zhang Y. and Zhou Y.J., Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys, *Materials Science Forum*, 2007, **561-565**, pp 1337-1339.
4. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Materials Letters*, 2007, **61**, pp 1-5.
5. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S., Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **460**, pp 253-257.
6. Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C. and Fu H.Z. Effect of Mn, Ti, and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy, *Materials Science and Engineering*, 2008, **A 498**, pp 482-486.
7. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K., Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 2010, **18**, pp 1758-1765.
8. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, № 20, pp 6043-6048.
9. Chin-You Hsu, Chien-Chang Juan, Woei- Ren Wang, Tsing-Shien Sheu, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr<sub>x</sub>FeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering*, 2011, **A 528**, pp 3581-3588.
10. Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. of Applied Physics*, 2011, **109**, 103505 (published online 16 May 2011).
11. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах, *Современные проблемы физического материаловедения*, 2008, **17**, С. 126-139.
12. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства многокомпонентного титанового сплава, *Проблемы прочности*, 2010, № 5, С. 178-189.
13. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Высокоэнтропийные литые металлические сплавы эквивалентного состава с повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности, *Материалы 49-й Международной Конференции «Актуальные проблемы прочности»*, ИПМ НАН Украины, Киев: Украина, 2010, С. 250.
14. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы в нанокристаллическом состоянии, *Материалы II Международной Конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина»*, ИМФ НАН Украины, Киев: Украина, 2010, С. 3.
15. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Распределение элементов в ОЦК-фазе и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, *Современные металлические материалы и технологии: труды международной научно-технической конференции*. – СПб.: Изд-во Политех. Ун-та, 2011, С. 407-408.
16. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В., Структура и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов,

Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», ННЦ ХФТИ, Харьков: Украина, 2011, С. 35.

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

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

19. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов, *Композиты и Наноматериалы*, 2011, №2, с. 5-20.

20. Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ткач В.Н., Ковыляев В.В., Горбань В.Ф., Карпец М. В., Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo, *Деформация и разрушение материалов*, 2012, август-сентябрь.

21. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. Киев: Изд-во «Логос», 2010. – 82 с.

22. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А., Физические основы прочности тугоплавких металлов. К.: Наукова думка, 1975, 315 с.

23. Pettifor D.G. *Theory of the crystal structures of transition metals* // Journ. Phys. (Proc. Phys. Soc.), 1970, 3, P. 367.

24. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966, 287 с.

25. Энциклопедия неорганических материалов. Ответственный редактор Федорченко И.М., Киев: Главная редакция УСЭ, 1977, т. 2, с. 158-162.

26. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // *Zeitschrift fur Physik* 5, 1921, P. 17-26.

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

28. Тихонов Л. В., Кононенко В. А., Прокопенко Г. И., Рафаловский В. А. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. *Механические свойства металлов и сплавов*. – Киев: Наукова думка, 1986. – 567 с.

### Сведения об авторах

**С.А.Фирстов:** академик Национальной академии наук Украины, д-р физ.-мат. наук, проф., зам. директора, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [fsa@ipms.kiev.ua](mailto:fsa@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-33-60;

**В.Ф.Горбань:** д-р техн. наук, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [gvf@ipms.kiev.ua](mailto:gvf@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51;

**Н.А. Крапивка:** канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [gvf@ipms.kiev.ua](mailto:gvf@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51;

**Э.П.Печковский (контактное лицо):** д-р физ.-мат. наук, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [err@ipms.kiev.ua](mailto:err@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51.

**М.В.Карпец:** д-р физ.-мат. наук, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [err@ipms.kiev.ua](mailto:err@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51.

**С.С.Пономарев:** канд. физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [err@ipms.kiev.ua](mailto:err@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51.

**В.А.Ковыляев:** мл. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, [err@ipms.kiev.ua](mailto:err@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51.