Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures)

Научно-технический журнал

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

ISSN 1999-7590

Издаётся с 2009 г.

Учредители: ИФТТ РАН ООО «Научно-техническое предприятие	Главный редактор С.Т. Милейко д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия Редакционная коллегия
«Вираж-Центр»	М.И. Алымов члкорр. РАН, ИМЕТ РАН, Россия Р. А. Андриевский
Редакция: ИФГТРАН Россия, 142432, г. Черноголовка Московской обл. Тел./Факс: +7(49652)22493 http://www.issp.ac.ru Ведущий редактор: Нелли Анатольевна Прокопенко	д-р физмат. наук, ИПХФ РАН, Россия Ю.О. Бахвалов д-р техн. наук, ГКНПЦ им. Хруничева, Россия С.И. Бредихин д-р физмат. наук, ИФТТ РАН, Россия Л.Р. Вишняков
Издательство: ООО НТП «Вираж-Центр» Россия, 105264, Москва, ул. Верхняя Первомай- ская, д. 49, корп. 1 офис 401. Почтовый адресс: Россия, 105043, Москва, а/я 29 Тел.: 7 495 780-94-73 http://www.machizdat.ru e-mail: virste@dol.ru	 д-р техн. наук, ипим пАну, украина В. В. Викулин проф., ФГУП ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ» В.М. Кийко канд. техн. наук, ИФТТ РАН, Россия Ю.Р. Колобов д-р физмат. наук, проф., БелГУ, Россия В.И. Костиков члкорр. РАН, МИСИС, Россия А.М. Куперман д-р техн. наук, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова, Россия С.А. Лурье
Директор журнала М.А.Мензуллов Вёрстка А.А.Мензуллов	 д-р физмат. наук, ВЦ РАН, Россия Б.Е. Победря д-р физмат. наук, проф., МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия В.Г. Севастьянов д-р хим. наук, ИОНХ РАН, Россия А.В. Серебряков д-р техн. наук, проф., ИФТТ РАН, Россия
Отпечатано: ООО «РПЦ ОФОРТ» г. Москва, пр-кт Будённого, 21 Заказ № Тираж 100 Цена – договорная	проф., Франция K. Chawla проф., США T-W. Chou проф., США George C. Sih
Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций. Свидетельсво о регистрации средства массовой ин- формации № ФС77-33449 от 08.10.2008.	проф., США Shanyi Du проф., Китай T. Ishihara проф. Япония A. Kelly
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.	проф., Великооритания А. Коуата проф. Япония W.M. Kriven проф., США L.M. Manocha проф., Индия <i>V.M. Curres</i>
На первой стр. обложки: Рис. 3. Изображение соединительно тканных структур на титановых волокнах имплантата, получен- ное в сканирующем электронном микроскопе. Рис. 4. Изображе- ние оттисков титановых волокон на фрагменте костной ткани зоны дефекта, полученное в сканирующем электронном микроскопе.	 v.м. отега проф., Испания H. Schneider проф., Германия K. Schulte проф., Германия M. Singh
РЕГЕНЕРАЦИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ ПРИ ЗАПОЛНЕНИИ ЕЕ ДЕФЕКТА КОМПОЗИТОМ «ТИТАНОВОЕ ВОЛОКНО-КО- СТНОПЛАСТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ»	проф., США H.D. Wagner проф., Израиль

Composites and Nanostructures

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

ISSN 1999-7590

Editor-in-Chief:	Established by:
Professor S.T. Mileiko,	Solid State Physics Institute
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	
Editorial Board: Professor M I. Alymov	Russian Academy of Sciences
A.A. Baikov	(ISSP RAS)
Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Russia	and
Professor R. A. Andriyevskii	
Institute of Problem of Chemical Physics of RAS, Russia	Science Technical Enterprise
Khrunichev State Research and Production Space Center, Russia	«Virag-Centre» LTD
Dr S.I. Bredikhin	
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	
Professor A.R. Bunsell	
Professor K. Chawla	ISSP RAS:
University of Alabama, USA	2, Institutskava str., Chernogolovka, Moscow district., Russia,
Professor T-W. Chou	
University of Delawere, USA	142432
Professor T. Ishihara	Tel./Fax: +7(49652)22493
Japan Professor Shanyi Du	http://www.issp.ac.ru/journal/composites/
Harbin Institute of Technology, China	http://www.issp.ac.ru/journal/composites/
Professor A. Kelly	Editor: Nelli Prokopenko
University of Cambridge, UK	
Dr V.M. Kiiko	Publishing House:
Professor A Kovama	
Kvoto University. Japan	STE Virag-Centre LTD
Professor Yu.R. Kolobov	49/1. Verchnyaya Peryomayskaya str., Moscow,
Belgorod State University, Russia	Descrip 105264
Professor V.I. Kostikov	Russia, 105204.
State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys»,	Phone: 7 495 780 94 73
Professor W.M. Kriven	http://www.mashizdat.ru
The University of Illinois at Urbana-Champaign, USA	
Dr. A.M. Kuperman	Director of journal
Institute of Chemical Physics of RAS, Russia	
Professor S.A. Lurie Dorodnicyn Computing Centre of RAS Russia	M.A. Menzullov
Professor L.M. Manocha	
Sardar Patle University, India	Making up
Professor V.M. Orera	
Instituto de Cinicia de Materiales, Spain	A.A.Menzullov
Professor B.E. Pobyedrya Lomonosov Moscow State University Russia	
Professor H. Schneider	Subscriptions: please apply to one of the partners
Institute of Crystallography, University of Koeln, Germany	of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC
Professor K. Schulte	«MK-Periodica» directly:
Technical University Hamburg – Hamburg, Germany	39, Gilyarovsky Street, Moscow Russia, 129110;
Professor George C. Sin	Tel: +7(495) 681-9137, 681-9763:
Professor A.V. Serebryakov	$F_{ax} + 7(495) - 681_{-3}798$
Institute of Solid State Physics of RAS, Russia	F mail: info@noviodicala.m.
Professor V.G. Sevastyanov	
Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Russia	http://www.periodicals.ru
Dr M. Sing	(Inquire Komposity i nanostructury)
Professor V.V. Vikulin	Photo on the cover: Fig. 3. SEM micrograph of the connective-
FSUE ORPE «TECHNOLOGIYA» State Research Centre of the Russian	tissue structures on the titanium fibers of an implant. Fig. 4. SEM
Federation, Russia	micrograph of the titanium fiber's prints on a fragment of bone tissue
Dr Leon Vishnyakov	in the area of a defect.
Frantsevich Insnitute for Problems of Materials Science, Ukrain	BONE TISSUE REGENERATION AFTER FILLING ITS DEFECT WITH
Weizmann Institute of Science, Israel	COMPOSITE «TITANIUM FIBER – OSTEOPLASTIC MATERIAL»

СОДЕРЖАНИЕ

И.С.Деев, Л.П.Кобец, А.Ф.Румянцев

ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ

Методом электронной сканирующей микроскопии проведены фрактографические исследования образцов углепластиков после испытаний на трещиностойкость по моде I (нормальный отрыв) и установлена глубокая реорганизация микроструктуры матрицы в процессе нагружения. Показано, что адгезионно-когезионный механизм превалирует при усталостном разрушении углепластика. По результатам измерений периодичности расположения дисперсных структур в граничных слоях матрицы рассчитан эффективный диаметр углеродных фибрилл поверхности волокна и угол их осевого вращения.

Получены нанокомпозиты на основе модифицированных полианилином исходных и функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ). Исследовано влияние предварительной функционализации УНТ, мольных соотношений реагентов окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония на морфологию, термическую стабильность и электропроводящие свойства полученных материалов (с. 5-15; ил. 7).

Г.В.Абагян, Г.Р.Бадалян, А.А.Матнишян, Т.Т.Хачатрян

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,

А.В.Алексахин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО

Е.А.Прянишникова, Н.А.Беляева, А.М.Столин, Д.Е.Кобзев

М.И.Душин, А.В.Хрульков, Д.И.Коган, Р. Р.Мухаметов, Р. Ю.Караваев

А.Е.Сычев, D.Vrel, Ю.Р.Колобов, И.Д.Ковалев, Е.В.Голосов, А.С.Щукин, С.Г. Вадченко

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ NI-AL-W В ПРОЦЕССЕ

Исследованы особенности структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). При температуре CBC 1500-1700 °C наблюдается развитие диффузионных процессов на границе раздела фаз синтезированного интерметаллида NiAl и частиц W с образованием интерметаллидов на основе никеля и вольфрама: W_nNi и WNi.(c. 51-58; ил. 4).

Б.В.Трифонов, С.В.Надеждин, Ю.Р.Колобов, Г.В.Храмов, М.М.Серов, А.Е.Лигачев, Е.А.Олейник, И.В.Овчинников РЕГЕНЕРАЦИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ ПРИ ЗАПОЛНЕНИИ ЕЕ ДЕФЕКТА КОМПОЗИТОМ

CONTENS

I.S. Deev, L.P. Kobets, A.F. Rumyantsev

A STUDY OF THE FRACTURE SURFACE OF CARBON-FIBRE/EPOXY-MATRIX COMPOSITES AFTER

An observation by scanning electron microscopy of carbon-fibre/epoxy-matrix composites tested to measure fracture toughness (mode I) led to a conclusion that the matrix had subjected to an essential reorganization during loading. It was shown that adhesion - cohesion mechanisms prevailed during long-time loading of dispersion structures in an interphase around the fibre gives input data to calculate an effective diameter of the outer fibrilles of carbon fibres and their slope relative to the fibre axis.(p. 5-15; fig. 7).

G.V.Abaghyan, G.R.Badalyan, H.A.Matnishyan, T.T.Khachatryan

INVESTIGATIONS NANOCOMPOSITES OF POLYANILINE WITH OXIDES OF RARE-EARTH ELEMENTS

The morphology, composition and conductivity nanosized, highly conductive composites of polyaniline with oxides of Nd₂O₃, Er₂O₃ and Yb₂O₃ obtained by two different methods of synthesis were investigated. In the offered new methods polycondensation of aniline and the synthesis of composites with oxides of rare-earth (RE) elements alligned in the same reactor, which allows to adjust the particle size in the range of 50 to 300 nm, depending on synthesis conditions (temperature, pH and concentration of reactants). (p. 16-21; fig. 3).

A.V.Aleksahin

A STUDY OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF GALVANIC COMPOSITE COATING COMPOSED An effect of fabrication regimes of composite «nickel-nanodiamonds» galvanic coating on its physical and mechanical properties has was studied.

It was found that abrasive wear resistance, microhardness and friction coefficient of the coating are determined by both the concentration of nanodiamonds in the electrolyte and anode current density.

It is shown that introducing nanodiamonds in a nickel coating reduces the grain size of the coating (p. 22-29; fig. 5).

E.A. Pryanishnikova, N.A. Belyaeva, A.M.Stolin, D.E. Kobzev

Results of the numerical analysis of an effect of ultrasonic waves on dynamics of compressible flow of a structured composite material during extrusion are presented. Changing viscosity and density of the material leads to a change in the time squeezing out the material. The results are confirmed by recent experimental data published in the press.(p. 30-41; fig. 5).

M.I.Dushin, A.V.Hrulkov, D.I.Kogan, R. R. Mukhametov, R.Y.Karavaev

Experimental data on properties of carbon fabric, binders and composites obtained by VaRTM. Physical and mechanical properties similar to those of materials obtained in the autoclave from prepregs (p. 42-50; fig. 5).

A.E.Sytschev, D.Vrel, Yu. R.Kolobov, D. Yu. Kovalev, E.V. Golosov, A.S. Shchukin, S. G. Vadchenko

STRUCTURAL FEATURES AND PHASE FORMATION IN THE NI-AL-W SYSTEM DURING SELF-PROPAGATING

A micro-structure and phase formation in the Ni-Al-W system after the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) were studied. At 1500-1700 °C in SHS diffusion-control processes at the interface between synthesized NiAl and W particles were observed, which yielded formation of W₂Ni and WNi intermetallics phases. (p. 51-58; fig. 4).

B.V.Trifonov, S.V.Nadezhdin, Y.R.Kolobov, G.V.Khramov, M.M.Serov, A.E.Ligachev, E.A.Oleinik, I.V.Ovchinnikov BONE TISSUE REGENERATION AFTER FILLING ITS DEFECT WITH COMPOSITE

A study of osteointegrative ability of a new composite material during bone tissue substitution in the area of artificial defect has been conducted. The composite material is characterized and a description of the experiment on implantation of the material to laboratory animals is presented. The evaluation of composite material's osteointegration is carried out with the use of histological methods and scanning electron microscopy. Conclusions and recommendations for improvement of structure of developed composite materials are given based on results of the experiments (p. 59-64; fig. 5).

УДК 678.01:539.3:539.27 ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПО МОДЕ І

(поступила в редакцию 06.12.2012, принята к печати - 14.05.2013)

И.С.Деев, Л.П.Кобец, А.Ф.Румянцев

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва

Методом электронной сканирующей микроскопии проведены фрактографические исследования образцов углепластиков после испытаний на трещиностойкость по моде I (нормальный отрыв) и установлена глубокая реорганизация микроструктуры матрицы в процессе нагружения. Показано, что адгезионно-когезионный механизм превалирует при усталостном разрушении углепластика. По результатам измерений периодичности расположения дисперсных структур в граничных слоях матрицы рассчитан эффективный диаметр углеродных фибрилл поверхности волокна и угол их осевого вращения.

Ключевые слова: углепластики, трещиностойкость, фрактография, фазовое расслоение, дисперсные частицы, матрица, микроматрица.

A STUDY OF THE FRACTURE SURFACE OF CARBON-FIBRE/EPOXY-MATRIX COMPOSITES AFTER TESTING MEASUIRE FRATURE TOUGHNESS (MODE I)

I.S. Deev, L.P. Kobets, A.F. Rumyantsev

ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF AVIATION MATERIALS

An observation by scanning electron microscopy of carbon-fibre/epoxy-matrix composites tested to measure fracture toughness (mode I) led to a conclusion that the matrix had subjected to an essential reorganization during loading. It was shown that adhesion – cohesion mechanisms prevailed during long-time loading of dispersion structures in an interphase around the fibre gives input data to calculate an effective diameter of the outer fibrilles of carbon fibres and their slope relative to the fibre axis.

Key words: carbon fibre, reinforced polymers, fracture toughness, dispersion particles, matrix microstructure.

1. Введение

Трещиностойкость характеризует возможность длительной эксплуатации полимерных композиционных материалов (ПКМ) и конструкций на их основе. При испытаниях на трещиностойкость происходит деформирование композита как по механизму хрупкого разрушения, наблюдаемому в начальный период каждого этапа приложения нагрузки, так и в результате неупругого деформирования в последующие промежутки времени. При этом на пластическое деформирование матрицы в вершине растущей трещины затрачивается значительная энергия, в результате чего со-

2013 COMPOSITES and NANOSTRUCTURE	№ 2	Композиты и наноструктуры
	2013	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

противление композиционного материала нагружению повышается [1-4]. Под воздействием продолжительного нагружения может происходить перестройка микроструктуры полимерной матрицы, обладающей вязкопластическими свойствами [5].

В настоящей работе приводятся результаты исследований изменений микроструктуры эпоксидной матрицы, происходящие в процессе испытаний на трещиностойкость по моде I.

Необходимо отметить, что микроструктура многих термореактивных связующих и полимеров на их основе, образующаяся на стадиях приготовления, хранения и переработки (отверждения) в результате фазового расслоения, представляет собой непрерывную молекулярно-дисперсную среду, в которой распределены коллоидные частицы дисперсной фазы размерами 100-300 нм и более. Такая структура названа микрокомпозитной [6-9]. Термодинамически обусловленный процесс фазового расслоения в олигомерном связующем радикально влияет на компонентный состав дисперсной фазы и дисперсионной среды и, соответственно, - на физико-механические свойства отвержденной матрицы и композиционного материала. Как правило, в состав частиц дисперсной фазы в значительном избытке входят молекулы отвердителя, катализатора и других активных добавок. Обедненная этими компонентами дисперсионная среда (микроматрица) остается в конечном итоге не полностью отвержденной и даже квазипластичной. Незавершенность фазового расслоения связующего после отверждения по стандартному технологическому режиму обусловливает термодинамическую и агрегативную неустойчивость системы. Ее стремление к термодинамическому равновесию ведет к продолжению выделения из микроматрицы коллоидных частиц и их коагуляции (с образованием дисперсных частиц) в уже отформованном изделии, накоплению остаточных напряжений, неконтролируемой усадке, короблению и поводке, растянутых во времени.

Размерная нестабильность деталей из ПКМ, особенно крупногабаритных, - давно установленный факт. Необходимо подчеркнуть, что первичные коллоидные частицы сферической формы и диаметром около 100 нм, коагулируя, взаимодействуют одна с другой с помощью слабых, не теплостойких и гидролитически неустойчивых межмолекулярных связей. Поэтому образованные ими дисперсные частицы (ДЧ) и их агрегаты сравнительно легко деформируются под действием механических напряжений и повышенной температуры. Чувствительность микрокомпозитной структуры эпоксидных полимеров к механическим и тепловым нагрузкам была показана ранее [10-12].

2. Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследований были выбраны образцы эпоксидного углепластика с ортогональной укладкой ленты Элур-0,1П и матрицей на основе эпоксиноволачного связующего ЭНФБ-2м. Испытания на трещиностойкость проводились в соответствии с нормативным документом СТП 1-595-60-357-2001 (мода I), разработанным во ФГУП «ВИАМ». Фрактография типовых разрушений углепластика исследовалась на образцах в виде полосок размерами 120×20×3 мм, имевших на одном конце симметричную по толщине образца искусственную трещину в виде расслоения, полученную путем закладки перед формованием углепластика фторопластовой пленки длиной 30–40 мм (Рис. 1). Образцы с такой трещиной испытывались на трехточечный изгиб при скорости деформирования 2 мм/мин, при этом измерялась величина нагрузки, соответствующая моменту страгивания трещины (ММ 1.2.019-2002). В процессе нагружения образца трещина страгивалась и начинала расти, а ее берега смещались один относительно другого вдоль направления роста трещины, что означало разрушение образца при нормальном отрыве. Для изучения поверхностей разрушения, образовавшихся в процессе испытаний материала на трещиностойкость, применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с предварительным ионно-плазменным травле



Рис. 1. Схема нагружения с зонами разрушения образца слоистого полимерного композита (углепластика) при испытании на трещиностойкость по моде I (нормального отрыва): 1, 2, 3, 4, 5, 6 - зоны разрушения.

Loading schemes and zones (1-6) of failure of the carbon fibre reinforced plastic in measuring fracture toughness, mode I.

нием исследуемой поверхности [6,7]. Образцы для фрактографических исследований вырезались из зон непосредственного разрушения согласно схеме, приведенной на Рис. 1. Исследования проводились на макро-, мезо-, микро- и, частично, на наноуровнях с учетом микрокомпозитного строения полимерной матрицы. Типичные виды разрушения углепластика, испытанного на трещиностойкость, показаны на Рис. 2-7, при этом направление распространения трещины на поверхности разрушения всех образцов слева → направо.

3. Результаты и их обсуждение

Систематизация результатов фрактографических исследований по типам разрушений углепластика показывает, что их характер определяется в основном процессами, протекающими по границе раздела матрицы с волокном, и в значительной мере зависит от вязкопластического деформирования матрицы. Пластичность полимера микрокомпозитного строения выражается в увеличении податливости фазовых элементов (дисперсионной среды микроматрицы), частичном или полном распаде ДЧ, образовавшихся в исходном материале, при достижении некоторого критического напряженного состояния, вследствие чего становится возможным развитие больших необратимых деформаций. Наиболее общий механизм обусловлен проявлением подвижности слабых межмолекулярных связей между дисперсными частицами в объеме агрегатов и между ДЧ и фазой матрицы по достижении предела текучести (его уровень определяется взаимосвязанностью этих элементов фазовой структуры полимера). Если не происходит разрушения по границе раздела волокно-матрица (случай когезионного разрушения ПКМ), наблюдается частичное растрескивание и обрыв отдельных углеродных волокон (УВ) (см. Рис. 2 а, б.; 3; 4).

Анализ типичных разрушений углепластика в зонах 1, 2, 4, 6, и 8 показывает, что зарождение и прогрессирующий рост микротрещины начинается с неупругого деформирования матрицы (Рис. 2).

Из этих микрофотографий следует, что в данной зоне имеет место чисто адгезионное разрушение по границе раздела матрица – волокно. Магистральная микротрещина, показанная на Рис. 2 (г), с угловым размером 10 град. имеет вершину радиусом около 300 нм. Основание отслоившегося участка матрицы представляет собой пленку толщиной 70-100 нм, что сопоставимо с размерами первичных коллоидных частиц. Использованный метод испытаний отличается от исследованных ранее тем, что в меньшей степени влияет на микрокомпозитную структуру матрицы.

Обращают на себя внимание толщины приграничных слоев матрицы с ориентацией больших осей ДЧ нормально к поверхности УВ: 4-5 мкм - на Рис. 2 в и 9-10 мкм – на Рис. 2 (б, г). По данным этой и последующих микрофотографий, можно заключить, что ориентирующему влиянию энергетического поля УВ подвергнут практически весь объем матрицы, строение которой становится подобным жидкокристаллическому смектического, а на отдельных участках – нематического (с трехмерной ориентацией ДЧ) типов. Регулярное расположение ДЧ в приграничном слое матрицы подтверждает мозаичное строение поверхности УВ, соответствующее последовательному расположению ее активных центров (края углеродных фибрилл с нескомпенсированной валентнос-



Рис. 2. Типовые виды разрушений углепластика при испытаниях на трещиностойкость по моде I: а) общий вид поверхности разрушения; б) направленная деформация микрофазовой структуры матрицы между волокнами; в) направленная деформация микрофазовой структуры матрицы, находившейся под волокном; г) отслоение пленки матрицы от поверхности волокна

Typical failures of the specimens tested to measure fracture toughness, mode I: a) general view of the fracture surface; **6)** deformation of a matrix layer between the fibres; **e)** deformation of a matrix layer under the fibre; **e)** deformation of the matrix layer form the fibre

Композиты и наноструктуры	<u>№</u> 2
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	2013

тью). Зарождение первичных коллоидных частиц и их коагуляция на поверхности волокна (или вблизи нее) спровоцировано этими дискретными активными центрами. В результате крутки углеродных фибрилл [11] активные центры попадают на поверхность УВ с периодичностью t в аксиальном направлении и D - в радиальном, где D - эффективный диаметр фибриллы. Анализируя, например, Рис. 2(в), верхняя часть которого представляет собой реплику от двух отделившихся волокон, можно оценить эффективный диаметр фибрилл и шаг периодического появления их активных центров на поверхности волокна.

На основании этих измерений эффективный поперечный размер поверхностной фибриллы для Элур-0,1П составляет 0,5 мкм, что соответствует шагу ДЧ в радиальном направлении волокна, а угол α ее вращения, равный $\arctan \alpha = t/D$, составляет 40 градусов (соответствует шагу расположения активных центров в аксиальном направлении, равному 0,3 – 0,5 мкм). Последний параметр приближается к значениям, определенным методом СЭМ (20-45 град) для УВ типа УКН и Элур [11].

Типичные виды разрушения УВ при испытании образцов углепластика на трещиностойкость показаны на Рис. 3. Обнаружено, что расслоение матрицы и обрыв волокон происходит как под



Рис. 3. Типовые виды разрушений углепластика при испытаниях на трещиностойкость по моде I: а) отслоение и обрывы волокон под прямым углом; *б)* обрыв волокна под острым углом; *в)* ступенчатый обрыв волокна и его растрескивание; *г)* то же

Typical failures surfaces of the CFRP specimens tested to measure fracture toughness mode I: a) Delamination and fibre breaks normal to the fibre axis; $\boldsymbol{6}$) Fibre break at some and to the axis; $\boldsymbol{6}$) Fibre breaks in a step-wise mode; \boldsymbol{c}) The same with a larger magnification

прямым (напоминает поперечный срез волокна Рис. 3а), так и под острым углами, Рис. 36. Кроме того, разрушение волокон может происходить с образованием ступенчатого излома и сопровождаться их растрескиванием Рис. 3(в, г). Микрофазовая структура матрицы, видимая на репликах от УВ, Рис. 3 (б, в, г), указывает на преимущественную ориентацию больших осей ДЧ анизометрической формы в перпендикулярном к оси УВ направлении. Этот факт отражает специфическую геометрию расположения энергетической мозаики поверхности волокон.

Микрофотографии на Рис. 4 отражают краевые эффекты в напряженном состоянии полимерной матрицы в зонах концов УВ. Как видно на реплике, волокна с бобовидной формой поперечного сечения (типична для Элур-0,1П), Рис. 4 (а, б), анизометричные ДЧ полимера располагаются большими осями нормально к любой точке поверхности торцов УВ, при этом толщина ориентированных коллоидных образований, которые можно идентифицировать как граничные слои, колеблется от 6 до 17 мкм - Рис. 4 (б, в, г). Как видно из микрофотографий этого рисунка (особенно «в» и «г»), большие оси ДЧ в процессе нагружения, по всей вероятности, ориентируются главными напряжениями. К моменту разрушения образца, наглядная картина силового поля успевает зафиксироваться в каждой конкретной зоне образца с четким дифференцированием направленно-



Рис. 4. Типовые виды разрушений углепластика при испытаниях на трещиностойкость по моде I: микрофазовая структура матрицы у торцев оборванных волокон: a, b) ×2000; б, c) ×4000

Typical failures surfaces of the CFRP specimens tested to measure fracture toughness mode I. Microstrucrures of the matrix at the fibre breaks сти этих напряжений, подобно магнитным силовым линиям, проявленным намагниченным порошком.

На Рис. 5а видны «торсионы», образовавшиеся при разрушении матрицы между волокнами. Их средний диаметр составляет 7,5 мкм. Следует отметить, что «торсионный» механизм разрушения полимерной матрицы, при нормальном отрыве углепластика, не является превалирующим, как это установлено при испытаниях ПКМ на сжатие, сдвиг или изгиб [14]. Достаточно длительное воздействие нагрузки и медленное формирование поверхности разрушения приводит к неодина-ковому распределению ДЧ и группированию их в ассоциаты сложной формы в различных зонах образца (см. Рис. 5, б-г). В результате перераспределения дисперсных частиц их концентрация может колебаться от 30 до 60 объем. % (в; г). В отдельных зонах (правые нижние участки «в», «г») можно наблюдать однородное расположение ассоциатов дисперсных частиц, зафиксировавших изотропное напряженное состояние матрицы. Внимательное рассмотрение поверхности УВ после адгезионного отслоения матрицы (Рис. 5, в, Рис. 6) показывает, что она покрыта плотно упакованными коллоидными частицами сферической формы размерами 100-150 нм, образующими сво-



Рис. 5. Типовые виды разрушений углепластика при испытаниях на трещиностойкость по моде I: разнонаправленные виды разрушения областей микрофазовой структуры матрицы между волокнами

Typical failures surfaces of the CFRP specimens tested to measure fracture toughness, mode I. Various failure modes of the matrix between fibres

еобразный адсорбционный слой. Видно также, что анизометричные дисперсные частицы в граничных слоях, ориентированные по нормали к поверхности УВ, могут контактировать с этим адсорбционным слоем не непосредственно, а через достаточно толстую прослойку дисперсионной среды-микроматрицы, Рис. 6 (в, г). Таким образом, активные центры УВ, о которых шла речь выше, индуцируют синтез ДЧ граничного слоя через адсорбционный слой и прослойку микроматрицы.

Микроструктура полимерной матрицы, представленная на Рис. 6, замечательна тем, что зафиксированная ориентация дисперсных частиц под влиянием внешнего нагружения распространяется на десятки мкм, при этом граничный слой толщиной более 10 мкм плавно переходит в анизотропную структуру основного массива матрицы. Подобные неупругие деформации матрицы являются следствием высокой лабильности структурных элементов эпоксидного микрокомпозита, подобного вязкой жидкости (точнее дисперсионной среды), наполненной частицами дисперсной фазы, также способными кардинально изменять свою форму и ориентацию в процессе нагружения. На микрофотографиях (Рис. 6, б, в) зафиксировано отделение от матрицы нитевидных образований толщиной 1-2 мкм, представляющих уплотненные ассоциаты дисперсных частиц. Такие



Рис. 6. Типовые виды разрушений углепластика при испытаниях на трещиностойкость по моде I: а, б) виды пластической деформации микрофазовой структуры матрицы на границе с волокном; **в)** участок фото в рамке с рисунка «б»; г) участок фото в рамке с рисунка «а»

Typical failures surfaces of the CFRP specimens tested to measure fracture toughness, mode I, showing matrix microstructures

№ 2

2013

образования возникают в виде гребней на пересечении двух соседних поверхностей разрушения, расположенных под углом одна к другой (см. Рис. 4 - 7). Высокое содержание в них дисперсных частиц обусловлено встречным движением этих поверхностей, в результате которого происходит «выдавливание» фазы матрицы (темное поле на рисунках). Особенно четко это предположение иллюстрирует Рис. 7 (в): гребень поверхности разрушения, расположенной в нижней части микрофотографии, толщиной около 2 мкм состоит из нитевидных дисперсных частиц, строго ориентированных к его фронту. Примыкающая к нему соседняя протяженная поверхность разрушения матрицы (верхняя часть рисунка) толщиной 0,5 - 0,7 мкм практически лишена элементов дисперсной фазы.

На Рис. 7 (г) изображен участок матрицы, разрушение которого обязано двум точечным микродефектам (типа инородных включений) в виде небольших уплотнений ДЧ, расположенных в правой верхней части рисунка. Размеры микродефектов сопоставимы с диаметром первичных коллоидных частиц, а выявлению их из общего массива способствовала коагуляция на микродефектах частиц дисперсной фазы. С этих микродефектов и началось разрушение данного участка матрицы, на что указывает лучевая ориентация ДЧ, начиная от места их расположения.



Рис. 7. Типовые виды разрушений углепластика при испытаниях на трещиностойкость по моде I: виды пластической деформации различных областей микрофазовой структуры матрицы вдали от волокон, ×10000

Typical failures surfaces of the CFRP specimens tested to measure fracture toughness, mode I. Microstructures of the matrix away from the fibre/matrix interface

4. Заключение

Фрактографические исследования эпоксидного углепластика с лентой Элур-0.1П после испытаний на трещиностойкость по моде I (нормальный отрыв) показали, что микрофазовая структура матрицы в процессе усталостного разрушения проходит реорганизацию, более глубокую, чем при кратковременном нагружении на сдвиг, сжатие, изгиб [14]. Это является результатом проявления значительных неупругих деформаций матрицы, обусловленных высокой подвижностью ее структурных элементов. В соответствие с проведенными экспериментами исследованная матрица (точнее ее молекулярно-дисперсная среда – темная фаза на микрофотографиях) подобна вязко-текучей жидкости, наполненной дисперсными частицами, способными в значительной степени изменять свою форму и ориентацию в процессе нагружения.

Превалирующим механизмом расслоения углепластика является смешанный (адгезионно-когезионный). При адгезионном механизме обнаружены два варианта расслоения: в первом случае трещина проходит по границе раздела адсорбционный слой - приграничный слой связующего, во втором – по границе, разделяющей волокно и адсорбционный слой как часть граничного слоя матрицы. Второй вариант можно отнести к чисто адгезионному расслоению углепластика. Граничные слои матрицы с характерной ориентацией дисперсных частиц отличает повышенная (до 10 мкм и более) толщина и устойчивость формы, что обусловлено их твердообразными свойствами, установленными для растворов эпоксидных связующих еще на стадии пропитывания волокнистого армирующего наполнителя [15, 16].

Регулярное чередование частиц дисперсной фазы в граничных слоях матрицы определяется расположением активных центров поверхности углеродного волокна, точнее его поверхностных фибрилл, находящихся в состоянии крутки. Энергетическое поле этих активных центров провоцирует выделение первичных коллоидных частиц и их направленную коагуляцию в приграничных слоях связующего. По результатам измерений шага частиц в аксиальном и радиальном направлениях, оценены эффективный поперечный размер углеродных фибрилл и угол их осевого вращения, составившие соответственно 0,5 мкм и 40 градусов.

Показано, что торсионная мода разрушения исследованной матрицы представляет собой частный случай и не является определяющей при нормальном отрыве углепластика в процессе испытаний на трещиностойкость.

Библиографический список

1. Нотт Дж. Ф., Основы механики разрушения. М.; «Металлургия». 1978. 256с.

2. Грабильников А.С., Машинская Г.П., Железина Г.Ф., Зиневич О.М., Деев И.С., Межслойная трещиностойкость гибридного композиционного материала АЛОР, *Механика композитных материалов.* 1994. Т.**30**, N2, C.196-208.

3. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В., Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ, *Авиационные материалы и технологии*, 2011, №4, С.41-45.

4. Железина Г.Ф., Особенности разрушения органопластиков при ударных воздействиях, Приложение к журналу «*Авиационные материалы и технологии*» -М: ВИАМ. 2012. С.272-277.

5. Деев И. С., Кобец Л. П., Торсионное разрушение эпоксидных полимеров и матриц в полимерных композиционных материалах Д39, *IV международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»*. Москва, 25-28 октября 2011г., Сборник материалов.-М: ИМЕТ РАН, 2011, с. 596-597. ISBN 978-5-4253-0244-1 6. Деев И. С., Кобец Л. П., Микроструктура эпоксидных матриц, *Механика композитных материалов*, 1986, №1, С. 3-8.

7. Деев И. С., Кобец Л. П., Исследование микроструктуры и микрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии, *Заводская лаборатория*. *Диагностика материалов*, 1999, Том **65**, №4. С. 27-34.

8. Деев И. С., Кобец Л. П. Фрактография эпоксидных полимеров, *Высокомолек. соед. Серия А.*, 1966. Том **38**, №4, С. 627-633.

9. Деев И.С., Кобец Л.П., Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах, Коллоидный журнал, 1999. Т. **61**, №5, С. 650-660.

10. Механика разрушения. Разрушение материалов. Редактор Д. Тэплин. Перевод с англ. Под ред. Р.В. Гольдштейна. Москва.: Мир. 1979. 240 с.

11. Гуль В.Е., Структура и прочность полимеров, М.: Химия. 1971. 334с.

12. Нарисава И., Прочность полимерных материалов, М.: Химия. 1987. 400с.

13. Kobets L. P., Deev I. S., Carbon fibres: structure and mechanical properties, *Composites Science and Technology*, 1997. V. **57**, P. 1571-1580.

14. Деев И. С., Кобец Л. П., Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе, *Материаловедение*, 2010, №5, С.8-16 (начало), 2010, №6, С.13-18 (окончание).

15. Кобец Л. П. Кинетика пропитывания углеродных и арамидных волокон жидкостями, *Пластические массы*, 2007. №9. С. 18-24.

16. Кобец Л. П., Деев И. С., Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе, *Российский химический журнал* - ЖРХО им. Д.И. Менделеева, 2010, Т. LIV, № 1, С.67-78.

Сведения об авторах

Деев И. С.: канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д.17, <u>mailto: admin@viam.ru</u>, тел. 89031244824.

Кобец Л.П.: д-р. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва (e-mail: <u>admin@viam.ru</u>).

Румянцев А.Ф.: д-р техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва (e-mail: <u>admin@viam.ru</u>).

№ 2

2013

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА

(поступила в редакцию 12.02.2013, принята к печати - 30.03.2013)

Г.В.Абагян¹, Г.Р.Бадалян¹, А.А.Матнишян², Т.Т.Хачатрян²

¹Институт физических исследований НАН Республики Армения ²Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Исследованы морфология, состав и электропроводность нанокомпозитов полианилина с оксидами Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 редкоземельных элементов (РЭ), полученные двумя разными методами. В предложенных новых методах получения высокопроводящего нанокомпозита поликонденсация анилина и синтез нано частиц оксидов редкоземельных элементов совмещены в одном реакторе, что позволяет, в зависимости от условий синтеза (температура, pH и концентрация реагентов) регулировать размеры частиц в пределах от 50 до 300 нм.

Ключевые слова: нанокомпозит, полианилин, редкоземельный, синтез, морфология

INVESTIGATIONS NANOCOMPOSITES OF POLYANILINE WITH OXIDES OF RARE-EARTH ELEMENTS OBTAINED BY DIFFERENT METHODS OF SYNTHESIS

¹G.V.Abaghyan, ¹G.R.Badalyan, ²H.A.Matnishyan, ²T.T.Khachatryan

¹*The Institute for Physical Research, Ashtarak-2, 0203, Republic of Armenia* ²*Yerevan Scientific Research Institute of Optical and Physical Measurements*

The morphology, composition and conductivity nanosized, highly conductive composites of polyaniline with oxides of Nd_2O_3 , Er_2O_3 and Yb_2O_3 obtained by two different methods of synthesis were investigated. In the offered new methods polycondensation of aniline and the synthesis of composites with oxides of rare-earth (RE) elements alligned in the same reactor, which allows to adjust the particle size in the range of 50 to 300 nm, depending on synthesis conditions (temperature, pH and concentration of reactants).

Keywords : Nanocomposite, polyaniline, rare-earth, synthes, morphology

1. Введение

Композиты полианилина (ПАН) с неорганическими наполнителями, благодаря ряду полезных свойств, нашли широкое применение в электронике и электротехнике. Гибридные материалы, состоящие из органических и неорганических нанокомпонентов, особенно востребованы в микроэлектронике [1-3]. Они обладают чувствительностью к свету и различным газам, каталитической активностью [4-7]. В частности, нанокомпозиты полианилина с двуокисью титана используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей, различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [4,5]. Композиты, содержащие двуокись олова и церия, являются эффективными катализаторами окисления метанола [6], сенсорами газов [7], используются в нелинейной оптике [8], электрохимии [9]. Методы синтеза нанокомпозитов полианилина с окислами металлов, в основном, сводятся к полимеризации анилина в суспензии порошков наполнителя заданного размера [10,11]. Более усовершенствованный метод заключается в одновременном проведении процесса полимеризации анилина в кислой среде в присутствии наноразмерных частиц оксида [12].

В последние годы нанокомпозиты редкоземельных (P3) металлов вызывают повышенный интерес [13, 14]. Это обусловлено их оптическими, электрическими и магнитными свойствами, а также ярко выраженной способностью P3 ионов к образованию координационных соединений [15, 16]. Синтез и свойства нанокомпозитов полианилина с окислами лантаноидов недостаточно исследованы, получение их известными методами затруднено, а в случае Nd_2O_3 невозможно ввиду его растворимости в сильных кислотах.

Целью настоящей работы было исследование морфологии, структуры и свойств высокопроводящих наноразмерных композитов Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 с полианилином, полученных при различных способах синтеза.

2. Методика эксперимента

Синтез нанокомпозитов полианилина с редкоземельными окислами Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 проводился двумя различными способами в ультразвуковом (УЗ) гомогенизаторе – стеклянном реакторе с платиновым и стеклянным электродами согласно методике [12].

В первом методе в дистиллированной воде готовился раствор свежеперегнанного анилина 1 мл (0.01 моль) в 60 мл 0.5М серной кислоте. Затем, при интенсивном перемешивании, добавлялось рассчитанное количество (0.25 - 0.75г) Er_2O_3 или Yb_2O_3 размерами ~ 100 нм и суспензия охлаждалась в ледянной бане до 0 °C. К полученной суспензии прибавлялось 30 мл раствора 2.5 г (0.011 моль) персульфата аммония (ПСА) в 0.5М серной кислоте. Процесс синтеза контролировался по изменению температуры и окислительно-восстановительного (OB) потенциала открытой цепи реакционной системы. После достижения OB потенциала 400 мВ, суспензия фильтровалась, полученная паста отжималась под вакуумом, промывалась 3 часа дицтиллированной водой и сушилась 24 часа при 50-150 °C. Выход композита эмеральдиновой соли, по этому способу синтеза, составил 1.25 г, электропроводность продукта равнялась 10⁻³ См см⁻¹.

Во втором способе, в отличие от первой методики, после достижения ОВ потенциала открытой цепи реакционной системы 400 мВ, к полученной суспензии композита добав*или* 8 г КОН, доведя *до* рН ≥9. Дальнейшая обработка проводилась в соответствии с первой методикой. Выход композита эмеральдинового основания составлял 1.02 г с электропроводностью 10⁻⁹ См см⁻¹. Для приготовления композита эмеральдиновой соли, полученный продукт обрабатывался парами HCl в течение 3-х часов. Электропроводность полученной эмеральдиновой соли составила 5×10⁻² См см⁻¹.

Морфология поверхности нанокомпозита и его элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), оборудованного микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа INCA Energy 300. Количественный элементный анализ производился обработкой рентгеновских спектров, полученных из различных областей поверхности образца. Содержание окислов в композите определяли также химически: весовым методом, по выходу композита. Электропроводность измерялась четырехконтактным способом.

3. Обсуждение результатов

Результаты исследования показали, что окислы Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 обладают различной растворимостью в кислотах. В частности, в случае Nd_2O_3 наблюдается растворение окисла даже в слабокислых средах (pH = 2–3). Окислы Er_2O_3 и Yb_2O_3 обладают сравнительно большей устойчивостью. Поликонденсация анилина наиболее эффективно протекает в кислых средах, поэтому образование композитов с Er_2O_3 и Yb_2O_3 происходит с бо́льшим, по сравнению с Nd_2O_3 , выходом. Выход композитов $Er_2O_3/\Pi AH$ и $Yb_2O_3/\Pi AH$ падает с увеличением кислотности среды, так как в кислых средах происходит частичное растворение окислов.



Рис.1. Кинетика поликонденсации анилина по изменению OB потенциала реакции, в присутствии 25 вес.% РЭ (E) и температурный профиль рекции (T)

Kinetics polycondensation of aniline according to change of redox potential reaction, in presence of 25 weight % of rare-earths (E) and temperature dependence of reaction (T)

Кинетика поликонденсации контролировалась по изменению разности потенциала открытой цепи платинового и эталонного электрода, согласно методике [17] (Рис.1-(Е)), и термохимически, по изменению температуры экзотермического процесса синтеза в изотермических условиях (температурный профиль реакции) (Рис. 1-(Т)). На Рис. 1 кривые Е представляют кинетику поликонденсации анилина по изменению ОВ потенциала реакции, из которых графическим дифференцированием кинетических кривых можно определить скорость процесса поликонденсации. Средняя скорость поликонденсации определялась по расходу ПСА в единицу времени в единице объема.

W = d[c]/vdt, где [c] – концентрация.

Скорость реакции в случае композита с Nd₂O₃ фактически соответствует скорости поликонденсации анилина (Рис. 1).

Анализ морфологии полученных нанокомпозитов обнаружил глобулярную структуру с размером глобул 50-300 нм, содержащих в своем составе наночастицы оксидов, аналогично [18]. Подобная картина наблюдалась нами ранее, при синтезе нанокомпозитов ПАН с оксидами SnO₂ и TiO₂ [12].

В случае Nd_2O_3 получить композит с ПАН, согласно первой методике синтеза, оказалось невозможным, так как Nd_2O_3 растворяется в кислоте. Поэтому нами была предложена методика (вторая), позволяющая осаждать окисел на поверхность высокопроводящего ПАН с заданным разме-



Рис. 2. Морфология поверхностей образцов полианилина (PAN) (a) и нанокомпозитов, синтезированных по методу 1, b) PAN/Yb_2O_3 ; синтезированных по методу 2, c) PAN/Nd_2O_3 . Масштаб : 10 мт.

Morfology surface specimens of polianiline (a) and nanocomposites synthesed according to method 1, b) PAN/Yb_2O_3 ; according to method 2, c) PAN/Nd_2O_3 .

ром частиц. Суть предложенного метода заключается в том, что на начальной стадии синтеза процесс поликонденсации анилина проводится в сильно кислой среде ($pH_1 \approx 0-1$). Затем, на второй стадии процесса, путем изменения кислотности среды ($pH_2 \approx 9$), в том же самом реакторе, на уже сформировавшиеся частицы полимера осаждаются оксиды из растворов солей. Таким двухстадийным методом синтеза были получены нанокомпозиты ПАН с Nd_2O_3 , а также с двумя другими окислами (Er_2O_3 и Yb_2O_3). Причем, при данном методе синтеза, наноструктура композитов, вероятнее всего, состоит из полимерного ядра с осажденной на нем оболочкой из гидроксидов этих лантаноидов, которые при сушке переходят в соответствующие оксиды, согласно реакции:

 $\mathrm{Ln}_2\mathrm{O}_3 \ + \ \mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4 \ \rightarrow \ \mathrm{Ln}_2(\mathrm{SO}_4)_3 \ ^{\mathrm{+KOH}} \rightarrow \ \mathrm{Ln}(\mathrm{OH})_3 \ ^{\mathrm{-H}}{}_2 \xrightarrow{\mathrm{O}} \ \mathrm{Ln}_2\mathrm{O}_3.$

Максимальный выход нанокомпозитов, при втором методе синтеза наблюдается при pH \ge 9. В зависимости от частиц P3 окислов в реакционной среде, получены нанокомпозиты с разным содержанием окислов.

Некоторые характеристики композитов, полученных при различных условиях синтеза, приведены в таблице.

Сделанное выше предположение подтверждается также при рассмотрении морфологии поверхностей образцов композитов синтезированных разными путями. На самом деле, в образцах нанокомпозитов синтезированных по второму способу (Рис. 2с), в отличие от нанокомпозитов синтезированных по первому способу, наблюдаются светлые глобулы, которые, при больших увеличениях (Рис. 3), в образцах композитов $\Pi AN/Nd_2O_3$ и $\Pi AH/Er_2O_3$ проявляются более четко. Элементный анализ этих участков (светлых глобулярных частиц) показал, что они являются областями с наибольшим содержанием РЗ элемента. На основании этого экспериментального факта следует предположить, что при данном способе синтеза, оксиды РЗ локализованы на поверхности глобулы, т.е. осаждаются из суспензии на образовавшуюся глобулу полимера, согласно вышеприведенной реакции.

Таблица

Метод синтеза №	Отношение исходных компонент синтеза Анилин г./ Ln2O3 г.	Скорость реакции W, Моль/л•мин.	Содержание Ln ₂ O ₃ , <i>масс.%</i> (хим. анализ)	% допиров. НСІ	σ, См см ⁻¹
1	АНИ/Ег ₂ О ₃ 1.02/0.25	3.1×10 ⁻³	18.48	21	3.6×10 ⁻³
1	АНИ/Уb ₂ O ₃ 1.02/0.25	3.1×10 ⁻³	23.47	20.5	4×10^{-3}
2	АНИ/Nd ₂ O ₃ 1.02/0.25	3.3×10 ⁻³	26.47	25	1.7×10^{-2}
2	АНИ/Еr ₂ O ₃ 1.02/0.25	3.6×10 ⁻³	31.82	24	1.6×10 ⁻²
2	АНИ/Уb ₂ O ₃ 1.02/0.25	3.6×10 ⁻³	31.82	24	5×10 ⁻²

Основные характеристики нанокомпозитов Some characteristics of obtained nanocomposites



Рис. 3. Морфология поверхности композитов синтезированных по методу 2. PAN/Er_2O_3 (a), PAN/Nd_2O_3 (b). Масштаб: 2 мт

Morfology surface of composits sinthesed according method 2, $PAN/Er_{2}O_{3}$ (a), $PAN/Nd_{2}O_{3}$ (b)

По данным СЭМ, наноматериалы, состоят из глобулярных частиц размерами 50–300 нм. Электропроводность композитов, в основном, определяется электропроводностью полимера, слабо зависит от содержания РЗ окисла, которое может достигать 75%, и существенно зависит от степени допирования ПАН (Табл.).

4. Заключение

Предложенный способ получения нанокомпозитов полианилина с окислами редкоземельных элементов позволяет, в зависимости от методики синтеза, получать нанокомпозиты со структурой частиц, состоящих из полимерного ядра с оболочкой из осажденного окисла, во втором – частиц окисла, заключенных в оболочку из полимера. Полученные однородные, проводящие нанокомпозиты состоят, в основном, из глобулярных частиц с размерами 50–300 нм. Электропроводность нанокомпозитов определяется, главным образом, проводимостью полианилина, и степени его допирования.

Библиографический список

1. P.Gomez-Romero, Hybrid Organic-Inorganic Materials-In Search of Synergic Activity, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, № 3, pp.163-174.

2. H.B.Wu, F.Huang, J.B.Peng, Y.Gao, High-efficency electron injection cathode of Au for polymer light-emitting devices, *Organic Electronics*, 2005, **6**, № 3, pp.118-128.

3. A.P. Ramirez, Oxide Electronics Emerge, *Science*, 2007, **315**, № 5817, pp.1377-1378.

4. J.Luoa, H.G.Huang, H.P.Zhang, L.L.Wu, Z.H.Lin, M.Hepel, Studies on photoelectrochemistry of nano-particulate

TiO₂/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**, № 3, pp.249-252. 5. X.Zang, G.Yan, H.Ding, Y.Shan, Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/TiO₂

nanocomposite ultrathin films, Materials Chemistry and Physics, 2007, 102, № 2-3, 249-252.

6. H. Pang, Ch. Huang, J. Chen, Bo Liu, Y. Kuang, X.Zhang. Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electro-oxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, № 2, pp.169-174.

7. L. Geng, Y.Zhao, X.Huang, S.Wang, S.Zhang, S.Wu, Characterization and gas sensivity study of polianiline/ SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route, *Sensors and Actuators*, **B**, 2007, **120**, № 2, pp.568-572.

8. K. Dutta, S.K. De, Optical and nonlinear electrical properties f SnO₂- polyaniline nanocomposites, *Materials Letters*, 2007, 61, № 27, pp.4967-4971.

9. Z.A.Hu, Y.L.Xie, Y.X.Wang, L.P.Mo, Y.Y.Yang, Z.Y.Zhang, Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications, *Mater. Chem. and Phys.*, 2009, **114**, № 2-3, pp. 990-995.

10. А.А.Матнишян, Т.Л.Ахназарян, М.И.Акопян, Синтез нанокомпозитов полианилина с двуокисью титана, *Химический Журнал Армении*, 2009, **62**, № 3-4, стр. 439-441.

11. S.Manjunath, Amil Kumar Koppalkar, M.V.N.Ambika. Dielectric Spectroscopy of Polyaniline/Stanic Oxide composites, *Prasad. Ferroelectronics*, 2008, **366**, № 1,pp.22-28.

12. А.А.Матнишян, Т.Л.Ахназарян, Г.В.Абагян, Г.Р.Бадалян, С.И.Петросян, В.Д.Кравцова, Синтез и исследование нанокомпозитов полианилина с оксидами металлов, *Физика Твердого Тела*, 2011, № 8, **53**, стр.1640-1644.

13. Bugayeva, J. Robinson. Synthesis and characterisation of cerium-samarium mixed oxide nanorods, *Materials Science and Technology*, 2006, **22**, № 10, 1245-1248.

14. O.P.Dimitriev, V.V.Kislyuk, Interaction of the europium chloride and polyaniline : formation of a novel conductive complex, *Sinthetic Metals*, 2002, 132, № 2, pp.87-92.

15. H.Sato, Y.Abe, H.Okada, T.D.Matsuda, K.Abe, H.Sugawara, Y.Aoki, Anomalos transport properties of RFe₄P₁₂(R=La,Ce,Pr,Nd), *Phys. Rev.* **B**, 2000, **62**, № 22, 15125-15130.

16. S.V.Trukanov, I.O.Troyanchuk, M.Hervieu, H.Szymczak, K.Barner. Magnetic and electrical properties of LbaMn₂O₈ (L=Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb) manganites. *Phys. Rev.* **B**, 2002, **66**, № 18,pp.184424-184434.

17. Yen Wei, Kesyin F. Hsueh, Guang Way-Jang. Monitoring the chemical polymerization of aniline by opencircuit-potential measurements. *Polymer*, **1994**, **35**, № 16, pp.3572-3575.

18. K. Reddy, K.P. Lee, Y. Lee, A.I. Gopalan. Facils synthesis of conducting polymer-metal hybrid nanocomposite by in situ chemical oxidative polymerization with negatively charged metal nanoparticles, Mater.Lett., 2008, **62**, № 12-13, pp.1815-1818.

Сведения об авторах

Г.В.Абагян : д-р физ.-мат. наук, ст.научный сотрудник Института Физических исследований НАН Республики Армении, Аштарак-2, 0203, Республика Армения. hendoab@rambler.ru, тел. +37410288150.

Г.Р.Бадалян : научный сотрудник Института Физических исследований НАН Республики Армении, Аштарак-2, 0203, Республика Армения. bag@ipr.sci.am тел. +37410288150

А.А.Матнишян : д-р хим. наук, зав. лаб. Ереванского Института оптико-физических измерений, 375031, Ереван, ул.Саркисяна, 5a. hakobm@rambler.ru тел.+37410741702.

Т.Т.Хачатрян : мл. науч. сотр. Ереванского Института оптико-физических измерений. taronjachatrian@yandex.ru, Ереван, Шинарарнери 35, кв. 55.

Контактное лицо Г.В.Абагян, E-mail: hendoab@rambler.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ «НИКЕЛЬ – ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ»

(поступила редакцию – 16.12.2012, принята к печати -13.03.2013)

А.В.Алексахин

ООО «Объединенные Беспроводные Технологии», г. Москва

Исследовано влияние режимов формирования гальванического композитного покрытия «никель – детонационные наноалмазы» на его физико-механические характеристики. Установлено, что значимое влияние на абразивную износостойкость, микротвердость и коэффициент трения гальванических композитных никелевых покрытий оказывают, главным образом, концентрация детонационных наноалмазов в электролите и плотность анодного тока. Показано, что введение в никелевую матрицу детонационных наноалмазов вызывает измельчение микроструктуры гальванического покрытия.

Ключевые слова: гальваническое никелевое покрытие, детонационные наноалмазы, регрессионный анализ.

A STUDY OF PHYSICAL–MECHANICAL CHARACTERISTICS OF GALVANIC COMPOSITE COATING COMPOSED OF NICKEL CONTAINING DIAMOND NANO-PARTICLES OBTAINED BY A DETONATION PROCESS

A.V.Aleksahin

«United Wireless Technologies», Moscow

An effect of fabrication regimes of composite «nickel-nanodiamonds» galvanic coating on its physical and mechanical properties has was studied.

It was found that abrasive wear resistance, microhardness and friction coefficient of the coating are determined by both the concentration of nanodiamonds in the electrolyte and anode current density.

It is shown that introducing nanodiamonds in a nickel coating reduces the grain size of the coating.

Keywords: electroplating nickel coating, detonation, nanodiamonds, regression analysis.

1. Введение

В настоящей работе исследовалась зависимость физико-механических характеристик композиционных покрытий «гальванический никель – детонационные наноалмазы» от режимов их формирования в рамках полнофакторного эксперимента.

Был реализован эксперимент с четырьмя входными факторами и тремя оптимизируемыми параметрами. Анализ многочисленных источников в литературе, в том числе, проверенных технологических процессов формирования композиционных гальванических никелевых покрытий, а также собственных баз экспериментальных данных позволили априорным образом выбрать входные факторы, наибольшим образом влияющих на механические свойства осаждаемых покрытий (плотность тока x_j температура электролитаентрация наноалмазов в электролите и содержание сернокислого никеля в электролите), основные уровни, а также уровни варьирования всех входных факторов. Эти показатели приведены в Таблице 1.

Таблица 1

• • • • •				
Наименование фактора	основной уровень (0)	интервал варьирования	верхний уровень (+1)	нижний уровень (-1)
x_1 _плотность тока $A / \partial M^2$	2,0	1,0	3,0	1,0
x_2 . температура электролита, 0C	40	10	50	30
<i>x</i> ₃ - концентрация наноалмазов в электролите, <i>г/л</i>	20	15	35	5
<i>x</i> ₄ содержание сернокислого никеля в электролите, <i>г/л</i>	200	50	250	150

Уровни варьирования факторов

В качестве оптимизируемых параметров были выбраны абразивная износостойкость $y_{1,}$ микротвердость y_2 и коэффициент трения покоя $y_{3,}$ как наиболее важные с точки зрения прикладного использования покрытий. Матрица эксперимента приведена в Таблице 2.

Представлял интерес выявления практического использования композиционных гальванических покрытий совместно с производителями алмазно-абразивного режущего инструмента на гальванических связках.

2. Методики исследований

2.1.Нанесение покрытий

Композиционные покрытия наносилось на подложки, выполненные из коррозионностойкой стали X18H10T. Наноалмазы детонационные (ультрадисперсные алмазы) соответствовали техническим условиям ТУ 3974-456-05121441-2008.

Подложки помещались в гальваническую ванну и производилось их электрохимическое обезжиривание. На травленую поверхность подложек наращивался гальванический композиционный слой из электролита, содержащего:

- двухлористый никель NiCl₂ *6H₂O - 175 г/л;

- кислота борная *H*₃*BO*₃ - 40 г/л.

Концентрация сернокислого никеля в электролите, приготовляемого для каждого опыта, и содержание наноалмазов в электролите задавались согласно плану факторного эксперимента (Таблица 2).

Продолжительность гальванического процесса в каждом опыте устанавливалась в соответствии с законом Фарадея таким образом, чтобы толщина осажденного покрытия находилась в пределах 25-35 мкм. Такая толщина покрытия позволяет воспроизводимо осуществлять измерения его микротвердости по методу Виккерса и абразивной износостойкости. Поверхность покрытия шлифовалась алмазным кругом. Шероховатость R_z шлифованной поверхности составляла 3,2 – 4,9 мкм.

2.2. Испытание образцов композиционных покрытий на абразивную износостойкость

Испытываемый образец закреплялся на столе (Рис. 1) и обрабатывался абразивным кругом типа 1-50x10x32 25A M14 (ГОСТ 2424-83). Абразивный круг вращался со скоростью 800 об/мин и прижимался к обрабатываемому изделию с силой 0,6 Н. С целью исключения влияния «засаливания»

Таблица 2

			1		1			1	1		1			
№№ опыта	<i>x</i> ₀	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	$x_{1}x_{2}$	$x_{1}x_{3}$	$x_1 x_4$	$x_2 x_3$	$x_{2}x_{4}$	<i>x</i> ₃ <i>x</i> ₄	\boldsymbol{y}_1	y ₂	y ₃
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	2,47	1,73	0,487
2	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	2,41	1,86	0,509
3	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	1,64	1,35	0,648
4	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	1,65	1,26	0,675
5	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	2,86	1,80	0,546
6	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	2,55	1,83	0,577
7	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	1,28	1,00	0,711
8	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	1,00	1,12	0,733
9	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	3,36	2,24	0,594
10	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	4,18	2,16	0,621
11	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	2,02	1,55	0,719
12	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	2,00	1,41	0,787
13	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	3,44	2,12	0,630
14	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	3,97	2,27	0,639
15	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	1,64	1,63	0,801
16	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	1,45	1,45	0,818

Матрица планирования полнофакторного эксперимента

круга никелевой связкой на скорость шлифования, производилась периодическая правка периферической абразивной поверхности алмазным карандашом.

Перед началом обработки измерялась толщина испытываемого образца с помощью микрометрической стойки, оснащенной измерительной головкой типа МИГ-1 с ценой деления 0,001 мм. По мере обработки образца, производилось периодическое измерение его толщины до образования цилиндрической лунки глубиной 20 мкм. Фиксировалась суммарная продолжительность обработки образца до момента образования такой лунки. В каждом опыте обрабатывалось пять образцов и подсчитывалась средняя продолжительность обработки.

В опыте с минимальной средней продолжительностью обработки образцов относительная износостойкость композитного покрытия была принята за единицу. Относительная износостойкость покрытий в остальных опытах определялась как отношение средней продолжительности обработки образцов в опыте к минимальной средней продолжительности обработки образцов.



Рис. 1. Схема испытаний композиционных покрытий на абразивную износостойкость. 1 - абразивный круг; **2** - стол с закрепленным образцом

A schematic of measuring abrasive wear resistance. 1 - grinding wheel, 2 - a table with a fixed pattern

2.3. Измерение микротвердости покрытий

Для определения микротвердости использовался прибор типа ПМТ-3. В качестве инструмента использовалась стандартная алмазная четырехгранная пирамида с углом при вершине 136°. Для повышения достоверности расчета микротвердости измерялись диагонали пяти отпечатков алмазной пирамиды на одном образце и бралось среднее арифметическое полученных результатов измерений.

По полученной усредненной длине диагонали и величине нагрузки, рассчитывалось значение микротвердости по формуле:

$$H = 1,854P / d^2 \tag{1}$$

H - рассчитанное значение микротвердости, МПа; *P* - нагрузка, H; *d* - длина диагонали отпечатка, м.

В опыте с минимальным значением H относительная микротвердость композитного покрытия была принята за единицу. Относительная микротвердость покрытий в остальных опытах определялась как отношение H_i к H_{min} .

2.4. Измерение коэффициента трения покрытий

Коэффициент трения покоя *f* композиционных электролитических покрытий на основе никеля определялся по следующей схеме (Рис. 2.).



$$f = \frac{F_{\rm TP}}{P} = {\rm tg}\alpha$$

(2)

На рисунке приняты следующие обозначения:

 $F_{\rm тр}$ - сила трения покоя;

*F*_т- сила тяжести;

P - сила, с которой контртело давит на испытуемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной параллелепипед с шириной шлифованного основания 0,5 см и длиной 2 см. Шероховатость поверхности основания $R_z = 1.6 - 2.5$ мкм. Масса контртела составляла 3,9 г во всех испытаниях.

Испытываемый образец закреплялся на плоской пластине длиной l = 5 см, шарнирно соединенной одной стороной с основанием. Контртело помещалось на шлифованную поверхность испытываемого образца, после чего пластина незакрепленной стороной медленно поднималась над основанием, поворачиваясь вокруг шарнира, В момент начала скольжения контртела по испытываемому образцу положение пластины относительно основания фиксировалось. Измерялось расстояние h незакрепленной стороны пластины до поверхности основания и коэффициент трения покоя f рассчитывался как тангенс угла наклона пластины к основанию по формуле:

$$f = tg\alpha = h / (25 - h^2)^{1/2},$$
(3)

где f - коэффициент трения покоя; α - угол наклона плоскости к основанию; h - расстояние незакрепленной стороны пластины до поверхности основания.

Значения *f* рассчитывались как средние величины пяти параллельных измерений для каждого образца.

3. Результаты

Результаты измерений исследуемых параметров приведены в Таблице 2.

С учетом значимости коэффициентов регрессии по доверительному интервалу, равному 0,3836, получено уравнение регрессии для относительной абразивной износостойкости _{V1}:

$$y_1 = 2,37 + 0,3875x_1 + 0,785x_3.$$
⁽⁴⁾

В зависимости от концентрации наноалмазов в электролите и изменения режимов электроосаждения относительная износостойкость композиционных покрытий повышается в 1,16–4,85 раза по сравнению с немодифицированным никелем.

Уравнение регрессии для относительной микротвердости у2 имеет вид:

$$y_2 = 1,674 - 0,18x_1 + 0,3275x_3.$$
⁽⁵⁾

Коэффициенты регрессии в уравнении (5) определены с учетом величины доверительного интервала 0,157. Микротвердость композиционных покрытий в 1,31–2,94 раза выше, чем микротвердость немодифицированного никеля, и изменяется в зависимости от условий их формирования. Аналогичным образом получено уравнение регрессии для коэффициента трения покоя *y*₃, причем доверительный интервал в данном случае был равен 0,04013:

$$y_3 = 0,656 - 0,0453x_1 - 0,0842x_3.$$
⁽⁶⁾

Варьирование режимов электроосаждения и концентрации наноалмазов в электролите приводит к изменению величины коэффициента трения покоя композиционных покрытий по стали в пределах 0,487 – 0,818, тогда как для немодифицированного никеля этот показатель составлял 0,861.

Анализ уравнений регрессии (4 – 6) показывает, что значимое влияние на физико-механические характеристики гальванических композитных никелевых покрытий оказывают, главным образом, концентрация детонационных наноалмазов в электролите и плотность анодного тока. Чем выше концентрация наноалмазов в электролите и ниже плотность анодного тока, тем выше абразивная износостойкость и микротвердость. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными литературными данными [1-3]. Коэффициент трения покоя снижается по мере роста концентрации наноалмазов в электролите и плотности анодного тока.

Результаты исследований физико-механических характеристик покрытий, приведенные выше, убедительно иллюстрируют существенное влияние на них присутствия наноалмазов в никелевой матрице. Исследования показали также, что в результате электролитического соосаждения никеля и наноалмазов, морфология поверхности и микроструктура полученных композиционных покрытий существенно отличаются от морфологии поверхности и микроструктуры покрытия, сформированного при осаждении чистого никеля. На Рис. 3 приведены изображения рельефа поверхностей таких покрытий.

При сравнении приведенных изображений легко заметить, что морфология поверхности, характеризуемая размерами зерен никелевого осадка, существенно различается для образцов, модифицированных наноалмазами, и без наноалмазов. Поверхность чисто никелевых покрытий характеризуется наличием сравнительно крупных зерен. В покрытиях, полученных из электролитов с высоким содержанием наноалмазов, преобладают мелкие зерна.



Исходная матрица Matrix without nanodiamonds



Матрица, модифицированная наноалмазами Coating modified by nanodiamonds

Рис. 3. Поверхность гальванического покрытия

The surface of the coating

Такое же различие морфологии поверхности наблюдается на трехмерных сканах (Рис. 4), полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Аналогичные результаты дают и металлографические исследования протравленных шлифов покрытий, представленных на Рис.5.



Исходная матрица Matrix without nanodiamonds

Матрица, модифицированная наноалмазами Coating modified by nanodiamonds

Рис. 4. Трехмерные изображения поверхности гальванического покрытия

Three-dimensional images of the coatings



Исходная матрица Matrix without nanodiamonds



Матрица, модифицированная наноалмазами Coating modified by nanodiamonds

Рис. 5. Микроструктура гальванического покрытия

Microstructure of the coatings

В НПЦ «Контур» были изготовлены опытные партии отрезных кругов с внутренней режущей кромкой, связка которой была выполнена из гальванического никеля, модифицированного детонационными наноалмазами. Стойкость таких кругов оказалась на 30-40% выше стойкости серийных со связкой из чистого никеля.

4. Выводы

Выявлены зависимости физико-механических параметров гальванических композиционных покрытий «никель-детонационные наноалмазы» от режимов их формирования в рамках полнофакторного эксперимента. Полученные зависимости позволяют достаточно достоверно прогнозировать прочностные и трибологические характеристики композиционных гальванических покрытий в зависимости от технологических параметров их формирования, т.е. воспроизводимо получать покрытия требуемого назначения с заданными свойствами на основе электролитического никеля.

Гальванические покрытия «никель-детонационные наноалмазы» обладают существенно более высокими микротвердостью и абразивной износостойкостью, а также меньшим коэффициентом трения покоя, чем покрытия из чистого никеля.

Проведены успешные испытания гальванического покрытия «никель-детонационные наноалмазы» в качестве связки режущей кромки алмазно-абразивного инструмента и покрытие рекомендовано в серийное производство. В настоящее время проводятся работы по применению таких покрытий для защиты поверхностей деталей и узлов машин, работающих в условиях повышенного абразивного износа.

Библиографический список

1. Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике, *Физика твердого тела*, 2004, т.**46**, вып. 4, С. 685-692.

2. Бычин Н.В., Игонин Г.С., Громов А.М., Особенности структуры гальванических покрытий, сформированных из электролитов, содержащих ультрадисперсные алмазы, Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем: Сб. трудов VI Всероссийской (Международной) конференции – М.: МИФИ, 2003 - С. 329-332.

3. Редькин В.Е., Биронт В.С. и др., Композиционные электрохимические покрытия повышенной твердости и износостойкости, Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Труды II Межрегиональной конференции с международным участием (5–7 октября 1999 г.). – Красноярск: КГТУ, 1999, 288 с.

Сведения об авторах:

Алексахин А.В.: Технический директор ООО «Объединенные Беспроводные Технологии», г. Москва, unignore@mail.ru, тел. +7 (906) 074-24-67.

Работа выполнена при содействии Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере», контракт № 9244p/14948 от 06.05.2011.

УДК 532.135 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРУЕМОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

(получена редакцией 1.04 2013, принята к печати - 06.06.2013)

*Е.А.Прянишникова, *Н.А.Беляева, **А.М.Столин, ***Д.Е.Кобзев

*Сыктывкарский государственный университет,Сыктывкар, Россия, **Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), Черноголовка, Россия, *** Тамбовский государственный технический университет

Представлены результаты численного анализа влияния ультразвуковой волны на динамику течения структурированного сжимаемого композитного материала в процессе экструзии. Изменение вязкости среды и плотности материала приводят к изменению времени выдавливания материала. Результаты подтверждаются опубликованными экспериментальными данными.

Ключевые слова: экструзия, ультразвук, композит, вязкость, плотность, пористость.

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE PROPERTIES OF THE EXTRUDED COMPOSITE MATERIAL

*E.A. Pryanishnikova, *N.A. Belyaeva, **A.M.Stolin, ***D.E. Kobzev

* Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia; ** Institute of Structural Macrokinetics Materials Science (ISMAN), Chernogolovka, Russia; *** Tambov State Technical University

Results of the numerical analysis of an effect of ultrasonic waves on dynamics of compressible flow of a structured composite material during extrusion are presented. Changing viscosity and density of the material leads to a change in the time squeezing out the material. The results are confirmed by recent experimental data published in the press. *Keywords*: extrusion, ultrasonics, composite, viscosity, density, porosity

1. Ввеление

Традиционные методы переработки органических и неорганических материалов в изделия используют длительные технологические операции внешнего нагрева для перевода их в вязко-текучее состояние с последующим охлаждением. Применение методов твердофазной экструзии для получения длинномерных изделий из полимерных и композитных материалов, порошков тугоплавких соединений приводит к значительной экономии энергии и материальных ресурсов. В настоящее время активно ведутся работы по математическому моделированию указанных процессов. В работах [1-3] рассмотрена одномерная модель твердофазной экструзии пористого вязкоупругого материала с учетом реального реологического поведения указанных материалов и процесса структурных превращений. Следуя указанным работам и модели горячей экструзии [4], в работах [5-7] представлена неизотермическая структурная модель экструзии, проведен обширный численный эксперимент на основе алгоритма и программы, опубликованных в [8].

Для расширения возможностей твердофазных способов формования изделий часто используют ультразвуковое воздействие, которое оказывает значительное влияние на процесс пластического деформирования материалов [9]. Ультразвуковые колебания при экструзии, как отмечает ряд авторов [10,11], позволяют снизить пористость и повысить качество изделий. Однако в теоретическом плане применение ультразвука при прессовании и экструзии порошковых материалов изучено недостаточно. Представленная в настоящей работе математическая модель позволяет качественно оценить влияние ультразвукового воздействия на свойства экструдируемого материала.

2. Постановка задачи

Известно, что ультразвуковые колебания часто используют для интенсификации различных технологических процессов. Однако некоторые экспериментальные исследования [12] показывают, что ультразвуковое воздействие приводит к увеличению времени экструзии, а не к его уменьшению (Табл. 1).

Таблица 1

N⁰	t _e	xt
опыта		
	без уз	с уз
1	31,5	35
2	32	34,5
3	30,6	35,2

Влияние ультразвука на время выдавливания

Можно предложить следующее объяснение этому «странному» экспериментальному факту. При экструзии пористых материалов возможны случаи последовательного протекания процессов уплотнения и выдавливания. Поскольку ультразвук оказывает воздействие на оба эти процесса, то скорость выдавливания материала по мере его уплотнения замедляется, и время экструзии увеличивается. Для подтверждения представленного объяснения экспериментальных результатов проведено математическое моделирование процесса твердофазной экструзии порошковых материалов.

Рассмотрим твердофазную экструзию в условиях ультразвуковых воздействий вязкоупругого пористого структурированного материала из цилиндрической камеры через круглое отверстие в направляющий калибр того же радиуса. Начало координат z = 0 свяжем с центром отверстия основания камеры. Вся область течения разделяется на два отдельных участка: движение внутри камеры между перемещающимся поршнем z = H(t) и отверстием и течение внутри калибра между отверстием и свободной поверхностью z = -L(t). Возмущениями в обеих областях при переходе из камеры в калибр через указанное отверстие пренебрегаем. Движение смеси в каждой из областей считаем одномерным с одной ненулевой компонентой скорости: $V_z = V$. Ось симметрии заготовки примем в качестве оси Z, положительное направление которой противоположно направлению движения поршня. Обычно выдавливание происходит в матрицу, имеющую коническую форму, которая в данном рассмотрении не учитывается. Это допущение справедливо при относительно короткой конической части длиной l << H(0). В рамках одномерного подхода движение материала в конической матрице характеризуется двумя характеристиками: относительным изменением плотности и гидравлическим сопротивлением, зависящим от приложенного усилия.

С учетом принятых допущений течение материала в цилиндрической системе координат описывается системой уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho V) = 0$$

– уравнение неразрывности, $\rho = \rho(q, t)$ – относительная плотность материала (отношение текущей плотности $\rho_1 \cdot \rho$ материала к плотности несжимаемой основы ρ_1),

$$\rho_{1}\rho\left[\frac{\partial V}{\partial t}+V\frac{\partial V}{\partial z}\right]=\frac{\partial\sigma_{z}}{\partial z}$$

– уравнение движения. В силу малости числа Рейнольдса в последнем уравнении можно пренебречь инерционным и нестационарным слагаемым (вязкость материала велика $\mu > 10^5$ Pa·c и, следовательно, заменить это уравнение уравнением равновесия [13]:

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} = 0$$
.

Реологические соотношения на основании обобщенной модели Ньютона:

$$\Pi = \left[-p + \left(\xi - \frac{2}{3} \mu \right) div \left(\vec{V} \right) \right] I + 2\mu \Gamma,$$

где П – тензор напряжений, Г – тензор скоростей деформации, преобразуются к виду:

$$\sigma_{z} = \left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right) \frac{\partial V}{\partial z}, \ \sigma_{r} = \sigma_{\theta} = \left(-\frac{2}{3}\mu + \xi\right) \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Здесь μ , ξ – первая и вторая вязкости среды.

Введем обобщенные (лагранжевы) координаты (q,t), t – реальное время; массовая координата q имеет смысл относительной массы материала, находящейся между переменным сечением z и свободной поверхностью z = -L(t):

$$q = M/S_0\rho_1 = \int_0^z \rho(\xi,t)d\xi + \frac{S_1}{S_0} \int_{-L(t)}^0 \rho(\xi,t)d\xi$$

Заметим, что на плунжере, то есть при осевой координате z = H(t), относительная масса равна полной относительной массе материала $q = q_0$ и в начальный момент времени:

причем полная относительная масса удовлетворяет соотношению:

$$q_0 = M/S_0 \rho_1 = \int_0^{H(t)} \rho(\xi, 0) d\xi + \frac{S_1}{S_0} \int_{-L(t)}^0 \rho(\xi, 0) d\xi = \int_0^{H(t)} \rho(\xi, t) d\xi + q^*,$$

где $q = q^*$ – относительная масса, находящаяся на отверстии в рассматриваемый момент времени t, $\rho = \rho(q,t)$ относительная плотность материала (отношение текущей плотности материала к плотности несжимаемой основы ρ_1), S_0 , S_1 – площади поперечных сечений камеры и калибра, соответственно.

Введем в рассмотрение эффективный параметр – коэффициент ультразвукового давления k_y , равный отношению давления формования при воздействии ультразвука к давлению без данного воздействия. Данный коэффициент определялся экспериментально для различных полимерных композиций [12].

Воспользуемся неизотермической структурной моделью экструзии [5-7], предполагая, что вязкость движущегося в камере материала определяется формулой:

$$\mu = \mu(a, T, \rho, t) = \mu_0 \exp\left[-\beta \left(T - T^*\right) - k_a \left(1 - a\right)\right] \rho^4 k_y,$$
(1)

соответственно, вторая вязкость определяется соотношением:

$$\xi = \xi(a,T,\rho,t) = \frac{4}{3}\mu \frac{\rho}{1-\rho},$$

a = a(q,t) – степень структурных превращений, $T = T_1(q,t)$, T^* – текущая и начальная температура материала в камере, соответственно, μ_0 – начальная вязкость материала. Система уравнений, описывающая рассматриваемый процесс, имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho^2 \frac{\partial V}{\partial q} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \sigma_{qq}}{\partial t} = 0, \tag{3}$$

$$\sigma_{qq} = \left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right)\rho \frac{\partial V}{\partial q}, \quad \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left(-\frac{2}{3}\mu + \xi\right)\rho \frac{\partial V}{\partial q},\tag{4}$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + V\rho \frac{\partial a}{\partial q} = D\left(\rho^2 \frac{\partial^2 a}{\partial q^2} + \rho \frac{\partial a}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial q}\right) + k_2 \left[1 - a - a\chi \exp\left(p\sigma_{qq}\right)\right],\tag{5}$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + V\rho \frac{\partial T_1}{\partial q} = \frac{1}{c\rho_1} \frac{\partial}{\partial q} \left(\rho \lambda(\rho) \frac{\partial T_1}{\partial q} \right) - \frac{2\alpha}{c\rho_1 r_1 \rho} \left(T_1 - T_0 \right), \tag{6}$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + V\rho \frac{\partial T_2}{\partial q} = \frac{1}{c\rho_1} \rho \lambda(\rho) \frac{\partial^2 T_2}{\partial q^2} - \frac{2\alpha}{c\rho_1 r_2 \rho} (T_2 - T_0), \qquad (7)$$

начальные и граничные условия:

$$T_{1}(q,0) = T^{*}(q), \ \rho|_{t=0} = \rho(q), \ a|_{t=0} = 0;$$
(8)

$$\rho\lambda(\rho)\frac{\partial T_1}{\partial q}\Big|_{q=q_0} = -h_1(T_1 - T_0)\Big|_{q=q_0}, \ \rho\lambda(\rho)\frac{\partial T_2}{\partial q}\Big|_{q=0} = h_2(T_2 - T_0)\Big|_{q=0},$$
(9)

$$T_1\Big|_{q=q^*} = T_2\Big|_{q=q^*}, \quad -\rho\lambda(\rho)\frac{\partial T_2}{\partial q}\Big|_{q=q^*} = \frac{S_2}{S_1}\rho\lambda(\rho)\frac{\partial T_1}{\partial q}\Big|_{q=q^*}, \quad (10)$$

$$V(q_{+}^{*},t) = -\frac{S_{2}}{S_{1}} \frac{k_{1} |\sigma_{qq}|^{\vee}}{\rho_{1} \rho(q^{*},t)}, \quad V(q_{-}^{*},t) = -\frac{k_{1} |\sigma_{qq}|^{\vee}}{\rho_{1} \rho(q^{*},t)},$$
(11)

$$\frac{\partial a}{\partial q}\Big|_{q=q_0} = \frac{\partial a}{\partial q}\Big|_{q=q^*} = 0,$$
(12)

$$\sigma_{qq}\Big|_{q=q^*} = \sigma_0. \tag{13}$$

В записанной выше системе соотношение (2) – это уравнение неразрывности, где V = V(q,t) – скорость течения материала в камере. Уравнение равновесия (3) заменяет уравнение движения в силу малости числа Рейнольдса (вязкость материала велика $\mu > 10^5$ Ра·с. Соотношения (4) выражают осевую, радиальную и окружную компоненты тензора напряжения вследствие обобщенного закона Ньютона; (5) – диффузионно-кинетическое уравнение относительно степени структурирования среды a = a(q,t); (6), (7) – уравнения теплопроводности в камере и калибре, $T_1 = T_1(q,t)$ –

температура в камере, $T_2 = T_2(q,t)$ – в калибре, c – удельная теплоемкость материала, $\lambda = \lambda(\rho)$ – коэффициент теплопроводности, α – коэффициент теплообмена через боковые стенки. В начальный момент времени задана температура материала, распределение плотности и степени структурированности (8). Теплообмен с окружающей средой через плунжер и свободную поверхность выдавленного в калибр стержня учитывается условиями (9), h_1, h_2 – коэффициенты теплообмена на плунжере и отверстии, соответственно. Соотношения (10) означают непрерывность температурного поля и равенство тепловых потоков в камере и калибре на отверстии. Граничные условия (11) – следствие закона гидравлического сопротивления отверстия – определяют скорость материала на отверстии в камере и калибре, соответственно. Соотношения (12) означают непроникновение вещества через плунжер и отсутствие изменения структуры материала при переходе из камеры в калибр; (13) – условие заданного напряжения на плунжере.

3. Определение параметров течения

Система (2) – (13) допускает частично аналитическое решение, а именно, удается выписать формулы для плотности и скорости в камере в виде квадратур:

$$\rho(q,t) = \rho_0(q) \exp\left[-\int_0^t \frac{\sigma_{qq}(\tau)}{\frac{4}{3}\mu(q,\tau) + \xi(q,\tau)}d\tau\right], \quad q^* \le q \le q_0,$$

$$V(q,t) = V(q^*,t) + \sigma_{qq}(t) \cdot \int_{q^*}^{q} \frac{ds}{\rho(s,t)\left(\frac{4}{3}\mu(s,t) + \xi(s,t)\right)}, \quad q^* \le q \le q_0.$$

Доуплотнения материала в калибре не происходит, поэтому в области $0 \le q \le q^*$, соответствующей калибру, плотность зависит лишь от массовой координаты *q*:

$$\rho(q) = \rho_0(q) \exp\left[-\int_{0}^{t^*} \frac{\sigma_{qq}(\tau)}{\frac{4}{3}\mu(q^*,\tau) + \xi(q^*,\tau)} d\tau\right].$$
(14)

Здесь t^* – момент прохождения указанной массы q через отверстие.

Выдавленный в калибр стержень движется с переменной скоростью того элементарного объема, который в рассматриваемый момент времени находится на отверстии. Указанная скорость в момент времени *t* определяется из закона сопротивления отверстия (11) и имеет вид:

№ 2

2013

$$V(q_{-}^{*},t) = -\frac{k_{1}|\sigma_{qq}|^{v}}{\rho_{1}\rho(q^{*},t)}.$$

Длина выдавленного в калибр стержня в момент времени *t* находится по формуле:

$$L(t) = \int_0^t V(q^*, \tau) d\tau,$$

где $V(q^*, \tau)$ – скорость элементарного объема, находящегося на отверстии в момент времени τ .

Степень структуризации и температура экструдируемого материала определяются численно на основе уравнений (5), (6) с соответствующими начальными и граничными условиями методом прогонки.

4. Результаты численного эксперимента

Численный анализ процесса горячей экструзии выполнен с использованием программы [8]. На Рис.1-3 представлена динамика распределения плотности материала в камере при различ-

ных значениях волнового коэффициента k_y . Значения плотностей относительных масс левых концов кривых соответствуют плотностям масс, лежащих на отверстии в соответствующие моменты времени. Таким образом, плотностями этих масс в калибре будут именно плотности (14), т.к. доуплотнения в калибре не происходит.

Данные на Рис. 1 соответствуют экструзии материала без воздействия звуковой волны. С уменьшением значения k_y объемная вязкость материала (1) уменьшается за счет возрастания во времени скорости деформирования, но увеличивается за счет снижения пористости. Конкуренция процессов сдвигового деформирования и объёмного уплотнения материала приводит к увеличению времени экструзии материала. Так, в отсутствии звукового воздействия полное время выдавливания составляет $t_{ext} = 24.96$ с. Воздействие звуковой волны приводит к следующим результатам: при значении волнового коэффициента $k_y = 0.5$ (Рис. 2) соответствующее время равно $t_{ext} = 27.52$ с, а при значении $k_y = 0.2 - t_{ext} = 31.34$ с (Рис. 3).

На Рис.4 показаны кривые распределения плотности выдавленного в калибр стержня после воздействия на движущийся в камере материал звуковой волной с различными волновыми коэффициентами k_y . Взаимное расположение кривых подтверждает, что плотность готового изделия увеличивается с уменьшением k_y . Наиболее уплотненным является стержень, соответствующий кривой 3, т.е. при значении $k_y = 0.2$.

Важнейшей характеристикой готового композитного изделия является его пористость (Рис.5). Воздействие ультразвука приводит к уменьшению пористости изделия на большей части готового изделия, выравниванию ее градиента.



Рис. 1. Зависимость плотности материала от массовой координаты $\rho = \rho(q,t)$ в камере, $k_y = 1$; время для кривой 1-0 с, для кривой 2-5.31 с, для кривой 3-9.31 с, для кривой 4-14 с, для кривой 5-19.04 с, для кривой 6-24.4 с.

The material density $\rho = \rho(q,t)$ in the chamber, $k_y = 1$; c.t s : 1(0), 2(5.31), 3(9.41), 4(14), 5(19.04), 6(24.4)



Рис. 2. Зависимость плотности материала от массовой координаты $\rho = \rho(q,t)$ в камере, $k_y = 0.5$; время для кривой 1-0 с, для кривой 2-5.49 с, для кривой 3-10.02 с, для кривой 4-15.22 с, для кривой 5-20.93 с, для кривой 6-26.91.

The material density $\rho = \rho(q,t)$ in the chamber, $k_y = 0.5$; t(s): 1(0), 2(5,49), 3(10,02), 4(15,22), 5(20,93), 6(26,91).



Рис. 3. Зависимость плотности материала от массовой координаты $\rho = \rho(q,t)$ в камере, $k_y = 0.2$; время для кривой 1-0 с, для кривой 2-6.00 с, для кривой 3-11.53 с, для кривой 4-17.72 с, для кривой 5-24.14 с, для кривой 6-30.6.

The material density $\rho = \rho(q,t)$ in the chamber, $k_y = 0.2$; t(s): 1(0), 2(6.00), 3(11.53), 4(17.72), 5(24.14), 6(30.6)



Рис. 4. Распределение плотности $\Pi = 1 - \rho(q)$ в калибре; 1 - $k_y = 1$, 2 - $k_y = 0.5$, 3 - $k_y = 0.2$

Density distribution in the caliber 1 - $k_y = 1$, 2 - $k_y = 0.5$, 3 - $k_y = 0.2$

№ 2

2013



Porosity $\left[\Pi = 1 - \rho(q)\right]$ *distribution in the bore; the parameter as in Fig. 4.*

В случае изотермической модели экструзии [1-3] результат влияния ультразвуковой волны аналогичен. Численный анализ осуществлён с помощью программы [15]. В этом случае рассматривается твердофазная экструзия, поэтому порядок времени выдавливания иной: в отсутствии звукового воздействия полное время выдавливания составляет $t_{ext} = 1595.15 \text{ c}$, а при значении волнового коэффициента $k_y = 0.2$ соответствующее время равно $t_{ext} = 2509.5 \text{ c}$.

Таким образом, влияние звуковой волны приводит к снижению пористости и уменьшению ее градиентности, что благоприятно должно сказаться на качестве изделий. Воздействие звуковой волной на процесс экструзии может быть использовано для регулирования уровня пористости формируемого композитного изделия из исходной порошковой композиции.

Теоретическим обоснованием наблюдаемому экспериментально возможному повышению времени экструзии при ультразвуковом воздействии является, как показали проведенные выше исследования, конкурентное взаимодействие процессов уплотнения и сдвигового деформирования. Подробно эффекты этого взаимодействия исследованы в работах [13, 14].

5. Значения параметров задачи

 $q_0 = 0.04$ т – полная относительная масса, $r_0 = 0.2$ м – радиус основания цилиндрической камеры, $r_1 = 0.04$ м – радиус основания калибра; $\rho_1 = 1500$ – кг/м³плотность несжимаемой основы материала, $\rho_0 = 0.5$, $\rho_m = 0.7$ – начальное значение плотности на отверстии и плунжере, $\rho_0(q) = \rho_0 + (\rho_m - \rho_0) q/q_0$ – начальное распределение плотности в камере; D = 10^{-5} м/с² – коэффи-

циент диффузии, $\chi = 10^{-5}$ – отношение констант скоростей разрушения и восстановления структуры, $k_2 = 0.011 \,\mathrm{c}^{-1}$ – константа скорости восстановления структуры, $p = 0.02 \,\mathrm{Pa}^{-1}$ – константа, характеризующая интенсивность процесса деформации связей; $\mu_0 = 10^9 \,\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{c}$ – начальная вязкость материала, $\beta = 0.2 \,\mathrm{K}^{-1}$ – коэффициент пропорциональности в экспоненциальной зависимости сдвиговой вязкости от температуры, $k_a = -0.02$ – коэффициент пропорциональности в экспоненциальности в экспоненциальной зависимости объемной вязкости от степени структуризации, $k_1 = 0.05 \,\mathrm{c}^{-1}$ – коэффициент пропорциональности закона сопротивления отверстия, v = 1/3 - степенная зависимость закона сопротивления отверстия, $T_0 = 293 \,\mathrm{K}$ – температура окружающей

среды, $T^* = 2000 \text{ K}$ – начальная температура заготовки, $c = 1000 \left(\frac{J}{K \cdot kg} \right)$ – удельная теплоёмкость

 $lpha = -0.25 \cdot 10^{-2} \left(rac{J}{K \cdot m^2 \cdot c}
ight), \qquad h_1 = 12 \left(K^{-1}
ight), \qquad h_2 = 80 \left(K^{-1}
ight), \qquad \lambda(
ho) = \lambda_0
ho/
ho_0 \ ,$

материала,

 $\lambda_0 = 25 \left(\frac{J}{K \cdot m \cdot c} \right).$

Библиографический список

1. Беляева Н.А., Столин А.М., Пугачев Д.В., Стельмах Л.С., Неустойчивые режимы деформирования при твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем, *ДАН*, 2008. – Т. **420**, № 6, С. 777–780.

2. Беляева Н.А., Столин А.М., Стельмах Л.С., Динамика твердофазной плунжерной экструзии вязкоупругого структурированного материала, *Теоретические основы химической технологии*, 2008, № 5, С. 579–589.

3. Беляева Н.А. *Математические модели деформируемых структурированных материалов*. Монография. Сыктывкар: Изд-во СыктГУ, 2008, 116 с.

4. Стельмах Л.С., Жиляева Н.Н., Столин А.М., Реодинамика и теплообмен горячего компактирования порошковых материалов, *ИФЖ*, 1992, Т.**63**, №5, С. 612–622.

5. Беляева Н.А., Прянишникова Е.А., Структурирование в неизотермической модели экструзии композитного материала, *Вестник Сыктывкарского ун-та*, Сер.1: математ., мех., информ., Вып. **12**, 2010, С. 97–108.

6. Беляева Н.А., Прянишникова Е.А., Структурно-температурная модель экструзии композитного материала, *В мире научных открытий. Математика. Механика. Информатика*, 2011, № 1, С. 131–139.

7. Беляева Н.А., Деформирование вязкоупругих структурированных систем, *Lap Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG*, Germany, 2011, 200 с.

8. Прянишникова Е.А., Беляева Н.А., Структурная неизотермическая математическая модель экструзии сжимаемого композитного материала, *Федеральная служба по интеллектуальной соб*-

ственности, патентам и товарным знакам РФ. Реестр программ для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2010616996, 19 октября 2010 г.

9. Благовещенский В.В., Панин И.Г., Исследование воздействия ультразвука на деформацию кристаллических материалов, *ФТТ*, 2011, Т. **53**, Вып. 10.

10. Северденко В.П., Ультразвуковая обработка металлов, М.: Наука, 1967, 217 с.

11. Шаталова И.Г., Горбунов Н.С., Лихтман В.И., *Физико-химические основы вибрационного уп*лотнения материалов, М.: Наука, 1966, 246 с.

12. Кобзев Д.Е., Баронин Г.С., Полуектов В.Л., Твердофазная плунжерная экструзия полимерных нанокомпозитов с применением ультразвука, *Перспективные материалы*, 2011, № 12, С. 449–455.

13. Ковальченко М.С., Теоретические основы горячей переработки пористых материалов давлением, Киев, Наукова думка, 1980, 236 с.

14. Беляева Н.А., Математическое моделирование твердофазной плунжерной экструзии вязкоупругих структурированных композитных систем, *Труды Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии»* (СММТ'2009), 24-26 июня 2009 г., Санкт-Петербург, Изд-во Политехнического университета, 2009, С. 33–42.

15. Бажин П.М., Стельмах Л.С., Столин А.М., Костицина Е.В., О конкуренции процессов сдвигового деформирования и объемного уплотнения металлокерамических материалов при СВС-экструзии, *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2012, Т.**18**, № 2, С. 226–233.

16. Беляева Н.А., Прянишникова Е.А., Структурная математическая модель экструзии пористого вязкоупругого композитного материала на основе обобщенной модели Максвелла с учетом влияния звуковой волны, Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ, Реестр программ для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2011660240. – 29 февраля 2012 г.

Сведения об авторах

Е.А. Прянишникова: аспирант кафедры математического моделирования и кибернетики Сыктывкарского государственного университета, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия, pryanysh@inbox.ru, тел +7(912)8696003;

Н.А. Беляева¹: дф.-м.н, зав.кафедры математического моделирования и кибернетики Сыктывкарского государственного университета, г. Сыктывкар, Республика Коми, Россия, belyaevana@mail.ru, тел +7(909)1215993;

А.М. Столин: дф.-м.н, проф, зав. лаб., руководитель НОЦ, ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН г. Черноголовка, Московская область, Россия, <u>amstolin@ism.ac.ru</u>, тел +7(903)7454068;

Д.Е. Кобзев: м.н.с, НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» г. Тамбов, Тамбовская область, Россия, kobzeff.dmitry@yandex.ru.

1 Контактное лицо.

№ 2

2013

УГЛЕПЛАСТИКИ, ПОЛУЧЕНЫЕ МЕТОДОМ ИНФУЗИИ РАСПЛАВА СВЯЗУЮЩЕГО

(получена редакцией 11.04 2013, принята к печати - 06.06.2013)

М.И.Душин*, А.В.Хрульков*, Д.И.Коган*, Р. Р.Мухаметов*, Р. Ю.Караваев**

* ФГУП «ВИАМ», г. Москва, **«МАТИ» - РГТУ имени К. Э. Циолковского, г. Москва

Приводятся данные по исследованию свойств углетканей, связующего и полученных методом инфузии углепластиков. Физико-механические свойства аналогичны свойствам углепластиков, отформованных из препрегов в автоклаве.

Ключевые слова: углеткани, связующее, давление, вязкость, свойства, пористость, плотность.

UGLEPLASTIKI, THE INFUSIONS RECEIVED BY METHOD RASPLAVA THE BINDING

M.I.Dushin*, A.V.Hrulkov*, D.I.Kogan*, R. R. Mukhametov*, R.Y.Karavaev** * FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE «ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF AVIATION MATERIALS», Moscow ** «MATI» - Russian State University of Aviation Technology name K.E. Tsiolkovsky, Moscow

Experimental data on properties of carbon fabric, binders and composites obtained by VaRTM. Physical and mechanical properties similar to those of materials obtained in the autoclave from prepregs.

Keywords: carbon fabrics, matrix, binder, viscosity, strength, properties, porosity, density.

1. Введение

Стремление снизить стоимость изготовления крупногабаритных силовых элементов конструкций из углепластиков и одновременно повысить их несущую способность ведет к использованию для этих целей метода пропитки под давлением, называемым за рубежом RTM-методом. Этот метод с момента его разработки (1950 год) подразумевает наличие жесткой пресс-формы, состоящей из пуансона и матрицы, и носит название как метод Марко, метод двух шаблонов [1]. В России этот метод получил название пропитки под давлением [2]. Однако изготовление крупногабаритной оснастки (пуансона и матрицы) процесс дорогостоящий и трудоемкий. Поэтому, начиная с 1988 года, ведутся работы по использованию так называемого метода пропитки толстых прошитых заготовок ткани с помощью пленочного связующего (RFI), а также пропитки жидким связующим под вакуумом (VaRTM). В этом случае отпадает необходимость использования второй (ответной) части оснастки-матрицы, которая заменяется вакуумным мешком. RFI способ пропитки позволяет совместить процесс пропитки с автоклавным формованием: поперечная пропитка связующим производится под действием вакуума, а затем на вакуумный мешок подается давление для уплотнения пакета армирующего наполнителя [3]. В этом случае давление необходимо не только для уплотнения пакета, но и для повышения качества пропитки за счет принудительного давления, способствующего более глубокому проникновению связующего в межволоконное пространство. Пленочные связующие, используемые для RFI-метода, обладают, как правило, более высокой вязкостью, поэтому за счет только вакуумного давления и капиллярных сил происходит в основном пропитка крупных межнитяных (межжгутовых) зазоров (пор) и зон прошивки пакета, а дополнительное давление способствует более глубокой пропитке и получению материала с малой пористостью [4].

Наиболее простой и дешевый способ изготовления изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) методом пропитки является пропитка с помощью только вакуумного давления, носящего за рубежом разные названия, суть которых сводится к обеспечению глобального распределения связующего, что достигается использованием соответствующих распределителей, воздушных фильтров, пропускающих воздух, но не пропускающих связующее, всевозможных регуляторов и т. п.

Самое инновационное решение - так называемый метод SCRIMP (Seeman Composites Resin Infusion Process), основанный на том, что связующее не просасывается в горизонтальном направлении, не вдавливается как при RTM, а глобально распространяется по всей поверхности пакета наполнителя, и пропитка производится в поперечном направлении, что практически не ограничивает габаритные размеры изделий [5].

Для получения монолитного с минимальной (менее 1%) пористостью изделия методом пропитки пакета сухого наполнителя связующим только с помощью вакуумного давления необходимо заполнить все межволоконные и межнитяные зазоры. Если при использовании RTM и RFI методов эти пустоты заполняются с помощью принудительного давления, то в случае только вакуумного давления пустоты заполняются с помощью капиллярных сил. Процесс пропитки, согласно закону Дарси, определяется тремя составляющими: вязкостью связующего, проницаемостью армирующего наполнителя и давлением. При вакуумной пропитке пористых армирующих наполнителей прежде всего заполняются наиболее крупные поры, такие как межнитяные и межжгутовые зазоры, межволоконные же зазоры заполняются в последнюю очередь в основном за счет капиллярных сил, которые, как известно, согласно Уошбурну, определяются радиусом капилляра, поверхностным натяжением связующего и краевым углом смачивания [6].

Вопросам вакуумной пропитки посвящено большое количество статей, в которых рассматриваются вопросы влияния приложенного вакуума на величину проницаемости и связанного с ней объемного содержания волокна. Рассматриваются также вопросы взаимосвязи между проницаемостью и капиллярным давлением, а также влияние на величину капиллярного давления так называемого форм-фактора, связанного со структурой армирующих наполнителей [7, 8, 9]. Для измерения проницаемости и капиллярного давления коэффициента построен специальный прибор [10]. Было установлено, что для определения коэффициента проницаемости может быть использовано уравнение Козени-Крамана, но только до величины пористости армирующего наполнителя не превышающего 0,5, выше которой наблюдается отклонения, связанные с наличием больших пор между слоями ткани. Для ткани на основе углеродного волокна Т-300 получено максимальное капиллярное давление равное 3,7·10⁴Па, которое при использовании вакуумной пропитки может конкурировать с другими источниками давления. Общее давление пропитки *P* слагается из составляющих:

$P = P_{\rm M} + Pd + Pv + Pk$

где Pм приложенное внешнее давление на связующее,Pd гравитационное давление, Pv – вакуумное давление, Pk – капиллярное давление.

При изготовлении изделий только за счет вакуумного давления пропитки отпадает механическая составляющая давления, также при этом за счет правильного расположения источника впрыска связующего, гравитационная составляющая близка в этом случае к нулю. Остаются две составляющие: вакуумная и капиллярная. За счет этих двух составляющих должна пройти полная пропитка как межжгутовых, так и межволоконных каналов. В этом случае большое значение имеет величина коэффициента проницаемости армирующих наполнителей, а также вязкость, величина поверхностного натяжения и угол смачивания используемого связующего.

В работе [10] рассматриваются вопросы взаимосвязи между проницаемостью и капиллярным давлением в плоскости укладки ткани. Рассматривается влияние форм—фактора на капиллярное давление в зависимости от величины пористости ткани. Показано, что чем больше давление впрыска, тем меньше ошибок, связанных с влиянием капиллярного давления. Когда проницаемость была рассчитана с учетом капиллярного давления, то величина проницаемости оказалась независима от давления впрыска и характеристик жидкости.

При использовании только вакуумного давления при пропитке методом VaRTM должна быть обеспечена пропитка больших заготовок без образования непропитанных зон. Поэтому это условие является основным, которое определяется величиной смачивания волокнистых заготовок и капиллярным давлением внутри жгута. В этих случаях капиллярное давление является значительной движущей силой и должно быть принято во внимание, чтобы оптимизировать использование процесса и получить полную пропитку без наличия сухих пятен и микро- и макро- пустот.

Согласно уравнению Лапласа, величина капиллярного давления зависит от величины угла смачивания и тем выше, чем меньше угол. При соприкосновении ткани с жидкостью без приложения давления мелкие поры должны быть заполнены первыми и при насыщении их начинают заполняться крупные поры и тогда величина капиллярного давления становится равной нулю. Однако, наличие вакуумного перепада давления способствует заполнению в первую очередь крупных пор, а затем уже за счет капиллярных сил, мелких пор. В наполненной волокнами «преформе» имеются поры разных размеров и направлений и для установления величины капиллярного давления введен показатель форм-фактора F для анизотропных структур:

$$Pk = \frac{F \cdot (1 - \varepsilon)}{Df \cdot \varepsilon} \cdot \sigma \cdot \cos Q$$

где σ – поверхностное натяжение, ε – пористость наполнителя, Q – угол смачивания, Df – диаметр волокна.

Для однонаправленных структур *F* считается равным 4 в направлении укладки и 2 – в поперечном направлении. Для других форм укладки, например, для тканей *F* может быть определен лишь косвенным путем по экспериментам.

Разные методы могут быть использованы для определения капиллярного давления, но наиболее широко используются эксперименты. Для этого разработан прибор для измерения *F* и *P*к при поперечной проницаемости углеродных тканей [10]. Для этих целей в качестве основного уравнения используется уравнение Дарси для однонаправленной формы, которое в измененной форме будет:

$$x^2 = \frac{2K}{\mu \cdot \varepsilon} \cdot (P_{\rm M} + P_{\rm K})$$

где *х*– длина (глубина) проникновения связующего в волокнистой заготовке, *Р*к – приложенное давление.

Композиты и наноструктуры	№ 2
COMPOSITES and NANOSTRUCTURES	2013

Одновременно определение К и *Р*к в экспериментальных исследованиях было осуществлено с помощью компьютерной программы. Впрыск осуществляли за счет внешнего давления менее 10⁵ Па, так чтобы капиллярное давление было значительным.

В работе [11] рассматриваются вопросы течения связующего при пропитке с помощью вакуума (VARI), где на основании закона Дарси исследуется так называемая «гибкая» проницаемость армирующих наполнителей и связанный с ней коэффициент проницаемости К, зависящий от объемного наполнения волокном в соотношении:

 $K = A \cdot V_B$

где Vв – объемное содержание волокна, А – параметр, определяемый экспериментальным путем.

Исследования проводились на специальном приспособлении, где течение жидкости было однонаправленным и исследовалось в направлении основы и утка. Полученные результаты K = f(V) сравнивались с данными, полученными ранее другими авторами. Наблюдается резкое уменьшение величины *K* с ростом *V* (при изменении *V* от 20 до 30% *K* изменялось от $11 \cdot 10^{-10}$ до $2 \cdot 10^{-10}$, т.е. в 5 раз), что подтверждает вывод Козени об изменении *K* от пористости наполнителя по степенному закону.

В работе [12] рассматривается процесс моделирования оптимального распределения течения потока связующего при изготовлении изделий из композиционных материалов методом пропитки под давлением с использованием вакуума, что позволило получить эффективное распределение потока даже при изготовлении конструкций сложных форм. Предложенная схема распределительной системы подтверждена экспериментальными данными.

2. Экспериментальная часть

Основываясь на рассмотренных литературных данных, нами была проведена работа по изготовлению углепластиков методом инфузии с целью определения их физико-механических свойств.

Для этого необходимо было решить три задачи:

- Во-первых, способно ли вакуумное давление обеспечить уплотнение пакета однонаправленных тканых заготовок наполнителя в пластике, аналогов содержанию, получаемому при автоклавном формовании препрегов из этих же наполнителей?

- Во-вторых, способно ли вакуумное давление обеспечить пропитку плотного пакета углетканей, разработанным для этих целей связующим?

-Вв-третьих, есть ли разница в свойствах пластиков, полученным по двум технологиям: инфузии и автоклавного формования?

Для изготовления образцов, инфузией был выбран метод SCRIMP.

По разработанной ранее схеме сборки формирования пакета, изготовлены образцы углепластиков методом инфузии (пропитки под вакуумом) на основе углеродных наполнителей фирмы Порше (арт. 4510 и 3673) и эпоксидного связующего, предварительно подогретого и отвакуумированного. Ткани (арт. 4510 и 3673) имеют однонаправленную структуру с тонким поперечным утком с поверхностной плотностью 200 г/м². Образцы изготавливались из 8 слоев, уложенных в положении 0.

Во-первых, необходимо было определить проницаемость этих структур в поперечном направлении. Определение коэффициента проницаемости проводилось на специально разработанном приспособлении. В качестве фильтрата использовалась вода, перепад давления осуществлялся с помощью вакуума [13]. Результаты определения коэффициента проницаемости в зависимости от объемного содержания пор в тканях (толщины монослоя) представлены на Рис. 1 и Рис. 2, которые показывают, что поперечная проницаемость резко меняется с изменением толщины моно-



Рис. 1. Зависимость коэффициента проницаемости углеродной ткани Порше 4510 от пористости

The permeability coefficient of carbon fabric Porsche - 4510 versus its porosity



Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости углеродной ткани Порше 3673 от пористости The permeability coefficient of carbon fabric Porsche - 3673 versus its porosity

слоя (пористости) и при объемном наполнении волокном около 60% коэффициент проницаемости составляет чуть больше 0,05 дарси. При этом толщина монослоя ткани в пластике равна 0,18мм

Чтобы достичь уплотнения ткани до толщины 0,18 мм требуется всего 0,5 - 0,6 кгс/см², что легко обеспечивается вакуумом. Изменение толщины монослоя в зависимости от приложенного давления определялось на испытательной машине *Тиратест* по методике, изложенной в работе [14]. Оценка проводилась на 40 слоях ткани. Результаты представлены на Рис. 3. Приступая к изготовлению углепластиков методом инфузии, необходимо было разработать связующее и выбрать температурный режим пропитки. На Рис. 4 представлена зависимость вязкости разработан-



Puc. 3. Изменение толщины монослоя ткани Порше 3673 в зависимости от приложенного давления Dependences of the thickness of a composite layer containing fabric Porsche 3673 on applied pressure



ного в ВИАМе связующего ВСЭ-21 от температуры, а на Рис. 5 – жизнеспособность его при разных температурах, из которого видно, что при температуре 60 °С жизнеспособность выше 2-х часов, а при 80 °С – после часа резко возрастает вязкость, поэтому нами выбрана средняя температура пропитки, равная 70 °С, при которой вязкость равна 0,17 Па·с [15]. Результаты исследования полученных углепластиков представлены в Табл. 1. Из Табл. 1 видно, что метод инфузии позволяет получить углепластики с объемным содержанием волокна выше 60% и пористостью менее 2%, что обычно достигается при автоклавном формовании препрегов.

Свойства углепластика на основе ткани арт. 3673 при растяжении, сжатии, сдвиге и изгибе аналогичны этим же свойствам углепластика, изготовленного автоклавным способом из препрегов на основе той же ткани арт. 3673 и растворного связующего ЭНФБ-2М (1710, 1000, 65 и 2000 соответственно). Пористость углепластиков, изготовленных автоклавным формованием, находится на уровне 2-3 %.

В работе [13] исследовались свойства углепластиков из препрегов, изготовленных по растворной технологии, полученных методами вакуумного и автоклавного формования. Было установлено, что технологическими приемами можно обеспечить свойства на одном уровне, в том числе и по пористости. Пористость углепластиков изготовленных вакуумным формованием составила 1,68-2,39 %, а при автоклавном формовании 1,19-1,24 %. При этом прочность при изгибе и сдвиге близки по значению.

3. Выводы

В результате проведенной работы установлено:

1. Вакуумное давление порядка 0,5-0,6 атм. позволяет уплотнить пакет армирующего наполнителя в пределах 55-62%, что необходимо для получения физико-механических свойств углепластиков, аналогичных свойствам при автоклавном формовании.

2. Несмотря на высокое сопротивление из-за малого коэффициента проницаемости однонаправленных тканей вакуумное и капиллярное давления обеспечивают заполнение практически всех пустот пакета наполнителя при инфузии. При этом пористость материала не превышала 2%.



Рис. 5. Зависимость вязкости связующего ВСЭ-21 от времени выдержки при различных температурах

The dependence of viscosity of VSE-21 on keeping time at various temperatures

Таблица 1

№ 2

Свойства углепластиков на основе тканей Порше арт. 4510 и 3673, изготовленных методом инфузии связующего ВСЭ-21

Свойства	На ткани 4510	На ткани 3673	Примечание
Предел прочности при растяжении / МПа	1430 - 1600	1580 - 1870	ГОСТ 25.601-80
Модуль упругости при растяжении / ГПа	115 - 119	145 - 167	ГОСТ 25. 604-80
Предел прочности при изгибе / МПа	1360 - 1840	1908 - 2320	ГОСТ 25.604-82
Модуль упругости при изгибе / ГПа	113	120	
Предел прочности при сжатии / МПа	935 - 1015	1120 - 1250	ГОСТ25.602-80
Прочность при межслоевом сдвиге / МПа	53,3	58,4	РД 50-675-88
Объемное содержание волокна / %	53,7	63,4	Расчет
Плотность углепластика / г/см ³ (гидростатическое взвешивание)	1,5687-1,5951	1,5635 – 1,5775	ГОСТ 15139-69
Толщина монослоя / мм	0,21	0,176	Расчет
Теоретическая плотность / г/см ³	1,595	1,594	Расчет
Пористость углепластика / %	1,3	1,57	Расчет

3. Разницы в физико-механических свойствах углепластиков, полученных по двум технологиям, нами не установлено.

Таким образом, метод инфузии позволяет получать углепластики со свойствами, аналогичными свойствам углепластиков, изготавливаемых в автоклаве из препрегов. Однако следует отметить, что для инфузии лучше использовать двунаправленные ткани, обладающие большим коэффициентом проницаемости, например, российскую ткань УТ-900 или ткань Порше арт. 3692. Повидимому, данный метод целесообразнее всего рекомендовать и использовать для изготовления крупногабаритных конструкций, к которым не предъявляются высокие требования по физико-механическим свойствам, такие как лодки, катера, палубы и т. п.

Библиографический список

1. Патент США «Метод Марко» № 245640 (1950).

2. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В., Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением, *Авиационные материалы и технологии*, ВИАМ, 2012, № 1, стр. 18-27.

3. S.W. Beckwith and C.R. Hyland, Resin Transfer Molding: A. Decade of Technology Advances, *SAMPE*, J. 34 (6), 7-19, 1998.

4. Патент США № 4622091 (1986).

5. Патенты США №№ 4902215 (1990) и 5316462 (1994).

6. О.Г. Цыплаков, *Научные основы технологии композиционно-волокнистых материалов*, Пермское книжное издательство, 1974, т. 1, стр. 40.

7. L. Joubaud, F. Tcochu, J. Le. Corves, Simulation of the Manufacturing of an Ambulance Roof by Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI), *Composites Convention and Trade Show*.

8. K. J. AHN and J.C. Seferin, JC. Berg, Simultaneous Measurements of Permeability and Capillary Pressure of Reinforcements, *Polimer Composites*, 1991; 12 (3): 146-152.

9. Autoclave Quality Outside Then Autocluve? By Karen Fisher Mason, Contributind Writer/March 2006.

10. S.Amico, C, Lekahou, An experimental study of permeability and capillary pressure in resin-transfer moulding, *Composites Science and Technology*, 61, 2001, 1945-1959.

11. L. Joubaud, F. Tcochu, Analysis of Resin Flow Under Flexible Cover in Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI), *Journal of Advanced Materials*, Volume **37**, 3, July 2005

12. B. Verleye, S.V. Lomol, A. Long, I. Verpoest, D. Roose, Permeability prediction for the meso-macro coupling in the impregnation stage of Resin Transfer Moulding, *Composites: Part A* (2010), 29-35.

13. Душин М. И., Мухаметов Р. Р., Платонов А. А., Меркулова Ю.И., Исследование фильтрационных характеристик армирующих наполнителей и связующих при разработке технологии безавтоклавного формования полимерных композиционных материалов, *Авиационные материалы и технологии*, ВИАМ (в печати).

14. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р., Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии, *Авиационные материалы и технологии*, 2012 №2, стр. 43-48.

15. Р.Р. Мухаметов, К.Р. Ахмадиева, М.А. Ким, А.Н. Бабин, Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения, *Юбилейный сборник «Авиационные материалы и технологии»*, 2012, ВИАМ, стр.260-265.

Сведения об авторах

1. М.И.Душин, ВНС, канд. техн. наук, лаборатория № 25, тел. 263-89-16, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

2. А.В.Хрульков, начальник лаборатории № 25, тел.263-89-55, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

3. Д.И.Коган, Заместитель генерального директора, тел. 263-87-22, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

4. **Р.Р.Мухаметов,** начальник сектора, тел. 263-85-65, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;

5. Р.Ю.Караваев, инженер, тел. 263-89-16, «МАТИ»-РГТУ имени К.Э. Циолковского, г. Москва.

УДК 621.763

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ NI-AL-W В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

(поступила в редакцию 15.04.2013, переработанный вариант – 13.06.2013, принята к печати – 20.06.2013)

*А.Е.Сычев, **D.Vrel, ***^{,*}Ю.Р.Колобов, *И.Д.Ковалев, ***^{,*}Е.В.Голосов, *А.С.Щукин, *С.Г. Вадченко

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия ** LSPM, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Villetaneuse, France *** Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгород, Россия

Исследованы особенности структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). При температуре CBC 1500-1700 °C наблюдается развитие диффузионных процессов на границе раздела фаз синтезированного интерметаллида NiAl и частиц W с образованием интерметаллидов на основе никеля и вольфрама: W₂Ni и WNi. *Ключевые слова:* CBC, композит, система Ni–Al–W, интерметаллид

STRUCTURAL FEATURES AND PHASE FORMATION IN THE NI-AL-W SYSTEM DURING SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

*A.E.Sytschev, **D.Vrel, ***.*Yu.R.Kolobov, *D.Yu.Kovalev, ***.*E.V.Golosov, *A.S. Shchukin, *S.G.Vadchenko

* Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia ** LSPM, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Villetaneuse, France ** REC Nanostructured Materials and Nantechnologies, Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

A micro-structure and phase formation in the Ni-Al-W system after the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) were studied. At 1500–1700 °C in SHS diffusion-control processes at the interface between synthesized NiAl and W particles were observed, which yielded formation of W_2 Ni and WNi intermetallics phases. *Keywords*: SHS, composite, Ni–Al–W system, combustion synthesis, intermetallic

1. Введение

Известно, что достижение высоких характеристик жаропрочности сплавов и композитов на основе твердых растворов Ni-Al достигается за счет формирования интерметаллической γ -фазы

(Ni₃Al), характеризующейся аномалией температурной зависимости прочности [1]. Термическая и термомеханическая стабильность структуры и свойств таких материалов может быть увеличена путем дисперсионного упрочнения субмикронными и наноразмерными частицами вторичных фаз (карбидов, нитридов и других соединений) на основе тугоплавких и редкоземельных металлов [2, 3].

Исследование сплавов в тройной системе Ni-Al-W проводилось в ряде работ, в том числе, выполненных в последние годы [4, 5]. В частности, эвтектические сплавы NiAl–W использовались в качестве основы для получения NiAl нанопористых фольг, вольфрамовых нанопроволочных матриц и проволок [6]. Многокомпонентные сплавы на основе никеля обладают высокой термомеханической стабильностью при высоких температурах и широко используются в качестве материала лопаток газотурбинных двигателей и других элементов конструкций [7]. Возможность получения интерметаллических соединений на основе NiAl, содержащих более 10 % молибдена или вольфрама методом горячего изостатического прессования порошков, синтезированных в реакции механического легирования, было продемонстрировано в работе [8]. Показана возможность значительного повышения прочностных характеристик за счет образования вторичных дисперсных фаз на основе Мо и W в широком интервале температур (от комнатной до 700 °C).

Система Ni-W относятся к так называемым системам с униполярной растворимостью. В этой системе никель практически не растворим в вольфраме, в то время как имеет место значительная растворимость вольфрама в никеле. То же самое относится и к системе Ni-Al (сплав)-вольфрам. Однако в области границы зерна (ГЗ), кристаллографическая ширина которой, как известно, составляет порядка 1 нм, а физическая толщина (размер области повышенной диффузионной проницаемости) может быть на порядок выше [2], при повышенных температурах развивается интенсивная зернограничная диффузия, в том числе нерастворимых или малорастворимых в объеме зерен элементов (например, никеля по ГЗ в вольфраме и молибдене) [2]. Известно также, что легирование порошковых смесей Мо или W никелем приводит к уменьшению температуры спекания и резкому ускорению скорости этого процесса (активированное спекание) [9]. Обнаружено, что диффузионные потоки никеля по границам зерен в определенном температурном и скоростном интервале деформирования приводят к проявлению эффекта сверхпластического течения, приводящего к увеличению пластичности при повышенной температуре на порядок величины и более.

Диаграмма состояния системы Ni-W исследована достаточно подробно. В этой системе существует три промежуточные фазы: Ni₄W(β), NiW(δ) и NiW₂(γ), а также твердые растворы на основе Ni и W [10]. Между Ni и W образуется эвтектика при 1500±10 °C и 20,7 % (ат.) W. Растворимость W в Ni составляет 17,5 % (ат.) при эвтектической температуре, 16,3 % (ат.) при перитектоидной температуре 970 °C и далее снижается до 13,1; 12,0 и 11,8 % (ат.) при 800, 600 и 500 °C соответственно. Растворимость никеля в вольфраме значительно ниже – 0,6% (ат.) при 1927 °C [10].

Растворимость W в Al незначительна и достигает 0,25 % (ат.). Растворимость Al в W существенно выше и может достигать ~ 15 % (ат.) при температуре 1100-1300 °C [11].

Цель настоящей работы – исследование особенностей структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC).

2. Материал и методика эксперимента

Для исследования закономерностей структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были использованы порошки никеля (Nickel powder, -325 mesh, typically 99,8% mesh, Alfa Aesar, conductive dentritic powder), алюминия (Aluminum powder, -325 mesh, 99,5% (metal basis) и вольфрама (Tungsten powder, APS, 12 мкм, 99,9%

№ 2

2013

(metal basis) и W (Tungsten powder, Alfa Aesar, 150 мкм, 99+% (metal basis). На основе порошков никеля и алюминия приготовлялась реакционная эквимолярная смесь 50% Ni + 50% Al, в которую добавляли 20 весовых % вольфрама (Ni + Al + W 20 wt.%).

Из реакционной смеси прессовались таблетки диметром 20 мм и высотой 2,5 мм, масса которых составляла 2,5 г. Эксперимент по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу полученных таблеток проводились под нагрузкой 0,5 кг на таблетку, с использованием керамического пуансона. СВ синтез осуществлялся в режиме послойного горения при предварительном подводе кратковременного теплового импульса одной стороны прессованного образца (таблетки). Инициирование реакции осуществлялось графитовой лентой нагретой пропусканием электрического тока. Эксперименты проводились на воздухе.

Для полученных образцов проводили рентгенофазовый и микроструктурный анализ. Электронномикроскопические исследования были проведены с использованием растрового электронного микроскопа Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55, оснащенного системой микроанализа INCA Energy 350 XT фирмы Oxford Instruments. Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М на Cu-Кα излучении.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов показал, что основными фазами в синтезируемом материале являются интерметаллид NiAl и W. Однако при использовании в смеси мелкодисперсного порошка вольфрама (12 мкм) на рентгенограмме, снятой с поверхности синтезированного образца, наряду с линиями основных фаз NiAl и W фиксируются отдельные линии, которые могут относиться к соединениям Ni₄W и W₂C (Рис. 1). При этом при съемке с поперечного сечения образца на рентгенограмме наблюдаются только линии NiAl и W, а следов интерметалли-



Puc. 1. Рентгенограмма (с поверхности) синтезированного образца (Ni-Al)-20%W (12 мкм) Fig. 1. X-ray pattern (from the surface) of the synthesized sample (Ni-Al)-20%W (12 µm)

дов на основе никеля и вольфрама не обнаруживается. Образование карбида вольфрама на поверхности синтезированного образца, по-видимому, обусловлено использованием графитовой ленты для инициирования реакции.

При исследовании поверхности разрушения синтезированного материала были обнаружены выделения на границе раздела фаз W и NiAl, которые свидетельствуют о протекании реакционной диффузии на межфазной границе с образованием интерметаллидных соединений на основе составляющих композит компонентов. На Рис. 2 хорошо видно, что реакционная диффузия в исследуемой системе приводит к образованию зародышей новой фазы на границе раздела между вольфрамом и фазой NiAl, преимущественно глобулярной формы (Рис. 2, а), а также формированию плоского межфазного интерметаллидного слоя (Рис. 2, б), состоящего из одной или двух фаз. При этом на поверхности разрушения (Рис. 3) исследуемого образца видно, что плоский интерметаллидный слой между частицей вольфрама и NiAl имеет поликристаллическую структуру (Рис. 3, б). Форма зародышей интерметаллидной фазы и характер интерметаллидного слоя позволяют сделать предположение о том, что рост интерметаллических соединений на границе раздела NiAl-W происходит в направлении соединения NiAl и определяется диффузионной подвижностью атомов вольфрама. Преимущественная глобулярная форма интерметаллидных выделений, декорирующих частицы вольфрама, по-видимому, обусловлена наличием свободного порового пространства в синтезированном образце.

На Рис. 4 видно, что формирование интерметаллидных фаз на основе вольфрама и никеля происходит также и на границах зерен интерметаллического соединения NiAl, синтезированного в результате CBC реакции, за счет развития процессов зернограничной диффузии, скорость которой, как правило, на несколько порядков величины выше скорости объемной диф-



Рис. 2. Образование в синтезированном образце (Ni-Al)-20%W (150 мкм) глобулярных интерметаллидных соединений (а) декорирующих частицы вольфрама (стрелкой указан увеличенный участок изображения) и формирование (б) межфазного интерметаллидного слоя (стрелкой указан увеличенный участок изображения). Поперечное сечение в обратно-рассеянных электронах

Fig. 2. The formation of globular intermetallic compounds (a) decorating tungsten particles (an arrow points out the increased region on the image) in the synthesized sample (Ni-Al)-20%W (150 μ m) and the formation of (b) the interfacial intermetallic layer (an arrow points out the increased region on the image). The cross-section in back-scattered electron

№ 2

2013



Рис. 3. Микроструктура поверхности излома (а) интерметаллической фазы W2Ni со стороны частицы вольфрама в синтезированном образце (Ni-Al)-20%W (150 мкм). Стрелкой указан увеличенный участок изображения (б)

Fig. 3. The microstructure of fracture surface (a) of intermetallic phase W2Ni with the tungsten particle in the synthesized sample (Ni-Al)-20%W (150 μ m). An arrow points out the increased region on the image (b)



Рис. 4. Формирование интерметаллических фаз по границам зерен NiAl в синтезированном образце (Ni-Al)-20%W (150 мкм). Излом границы зерен (а) и поперечное сечение (б)

Fig. 4. The formation of intermetallic phases along grain boundaries in the synthesized sample (Ni-Al)-20%W (150 μ m). Fracture surface (a) and cross-section (b)

фузии. Характер взаимодействия на межфазной границе W и NiAl между вольфрамом и никелем с образованием интерметаллических соединений хорошо согласуется с полученными ранее данными на других системах. Так, например, в работах [12, 13] на примере систем Cu-Ti и Cu-TiNb показано, что в результате реактивной диффузии происходит формирование и рост сплошного интерметеллического слоя на межфазной границе, а также, контролируемое зернограничной диффузией, образование интерметаллических фаз на основе меди и титана по границам зерен сплава TiNb в виде глобулярных выделений и межзеренных прослоек по границам зерен и тройным стыкам.

Низкое, на уровне единиц процентов содержание интерметаллидов на основе вольфрама может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, со скоротечностью процесса горения, вследствие чего вольфрам находится в контакте с расплавом Ni-Al ограниченное время. Согласно данным [14], время существования расплава при CBC в смеси Ni-Al эквимолярного состава не превышают 1-2 секунд. Формирование интерметаллидов W в основном возможно только в этот период, поскольку диффузионные процессы на межфазной границе между вольфрамом и закристаллизовавшемся NiAl с понижением температуры образца существенно затруднены. Во-вторых, указанные особенности связаны с относительно низкой максимальной температурой процесса синтеза, не превышающей 1500-1700 °C и составляющей всего 0.43 от температуры плавления вольфрама.

Согласно данным энергодисперсионного анализа для наблюдаемых интерметаллидных выделений характерно большое содержание вольфрама примерно от 70 до 88% вес. В исследуемой системе NiAl-W диффузионное взаимодействие может происходить с образованием интерметаллидных фаз, как на основе никеля и вольфрама, так и алюминия и вольфрама. Однако в последнем случае, в соответствии с равновесной диаграммой состояния, характерно выделение интерметаллидов с преимущественным содержанием алюминия. При этом для системы Ni-W, в соответствии с диаграммой состояния [10], характерно наличие фазы W₂Ni, которая не является стехиометрической, а имеет небольшую область гомогенности, внутри которой может возникать градиент концентрации и интерметаллическое соединение может расти за счет диффузионного массопереноса [14]. Диффузия вольфрама в никеле детально не изучена, однако некоторые данные в литературе имеются. Взаимная диффузия в системе W-Ni в интервале температур от 800 до 1150 °С исследована в работе [16]. Показано, что в интервале температур от 800 до 1040 °С в результате диффузионного взаимодействия на межфазной границе происходит образование интерметаллической прослойки, которая состоит из двух соединений WNi и W₂Ni. Эти данные хорошо согласуются с полученными в настоящей работе результатами исследований: на Рис. 26 видно, что в результате реактивной диффузии происходит формирование интерметаллической прослойки, состоящей из одной или двух фаз. То есть в результате диффузионного взаимодействия в полученной CBC системе NiAl-W на границе раздела происходит образование интерметаллических фаз на основе никеля и вольфрама: W₂Ni и WNi. Это согласуется с результатами энергодисперсионного анализа, по данным которого содержание вольфрама в интерметаллических выделениях составляет от 70 до 88% вес, что близко к стехиометрии фаз WNi и W₂Ni, соответственно [10]. Следует отметить, что по данным микроанализа в наблюдаемых интерметаллидных выделениях обнаруживается небольшое содержание алюминия. Это может свидетельствовать о наличии небольшой растворимости алюминия в интерметаллидны фазах W₂Ni и WNi.

Примесная диффузия вольфрама в никеле исследовалась в ряде работ [17, 18], по данным которых, измеренные значения не только хорошо повторяемы, но и укладываются в общую закономерность. Согласно этим данным коэффициент диффузии вольфрама в никеле при температуре CBC равен примерно $D_{W-Ni} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{c}$. Это значение коэффициента диффузии соответствует диффузионной длине 2-3 мкм при времени взаимодействия 5-10 сек, что находится в соответствии с полученными экспериментальными данными.

4. Заключение

В результате процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ni-Al-W формируется композиционный материал, представляющий собой матрицу NiAl с дисперсными включениями W. Особенностью фазообразования является наличие на границе раздела матрица-включение прослойки, элементный состав которой соответствует интерметаллидам на основе системы W-Ni.

Показано, что на границе раздела между NiAl и W в композите NiAl-W, полученном методом CBC, происходит реактивная диффузия с образованием интерметаллидов W₂Ni и WNi. Наличие свободного порового пространства приводит к образованию интерметаллических фаз в виде глобулярных выделений декорирующих частицы вольфрама.

Библиографический список

1. Матвеева Н. М., Козлов Э. В., *Упорядоченные фазы в металлических системах.* – М.: Наука, 1989. – 247 с.

2. Колобов Ю.Р., Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов, Новосибирск.: Наука, 1998. – 184 с.

3. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., и др., *Структура и свойства интерметаллидных* материалов с нанофазным упрочнением, Москва, Изд-во «МИСиС», 2008. – 328 с.

4. Popovič, J., Brož, P., and Buršík, J., Microstructure and phase equilibriums in the Ni–Al–W system, *Intermetallics*, 2008, vol. **16**, no. 7, pp. 847–942.

5. Milenkovic, S., Schneider, A., and Frommeyer, G., Constitutional and microstructural investigation of the pseudo-binary NiAl–W system, *Intermetallics*, 2011, vol. **19**, no. 3, pp. 342–349.

6. Hassel, A.W., Smith, A.J., and Milenkovic, S., Nanostructures from directionally solidified NiAl–W eutectic alloys, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. **52**, no. 4, pp. 1799–1804.

7. Broz, P., Burs, J., and Stara, Z., Phase equilibria in the Ni–Al–W system at 900°C, *Monatsh. Chem.*, 2005, vol. **136**, no. 11, pp. 1915–1920;

8. Takahashi, T. and Dunand, D.C., Nickel aluminide containing refractory-metal dispersoids: Microstructure and properties, *Mater. Sci. Eng.* A, 1995, vols. 192–193, pp. 195–203.

9. Гегузин Я.Е. *Физика спекания*, М.: Наука, 1967, - 360 с.

10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.

11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

12. Бокштейн Б.С. Внуков В.И., Голосов Е.В., Карпов М.И., Колобов Ю.Р., Коржов В.П., А.О. Родин, Структура и диффузионные процессы в слоистых композитах системы Сu-Ti, *Изв. Вузов. Физика*, 2009, № 8, С. 40 – 44.

13. Голосов Е.В., Колобов Ю.Р., Иванов М.Б. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Лигачев А.Е., Фазооборазование на межслойных границах многослойных композитов Cu-Ti и Cu-Ti(Nb), *Материаловедение*, 2009, №11, С. 19-24.

14. Mukasyan, A.S., White, J.D.E., Kovalev, D., Kochetov, N., Ponomarev, V., and Son, S., Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation, *Physica B*, 2010, vol. **405**, no. 2, pp. 778–784.

15. Бокштейн Б.С., Диффузия в металлах, М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

№ 2	Композиты и наноструктуры
2013	COMPOSITES and NANOSTRUCTURES

16. Poulsen, K.E., Rubaek, S., and Langer, E.M., A new intermetallic phase in the W–Ni system, *Scr. Metall.*, 1974, vol. **8**, no.11, pp. 1297–1300.

17. Vladimirov, A.B., Kaigorodov, V.N., Klotsman, S.M., and Trakhtenberg, I.Sh., Volumetric diffusion of cobalt and tungsten in nickel, *Fiz. Met. Metalloved.*, 1978, vol. **46**, no. 6, pp. 94–101.

18. Takahashi, T., Minamino, Y., Asada, T., Jung, S.B., and Yamane, T., Interdiffusion and size effects in Nibased binary alloys, *J. High-Temp. Soc.*, 1996, vol. **22**, no. 3, pp. 121–128.

Сведения об авторах

А.Е.Сычев: канд. техн. наук, заместитель директора по науке, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область, Россия, sytschev@ism.ac.ru, тел. 8-903-740-23-02.

D. Vrel: LIMHP Universitй Paris 13, Sorbonne Paris Citй, Laboratoire des Sciences des Procйdйs et des Matйriaux, CNRS (UPR 3407), Villetaneuse, 93430 France Ph.D., research director, vrel@lspm.cnrs.fr

Ю.Р. Колобов: д-р физ.-мат. наук, проф., руководитель Научно-образовательного и инновационного Центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, Белгород, Россия, в.н.с. ИСМАН, Черноголовка, kolobov@bsu.edu.ru, тел +7(4722) 58 54 07;

И.Д.Ковалев: канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией рентгено-структурного анализа, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область, Россия, kovalev@ism.ac.ru.

Е.В.Голосов: канд. физ.-мат. наук,, заведующий НИЛ перспективных материалов кафедры наноматериалов и нанотехнологий НИУ «БелГУ» на базе Научного центра РАН в Черноголовке, Белгород, Россия, с.н.с. ИСМАН, Черноголовка golosov@bsu.edu.ru, тел +7(49652) 2 81 37.

А.С.Щукин: младший научный сотрудник, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область, Россия, sem@ism.ac.ru.

С.Г.Вадченко: канд. физ.-мат. наук,, ведущий научный сотрудник, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Московская область, Россия, vadchenko@ism.ac.ru. УДК 611.71

РЕГЕНЕРАЦИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ ПРИ ЗАПОЛНЕНИИ ЕЕ ДЕФЕКТА КОМПОЗИТОМ «ТИТАНОВОЕ ВОЛОКНО – КОСТНОПЛАСТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ»

(поступила в редакцию 08.04.2013, принята к печати - 26.06.2013)

*Б.В.Трифонов, *С.В.Надеждин, *Ю.Р.Колобов, *Г.В.Храмов, **М.М.Серов, *** А.Е.Лигачев, *Е.А.Олейник, *И.В.Овчинников

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия; **«МАТИ» - Российский государственный технологический университет им. К.Э.Циолковского, Москва, Россия

***Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

Проведено изучение остеоинтеграционной способности нового композитного материала при замещении костной ткани в области искусственного дефекта. Дана характеристика композитного материала, приведено описание хода эксперимента по имплантации материала лабораторным животным. Проведена оценка остеоинтеграционной способности композитного материала на основе гистологических методов и сканирующей электронной микроскопии. По результатам первичных испытаний сделаны выводы и даны рекомендации для совершенствования структуры разработанных композитных материалов.

Ключевые слова: титановые волокна, костная ткань, остеоинтеграция, остеокондукция, биосовместимость.

BONE TISSUE REGENERATION AFTER FILLING ITS DEFECT WITH COMPOSITE «TITANIUM FIBER – OSTEOPLASTIC MATERIAL»

*B.V.Trifonov, *S.V.Nadezhdin, *Y.R.Kolobov, *G.V.Khramov,

****M.M.Serov,** *****A.E.Ligachev,** ***E.A.Oleinik,** ***I.V.Ovchinnikov** **National Research Belgorod State University, Belgorod, Russia;* **«MATI» - Russian State Technological University. Tsiolkovsky, Moscow, Russia;

***Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

A study of osteointegrative ability of a new composite material during bone tissue substitution in the area of artificial defect has been conducted. The composite material is characterized and a description of the experiment on implantation of the material to laboratory animals is presented. The evaluation of composite material's osteointegration is carried out with the use of histological methods and scanning electron microscopy. Conclusions and recommendations for improvement of structure of developed composite materials are given based on results of the experiments.

Keywords: titanium fiber, bone tissue, osteointegration, osteoconduction, biocompatibility.

1. Введение

Известно, что в клинической практике врача стоматолога при лечении больных с одонтогенными кистами рекомендуется производить хирургическое вмешательство методом пластической

цистэктомии [1, 2]. В ходе проведения данной операции образуются обширные костные полости, которые обычно заполняют биокомпозиционными материалами на основе гидроксиапатита с биоактивными добавками [3]. Однако существенными недостатками таких материалов являются низкая прочность и отсутствие армирующей матрицы [4]. Для решения этой проблемы в последние годы активно развивается исследование имплантатов для стоматологии, травматологии и ортопедии, изготовленных из наноструктурированного чистого титана, не содержащего вредных для живого организма легирующих элементов (алюминия и ванадия) [5]. В настоящей работе были проведены исследования нового композитного материала, основу которого составляют титановые волокна, выступающие в роли несущего каркаса для резорбируемого остеопластического материала и вновь образованной живой ткани.

Основной целью настоящей работы являлось изучение остеоинтеграционной способности нового композитного материала при замещении костной ткани в области искусственного дефекта.

2. Материалы и методы

В исследовании применен композитный материал на основе титановых волокон, образующих объемный каркас, пропитываемый биоактивной костнопластической композицией.

Изготовление металлического каркаса, а также получение и нанесение биоактивной композиции на поверхность металлических нитей проводились по оригинальной технологии, разработанной в Центре наноструктурных материалов и нанотехнологий НИУ «БелГУ». Использованное в работе титановое волокно, было получено методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) из титана марки ВТ1-0 в ГОУ ВПО «МАТИ» - РГТУ им. К.Э. Циолковского. Биоактивная костнопластическая композиция была приготовлена на основе наноразмерного гидроксиапатита с добавлением связующего резорбируемого полимера, противовоспалительных и антисептических препаратов.

Имплантацию композитного материала проводили в бедренную кость 10 кроликам. Под внутримышечным наркозом после антисептической обработки операционного поля в области левого бедра, производили вертикальный разрез кожи, соединительных и мышечных тканей. Затем в средней трети бедренной кости фрезой формировали дефект диаметром 4,9 мм, в полученное отверстие устанавливали композиционный каркас (Рис.1). Далее осуществляли антисептическую обработку и послойное ушивание раны с внутримышечным введением 0,5 мл 4% раствора гентамицина. Вся работа проведена согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 10993-6-2009 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 6. Исследования местного действия после имплантации». Продолжительность эксперимента составляла 6 месяцев.

Из образцов костной ткани готовили гистологические препараты по общепринятой схеме, окрашивали гематоксилин эозином и исследовали на аппаратно - программном комплексе NIS-Elements D (микроскоп *Eclipse E200* фирмы *Nikon*). При изучении гистологических препаратов проводили оценку соединительнотканных структур зоны дефекта, по схеме предложенной в [6]. Состояние костной ткани в зоне репаративной регенерации оценивали в баллах от - 5 до +4.

Исследование топографии поверхности имплантатов, состоящих из спрессованных титановых волокон и фрагментов бедренной кости проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *Quanta 200* в режиме низкого вакуума.



3. Результаты исследования

Анализ гистологических препаратов, изготовленных из фрагментов бедренных костей с дефектом и титановым имплантатом, выявил высокую степень интеграции титановых волокон с костной тканью. В зоне контакта имплантата с костной тканью отсутствуют соединительнотканные прослойки, новообразованная костная ткань имеет тенденцию к компактизации (Рис. 2).



Рис. 2. Участок материнской костной ткани, непосредственно контактирующий с титановым имплантатом. Оптическая микроскопия

An optical microfraph of the fragment of a hosted bone tissue contacted to a titanium implant

Наряду с этим, новообразованная костная ткань в приграничной зоне с имплантатом в своем матриксе содержит большое количество лакун с остеоцитами, а так же полнокровные капилляры. При изучении изображений титановых имплантатов с помощью СЭМ была выявлена новообразованная костная ткань, покрывающая и прорастающая между титановыми волокнами (Рис. 3).



Рис. 3. Изображение соединительно тканных структур на титановых волокнах имплантата, полученное в сканирующем электронном микроскопе

SEM micrograph of the connective-tissue structures on the titanium fibers of an implant

На фрагментах костной ткани зоны дефекта были выявлены борозды, являющиеся оттисками титановых волокон, между которыми находится костная ткань (Рис. 4).



Рис. 4. Изображение оттисков титановых волокон на фрагменте костной ткани зоны дефекта, полученное в сканирующем электронном микроскопе

SEM micrograph of the titanium fiber's prints on a fragment of bone tissue in the area of a defect

В ходе более детального анализа изображений титановых волокон было установлено, что волокна не имеют развитого рельефа поверхности. Эта особенность может уменьшать силу сцепления костной ткани с имплантатом. На оттиске титанового волокна в костной ткани видно, как отражается топография поверхности интегрированного с костной тканью материала в виде титанового волокна (Рис. 5).



Рис. 5. Изображение оттиска титанового волокна в костном матриксе, полученное в сканирующем электронном микроскопе

SEM micrograph of the titanium fiber's print in the bone matrix

В целом морфологическая картина регенерации костной ткани в зоне дефекта при имплантации в кость титановых имплантатов имеет завершенный вид: соединительнотканной прослойки между имплантатом и костью не наблюдается, материнская кость не имеет признаков рарефикации, при этом имеет место интенсивное образование костной ткани.

4. Заключение

Установлено, что все исследованные в работе образцы композиционных материалов на основе титанового волокна являются биосовместимыми. Костная ткань легко интегрируется в композитный материал, образовав единый монолитный матрикс, армированный титановыми волокнами. Данный материал обладает ярко выраженными остеокондуктивными свойствами, а наличие наноразмерного гидроксилапатита с добавлением связующего резорбируемого полимера, противовоспалительных и антисептических препаратов активирует процессы регенерации костной ткани. Улучшить остеокондуктивные и остеоиндуктивные свойства волокон композиционного материала можно путем создания более развитого рельефа поверхности у каждого отдельного волокна и включением в состав связующих компонентов рекомбинантного костного морфогенетического белка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и Науки РФ (гос. задание №2.3315.2011, соглашение № 14.А18.21.0078) и РФФИ (№ 12-02-97528-р_центр_а).

Библиографический список

1. Григорьянц Л.А., Зуев Д.Б., Бадалян Б.А., Белова Е.Ю., Копецкий И.С., Хирургическое лечение околокорневых кист челюстей с использованием гидроксиапатита ультравысокой дисперсности без резекции верхушек корней. *Клиническая стоматология*, 1997, №3, С. 54-57.

2. Ефимов Ю.В., Хирургическое лечение околокорневых кист челюстей, *Стоматология*, 1993, № 3, С. 26-27.

3. Панасюк А.Ф., Саващук Д.А., Ларионов Е.В., Кравец В.М., Биоматериалы для тканевой инженерии и хирургической стоматологии, *Клиническая стоматология*, 2004, Часть 1, №1, С. 44-46.

4. Рабухина Н.А., Григорьянц Л.А., Бадалян В.А., Григорян А.С., Периапикальные деструктивные процессы челюстных костей и динамика восстановления костной ткани после современных видов оперативного лечения, *Вестник рентгенологии и радиологии*, 2000, №1, С. 17-20.

5. Колобов Ю.Р., Технологии формирования структуры и свойства титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями, *Российские нанотехнологии*, 2009, № 11-12, с.19-31.

6. Григорян А.С., *Проблемы интеграции имплантатов в костную ткань (теоретические аспекты,* М.: Техносфера, 2007. – 128 с.

Сведения об авторах

Борис Васильевич Трифонов, доктор медицинских наук, профессор, заместитель декана по стоматологии медицинского факультета Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, Россия, belstom31@mail.ru, тел. 89107411777;

Сергей Викторович Надеждин, кандидат биологических наук, доцент кафедры анатомии и физиологии живых организмов, биолого-химического факультета, Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, Россия, nadezhdin@bsu.edu.ru, тел. 89038871155;

Юрий Романович Колобов, д.ф.-м.н., профессор, руководитель, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, Россия, kolobov@bsu.edu.ru, тел.8(4722)58-54-06;

Георгий Викторович Храмов^{*}, инженер, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, Россия, khramov@bsu.edu.ru, тел. 8(4722)58-54-06;

Михаил Михайлович Серов, д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и композиционных материалов, «МАТИ» - Российский государственный технологический университет им. К.Э.Циолковского, Москва, Россия, serovrmf@yandex.ru, тел. 8(495)353-83-17;

Александр Егорович Лигачев, д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории электрофизических исследований, институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия, carbin@yandex.ru, тел. (499) 503-83-17, 135-24-01;

Елена Анатольевна Олейник, доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой стоматологии медицинского факультета Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, Россия, anelee@mail.ru, тел. 8(4722)30-11-30;

Иван Владимирович Овчинников, врач-стоматолог – хирург Межрегионального центра стоматологических инноваций Белгородского государственного национального исследовательского университета, Белгород, Россия, Ovechkinst@mail.ru, тел. 8(980)382-44-44.

*Контактное лицо