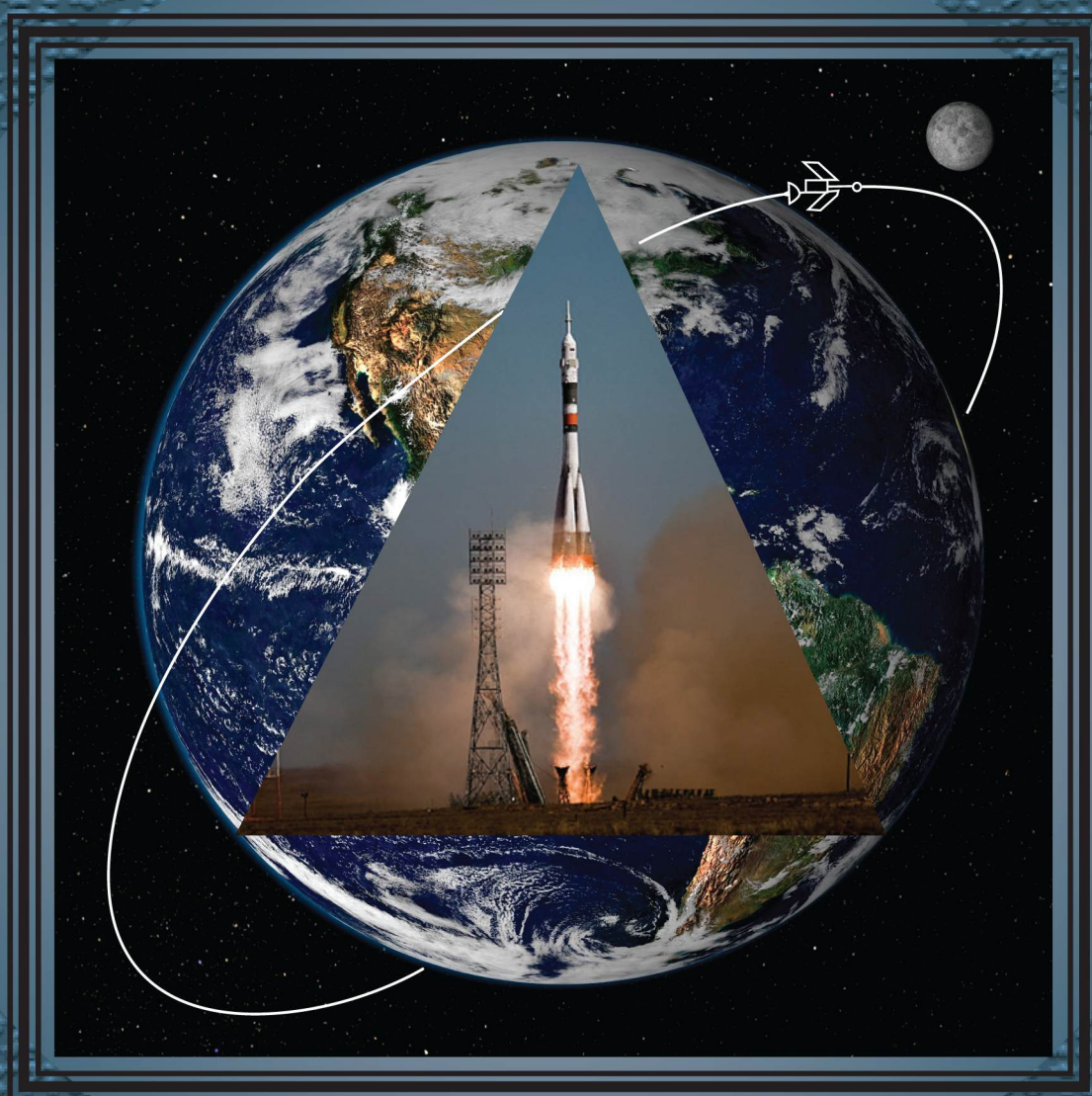


КОНСТРУКЦИИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3



Москва 2022



Все новейшие достижения и современные разработки предприятий оборонного комплекса — в научно-технических журналах ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»

ФГУП «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас» является издателем следующих научных журналов:



Межотраслевой научно-технический журнал
Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России
(4 выпуска)
Подписной индекс **79379**
Издается с 1984 года



Межотраслевой научно-технический журнал
Конструкции из композиционных материалов
(4 выпуска)
Подписной индекс **80089**
Издается с 1981 года



Научно-технический журнал
Информационные технологии в проектировании и производстве
(4 выпуска)
Подписной индекс **79378**
Издается с 1976 года



Межотраслевой научно-практический журнал
Экология промышленного производства
(4 выпуска)
Подписной индекс **80090**
Издается с 1993 года



Научно-практический журнал
Вопросы защиты информации
(4 выпуска)
Подписной индекс **79187**
Издается с 1974 года

Все издания ФГУП «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас»:

✓ включены решением ВАК Министерства науки и высшего образования России в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук;

✓ метаданные выпусков включены в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Более подробную информацию об изданиях, подписке, дополнительных услугах можно получить по тел.: 8 (495) 491-43-17, 8 (495) 491-77-67, 8 (495) 491-77-20 (подписка);
факс: 8 (495) 491-44-80.
E-mail: izdanie@ntckompas.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОБОРОННОГО КОМПЛЕКСА "КОМПАС"»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАКЕТНЫЙ ЦЕНТР имени АКАДЕМИКА В. П. МАКЕЕВА»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИНФОРМАЦИОННЫЕ СПУТНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ»
имени АКАДЕМИКА М. Ф. РЕШЕТНЕВА»

МЕЖОТРАСЛЕВОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

КОНСТРУКЦИИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Орган Научного совета РАН по механике
конструкций из композиционных материалов

Выпуск 3 (167)

Издается с 1981 г.

Москва 2022

СОДЕРЖАНИЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ПРОЦЕССОВ И КОНСТРУКЦИЙ

Мокин Ю. А., Калашников С. Т., Швалева Р. К. Моделирование малых случайных деформаций композитного материала сфероконического притупления и оценка их влияния на аэродинамику спускаемых летательных аппаратов 3

Трофимов Д. А., Симонов-Емельянов И. Д., Шалгунов С. И., Соколов В. И. Модель, анализ 3D-структуры и метод расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов 10

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ОБРАБОТКИ И СОЕДИНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Куприкова Е. Ю., Разина Г. М., Степанов Н. В. Исследование влияния зазора между склеиваемыми поверхностями на прочность клеевого соединения в трехслойных конструкциях 15

Трофимов Д. А., Симонов-Емельянов И. Д., Шалгунов С. И. Модель и анализ построения свободного пространства в армирующем материале и оптимизации технологии получения конструкционных изделий из полимерных композитов 18

КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Разумовский И. М., Береснев А. Г., Логачева А. И., Гусakov М. С., Разумовский М. И. Физико-химические фак-

торы жаропрочности сплавов на основе многих тугоплавких металлов: введение в проблему 25

КЛЕИ, РЕЗИНЫ, ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Каменева А. Л., Бублик Н. В., Кичигин В. И. Эффект фазового и элементного состава, структуры и текстуры многослойных покрытий на основе TiCN и TiNbCN и материала подложки на их электрохимическое поведение в 3% растворе NaCl 36

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Жидель К. М., Павленко А. В., Матяш Я. Ю., Стрюков Д. В. Оптические свойства плёнок мультиферроика феррита висмута по данным спектральной эллипсометрии 47

Цветков С. В. Феноменологическое описание упругих характеристик изотропных композиционных материалов, свойства которых зависят от вида напряженного состояния 52

Дадашева З. И., Хазбулатов З. Л., Джамбулатов Р. С. Плотность и молярные объемы системы ацетон—этанол 58

Главный редактор В. Г. Дегтярь, акад. РАН, д-р техн. наук,
генеральный директор, генеральный конструктор АО «ГРЦ Макеева»

Заместитель главного редактора Н. А. Тестоедов, акад. РАН, д-р техн. наук,
генеральный конструктор АО «ИСС»

Ответственный секретарь Е. И. Андреева,
ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»

Редакционная коллегия:

А. В. Беляков, д-р хим. наук, проф., РХТУ им. Д. И. Менделеева; **А. А. Боков**, д-р физ.-мат. наук, проф., Университет им. Саймона Фрайзера, Канада; **О. Н. Будадин**, д-р техн. наук, проф., АО «ЦНИИСМ»; **С. В. Бухаров**, д-р техн. наук, проф., МАИ (НИУ); **В. В. Васильев**, акад. РАН, д-р техн. наук, ИПМ РАН; **В. Г. Дмитриев**, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, проф., ФГУП "ЦАГИ"; **С. Т. Калашников**, канд. техн. наук, АО "ГРЦ Макеева"; **А. Л. Каменева**, д-р техн. наук, доцент, ПНИПУ; **А. Н. Лихачев**, д-р техн. наук, проф., БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова; **Е. С. Лукин**, д-р техн. наук, проф., РХТУ им. Д. И. Менделеева; **С. А. Оглезнева**, д-р техн. наук, доцент, ПНИПУ; **А. В. Острик**, д-р техн. наук, проф., ИПХФ РАН; **Л. А. Резниченко**, д-р физ.-мат. наук, проф., НИИ физики ЮФУ; **С. Б. Сапожников**, д-р техн. наук, проф., НОЦ "Нанотехнологии" ЮУГУ; **Б. С. Сарбаев**, д-р техн. наук, проф., МГТУ им. Н. Э. Баумана; **И. Д. Симонов-Емельянов**, д-р техн. наук, проф., МИРЭА-Российский технологический университет (ИТХТ им. М. В. Ломоносова); **А. Н. Тимофеев**, д-р техн. наук, ОАО "Композит"; **В. И. Халиманович**, канд. физ.-мат. наук; проф., АО "ИСС"; **В. И. Хлыбов**, д-р физ.-мат. наук, АО "ГРЦ Макеева"; **Б. В. Щетанов**, д-р техн. наук, проф., ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ

Тел. (495) 491-77-67
E-mail: izdanie@ntckompas.ru

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе электронной, без предварительного письменного разрешения редакции не допускаются.

- © Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас» (ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»), 2022;
- © Акционерное общество «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева» (АО «ГРЦ Макеева»), 2022;
- © Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева» (АО «ИСС»), 2022

УДК 533.601.1; 629.7

DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_3

EDN: LDDWKJ

Моделирование малых случайных деформаций композитного материала сфероконического притупления и оценка их влияния на аэродинамику спускаемых летательных аппаратов

¹ Ю. А. МОКИН, д-р физ.-мат. наук; ¹ С. Т. КАЛАШНИКОВ, канд. техн. наук; ^{1,2} Р. К. ШВАЛЕВА

¹ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
г. Миасс, Челябинская обл., Россия

² АО «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева», г. Миасс, Челябинская обл., Россия

Рассмотрен один из проблемных вопросов определения аэродинамических характеристик (АДХ) спускаемых летательных аппаратов (СЛА), имеющих форму тела вращения с малыми случайными деформациями поверхности, — вопрос моделирования малых случайных деформаций поверхности притупления. Приведено описание используемой схемы моделирования малых случайных пространственных деформаций поверхности сфероконического притупления носовых частей СЛА, обеспечивающей достаточно высокую степень репрезентативности получаемых на её основе оценок вариаций аэродинамических коэффициентов СЛА. Приведены примеры оценки влияния малых деформаций притупления на аэродинамику тонкого длинного конуса с углом полураствора $\theta_s = 5^\circ$ для числа Маха $M_\infty = 20$.

Ключевые слова: сверхзвуковое обтекание, спускаемый летательный аппарат, сфероконическое притупление, малая случайная деформация поверхности, нормальная сила, момент тангажа.

Малые деформации поверхности притупления спускаемых летательных аппаратов (СЛА) типа "Волан" [1] могут быть обусловлены технологическими погрешностями изготовления (разброс плотности, шероховатости, асимметрия перехода), неравномерной абляцией теплозащитного материала притупления и другими возмущающими факторами. Вариации интегральных аэродинамических коэффициентов СЛА определяются не только собственно деформацией притупления, но и в значительной степени эффектом её интерференции со всей боковой поверхностью аппарата [2].

Актуальность вопроса оценки влияния малых несимметричных искажений поверхности притупления СЛА на изменения их аэродинамических характеристик отражена в работах [2—8]. В части из них содержатся также и результаты оценок ука-

занного влияния на отклонения (вариации) различных аэродинамических коэффициентов, полученных на основе той или иной схематизации геометрии несимметричного притупления.

В процессе исследований возникают различные проблемные вопросы математического моделирования малых пространственных деформаций сферического притупления СЛА, обусловленные априорным предположением об их случайном характере. Эти вопросы (методического, методологического, геометрического и физического характера) связаны с той или иной степенью неопределенности относительно причин и возможного качественного вида искажений, с корректностью и удобством формулировки ограничений, определяющих множество частных случаев геометрии искажений, подлежащих рассмотрению. Рассмотрим некоторые аспекты указанных вопросов и дадим описание предлагаемой схемы моделирования геометрии малых случайных пространственных деформаций поверхности сферического притупления конических носовых частей СЛА, обеспечивающей, по мнению авторов, достаточно высокую с практической точки зрения степень репрезентативности получаемых на её основе оценок вариаций аэродинамических коэффициентов СЛА.

Мокин Юрий Александрович, старший научный сотрудник.

E-mail: ofpat@mail.ru

Калашников Сергей Тимофеевич, начальник отдела "Фундаментальные проблемы аэрокосмических технологий".

E-mail: ofpat@mail.ru

Швалева Роза Камиловна, младший научный сотрудник; инженер I категории.

E-mail: src@makeyev.ru

Статья поступила в редакцию 28 апреля 2022 г.

© Мокин Ю. А., Калашников С. Т., Швалева Р. К., 2022

В первую очередь имеется в виду важность получения оценок вариаций аэродинамических коэффициентов возмущающей нормальной силы δc_y и возмущающего момента тангажа δm_z для конических тел с учетом влияния эффекта интерференции, аналогично [2]. При выборе одной из предлагаемых возможных схем моделирования искажений принимали во внимание уровни её универсальности, наглядности и простоты.

Обсудим методические особенности и некоторые соглашения. При проведении методических расчетов в целях исследования влияния малых деформаций поверхности сфероконического притупления (возможно случайного характера), на интегральные аэродинамические характеристики тонких конусов полезно в методических целях дать четкие определения некоторым используемым понятиям и сформулировать несколько априорных соглашений.

В цилиндрической системе координат (СК) (x, r, φ) уравнение поверхности затупленного по сфере конуса с малыми деформациями поверхности представим в виде

$$\begin{aligned} r(x, \varphi) &= y(x) + \delta r(x, \varphi), \\ 0 \leq x \leq L, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \end{aligned} \quad (1)$$

где $y(x)$ — уравнение исходной образующей;

$\delta r(x, \varphi)$ — слабая вариация поверхности;

L — длина конуса, начало СК в критической точке, ось x направлена от носка к торцу.

Для конуса с углом полураствора θ и единичным радиусом сферического притупления

$$y(x) = \begin{cases} \sqrt{1 - (1 - x)^2}, & 0 \leq x \leq x_c = 1 - \sin \theta; \\ y_c + (x - x_c) \tan \theta, & x \geq x_c, \quad y_c = \cos \theta; \end{cases} \quad (2)$$

где (x_c, y_c) — декартовы координаты точки сопряжения сферы с конусом.

Декартова СК (x, y, z) связана с цилиндрической СК (x, r, φ) соотношениями: $x = x$, $y = r \cos \varphi$, $z = r \sin \varphi$.

В строго математическом смысле сферическим притуплением следовало бы считать часть поверхности при $x \leq x_c$, однако более целесообразно (с учетом поставленных целей) определить сфероконическое притупление в целом как фрагмент тела при $x \leq 1$. Такое определение физически не противоречиво и удобно тем, что длина притупления не зависит от угла конуса θ . Кроме того, это позволяет использовать небольшой участок конической поверхности при $x_c \leq x \leq 1$ для плавного

сопряжения искаженной поверхности сферы, $\delta r(x_c, \varphi) \neq 0$ при $x = x_c$, с фиксированной поверхностью основного конуса при $x \geq 1$, что позволяет рассматривать более широкий класс искажений поверхности. Таким образом, вариация поверхности в (1) удовлетворяет условию

$$\delta r(x, \varphi) \equiv 0 \text{ при } x \geq 1. \quad (3)$$

Рассмотрим малые (слабые) деформации поверхности притупления, не превышающие 1—2 % радиуса притупления. Относительно используемой зависимости рассматриваемых вариаций $\delta r(x, \varphi)$ от меридионального угла φ отметим следующее. Из физических предпосылок можно предположить, что на величины приращений Δc_y , Δm_z в наибольшей степени влияет различие $\delta r(x, \varphi)$ в противоположных меридиональных сечениях $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$. Это согласуется и с "принципом аэродинамической эквивалентности" Г. Г. Скибы [9], суть которого заключается в утверждении о зависимости отклонений различных аэродинамических коэффициентов асимметричных тел только от определенных членов разложения $r(x, \varphi)$ в тригонометрический ряд Фурье по φ . Для коэффициентов c_y и m_z таковыми являются члены, пропорциональные $\sim \cos \varphi$. Исходя из этого предполагается, что рассматриваемые малые вариации сферического притупления также пропорциональны $\cos \varphi$.

Для математического описания малых пространственных искажений поверхности тел вращения используют различные возможности. Можно задавать радиальные вариации поверхности, например, $\delta r(x, \varphi)$ в цилиндрической системе координат; можно задавать продольные вариации, например, $\delta x(r, \varphi)$ также в цилиндрической системе координат. Можно задать нормальные вариации поверхности δr_n в любой удобной системе координат. Величины указанных типов вариаций (деформаций) на гладких участках поверхности связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} \delta r_n &= \delta r \cos \theta_s, \quad \delta r_n = \delta x \sin \theta_s, \\ \delta r &= \delta x \tan \theta_s, \end{aligned} \quad (4)$$

где θ_s — текущий угол наклона образующей $y(x)$. При $\theta_s \sim 0$ неудобно использовать вариации δx , при $\theta_s \sim \pi/2 - \delta r$.

Расчет обтекания деформированного сфероконического притупления удобно проводить в сферической СК (r, ψ, φ) с началом в центре сферы на оси симметрии конуса в точке с продольной коор-

динатой $x = 1$. Широта $\psi = 0$ соответствует направлению к передней критической точке сферы, значение $\psi = \pi/2$ соответствует плоскости ($x = 1$) сопряжения притупления с основным конусом. В сферической системе координат, с учетом предыдущих замечаний, уравнение поверхности сфероконического притупления с малыми деформациями представим в виде

$$r(\varphi, \psi) = \begin{cases} 1 + \delta r_n(\psi) \cos \varphi, \\ \text{при } 0 \leq \psi \leq \psi_c = \pi/2 - \theta; \\ 1 / \cos(\psi - \psi_c) + \delta r_n(\psi_c) \cos \varphi (\pi/2 - \psi) / \theta, \\ \text{при } \psi_c \leq \psi \leq \pi/2, \end{cases} \quad (5)$$

где ψ_c — широта линии сопряжения исходной поверхности сферы с конусом;

$\delta r_n(\psi)$ — нормальная вариация поверхности сферы в сечении $\varphi = 0$.

На промежутке $\psi_c \leq \psi \leq \pi/2$ реализуется линейное по ψ гладкое сопряжение несимметричного сферического притупления с основным конусом. Слабая нормальная вариация поверхности сферы $\delta r_n(\psi)$, вообще говоря, может быть выбрана произвольным образом, из условия геометрической корректности формы притупления необходимым является только краевое условие

$$\delta r_n(0) = 0, \quad (6)$$

ограничивающее вариацию поверхности в окрестности критической точки. Допустимый произвол выбора вариации $\delta r_n(\psi)$ может быть использован для моделирования случайных искажений поверхности притупления.

Представим нормальную вариацию поверхности притупления в сферической СК в форме тригонометрической суммы, внешне схожей с частичной суммой ряда Фурье

$$\delta r_n(\varphi, \psi) = \delta r_n(\psi) \cos \varphi = \left\{ a_0 + \sum_{k=1}^m [a_k \cos k\psi + b_k \sin k\psi] \right\} \cos \varphi. \quad (7)$$

В сумме (7) коэффициенты b_k при синусах должны удовлетворять лишь предположению об их малости, коэффициенты a_k кроме этого с учетом (6) должны удовлетворять ещё условию

$$a_0 + \sum_{k=1}^m a_k = 0. \quad (8)$$

Таким образом, формально предлагаемая схема моделирования малых случайных пространственных искажений поверхности сферического притупления СЛА заключается в подходящем выборе порядка суммы (7) m и задании коэффициентов $\{a_1, a_2, \dots, a_m\}$, $\{b_1, b_2, \dots, b_m\}$, рассматриваемых как случайные величины. Коэффициент a_0 определяют из условия (8), что позволяет записать (7) в эквивалентном виде

$$\delta r_n(\varphi, \psi) = \delta r_n(\psi) \cos \varphi = \left\{ \sum_{k=1}^m [a_k (\cos k\psi - 1) + b_k \sin k\psi] \right\} \cos \varphi. \quad (9)$$

Переход от неформальной задачи оценки величин возмущающих аэродинамических коэффициентов сил и моментов СЛА за счет малых случайных искажений сфероконического притупления к использованию предлагаемой формализованной схемы требует предварительного исследования физических причин реализации искажений, определения их возможного (невозможного) качественного вида, вероятной амплитуды и влияния других сопутствующих факторов (разбросы плотности, шероховатости и других теплофизических характеристик материала притупления) [7]. Анализ этих вопросов выходит за рамки настоящей работы.

Описанная схема может быть использована также и для моделирования притуплений, близких по форме сферическим. Полезность предложенной схемы моделирования искажений поверхности заключается и в возможности рассмотрения коэффициентов $\{a_1, a_2, \dots, a_m\}$, $\{b_1, b_2, \dots, b_m\}$ в качестве детерминированных величин. В этом случае может быть проведена оценка влияния на вариации δc_y , δm_z малых искажений поверхности притупления, определяемых только каким-либо одним из указанных коэффициентов, или линейной суммой (9) из двух-трех слагаемых. Полезность таких предварительных оценок несомненна, особенно если учитывать априорное предположение о линейном характере влияния малых искажений поверхности, соответствующих различным гармоникам в (7).

В связи с последним обстоятельством представим более наглядную геометрическую интерпретацию искажения поверхности, определяемым различными слагаемыми в (9), на основе введения и рассмотрения такого условного геометрического понятия, как деформация (искривление и смещение) "продольной оси сферы", путем использования соотношений (4) в ограничении $m \leq 4$.

При переходе от сферической к цилиндрической СК для сферического притупления справедливости соотношения

$$\psi + \theta_s = \pi / 2 \Rightarrow \sin \psi = \cos \theta_s,$$

$$\delta r_n(\psi) = b_1 \sin \psi = b_1 \cos \theta_s,$$

$$\delta r = \delta r_n / \cos \theta_s, \delta r_n(\psi) = b_1 \sin \psi \Leftrightarrow \delta r(x, 0) = b_1,$$

т. е., коэффициент b_1 определяет смещение оси сферы по оси y параллельно исходному положению. Это можно трактовать как смещение всей сферической части притупления на $\Delta y = b_1$, вверх при $b_1 > 0$ — твердого тела. Схема деформированной оси для данного частного случая при $x_c = 0,85$ приведена на рис. 1. На промежутке $[x_c, 1]$ реализуется гладкое сопряжение смещенной поверхности сферы с основным конусом.

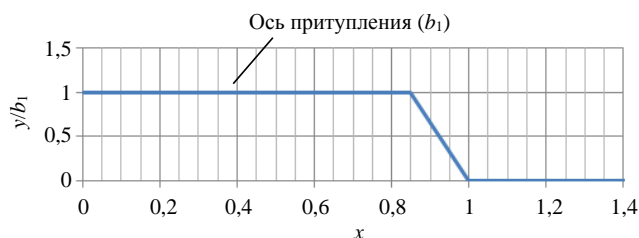


Рис. 1. Схема деформации продольной оси сфероконического притупления для $\delta r_n(\psi) = b_1 \sin \psi$ при $x_c = 0,85$

Для случая $\delta r_n(\psi) = b_2 \sin 2\psi$ с учётом равенства $\cos \psi = 1 - x$ получаем

$$\begin{aligned} \delta r_n(\psi) &= b_2 \sin 2\psi = \\ &= 2b_2 \sin \psi \cos \psi \Leftrightarrow \delta r(x, 0) = 2b_2(1 - x). \end{aligned}$$

Таким образом, коэффициент b_2 в (7) определяет линейный перекося продольной оси сферы разворот её относительно центра сферы на угол $\Delta \omega \approx \Delta y = 2b_2$ со смещением передней критической точки на $\Delta y = 2b_2$. Схема искривления оси притупления для данного случая приведена на рис. 2.

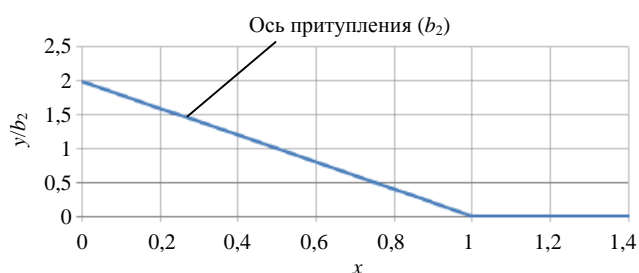


Рис. 2. Схема деформации продольной оси сфероконического притупления для $\delta r_n(\psi) = b_2 \sin 2\psi$

Для случая $\delta r_n(\psi) = b_3 \sin 3\psi$ аналогично получаем

$$\delta r_n(\psi) = b_3 \sin 3\psi \Leftrightarrow \delta r(x, 0) = b_3(4x^2 - 8x + 3). \quad (10)$$

Таким образом, коэффициент b_3 в (7) определяет параболическое искривление продольной оси сферы со смещением передней критической точки на $\Delta y = 3b_3$ и смещением оси в окрестности точки сопряжения на величину $\approx \Delta y(1) = -b_3$. Производная параболы (10) равна нулю при $x = 1$, корень на отрезке $[0, 1]$ в его средней точке при $x = 1/2$. Схема деформированной оси для данного частного случая при $x_c = 0,85$ приведена на рис. 3. На промежутке $[x_c, 1]$ реализуется гладкое сопряжение смещенной поверхности сферы с основным конусом.

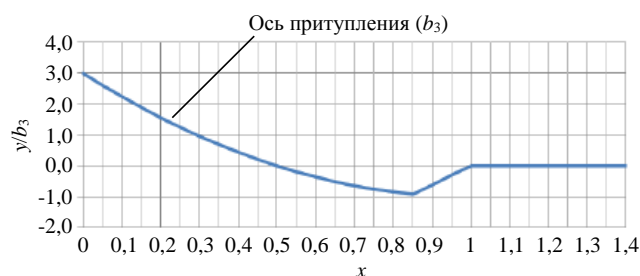


Рис. 3. Схема деформации продольной оси сфероконического притупления для $\delta r_n(\psi) = b_3 \sin 3\psi$ при $x_c = 0,85$

Для случая $\delta r_n(\psi) = b_4 \sin 4\psi$ получаем

$$\begin{aligned} \delta r_n(\psi) &= b_4 \sin 4\psi \Leftrightarrow \delta r(x, 0) = \\ &= b_4(-8x^3 + 24x^2 - 20x + 4). \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, коэффициент b_4 в (7) определяет кубическое искривление продольной оси сферы со смещением передней критической точки на $\Delta y = 4b_4$. Схема искривления оси притупления для данного случая приведена на рис. 4.

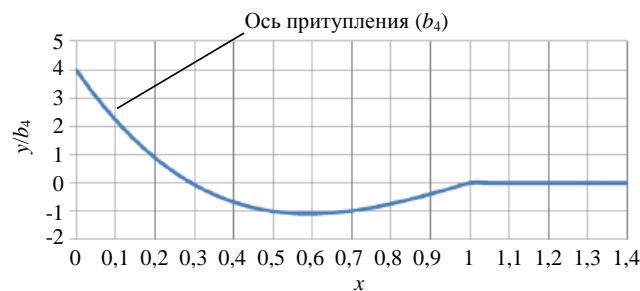


Рис. 4. Схема деформации продольной оси сфероконического притупления для $\delta r_n(\psi) = b_4 \sin 4\psi$

Из приведенных результатов следует вывод, что с помощью линейных комбинаций рассмотренных 4 гармоник ($\sin k\psi$) в (7) может быть представлено любое искажение поверхности сфероконического притупления, получаемое путем малой деформации его продольной оси в форме полинома продольной координаты x до третьего порядка включительно.

Использование в (9) членов с косинусами $\sim(\cos k\psi - 1)$ позволяет также аппроксимировать деформации продольной оси притупления более сложного вида. Аналитические выражения соответствующих отклонений продольной оси $\sim\delta r(x, 0)$ в цилиндрической системе координат и их графики приведены на рис. 5, на отрезке $[x_c, 1]$ — без сглаживания.

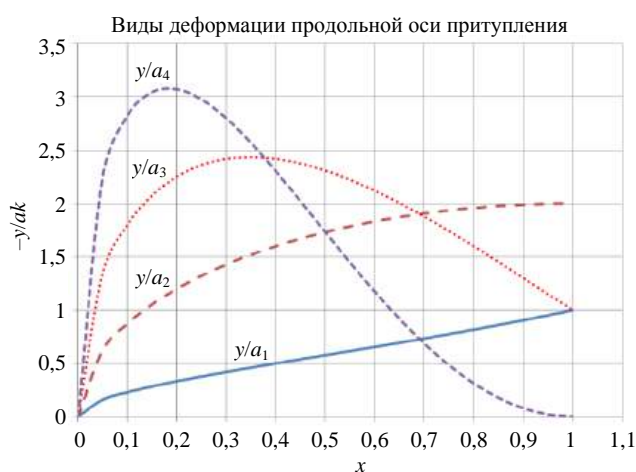


Рис. 5. Схема деформации продольной оси сфероконического притупления для $\delta r_n(\psi) = a_k(\cos k\psi - 1)$

В таблице представлены различные вариации в сферической и цилиндрической системах координат.

Вариации в сферической и цилиндрической системах координат

$\delta r_n(\psi)$, сферическая СК	$\delta r(x, 0)$, цилиндрическая СК
$a_1(\cos \psi - 1)$	$-a_1\sqrt{x/(2-x)}$
$a_2(\cos 2\psi - 1)$	$-2a_2\sqrt{x(2-x)}$
$a_3(\cos 3\psi - 1)$	$-a_3\sqrt{x/(2-x)}(4x^2 - 12x + 9)$
$a_4(\cos 4\psi - 1)$	$-8a_4\sqrt{x(2-x)}(1-x)^2$

Различные линейные комбинации описанных типов искажений поверхности сфероконических притуплений позволяют моделировать достаточно широкий класс потенциально возможных случайных или детерминированных искажений [4–7]. Аналитическая модель (1), (2), (9) ориентирована на её использование в сферической системе коор-

динат и может быть легко реализована в кодах на любом алгоритмическом языке или путем 3D-моделирования в вычислительных программах расчета сверхзвукового обтекания притуплений СЛА и интегральных АДХ СЛА в целом.

В качестве примера использования предложенной схемы приведем результаты полученных оценок величин Δc_y , Δm_z для конуса с углом полураствора основного конуса $\theta_s = 5^\circ$ и деформацией сфероконического притупления (5) вида (10): $\delta r_n(\psi) = 0,01 \sin 3\psi$; $x_c \approx 0,913$. Полная максимальная безразмерная длина конуса из методических соображений выбрана достаточно большой (~ 200 радиусов сферического притупления). Расчеты проведены при нулевом угле атаки $\alpha = 0$ для $M_\infty = 20$ в рамках модели совершенного газа на основе уравнений Эйлера для двух значений показателя адиабаты, $\gamma = 1,4$ и $\gamma = 1,2$. Последнее значение показателя позволяет приближенно учесть влияние реальных свойств воздуха [2]. Расчет величин коэффициента возмущающего момента Δm_z при текущей длине конуса $L(x)$ проведен, как и в работе [2], для условного центра приведения $x_T = 0,5L$.

Нетривиальным является и вопрос о выборе формы представления полученных расчетных результатов, ориентированной на удобство проведения их анализа и наглядность выводов. В данной работе в соответствии с рекомендациями [3] наряду с номинальной использована также форма, основанная на понятии нормы первой вариации аэродинамического коэффициента.

Нормой первой вариации аэродинамического коэффициента, соответствующей некоторой выбранной ограничительно-нормирующей функции координаты x , ограничивающей допустимые вариации поверхности тела, авторы называют верхнюю грань коэффициента пропорциональности между вариацией коэффициента и максимальной величиной вариации поверхности. Верхняя грань определяется на множестве всех допустимых вариаций поверхности. Например, при равномерном ограничении величины нормальных вариаций сферического притупления для больших сверхзвуковых чисел Маха норма вариации $\|\delta c_y\| \approx 2$. Это означает, что при ограничении слабых нормальных вариаций поверхности полусферы в пределах $\pm 1\%$ ее радиуса величины коэффициента возмущающей нормальной силы при любой вариации поверхности, во-первых, ограничены неравенством $|\delta c_y| \leq 0,02$ и, во-вторых, существует такая допустимая вариация поверхности, для которой $|\delta c_y^{\max}| \approx 0,02$. Указанная деформация реализует

δc_y притупления на уровне ~80 % от максимально возможного при условии $|\delta r_n| \leq 0,01$.

Поэтому удобно и наглядно номинальные расчетные величины коэффициента $\delta c_y(x)$ при равной максимальной величине искажения поверхности относить к величине максимально возможного значения $\delta c_y^{\max}(x) = \delta c_y^{\max}(1) S(1)/S(x)$, где $S(x)$ — текущая площадь миделевого сечения. Аналогично, получающиеся номинальные расчетные величины коэффициента $\delta m_z(x)$ удобно оценивать, отнесенными к коэффициенту $\delta m_z^{\max}(x) \approx \delta c_y^{\max}(1)(x_T/L) S(1)/S(x)$, описывающему возможное максимальное влияние на момент тангажа асимметрии только притупления, без учета влияния интерференции.

Безразмерные комплексы $\{\delta c_y(x)/\delta c_y^{\max}(x)\}$, $\{\delta m_z(x)/\delta m_z^{\max}(x)\}$, их отличия от единицы, являются наглядными и объективными критериями оценки влияния интерференции на интегральные величины возмущающих силы и момента конусов с несимметричным притуплением. В качестве локального критерия интерференции удобно использовать величину относительной (или в процентах) разности давления на противоположных образующих $\overline{\Delta p}(x) = [p(x, 0) - p(x, \pi)] / [p(x, \pi/2)]$. Данные рис. 6 показывают значительную протяженность области влияния малых деформаций притупления на распределение давления на боковой поверхности конуса $\theta_s = 5^\circ$.



Рис. 6. Относительное различие коэффициента давления на противоположных образующих по длине конуса для $\gamma = 1,4$ и $\gamma = 1,2$

На рис. 7 в зависимости от длины конуса приведены величины отношения фактической расчетной текущей величины интегральной нормальной силы к соответствующей максимально возможной силе только от притупления. Приведенные резуль-

таты показывают, что для некоторых длин конуса влияние интерференции может существенно (до 4—5 раз) увеличить интегральную возмущающую нормальную силу по сравнению даже не с фактической для данной конкретной случайной деформации силой от самого притупления, которая может быть и относительно малой, а по сравнению с потенциально максимально возможной силой (для данного уровня деформаций притупления).

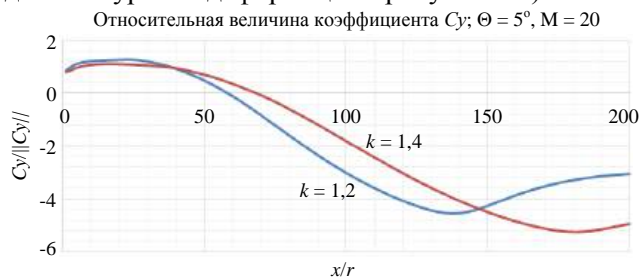


Рис. 7. Относительная величина коэффициента нормальной силы Δc_y по длине конуса для $\gamma = 1,4$ и $\gamma = 1,2$

На рис. 8 также в зависимости от длины конуса приведено отношение расчетного текущего (относительно точки приведения $x_T = 0,5x$) интегрального возмущающего момента тангажа к соответствующему моменту для текущей геометрии конуса только от наконечника в предположении, что для наконечника имеет место реализация максимально возможной величины δc_y^{\max} .



Рис. 8. Относительная величина коэффициента момента тангажа Δm_z по длине конуса для $\gamma = 1,4$ и $\gamma = 1,2$

Приведенные результаты показывают существенное (до трех раз) возможное влияние эффекта интерференции также и на величину момента тангажа. Также видно, что при оценке момента тангажа учет реальных свойств воздуха имеет не менее важное значение, чем при оценках нормальной силы.

Выводы

Приведено описание схемы математического моделирования малых случайных пространственных деформаций поверхности сфероконического

притупления носовых частей СЛА типа "Волан", обеспечивающей достаточно высокую степень репрезентативности получаемых на её основе оценок вариаций аэродинамических коэффициентов.

Представлены примеры оценки влияния малых деформаций притупления на аэродинамику тонкого длинного конуса с углом полураствора $\theta_s = 5^\circ$ для числа Маха $M_\infty = 20$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дегтярь В. Г. Из морских глубин — в глубины космоса. — Миасс: ОАО "ГРЦ Макеева", 2011. — 184 с.
2. Еремин В. В., Липницкий Ю. М., Теленин Г. Ф. Закон подобия при гиперзвуковом обтекании тел с несимметричным притуплением / В кн.: Проблемы механики и теплообмена в космической технике: сб. статей / Под ред. О. М. Белоцерковского. — М.: Машиностроение, 1982. — 272 с.
3. Degtyar V. G., Kalaschnikov S. T., Mokin Yu. A. On problem of analyzing aerodynamic properties of blunted rotary bodies with small random surface distortions under supersonic and hypersonic flows. // Proceedings of the XXV Conference on High-

Energy Processes in Condensed Matter (HEPCM 2017), AIP Conf. Proc. 1893, 020004-1 — 020004-6. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://doi.org/10.1063/1.5007442>.

4. Swain C. E. Aerodynamics of reentry vehicles with asymmetrical nosetip shape change // AIAA Paper. 1977. № 782. P. 1—9.

5. Dirling R. B. Asymmetrical nosetip shape change during atmospheric entry // AIAA Paper. № 77—779.

6. Вишневецкий С. Л., Иванов М. А. Сверхзвуковое обтекание тонкого конуса с несимметричным носком // Известия СО АН СССР, МЖГ. 1983. № 1. С. 144—149.

7. Дегтярь В. Г., Костин Г. Ф., Савельев В. Н. и др. Влияние структуры углерод-углеродных композиционных материалов на обгарные формы и аэродинамические характеристики гиперзвуковых летательных аппаратов // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 4. С. 15—26.

8. Пахомов Ф. М., Булыгин М. Г., Гольдин В. Д., Мокін Ю. А. Аэродинамика длинных тонких конусов с асимметричной формой затупления // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2009. № 4(8). С. 85—92.

9. Скиба Г. Г., Федотов Б. Н. Метод расчета аэродинамических коэффициентов некоторых объемных тел с произвольным поперечным сечением // Известия АН СССР, МЖГ. 1977. № 6. С. 92—98.

Simulation of small random deflections of a sphere-conic blunt composite material and their influence on aerodynamic characteristics of re-entry vehicles

¹ Yu. A. MOKIN, S. T. KALASHNIKOV, ^{1,2} R. K. SHVALEVA

¹ South Urals Federal Research Centre of Mineralogy and Geoecology of the UB RAS, Miass, Chelyabinsk Region, Russia

² Joint Stock Company "Academician V. P. Makeyev State Rocket Centre", Miass, Chelyabinsk Region, Russia

The article considers one of the most topical issue of the definition of aerodynamic characteristics of re-entry vehicles (RVs) with axisymmetric bodies and small random surface deflections — simulation of small random deflections of a blunt surface. The paper presents a scheme used for simulation of small random spatial deflections of RV sphere-conic blunt noses that ensures high representativeness of variations of the RV aerodynamic coefficients estimated on its base. The paper provides examples of estimated influence of small blunt deflections on aerodynamic characteristics of a thin long cone with a half angle $\theta_s = 5^\circ$ for Mach number $M_\infty = 20$.

Keywords: supersonic flow, Re-entry Vehicle, sphere-conic blunt, small random surface deflection, normal force, pitch moment.

УДК 678.021

DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_10

EDN: LDYUKE

Модель, анализ 3D-структуры и метод расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов

Д. А. ТРОФИМОВ; И. Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, д-р техн. наук

ФГБОУВО «МИРЭА — Российский технологический университет»

(Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

С. И. ШАЛГУНОВ, канд. хим. наук; В. И. СОКОЛОВ, д-р техн. наук

АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка, Московская обл., Солнечногорский р-н, Россия

Предложен новый комплексный подход к проведению анализа и оценке параметров структур армирующих материалов, созданию обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки композита и разработке метода расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ). Представленный алгоритм базируется на использовании современных методов рентгеновской компьютерной томографии (РКТ), 3D-моделировании, возможностях системы автоматизированного проектирования (CAD) программ и инженеринговых вычислительных комплексов (CAE). Предлагаемая методология является альтернативой экспериментальным методам исследования и определения комплекса физико-механических характеристик анизотропных материалов и изделий.

Ключевые слова: 3D-модель структуры, комплексная нить, структура ткани, физико-механические характеристики, метод конечных элементов, инженеринговый вычислительный комплекс, томография.

Армированные полимерные композиционные материалы (АрПКМ) применяют для создания высокопрочных конструкций и изделий, работающих в наиболее передовых областях техники [1].

Физико-механические свойства АрПКМ определяются в основном армирующим элементом структуры (непрерывное волокно, нити, ровингов, ткань и т. д.), а полимерная матрица фиксирует необратимые деформации армирующего каркаса, форму изделия, придает материалу монолитность и передает внешние нагрузки на волокно [2].

В связи с этим особое внимание при создании АрПКМ уделяют построению, анализу структуры и свойствам армирующего материала, которые изменяются в технологическом процессе формирования изделия.

Связь параметров структуры и характеристик армирующего материала с физико-механическими свойствами АрПКМ достаточно сложна и зависит от множества различных факторов.

Исходные характеристики армирующих материалов (например, конструктивных стеклотканей), приведенные в нормативной документации согласно ГОСТ, не в полной мере содержат комплексные показатели физико-механических характеристик АрПКМ для проектирования изделий [3].

Сложная иерархическая организация структуры армирующих наполнителей, например стеклотканей, включает: *уровень 1* — элементарное волокно; *уровень 2* — нить из элементарных волокон; *уровень 3* — конструктивная ткань из нитей.

На первом иерархическом уровне организации структура ткани (*уровень 1* — элементарные волокна) определяется характеристиками собственно армирующих стеклянных волокон. Так, в первом приближении можно считать, что чем выше физико-механические показатели и меньше диаметр волокна, тем больше прочность АрПКМ [3].

Переход от *уровня 1* организации структуры конструктивных тканей к *уровню 2* — структура нити и собственно ткани (*уровень 3*), включающего в себя переплетение комплексных нитей, остается мало изученным фактором, в части нахождения количественных соотношений и их влияния на физико-механические характеристики АрПКМ.

Трофимов Дмитрий Александрович, аспирант.

E-mail: d.trofimov@npostek.ru

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, заведующий кафедрой "Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов", профессор.

E-mail: simonov@mitht.ru

Шалгунов Сергей Иосифович, директор ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна.

E-mail: s.shalgunov@npostek.ru

Соколов Владимир Иванович, начальник отдела композитов радиотехнического назначения.

E-mail: V.Sokolov45@mail.ru

Статья поступила в редакцию 2 марта 2022 г.

© Трофимов Д. А., Симонов-Емельянов И. Д., Шалгунов С. И., Соколов В. И., 2022

Аналогичные тенденции наблюдаются для армирующих материалов на основе волокон другой природы (углеродные, кварцевые, базальтовые, органические и т. д.) [4].

Для определения влияния свойств армирующих наполнителей на физико-механические характеристики АрПКМ, испытания, как правило, проводят на модельных образцах, согласно соответствующим ГОСТам и так называемым "микропластикам". Однако полученные в этом случае результаты не в полной мере отражают реальные условия формирования структуры АрПКМ в технологических процессах.

Погрешности, связанные с нестабильностью технологических процессов, качеством пропитки, сжатием тканей под давлением (упрессовка), распределением армирующих элементов в объеме, а также точностью измерительных методик и приборов при определении физико-механических и других характеристик, вносят некоторую неопределенность в достоверность экспериментальных данных.

Актуальность данной задачи несомненна и физико-механические свойства АрПКМ всегда находятся в зоне повышенного внимания разработчиков изделий из конструкционных материалов [5, 6].

Известные аналитические подходы и методы для ее решения ограничиваются самыми простыми вариантами рассмотрения армированных в одном направлении пластиков или их простейшими комбинациями, что ограничивает применимость получаемых результатов при разработке реальных АрПКМ и изделий.

Развитие средств 3D-проектирования и систем инженеринговых расчетов позволяет моделировать достаточно сложные структуры АрПКМ, проводить исследования и расчеты комплекса технологических и физико-механических свойств по разрабатываемым моделям. Главный вопрос заключается в степени адекватности предлагаемой модели АрПКМ и параметров по отношению к реальной структуре полимерного композита.

Таким образом, для построения алгоритма и решения задачи по определению связи комплекса физико-механических характеристик АрПКМ с параметрами структуры армирующего наполнителя, армированного материала и его состава, можно выделить три основных этапа:

Этап 1 — получение достоверных экспериментальных данных о параметрах структуры армирующего материала, непосредственно в реальном АрПКМ и изделии;

Этап 2 — построение обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки, которая полностью адекватна структуре АрПКМ без нарушения ее монолитности;

Этап 3 — проектирование и анализ сложнопеременного деформированного состояния элементарной структурной ячейки АрПКМ по 3D-модели и расчет физико-механических характеристик.

Каждый из указанных этапов связан с разными разделами науки и техники, материаловедения и требует знания уровня его развития.

Авторы предлагают комплексный подход к решению важной материаловедческой задачи по проектированию и созданию АрПКМ и изделий с использованием модельных представлений, разработки обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки, которая адекватна структуре реального АрПКМ, а также возможностям компьютерной техники и программного обеспечения.

Впервые в обобщенную 3D-модель элементарной структурной ячейки АрПКМ авторами включено рассмотрение параметров и построение не только армирующей фазы наполнителя, а также и полимерной матрицы (связывающего), которая обеспечивает монолитность материала.

Последовательное решение всех этапов работы позволяет исследователям (разработчикам) в условиях 3-D моделирования с использованием современных компьютерных программ проводить достаточно точный анализ построения и параметров 3-D проектируемых структур, а также определять физико-механические характеристики реальных АрПКМ и изделий.

Для выполнения этапа 1 в данной работе использовали неразрушающий метод РКТ и современной техники, который позволил с достоверной точностью определить параметры структуры армирующих элементов (конструкционные стеклоткани разных марок) непосредственно в образцах АрПКМ (изделия) на основе эпоксидной матрицы, полученных по разработанной технологии.

Принципиальным в данном подходе (этап 2) является анализ не только геометрических параметров армирующего материала, а также и полимерной матрицы, неотделимой составляющей АрПКМ.

По результатам исследования композиционных материалов методом РКТ и анализа построения армированной структуры авторами с помощью CAD была построена адекватная обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки АрПКМ (рис. 1).

Приведенная на рис. 1 3D-модель показывает, что даже на столь малом уровне элементарной структурной ячейки модель уже является двухуровневой. Структура композиционного материала в пределах тела комплексной нити уже представлена как монолитный анизотропный материал с заданным направлением армирования.

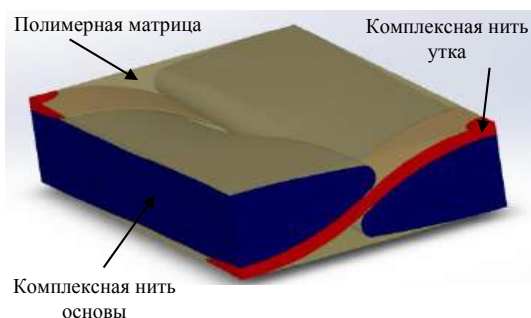


Рис. 1. Обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП)

Отличительными характеристиками данной обобщенной 3D-модели являются:

- высокая точность определения параметров 3D-модели (неразрушающий метод РКТ) и полное соответствие реальному положению армирующего материала в образце АрПКМ (изделия), полученного по заданной технологии;
- соответствие 3D-модели физической структуре монолитного композиционного материала.

Построение по полученным данным САД-модели всего АрПКМ, пригодной для дальнейших расчетов в САЕ-программных модулях, представляет собой сложную задачу, требующую понимания ограничений, накладываемых геометрическим ядром САД-систем и определения условий, необходимых для правильного представления структуры АрПКМ с точки зрения теории упругого тела [7].

Дальнейшие исследования и анализ сложнопостоянного деформированного состояния элементарной структурной ячейки АрПКМ (этап 3) осуществляли на разработанной обобщенной 3D-модели, а расчет физико-механических характеристик выполняли с использованием САЕ, основанных на методе конечных элементов (МКЭ, FEM).

Решение задачи по определению комплекса физико-механических характеристик на основе обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ в первом приближении осуществляли в рамках классического закона Гука [6] (рис. 2).

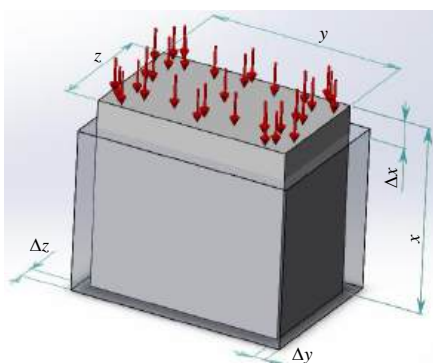


Рис. 2. Схема одноосного сжатия элементарной ячейки исследуемого образца

Уравнения, связывающие основные физико-механические характеристики образца материала с изменениями его геометрических размеров при нагружении (деформация), можно представить, как:

$$\sigma = \frac{F}{y \cdot z} = E \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{\Delta x}{x}, \quad \mu = \frac{x \Delta y}{y \Delta x} = \frac{x \Delta z}{z \Delta x}, \quad (1)$$

где ε — относительная деформация образца;

x — длина образца вдоль оси приложения нагрузки;

y, z — длины образца поперек оси приложения нагрузки;

Δx — деформация образца вдоль оси приложения нагрузки;

$\Delta y, \Delta z$ — изменения длины образца по осям y и z поперек оси приложения нагрузки;

σ — механическое напряжение в материале образца, при сжатии;

F — сила сжатия;

μ — коэффициент Пуассона материала образца.

Универсальность уравнений (1) позволяет с использованием 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ (см. рис. 2) провести расчеты по определению комплекса физико-механических характеристик анизотропных материалов в виртуальных условиях с использованием компьютерных программ, без проведения энерго- и ресурснозатратного эксперимента.

Виртуально нагружая данную 3D-модель (см. рис. 1) в режиме одноосного сжатия (растяжения), например, вдоль оси x , в соответствии с уравнениями (1) относительные перемещения на гранях, перпендикулярных приложенной нагрузке, позволяют определить коэффициент Пуассона μ_{xy}, μ_{xz} в соответствующих направлениях, а также модуль упругости E_x в направлении приложения нагрузки.

Изменяя направление приложения деформации можно нагружать материал во всех задаваемых направлениях и определить модули упругости E_x, E_y, E_z и коэффициенты Пуассона $\mu_{xy}, \mu_{yz}, \mu_{xz}, \mu_{yx}, \mu_{zy}, \mu_{zx}$ по всем осям координат (x, y, z) .

Взаимно обратные пары коэффициентов Пуассона $\mu_{xy} - \mu_{yx}, \mu_{yz} - \mu_{zy}$ и $\mu_{xz} - \mu_{zx}$ можно рассчитать из условий нагружения вдоль различных осей, согласно условию монолитности материала, связанных между собой следующими известными соотношениями [5, 6].

$$E_y \mu_{xy} = E_x \mu_{yx}, \quad E_z \mu_{yz} = E_y \mu_{zy}, \quad (2)$$

$$E_z \mu_{xz} = E_x \mu_{zx}.$$

Такой подход позволяет не только проверить адекватность предложенной компьютерной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ и методики расчета комплекса физико-механических характеристик, а также оценить точность (достоверность) полученных результатов.

В табл. 1 приведены данные расчета физико-механических характеристик, полученных в ходе экспериментов, для случаев виртуального одноосного нагружения по всем трем осям (x, y, z) по разработанной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) и эпоксидной матрицы.

Таблица 1

Значения модуля упругости АрПКМ вдоль основы E_x ,
вдоль утка E_z и перпендикулярно основе и утку E_y

Характеристики	Модуль упругости, ГПа
E_x (вдоль основы)	46,91
E_y (перпендикулярно основе и утку)	10,25
E_z (вдоль утка)	13,06

О точности расчетных (2) и экспериментальных данных по определению коэффициента Пуассона АрПКМ в режиме одноосного сжатия можно судить по соответствующим значениям, приведенным в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения коэффициента Пуассона АрПКМ

Коэффициент Пуассона	Значение коэффициента Пуассона	
	эксперимент	расчет по уравнению 2
μ_{xy}	0,320305	0,320268
μ_{xz}	0,243777	0,243818
μ_{yx}	0,069995	0,070003
μ_{yz}	0,274978	0,275033
μ_{zx}	0,067900	0,067889
μ_{zy}	0,350460	0,350390

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что точность расчетов основных физико-механических характеристик АрПКМ, по разработанной методике достаточно высока, а адекватность обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки полностью соответствует реальному армированному пластику, причем погрешность составляет не более $\sim 0,01\%$.

Полученные расчетные значения физико-механических характеристик АрПКМ с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки позволяют с достаточной точностью проводить расчеты при создании (проектировании) конструктивных изделий для эксплуатации в реальных условиях, согласно техническим требованиям.

Важным достоинством предлагаемого комплексного метода является тот факт, что помимо приведенных анизотропных характеристик АрПКМ в результате расчетов можно получить полную картину сложнапряженного деформированного состояния твердого анизотропного тела для всех видов нагружений и деформаций.

Аналитические возможности вычислительных комплексов САЕ позволяют проводить достаточно подробный анализ сложнапряженного деформированного состояния, определять геометрическое расположение областей с критическими напряжениями и условия начала процесса разрушения АрПКМ в разных точках нагружения изделия.

В качестве примера на рис. 3 приведены эпюры коэффициента запаса прочности (K) для элементарной структурной ячейки АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП), включающей нить основы, утка и полимерную матрицу:

$$K = \frac{[\sigma]}{\sigma}, \quad (3)$$

где $[\sigma]$ — предельное напряжение для материала;

σ — расчетное напряжение в заданной точке исследуемого АрПКМ

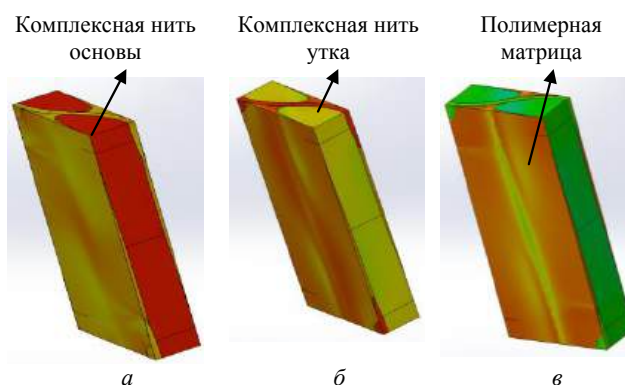


Рис. 3. Эпюры для коэффициента запаса прочности АрПКМ на основе стеклоткани Т-25(ВМП) при одноосном нагружении:

a — вдоль основы; b — вдоль утка; $в$ — поперек основы и утка

Значение K ассоциировано с цветом, и чем ближе его значение приближается к единице, тем цвет становится более красным, указывая на опасность ситуации. При больших значениях K ($K > 1$) область приобретает зеленую окраску, обозначая слабо нагруженные места в АрПКМ.

Приведенные данные указывают на то, что при одноосном сжатии (растяжении) вдоль нитей основы все нагрузки воспринимаются нитями основы, а остальные компоненты АрПКМ, такие как нити утка и полимерная матрица, нагружены в меньшей степени.

При воздействии одноосного сжатия (растяжения) вдоль нитей утка все напряжения в основном сосредоточены в уточной нити, однако часть напряжений передается на полимерную матрицу и в ней возникают напряжения, близкие к предельным, причем нити основы в этом случае задействованы в существенно меньшей степени.

При воздействии одноосного сжатия, перпендикулярного плоскости армирования ткани, полимерная матрица является самым критически нагруженным элементом структуры АрПКМ, а нагружение нитей армирующей ткани практически не реализуется.

Полученные данные хорошо коррелируют с многочисленными выводами конструкторов-разработчиков АрПКМ, однако впервые появляется возможность, используя данный комплексный метод анализа сложнапряженного деформированного состояния и задавая различные виды и значения нагрузок (условия эксплуатации), установить достаточно точные количественные соотношения между параметрами структуры и свойствами композитов для конкретных технологических решений.

Сравнивая физико-механические характеристики для тканей с различной организацией иерархической структуры можно проводить оценку АрПКМ на количественном уровне для любых задач и целей, а также научно обосновать их выбор для создания АрПКМ с заданным уровнем свойств.

Предложенная адекватная обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки, неразрушающие методы оценки параметров структурной организации АрПКМ и расчетный комплекс представляют собой фундаментальную научно-техническую базу и достаточно точный инструмент для исследования и проектирования структур и свойств конструкционных материалов и изделий, который существенно сокращает расходы и время на разработку инновационной продукции с комплексом требуемых характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. — М.: МИР, 2002. — 368 с.
2. Трофимов Н. Н., Канович М. З. Основы создания полимерных композитов. — М.: Наука, 1999. — 539 с.
3. Трофимов Д. А., Шалгунов С. И., Симонов-Емельянов И. Д. Иерархические уровни организации структуры, параметры и комплекс физико-механических характеристик конструкционных стеклотканей // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 5. С. 24—31.
4. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. 5-е изд., испр. и доп. / под общ. ред. Берлина А. А. СПб.: ЦОП "Профессия", 2019. — 624 с.
5. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела. — М.: Наука, 1977. — 416 с.
6. Рабинович А. Л. Введение в механику армированных полимеров. — М.: Наука, 1970. — 482 с.
7. Алямовский А. А. SolidWorks Simulation инженерный анализ для профессионалов: задачи, методы, рекомендации. — М.: ДМК Пресс, 2015. — 562 с.

Model, analysis of 3D structure and method for calculating the physical and mechanical characteristics of reinforced polymer composite materials

D. A. TROFIMOV, I. D. SIMONOV-EMEL'YANOV

MIREA — Russian Technological University

(Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov), Moscow, Russia

S. I. SHALGUNOV, V. I. SOKOLOV

АО "NPO Stekloplastik", Settlement Andreevka, Moscow region, Solnechnogorsk district, Russia

The article proposes a new integrated approach to the analysis and evaluation of the parameters of the structures of reinforcing materials, the creation of a generalized 3D-model of an elementary structural cell of a composite, and the development of a method for calculating the physical and mechanical characteristics of reinforced polymer composite materials (ArPCM). The presented algorithm is based on the use of modern methods of X-ray computed tomography (XCT), 3D modeling, the capabilities of CAD programs and engineering computer systems (CAE). The proposed methodology is an alternative to experimental methods for studying and determining the complex of physical and mechanical characteristics of anisotropic materials and products.

Keywords: 3D-model of the structure, complex thread, tissue structure, physical and mechanical characteristics, finite element method, engineering computer system, tomography.

Исследование влияния зазора между склеиваемыми поверхностями на прочность клеевого соединения в трехслойных конструкциях

Е. Ю. КУПРИКОВА, Г. М. РАЗИНА, Н. В. СТЕПАНОВ, канд. техн. наук
АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск, Калужская обл., Россия

Произведен анализ зависимости прочности клеевого соединения от величины зазора между поверхностями, склеивание которых производится без прикладывания давления, на основании экспериментальных исследований. Представлены технологические рекомендации для выбора оптимальной величины зазора при проектировании опорных узлов в трехслойной конструкции.

Ключевые слова: зазор, трехслойная конструкция, опорный узел, прочность клеевого соединения.

Широкое использование в аэрокосмической отрасли трехслойных конструкций значительно повысило массовую эффективность летательных аппаратов за счет применения перспективных полимерных композиционных материалов (ПКМ) в качестве несущих слоев (обшивок) и сверхлегких сотовых заполнителей [1—3]. Дальнейшие исследования таких конструкций показали, что помимо оптимизации основных элементов трехслойных конструкций требуется совершенствовать и вспомогательные элементы такие, как окантовка и локальные усиления для передачи сосредоточенных усилий (опорные узлы) [4].

Один из распространенных видов опорных узлов представляет собой усиленную полимерным заполнителем сотовую структуру в трехслойной панели со сквозным отверстием для вклеивания втулки (рис. 1).

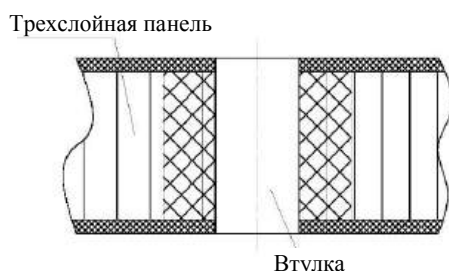


Рис. 1. Схема опорного узла

Куприкова Елена Юрьевна, инженер-технолог 1 категории.
E-mail: eukuprikova@mail.ru
Разина Галина Михайловна, начальник сектора.
E-mail: galarasina@gmail.com
Степанов Николай Викторович, начальник лаборатории.
E-mail: stepnv@obninsk.ru

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2022 г.

© Куприкова Е. Ю., Разина Г. М., Степанов Н. В., 2022

Прочность клеевого соединения втулки с трехслойной панелью (в частности, с цилиндрической поверхностью отверстия в зоне усиления) является немаловажным фактором для несущей способности опорного узла [5].

Учитывая, что в представленном решении из-за конструктивных особенностей невозможно осуществить давление между склеиваемыми поверхностями, которое определяет качество склейки [6], задача выявления параметров, влияющих на прочность соединения, представляется весьма актуальной.

Основные параметры клеевого соединения

Анализ представленного опорного узла позволяет выделить два основных вида параметров, которые могут влиять на прочность клеевого соединения: конструктивные и технологические (см. рис. 1).

Среди конструктивных следует отметить:

- величина зазора между втулкой и отверстием;
- шероховатость склеиваемых поверхностей;
- соосность втулки и отверстия;
- отклонение от параллельности склеиваемых поверхностей (перекос втулки).

В качестве технологических выступают:

- равномерность заполнения зазора между склеиваемыми поверхностями;
- способы подготовки поверхностей под склейку;
- особенности нанесения клея и его выдержки до установки втулки в отверстие;
- использование наполнителей в клеевой композиции.

Следует отметить, что конструктивные и технологические параметры часто взаимосвязаны между собой и друг с другом. Например, при малых величинах зазоров вероятность отклонения от соосности стремится к нулю и практически не случается перекосов, к тому же не возникает проблем и с равномерностью заполнения клеевой композицией зазоров между склеиваемыми поверхностями и т. п.

В данной работе уделено внимание одному параметру, оказывающему влияние на прочность клеевого соединения, — величине зазора. При этом влияние остальных параметров постарались свести к минимуму.

Конструктивно-технологическое исполнение клеевого соединения

На рис. 2 представлены основные элементы опорного узла в трехслойной конструкции панели.

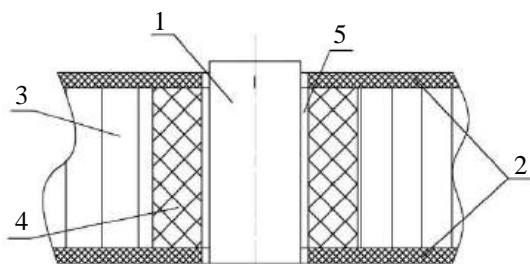


Рис. 2. Опорный узел:

1 — втулка; 2 — обшивки; 3 — сотозаполнитель; 4 — полимерный наполнитель; 5 — зазор между втулкой и панелью, заполненный клеевой композицией

В ходе исследований использовали трехслойную панель с обшивками из углепластика и сотовым наполнителем из алюминиевой фольги, соединение между обшивками и наполнителем было выполнено с помощью пленочного клея горячего отверждения, а зона усиления сотового наполнителя вокруг втулки сформирована в процессе сборки панели внедрением в сотовую структуру полимерного наполнителя со стеклянными микросферами в качестве наполнителя. Втулка изготовлена из алюминиевого сплава, а в качестве клеевой композиции применяли многокомпонентный клей ВК-9.

Поскольку на первом этапе исследований изучали влияние величины зазора на прочность клеевого соединения, то постарались исключить влияние других факторов: отверстия в панели выполнялись на одном станке, одним инструментом, втулки также изготавливали на одном оборудовании по одинаковым режимам. При этом параллельность поверхностей для склеивания обеспечивалась совмещением нижнего торца втулки с поверхностью панели, а соосность отвер-

стия и втулки — за счет использования приспособлений, обеспечивающих равномерный зазор между склеиваемыми элементами.

Обезжиривание, нанесение клея и установку втулки в отверстие выполняли по стандартной процедуре. Однако при больших величинах зазора (более 0,3 мм), приходилось дозаполнять зазоры после установки втулки для обеспечения равномерного заполнения между склеиваемыми поверхностями.

Следует отметить, что установка втулки при величинах зазора от 0,3 до 0,6 мм отличается наименьшей трудоемкостью. При этом не наблюдается заедание втулки в отверстии, а также нет необходимости в дополнительных приспособлениях для обеспечения равномерного зазора.

Исследование прочности клеевого соединения

Для определения прочности клеевого соединения втулки с панелью использована схема нагружения, представленная на рис. 3. Ее особенность заключается в малой разнице (не более 5 мм) между внутренним диаметром опорного кольца и диаметром втулки. При таких соотношениях основная нагрузка приходится на клеевое соединение и разрушение происходит по клеевому слою.

В ходе испытаний определяли разрушающую нагрузку, исходя из величины которой рассчитывали предел прочности клеевого соединения на сдвиг.

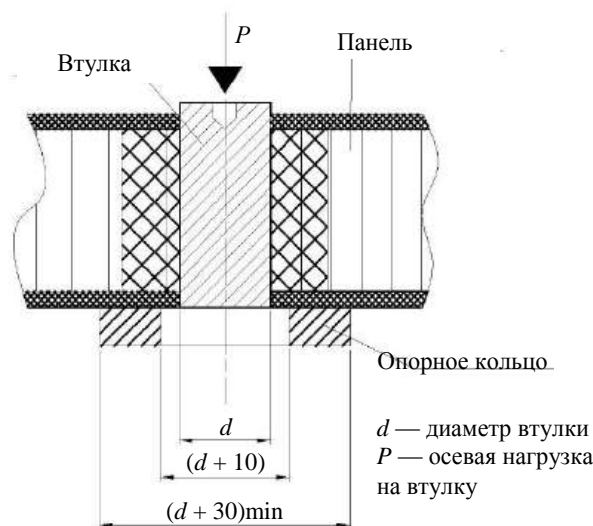


Рис. 3. Схема нагружения узла соединения

В ходе исследования определяли прочность клеевого соединения при зазорах между втулкой и отверстием, величины которых представлены в таблице. Зазор обеспечивался за счет увеличения диаметра отверстия.

Параметры объекта исследования

Строительная высота панели, мм	Диаметр втулки, мм	Значение зазора между втулкой и отверстием, мм
24	28	0,1
24	28	0,3
24	28	0,6
24	28	0,9
24	28	1,2

Для каждого конструктивного исполнения были изготовлены по пять образцов. Результаты испытаний клеевого соединения представлены на рис. 4.

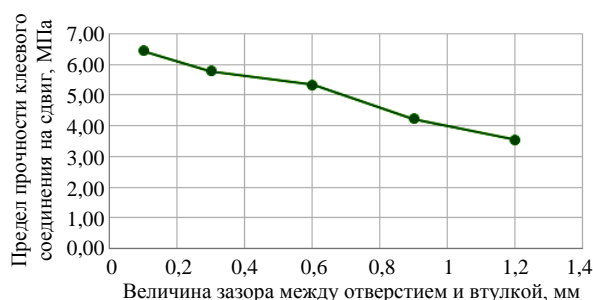


Рис. 4. Зависимость предела прочности клеевого соединения от величины зазора

Анализ результатов показывает практически линейную зависимость предела прочности клеевого соединения на сдвиг от величины зазора между склеиваемыми поверхностями. При этом падение прочности при увеличении зазора до 0,6 мм составляет не более 17 % от значения при технически минимально возможном. Следует также учитывать, что зачастую несущая способность опорных узлов исчерпывается до начала разрушения клеевого соединения [1, 4, 7], поэтому при проектировании таких соединений важно понимать, какой уровень прочности клеевого соединения достаточен для конкретного типа опорного узла.

Заключение

Величина зазора между склеиваемыми поверхностями основных элементов опорного узла (втулкой и трехслойной панелью) оказывает влияние на прочность клеевого соединения, осуществляемого

без давления. При этом с увеличением зазора значение предела прочности на сдвиг снижается по линейному закону в пределах малых величин зазора (от 0,1 до 1,2 мм).

С точки зрения технологичности при вклейке втулок наиболее оптимальными являются зазоры от 0,2 до 0,6 мм, позволяющие без усилий установить втулку, обеспечить равномерное нанесение клея по всей поверхности без дополнительных приспособлений и выполнить требования по соосности и равномерному зазору.

При проектировании опорных узлов величину зазора требуется выбирать исходя из требуемого уровня прочности клеевого соединения, которое, как правило, не требует обеспечения максимальной прочности для исчерпания несущей способности узла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тестоедов Н. А., Наговицин В. Н., Пермьяков М. Ю. Применение трехслойных сотовых конструкций в космических аппаратах. Вестник СибГАУ. 2016. Т. 17 № 1. С. 200—211.
2. Дегтярев А. В., Потапов А. М. Исследование свойств углепластиковых сотовых структур для легковесных конструкций ракетно-космического назначения // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. 2012. № 3. С. 20—26. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.patonpublishing-house.com/tdnk/pdf/2012/pafarticles/03/5/pdf> (дата обращения: 09.03.2022).
3. Иванов Е. А., Наговицин В. Н. Применение в конструкции сотовых панелей космических аппаратов опорных узлов // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации. 2021. № 20. С. 332—334. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.elibrary.ru/item/asp?id=47243034> (дата обращения: 28.02.2022).
4. Степанов Н. В. Разработка методики проектирования опорных узлов для трехслойных сотовых платформ космических аппаратов: дис... канд. тех. наук. Москва. 2007. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.disscat.com> (дата обращения: 11.02.2022).
5. Козлов Д. М. Проектирование узлов авиационных конструкций: учебное пособие / под ред. д-ра тех. наук, проф. Комарова В. А. — Самара: Изд-во Самарского университета, 2017. — 25 с.
6. Кардашов Д. А., Петрова П. А. Полимерные клеи. Создание и применение. — М: Химия, 1983. С. 182.
7. Кесельман Г. Д., Зимин И. И., Данилов Е. Н. и др. Расчет на прочность трехслойной конструкции и закладных элементов // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 1. С. 6—15.

The research of influence of a gap between the stuck together surfaces on shear strength in three-layer honeycomb structure

E. Yu. KUPRIKOVA, G. M. RAZINA, N. V. STEPANOV

JSE "ORPE "Technologiya" named after A. G. Romashin", Obninsk, Kaluga Region, Russia

The analysis of dependence of shear strength on gap size between the stuck together surfaces based on experimental studies have made in the article. Pasting surfaces have made without applying of pressure. Technological recommendations for the choice of optimum size of a gap have submitted for design of support unit in a three-layer honeycomb structure.

Keywords: gap, three-layer honeycomb structure, support unit, shear strength.

УДК 678.021

DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_18

EDN: LZGMCW

Модель и анализ построения свободного пространства в армирующем материале и оптимизации технологии получения конструкционных изделий из полимерных композитов

Д. А. ТРОФИМОВ; И. Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, д-р техн. наук
ФГБОУВО «МИРЭА — Российский технологический университет»

(Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

С. И. ШАЛГУНОВ, канд. хим. наук

АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка, Московская обл., Солнечногорский р-н, Россия

Предложен новый комплексный подход к построению обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ), разработке метода определения, описания и распределения свободного пространства в структуре армирующей системы, а также анализу и оценке качества пропитки армирующих материалов полимерными связующими. Предлагаемый метод базируется на использовании современных методов вычислительной техники, 3D-моделировании и возможностях системы автоматизированного проектирования (CAD) программ. Анализ структуры конструкционных тканей, распределения свободного пространства в объеме, определения размеров эквивалентных диаметров каналов на различном иерархическом уровне по различным направлениям движения фронта полимерного связующего при пропитке впервые позволил на количественном уровне решать задачи по оптимизации технологических параметров по пропитке при получении изделий конструкционного назначения из АрПКМ. Предлагаемая методика описания свободного пространства и его распределения по объему структуры армирующего элемента АрПКМ применима для всех видов армирующих систем, включая ткани различного плетения и структуры, а также многослойные пакеты и т.д.

Ключевые слова: свободное пространство, армирующий материал, полимерная матрица, связующие, пропитка, 3D-модель структуры, структура ткани.

Армированные пластики одни из самых высокопрочных материалов, которые используют для получения изделий конструкционного назначения.

Гетерогенность и прочность монолитных АрПКМ зависят от структуры армирующей системы (волокна, жгута, ровинга, ленты, ткани и т. д.), ее укладки и построения многослойной структуры изделия. Полимерная матрица заполняет свободное пространство в структуре армирующего наполнителя и межслойное пространство в структуре изделия с образованием границы раздела фаз наполнитель — полимер.

Трофимов Дмитрий Александрович, аспирант.

E-mail: d.trofimov@npstek.ru

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, заведующий кафедрой "Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов", профессор.

E-mail: simonov@mitht.ru

Шалгунов Сергей Иосифович, директор ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна.

E-mail: s.shalgunov@npstek.ru

Статья поступила в редакцию 25 апреля 2022 г.

© Трофимов Д. А., Симонов-Емельянов И. Д., Шалгунов С. И., 2022

Предложенная новая обобщенная модель АрПКМ рассмотрена как построение гетерогенности, геометрических параметров структуры армирующего наполнителя в изделии, так и построение свободного пространства в армирующей системе, а также как функциональное деление полимерной матрицы в свободном пространстве армирующей структуры [1, 2].

Для разработки, управления и оптимизации технологического процесса изготовления изделий из АрПКМ необходимы данные о параметрах распределения свободного пространства в структуре армирующего наполнителя, габаритные размеры изделия и комплекс технологических свойств полимерного связующего.

Геометрические размеры и расположение (ориентация) свободного пространства в структуре армирующего наполнителя в технологическом процессе, которое при изготовлении изделия или полуфабриката должно полностью заполнить олигомерное (полимерное) связующее, являются основными параметрами, определяющими технологический процесс пропитки армирующего материала [3].

Форма, размер, геометрия и расположение (ориентация) свободного пространства в структуре армирующего наполнителя по отношению к направлению потока связующего, организованного при пропитке, определяют такие важные показатели как гидродинамические коэффициенты сопротивления армирующего материала в заданных направлениях течения связующего, качество и производительность.

Согласно иерархической организации структуры тканей [4] свободное пространство в армирующем материале можно разделить на:

- свободное пространство между элементарными волокнами в нити;
- свободное пространство между комплексными нитями.

Характерной особенностью свободного пространства внутри комплексной нити является его регулярность и четкая ориентированность вдоль нитей армирующего материала.

Задача описания структурной организации и параметров свободного пространства армирующего материала в комплексной нити является двумерной (плоской).

Сечение комплексной нити (рис. 1) перпендикулярно волокну состоит из сечений собственно элементарных волокон с разной упаковкой и свободным пространством между ними.

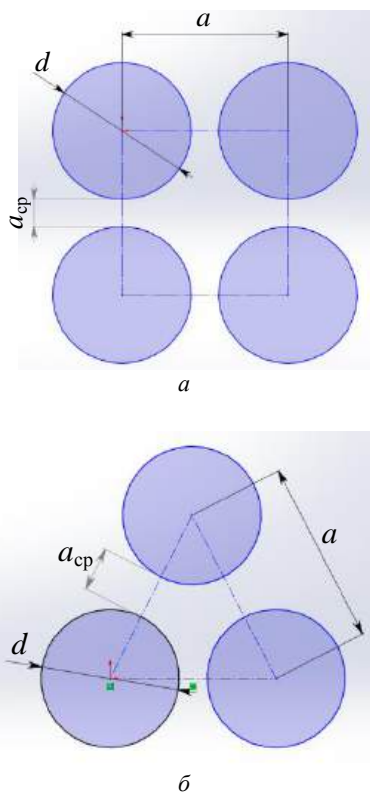


Рис. 1. Схемы расположения элементарных волокон в комплексной нити:

а — квадратная; б — треугольная

Долю свободного пространства ($\phi_{\text{сп}}$) на уровне сечения комплексной нити в этом случае можно определить по соотношению

$$\phi_{\text{сп}} = \frac{S_{\text{сеч}} - \frac{\pi d^2}{4} n}{S_{\text{сеч}}} \text{ об. д.,} \quad (1)$$

где $S_{\text{сеч}}$ — площадь сечения комплексной нити, определенная экспериментально;

d — диаметр элементарного волокна;

n — количество элементарных волокон в комплексной нити.

Учитывая, что основной характеристикой комплексной нити в нормативной документации, является текс (Т), т. е. вес одного километра нити в граммах, можно записать:

$$T = \left(\frac{\pi d^2}{4} n \right) \cdot \rho_{\text{в}} \cdot 10^6, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{в}}$ — плотность волокна;

10^6 — коэффициент перевода из единиц СИ в г/км.

Тогда долю свободного пространства ($\phi_{\text{сп}}$) можно записать через Т комплексной нити как

$$\phi_{\text{сп}} = \frac{S_{\text{сеч}} - \frac{T}{\rho_{\text{в}} \cdot 10^6}}{S_{\text{сеч}}}. \quad (3)$$

В зависимости от расположения (упаковки) элементарных волокон в комплексной нити (см. рис. 1) свободное пространство ($\phi_{\text{сп}}$) можно выразить через геометрические параметры.

Так для разных схем взаимного расположения элементарных волокон в комплексной нити долю свободного пространства ($\phi_{\text{сп}}$) можно представить в виде:

для треугольной

$$\phi_{\text{сп}} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{4} (a_{\text{ср}} + d)^2 - \frac{\pi d^2}{8}}{\frac{\sqrt{3}}{4} (a_{\text{ср}} + d)^2} = 1 - \frac{\pi}{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{a_{\text{ср}}}{d} \right)^2}, \quad (4)$$

для квадратной

$$\phi_{\text{сп}} = \frac{(a_{\text{ср}} + d)^2 - \frac{\pi d^2}{4}}{(a_{\text{ср}} + d)^2} = 1 - \frac{\pi}{4 \left(1 + \frac{a_{\text{ср}}}{d} \right)^2}. \quad (5)$$

На рис. 2 приведены численные решения уравнений (4) и (5) и представлены зависимости доли свободного пространства от приведенного параметра a_{cp}/d .

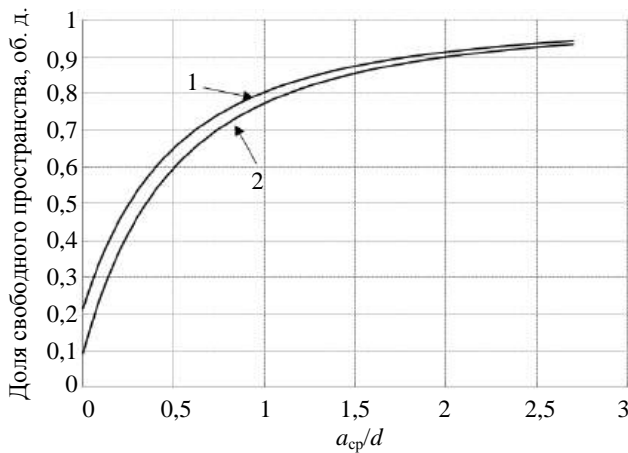


Рис. 2. Зависимость доли свободного пространства при квадратной (1) и треугольной (2) схемах упаковки волокна от параметра a_{cp}/d ; расчет по уравнениям (4) и (5)

Представленные зависимости доли свободного пространства от a_{cp}/d с треугольной и квадратной схемами взаимного расположения в области $a_{cp}/d > 1,5$ практически не различаются, однако с уменьшением этого отношения наблюдается некоторое различие, которое возрастает до ~ 2 раз.

Таким образом, расстояние между элементарными волокнами a_{cp} зависит не только от диаметра элементарных волокон и их содержания, а также от их упаковки в комплексной нити:

$$a_{cp}/d = (\varphi_{mf}/\varphi_f)^{1/2} - 1, \quad (6)$$

где φ_{mf} — максимальная доля элементарных волокон в комплексной нити, об. д., теоретическая: для квадратной — 0,785 об. д., для треугольной — 0,905 об. д.

Следует отметить, что в реальных технологических процессах натяжение комплексной нити приводит к возрастанию плотности упаковки элементарных волокон.

Основным технологическим процессом получения АрПКМ является сочетание полимерного связующего с армирующим наполнителем. При пропитке армирующего каркаса наполнителя полимерное связующее заполняет его свободное пространство, создавая монолитный материал [5].

Известен подход для количественного описания размера каналов сложной формы при протекании через них жидкости или газа [6]. В качестве размерного параметра используется понятие

эквивалентного диаметра канала ($D_{эк}$), который рассчитывается по формуле:

$$D_{эк} = \frac{4S_k}{\Pi} \quad (7)$$

где S_k — площадь сечения канала;

Π — периметр твердой стенки канала.

Так для элементарных волокон, расположенных в комплексной нити по разным схемам, значение эквивалентного диаметра можно рассчитать: для треугольной схемы

$$\begin{aligned} D_{эк} &= \frac{4S_k}{\Pi} = \frac{4 \left(\frac{\sqrt{3}}{4} (a_{cp} + d)^2 - \frac{\pi d^2}{8} \right)}{\frac{\pi d}{2}} = \\ &= \frac{2\sqrt{3} (d + a_{cp})^2 - \pi d^2}{\pi d} = \\ &= d \left(\frac{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{a_{cp}}{d} \right)^2}{\pi} - 1 \right); \end{aligned} \quad (8)$$

для квадратной схемы

$$\begin{aligned} D_{эк} &= \frac{4S_k}{\Pi} = \frac{4 \left((a_{cp} + d)^2 - \frac{\pi d^2}{4} \right)}{\pi d} = \\ &= \frac{4a^2}{\pi d} - d = d \left(\frac{4 \left(1 + \frac{a_{cp}}{d} \right)^2}{\pi} - 1 \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Для приведенного эквивалентного диаметра канала к диаметру элементарного волокна можно предложить выражение:

для треугольной схемы

$$\frac{D_{эк}}{d} + 1 = \frac{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{a_{cp}}{d} \right)^2}{\pi}; \quad (10)$$

для квадратной схемы

$$\frac{D_{эк}}{d} + 1 = \frac{4 \left(1 + \frac{a_{cp}}{d} \right)^2}{\pi}. \quad (11)$$

Подставляя выражения (10) и (11) в уравнения (4) и (5) получим выражение доли свободного пространства ($\phi_{\text{сп}}$) как функцию от эквивалентного диаметра канала (рис. 3):

для треугольной схемы

$$\phi_{\text{сп}} = 1 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}\left(1 + \frac{a_{\text{ср}}}{d}\right)^2} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{D_{\text{эк}}}{d}}; \quad (12)$$

для квадратной схемы

$$\phi_{\text{сп}} = 1 - \frac{\pi}{4\left(1 + \frac{a_{\text{ср}}}{d}\right)^2} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{D_{\text{эк}}}{d}}. \quad (13)$$

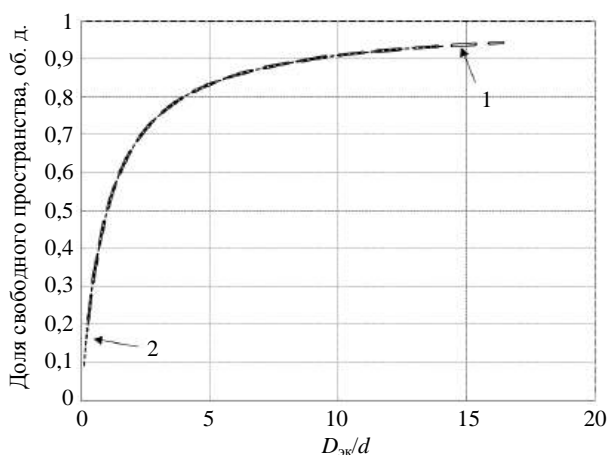


Рис. 3. Зависимость доли свободного пространства при квадратной (1) и треугольной (2) схемах упаковки волокон в комплексной нити; расчет по уравнениям (12) и (13)

На основании полученных зависимостей можно установить наличие количественной связи между макропараметром — площадью сечения комплексной нити ($S_{\text{сеч}}$) и микропараметром структуры комплексной нити — эквивалентным диаметром канала ($D_{\text{эк}}$) между элементарными волокнами в комплексной нити

$$\frac{S_{\text{сеч}} - \frac{T}{\rho_v \cdot 10^6}}{S_{\text{сеч}}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{D_{\text{эк}}}{d}}. \quad (14)$$

По данным расчета свободного пространства между комплексными нитями армирующего материала, можно получить количественную информацию о построении микроструктуры этого пространства.

На рис. 4 представлена 3D-модель структуры межволоконного свободного пространства элементарной структурной ячейки стеклоткани марки Т-25 (ВМП), заполненного полимерной матрицей.

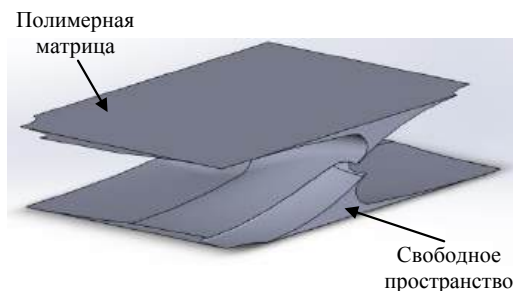


Рис. 4. 3D-модель структуры межволоконного свободного пространства элементарной структурной ячейки стеклоткани марки Т-25 (ВМП), заполненного полимерной матрицей

Свободное пространство между комплексными нитями в структуре армирующего материала, его построение в объеме можно описать в параметрической форме и получить количественную информацию о микроструктуре данного пространства.

3-D модель свободного пространства (см. рис. 4) можно рассечь средствами CAD-модуля последовательно, с заданным шагом, плоскостями, перпендикулярными оси течения связующего. Используя возможности CAD-модуля вычисляют площади сечений и по уравнение (7) рассчитывают эквивалентный диаметр канала в данном сечении в направлении движения фронта пропитки, что позволяет анализировать построение свободного пространства между комплексными нитями.

На рис. 5 приведена зависимость эквивалентного диаметра ($D_{\text{эк}}$) сечения свободного пространства между комплексными нитями (выделены синим цветом) в направлении пропитки, перпендикулярном плоскости ткани.

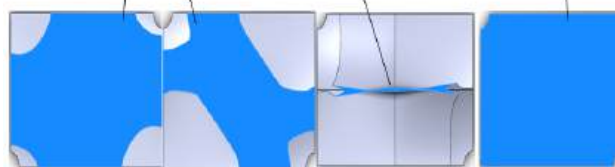
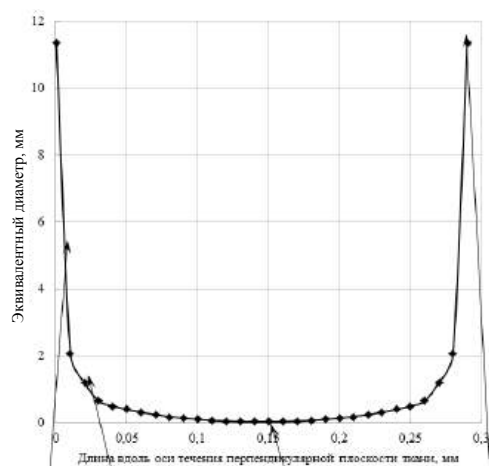


Рис. 5. Зависимость эквивалентного диаметра свободного пространства в плоскости перпендикулярной ткани вдоль оси течения; формы сечения свободного пространства между комплексными нитями в четырех точках

Представленные данные получены путем сечения модели свободного пространства с шагом 0,01 мм вдоль оси течения.

Изменение эквивалентного диаметра сечения, рассчитанного по уравнению (7), вдоль оси течения связующего (пропитки) отражает изменение гидравлического сопротивления рассматриваемой структуры свободного пространства при течении связующего в данном направлении.

Далее приведены аналогичные зависимости эквивалентного диаметра канала ($D_{эк}$) сечения свободного пространства между комплексными нитями (выделено синим цветом) в направлениях в структуре ткани вдоль уточных (рис. 6) и основных нитей (рис. 7).

На основании представленных данных можно сделать следующий основной вывод — построе-

ние свободного пространства между комплексными нитями армирующего наполнителя во всех трех рассмотренных случаях существенно различается, что определяет различие коэффициентов сопротивления (k) движения фронта связующего при пропитке в разных направлениях.

Таким образом, заполнение свободного пространства структуры ткани полимерным связующим (пропитка) будет зависеть от расположения ткани и направления движения фронта связующего.

На рис. 8 в едином масштабе приведены зависимости эквивалентного диаметра канала свободного пространства между комплексными нитями при разных направлениях движения фронта пропитки — вдоль утка (1), вдоль основы (2) и поперек плоскости ткани (3) полотняного переплетения.

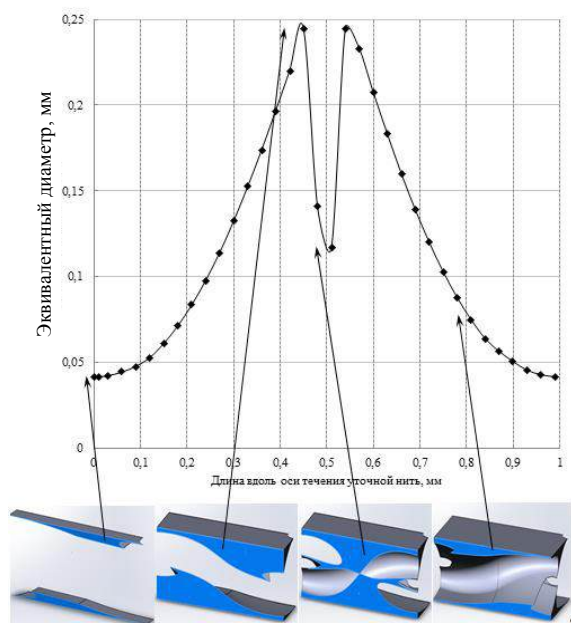


Рис. 6. Зависимость эквивалентного диаметра свободного пространства вдоль уточной нити ткани по длине оси течения; формы сечения свободного пространства между комплексными нитями в четырех точках

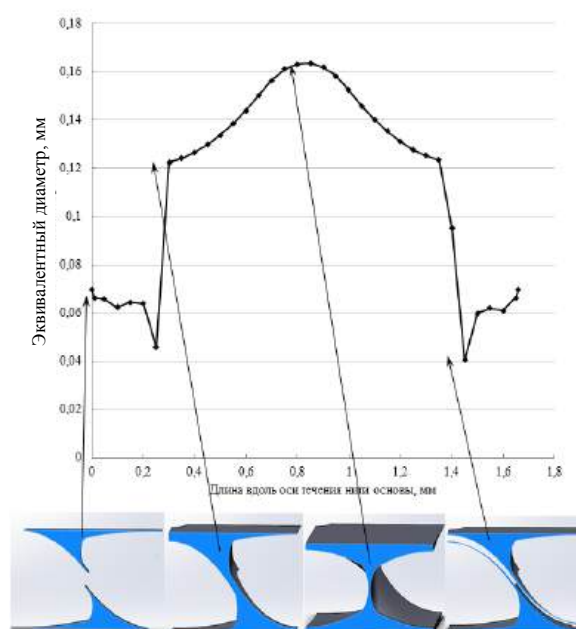


Рис. 7. Зависимость эквивалентного диаметра свободного пространства вдоль оси течения по длине нити основы ткани; формы сечения свободного пространства между комплексными нитями в четырех точках

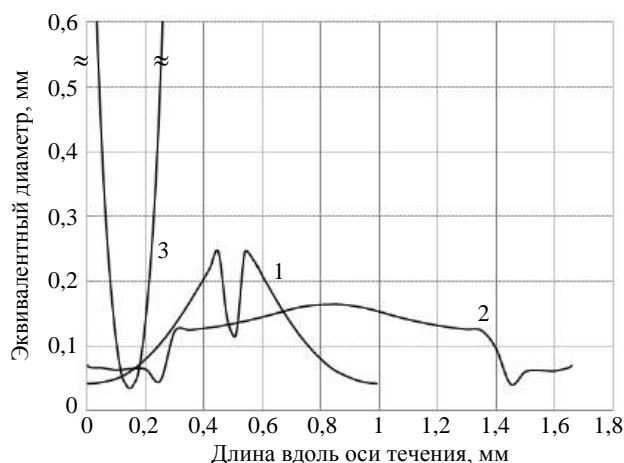


Рис. 8. Зависимости эквивалентного диаметра свободного пространства между комплексными нитями вдоль оси утка (1), вдоль оси основы (2) и перпендикулярно плоскости ткани (3)

Рассчитывая значения эквивалентных диаметров каналов и, зная закономерности его изменения по направлению движения фронта полимерного связующего, можно, подставляя в уравнение Гаагена-Пуазейля (15), получить важные для технологий данные по процессу пропитки определив гидравлическое сопротивление при пропитке вдоль оси течения связующего:

$$\Delta P = \frac{128\mu v}{\pi D_{\text{эк}}^4(l)}, \quad (15)$$

$$\Delta P = \int_0^l \frac{128\mu v}{\pi D_{\text{эк}}^4(l)} dl = \frac{128\mu v}{\pi} \int_0^l \frac{dl}{D_{\text{эк}}^4(l)} = k\mu v, \quad (16)$$

$$v = \frac{\Delta P}{k\mu}, \quad (17)$$

$$k = \frac{128}{\pi} \int_0^l \frac{dl}{D_{\text{эк}}^4(l)}, \quad (18)$$

где ΔP — перепад давления;
 μ — вязкость связующего;
 v — объемный расход связующего в армирующем материале;
 l — длина вдоль оси течения;
 k — коэффициент гидравлического сопротивления.

Интегрируя уравнение (18) с использованием зависимости $D_{\text{эк}}(l)$ для различных направлений пропитки, можно получить соответствующие коэффициенты гидравлического сопротивления для любой армирующей системы (таблица).

Коэффициент гидравлического сопротивления на ед. длины при пропитке для ткани марки Т-25 (ВМП)

Коэффициент	Вид пропитки		
	Поперек	Вдоль основы	Вдоль утка
k (1/мм ³)	814	357	683

С увеличением значения параметра (k) возрастает гидравлическое сопротивление, повышается давление и пропитка конструкционной ткани в данном направлении потока затруднена.

По разработанным компьютерным программам и проведенным расчетам получены данные, которые позволяют целенаправленно выбирать оптимальное направление движения потока полимерного связующего при пропитке ткани заданной структуры и расположения свободного пространства. Так установлено, что для ткани марки Т-25 (ВМП) сопротивление при пропитке вдоль основы в 2,5 раза меньше, чем поперек нитей основы ткани.

Анализ структуры конструкционных тканей, распределения свободного пространства в объеме,

определения размеров эквивалентных диаметров каналов на различном иерархическом уровне по различным направлениям движения фронта полимерного связующего при пропитке впервые позволил на количественном уровне решать задачи по оптимизации технологических параметров по пропитке при получении изделий конструкционного назначения из АрПКМ.

Следует отметить, что рассматриваемая 3D-модель относится к однослойной конструкции АрПКМ с армирующей тканью, находящейся в свободном состоянии. В технологических процессах может происходить трансформирование структуры ткани (уплотнение, деформирование и др.) и изменение эквивалентного диаметра канала при описании свободного пространства, что необходимо учитывать при разработке технологий получения АрПКМ.

Предлагаемая методика описания свободного пространства и его распределения по объему структуры армирующего элемента АрПКМ применима для всех видов армирующих систем, включая ткани различного плетения и структуры, а также многослойные пакеты и т. д.

Новая методика несомненно будет способствовать цифровизации технологических процессов, повышению качества пропитки и увеличению производительности процесса получения АрПКМ и изделий конструкционного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симонов-Емельянов И. Д., Алексимов Н. В., Шалгунов С. И. Обобщенные параметры структуры армированных пластиков, их классификация и свойства // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 1—13.
2. Шалгунов С. И., Симонов-Емельянов И. Д. Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия // Пластические массы. 2022. № 1. С. 5—9.
3. Симонов-Емельянов И. Д., Соколов В. И., Трофимов А. Н., Шалгунов С. И., Смотрова С. А. Организация процессов пропитки волокнистых заготовок полимерными связующими при изготовлении конструкций безавтоклавными методами формования // Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 4. С. 7—19.
4. Трофимов Д. А., Шалгунов С. И., Симонов-Емельянов И. Д. Иерархические уровни организации структуры, параметры и комплекс физико-механических характеристик конструкционных стеклотканей. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 5. С. 24—31.
5. Симонов-Емельянов И. Д., Соколов В. И., Трофимов А. Н., Смотрова С. А., Шалгунов С. И., Евдокимов Ю. Ю. Пропитка волокнистых армирующих наполнителей полимерными связующими в динамических режимах формования изделий // Конструкции из композиционных материалов. 2018. № 1. С. 14—23.
6. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1981. — 184 с.

Model and analysis of the construction of free space in the reinforcing material and optimization of the technology for obtaining structural products from polymer composites

D. A. TROFIMOV, I. D. SIMONOV-EMEL'YANOV

MIREA — Russian Technological University
(Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

S. I. SHALGUNOV

AO "NPO Stekloplastik", Moscow region, Solnechnogorsk district, settlement Andreevka, Russia

The article proposes a new integrated approach to constructing a generalized 3D model of an elementary structural cell of reinforced polymer composite materials (ArPKM), developing a method for determining, describing and distributing free space in the structure of a reinforcing system, as well as analyzing and evaluating the quality of impregnation of reinforcing materials with polymer binders. The proposed method is based on the use of modern methods of computer technology, 3D modeling and the capabilities of CAD programs. Analysis of the structure of structural fabrics, distribution of free space in the volume, determination of the sizes of equivalent channel diameters at different hierarchical levels in different directions of movement of the front of the polymer binder during impregnation, for the first time made it possible to quantitatively solve the problem of optimizing technological parameters for impregnation when obtaining structural products from ArPCM. The proposed method for describing free space and its distribution over the volume of the structure of the ArPKM reinforcing element is applicable to all types of reinforcing systems, including fabrics of various weaves and structures, as well as multilayer packages, etc.

Keywords: free space, reinforcing material, polymer matrix, binders, impregnation, 3D model of the structure, fabric structure.

УДК 669.017

DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_25

EDN: MAAJOG

Физико-химические факторы жаропрочности сплавов на основе многих тугоплавких металлов: введение в проблему

¹ И. М. РАЗУМОВСКИЙ, д-р физ.-мат. наук; ¹ А. Г. БЕРЕСНЕВ, д-р техн. наук;

¹ А. И. ЛОГАЧЕВА, д-р техн. наук; ¹ М. С. ГУСАКОВ, канд. техн. наук;

^{1,2} М. И. РАЗУМОВСКИЙ

¹ АО «Композит», г. Королев, Московская обл., Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

Сформулированы основные критерии жаропрочности нового поколения жаропрочных сплавов — высокая температура плавления $T_{пл} \geq 2000$ °С, деформируемость при комнатной температуре и способность к формированию жаропрочной гетерофазной структуры. Требование $T_{пл} \geq 2000$ °С приводит к необходимости разработки сплавов на основе тугоплавких металлов и соединений, и одним из наиболее перспективных направлений развития таких работ является создание жаропрочных сплавов (ЖС) на основе многих тугоплавких металлов в отличие от сплавов на основе одного тугоплавкого элемента. Показано, что для выполнения критерия пластичности необходимо использовать тугоплавкие сплавы, в кристаллических структурах которых атомы характеризуются полностью металлической связью. Основой легирования таких сплавов является система (Ti, Zr, Hf) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, для стабилизации которой сплавы необходимо дополнительно легировать Ta и Nb. Анализируются физико-химические свойства твердых растворов системы (Ti, Zr, Hf)–(Ta, Nb) путем расчета параметров Юм-Розери, конфигурационной энтропии, когезивной прочности, температуры плавления, плотности, оценки склонности к хладноломкости. Рассмотрены варианты гетерофазных структур в ЖС на основе многих тугоплавких металлов.

Ключевые слова: жаропрочные сплавы, тугоплавкие металлы, пластичность, правила Юм-Розери, конфигурационная энтропия, когезивная прочность, гетерофазная структура.

Критические детали газотурбинных двигателей летательных аппаратов изготавливают преимущественно из ЖС на основе никеля [1–3]. Максимальные температуры эксплуатации никелевых ЖС ограничены температурой плавления ($T_{пл} \approx 1455$ °С) и составляют около 0,75 $T_{пл}$, т. е. ≤ 1100 °С. Развитие авиакосмической техники требует повышения мощности двигателей, которое возможно только за счет увеличения температуры

газа на входе в турбину. Для эксплуатации в подобных условиях необходимы материалы с более высокими температурными параметрами, характерными для тугоплавких металлов и соединений. Поиск и исследование перспективных для практического использования ЖС с более высокими температурами плавления по сравнению с ЖС на основе никеля представляет собой актуальную задачу физического материаловедения.

При выборе композиции новых сплавов следует исходить из того, что их рабочие температуры T_z обычно не превышают $\sim 0,75 T_{пл}$. Таким образом, для обеспечения работоспособности газотурбинных двигателей при 1500 °С необходимы тугоплавкие ЖС с температурой плавления ≥ 2000 °С.

Традиционные ЖС на основе одного из тугоплавких металлов, среди которых наиболее важное практическое значение имеют сплавы W, Ta, Mo, Nb [4], характеризуются высокими температурами плавления и удовлетворяют критерию $T_{пл} \geq 2000$ °С, однако имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их применение в промышленности в качестве ЖС. К таким недостаткам от-

Разумовский Игорь Михайлович, главный научный сотрудник, профессор.

E-mail: razigor43@gmail.com

Береснев Александр Германович, генеральный директор.

E-mail: BERESNEV1961@yandex.ru

Логачева Алла Игоревна, начальник отделения.

E-mail: ailogacheva@yandex.ru

Гусаков Максим Сергеевич, начальник Комплекса "Металлические материалы".

E-mail: gusakov_m@mail.ru

Разумовский Михаил Игоревич, инженер, аспирант.

E-mail: razmikhail@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2021 г.

© Разумовский И. М., Береснев А. Г., Логачева А. И., Гусаков М. С., Разумовский М. И., 2022

носятся большая склонность к хладноломкости, особенно характерная для Mo и W, и низкая жаростойкость [5, 6].

В настоящее время активно исследуется возможность создания металлических ЖС с высокими температурами плавления на основе многих тугоплавких металлов [7]. Матрица таких сплавов представляет собой твердый раствор на основе многих тугоплавких металлов (например, системы легирования W-Nb-Mo-Ta-V) с ОЦК-решеткой, которая может быть упрочнена либо интерметаллидной фазой Лавеса, либо силицидными фазами [8]. Однако большинство тугоплавких сплавов на основе переходных металлов имеет ОЦК-решетку, для неё характерна склонность к хрупкому разрушению.

Выбор системы легирования

Рассмотрим принципы конструирования ЖС на основе многих тугоплавких металлов, в матрице которых будет минимизирована склонность к хладноломкости. Благодаря пластичной матрице, такие сплавы будут иметь хорошую перспективу упрочнения выделениями второй фазы, которое особенно необходимо для эксплуатации при высоких температурах.

Правило пластичности тугоплавких металлов сформулировал Е. М. Савицкий [5]. Согласно этому правилу, наибольшей способностью к пластической деформации, т. е. к изменению формы и размеров твердого тела без разрушения обладают высокотемпературные модификации всех полиморфных металлов, в ОЦК или гранецентрированных кубических (ГЦК) структурах которых атомы характеризуются полностью металлической связью. К таким пластичным тугоплавким металлам с полиморфным превращением относятся Ti, Zr и Hf, в которых высокотемпературная ОЦК-фаза переходит в низкотемпературную модификацию с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой.

Можно предположить, что правило пластичности [5] будет выполняться не только в чистых металлах с полиморфным превращением, но и в сплавах этих металлов. Бинарные диаграммы с участием Ti, Zr и Hf показывают, что все системы характеризуются неограниченной растворимостью элементов в твердом состоянии и наличием высокотемпературной фазы с ОЦК-решеткой, которая при охлаждении превращается в ГПУ-модификацию. Все это указывает на возможность использования трехкомпонентных твердых растворов системы (Ti, Zr, Hf) с полиморфным превращением в качестве матрицы новых высокотемпературных ЖС.

Недостатками твердых растворов системы (Ti, Zr, Hf) в качестве матричной фазы жаропрочного конструкционного материала являются два фактора: наличие полиморфного превращения при охлаждении от предполагаемых рабочих ($\sim 0,75 T_{пл}$) температур и относительно невысокая температура плавления (менее 2000 °C). Оба указанных недостатка можно минимизировать путем дополнительного легирования сплавов системы (Ti, Zr, Hf) изоморфными стабилизаторами ОЦК-фазы, к которым в титане относятся V, Mo, Nb, Ta. Рассмотрим влияние этих элементов на критические точки в бинарных сплавах систем (Ti, Zr, Hf) — (V, Mo, Nb, Ta).

Сплавы (Ti, Zr, Hf) — (Ta, Nb). В титане и гафнии тантал и ниобий оказывают благоприятное влияние на критические точки: стабилизируют ОЦК-фазу, существенно повышают температуру плавления титана и обеспечивают высокую температуру плавления (> 2400 K) во всех сплавах (Ti, Hf)-(Ta, Nb); на критические точки циркония тантал и ниобий влияют слабо.

Сплавы (Ti, Zr, Hf) — (V, Mo). Главная особенность бинарных сплавов систем (Zr, Hf)—(V, Mo) — в них образуются промежуточные фазы, т. е. нет полной растворимости компонентов в твердом состоянии. Ванадий и молибден не являются изоморфными стабилизаторами ОЦК-фазы в Zr и Hf, поэтому мы не будем включать эти элементы в число главных кандидатов на улучшение характеристик твердых растворов системы (Ti, Zr, Hf).

Таким образом, в качестве матрицы новых тугоплавких ЖС можно рекомендовать твердые растворы системы (Ti, Zr, Hf) + (Ta, Nb) с ОЦК-решеткой. Отметим, что Ta и Nb относятся к числу переходных металлов, которые обладают высокими значениями энергии когезии [9]. Корреляция между энергией когезии и длительной прочностью наблюдается в ЖС на основе никеля (ГЦК-матрица), хрома (ОЦК-матрица) и титана (ГПУ матрица) [10—12]. Можно полагать, что эта закономерность является универсальной и будет выполняться и в сплавах системы (Ti, Zr, Hf) + (Ta, Nb) (ОЦК).

Оценка параметров стабильности и других характеристик твердых растворов системы (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb)

Для предварительной теоретической оценки стабильности твердых растворов в сплавах используем эмпирические правила Юм-Розери (Hume-Rothery) [13, 14]), основанные на определении значений следующих параметров сплавов:

- разницы δ размеров атомов r растворителя и растворенного вещества, которая не должна превышать ≈ 15 % в стабильных твердых растворах;

• разницы значений электроотрицательности χ компонентов сплава, которая возрастает в системах, содержащих промежуточные соединения. Вероятность образования таких соединений определяется химическим сродством компонентов; область твердых растворов сужается с увеличением стабильности промежуточной фазы;

• концентрации валентных электронов (VEC), за которую в переходных металлах обычно принимают концентрацию $d + s$ электронов. В твердом состоянии растворимость в элементе с меньшей валентностью оказывается всегда больше, чем в элементе с большей валентностью.

При оценке стабильности твердых растворов будем учитывать также влияние конфигурационной энтропии S_{conf} . Для этого полезно использовать классификацию сплавов по энтропийному фактору, предложенную в работе [7], где многокомпонентные концентрированные сплавы с повышенной стабильностью твердых растворов характеризуются большими значениями $|S_{conf}| > 1,61R$, R — универсальная газовая постоянная.

Специальными параметрами, характеризующими сопротивление ползучести ЖС при повышенных температурах, являются энергия когезии сплавов E_{coh} [10] и когезивная прочность границ зерен в поликристаллах η [15]. Для расчета E_{coh} в сплавах необходимы значения парциальной мольной энергии когезии для каждого легирующего элемента сплава, которые рассчитаны для ряда сплавов в рамках теории функционала плотности [10, 11, 15]. Однако можно сделать и приближенную оценку параметра E_{coh} для каждого конкретного сплава, используя для этого табличные значения энергии когезии [9] для чистых компонентов сплава и их содержание в сплаве.

Для расчета значений параметров Юм-Розери δ , χ и VEC в многокомпонентных твердых растворах обычно используются следующие выражения:

$$\delta = \left| \sqrt{\sum_{i=c_i}^1 c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}} \right)^2} \right|; \quad (1)$$

$$\chi = \left| \sqrt{\sum_{i=c_i}^1 c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \right|; \quad (2)$$

$$VEC = \sum_{i=c_i}^1 c_i V_i. \quad (3)$$

В формулах (1) и (2) средние значения параметров r , χ находят с помощью выражений:

$$\bar{r} = \sum_{i=c_i}^1 c_i r_i, \quad \bar{\chi} = \sum_{i=c_i}^1 c_i \chi_i, \quad \text{где } c_i \text{ — концентрация } i\text{-го}$$

компонента в атомных процентах. Для определения концентрации валентных электронов VEC, рассчитываемой по формуле (3), где V_i — сумма электронов с незаполненных электронных орбиталей, используется "правило смеси", обычно применяемое для оценки свойств композиционных материалов, которое можно применить для расчета значений некоторых других важных характеристик конструкционных материалов — энергии когезии $E_{ког}$, температуры плавления $T_{пл}$, плотности ρ и конфигурационной энтропии, которую вычисляют по формуле

$$S_{conf} = -R \sum_{i=c_i}^1 c_i \ln(c_i),$$

где R — универсальная газовая постоянная;

c_i — концентрация элемента.

Используемые для расчетов значения характеристик легирующих элементов сплавов системы (Ti, Zr, Hf) + (Ta, Nb) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики легирующих элементов тугоплавких ЖС

Характеристика	Элемент					
	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Mo
R , нм*	0,146	0,160	0,159	1,47	1,47	1,40
VEC	4	4	4	5	5	6
χ , Pauling	1,54	1,33	1,30	1,60	1,50	2,16
$T_{пл}$, C	1668	1852	2220	2468	3000	2620
ρ , г/см ³	4,51	6,49	13,1	8,57	16,6	10,2
γ , эВ/атом	4,86	6,32	6,35	7,47	8,09	6,81

Примечания: R — атомный радиус по Гольдшмидту [16]; VEC — концентрация валентных электронов ($d + s$ электронов); χ — значение электроотрицательности по Полингу; $T_{пл}$ — температура плавления; ρ — плотность при 20 °C; γ — энергия связи элементов [9].

Рассчитанные значения параметров твердых растворов ряда сплавов системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb) представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены аналогичные параметры монокристалльного сплава на основе никеля для литья лопаток газотурбинных двигателей — ЖС32.

Таблица 2

Параметры твердых растворов сплавов системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb)

№ п/п	Сплав, ат. %	Параметры Юм-Розери			$S_{conf} \cdot R$	ρ , г/см ³	$E_{ког}$, эВ/атом	$T_{пл}$, °C	Склонность к охрупчиванию при $T_{комн}$	
		$\delta \cdot 100$	VEC	$\chi \cdot 100$					оценка по VEC	эксперимент
1	Ti—Zr—Hf Эквиатомный	3,97	4,00	7,68	1,10	8,10	5,84	1916	Нет	—
2	(Ti—Zr—Hf) + Nb Эквиатомный	4,86	4,15	8,99	1,35	7,81	6,25	1974	Нет	$\delta = 14,9 \%$
3	(Ti—Zr—Hf) + (Ta—Nb) Эквиатомный	4,98	4,4	8,13	1,61	10,43	6,62	2242	Да\нет	Ψ до 50 %
4	Ti _{37,5} Hf _{12,5} Nb _{12,5} Ta _{12,5} Zr ₂₅	4,78	4,25	7,65	1,49	8,46	6,14	2049	Нет	$\delta = 18,8 \%$
5	Ti ₅₀ Hf _{12,5} Nb _{12,5} Ta _{12,5} Zr _{12,5}	4,17	4,25	6,89	1,39	8,21	5,96	2026	Нет	—
6	ЖС32	6,57	8,39	7,57	1,28	8,51	4,55	≈1500	—	—

Примечание. R — универсальная газовая постоянная.

Сочетание в сплаве 1 таких элементов, как Ti, Zr и Hf обеспечивает наименьшее из возможных значений количество валентных электронов $VEC = 4$ среди сплавов тугоплавких металлов, и потому такие сплавы характеризуются металлической связью и высокой пластичностью в соответствии с правилом (см. табл. 2) [5]. Как показано в работе [17], это свойство сохраняется при увеличении VEC до значений 4,25 при легировании. Предсказываемая по этому критерию склонность сплавов к охрупчиванию вместе с экспериментальными данными указана в последнем столбце (см. табл. 2).

Результаты экспериментальных исследований сплавов системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb)

Использованный авторами подход к выбору химического состава матрицы новых ЖС на основе многих тугоплавких металлов привел к композициям, достаточно хорошо изученным в области сплавов на основе многих компонентов в основном с точки зрения стабильности твердых растворов с ОЦК-решеткой. Рассмотрим наиболее важные результаты экспериментальных исследований.

Проведем краткий обзор экспериментальных данных начиная с четырехкомпонентного сплава Ti—Zr—Hf—Nb эквиатомного химического состава [18], расчетные значения параметров которого приведены во второй строке (см. табл. 2). Для получения сплавов авторы [18] использовали материалы высокой чистоты. Образцы выплавляли в дуговой печи в атмосфере аргона с дополнительной очисткой атмосферы камеры титаном. Для повышения однородности химического состава слиток переплавляли 5 раз и затем отжигали в трубчатой печи в атмосфере проточного аргона при температуре 1573 К в течение 6 ч с последующим охлаждением с печью до комнатной температуры.

Установлено, что как в литом состоянии, так и после термической обработки образцы сплава состояли только из ОЦК-фазы. Гомогенизация при 1573 К приводила к превращению дендритной структуры отливок в равноосную зеренную структуру с размером зерен около 1 мм. Стабильность ОЦК-структуры подтвердили результаты дифференциального термического анализа образцов. При испытаниях механических свойств на растяжение при комнатной температуре сплав показал высокую пластичность — относительное удлинение (δ) составило 14,9 %, предел прочности был равен 969 МПа.

Структурное состояние и механические свойства пятикомпонентного сплава Ti—Zr—Hf—Nb—Ta (см. 3-я строка табл. 1) исследованы в нескольких работах [19—22]. Особенностью работы [19] является то обстоятельство, что после получения отливок эквиатомного сплава в вакуумно-дуговой печи для уплотнения микроструктуры использовали горячее изостатическое прессование (ГИП) по режиму $T = 1473$ К, $P = 207$ МПа в течение 3 ч.

Дифрактограммы, снятые с образцов как в литом состоянии, так и после ГИП, показали наличие однофазной ОЦК-структуры, однако наблюдался и слабый пик второй фазы, по-видимому, с гексагональной решеткой. Авторы отмечают, что сохранение высокотемпературной ОЦК-фазы в сплавах (Ti—Zr—Hf) с полиморфным превращением может быть обусловлено стабилизирующим влиянием Ta и Nb. При испытаниях механических свойств сплава на сжатие при комнатной температуре установлена высокая деформационная способность сплава — до 50 % без разрушения; предел текучести при этом составлял $\sigma_{0,2} = 929$ МПа. Высокие структурная стабильность и деформационная способность данного сплава в широком интервале температур 296—1473 К при испытаниях на сжатие были подтверждены в работе [20].

Хорошая деформируемость ОЦК-фазы сплава Ti—Zr—Hf—Nb—Ta при комнатной температуре при сжатии указывает на возможность холодной прокатки заготовок, впервые реализованной авторами [21]. Были исследованы структура и свойства листов, полученных прокаткой заготовок со степенью обжатия 86,4 % как в исходном состоянии, сразу после прокатки, так и после отжига при 800 °C, 1000 °C и 1200 °C. Установлено, что в деформированных образцах сохранялась ОЦК-фаза с типичной микроструктурой деформированного состояния, относительное удлинение δ при испытании на растяжение при комнатной температуре составило 4,7 %, $\sigma_{0,2} = 1295$ МПа.

После отжига при 1000 и 1200 °C в образцах в основном сохранялась ОЦК фаза, однако отмечено образование небольшого количества (~1—2 об. %) дисперсных выделений второй фазы. При отжиге происходила полная рекристаллизация деформированной структуры ОЦК-фазы и образование крупных равноосных зерен; после отжига при 1000 °C получены следующие показатели механических свойств: $\delta = 9,7$ %, $\sigma_{0,2} = 1262$ МПа.

Детальное исследование микроструктуры и механических свойств при испытании на растяжение сплава Ti—Zr—Hf—Nb—Ta после холодной деформации и отжига проведено в работе [22]. Холоднодеформированный материал сохранял однофазную ОЦК-структуру и имел при комнатной температуре $\sigma_{0,2} = 1438$ МПа, предел прочности $\sigma_B = 1495$ МПа, $\delta = 5$ %. Отжиг при 800 °C в течение до 256 ч привел к выделению частиц, обогащенных Nb и Ta, с ОЦК-структурой внутри ОЦК-матрицы, обогащенной Hf и Zr. Частицы второй фазы зарождались гетерогенно внутри полос деформации и линий скольжения и огрублялись при отжиге. Анализ поведения при огрублении предполагает, что кинетика процесса контролируется диффузией Nb и Ta. В двухфазном материале значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B уменьшаются от 1159 до 1071 МПа и от 1174 до 1074 МПа, соответственно, при этом диаметр частиц увеличивается от 0,18 до 0,72 мкм, в то время как $\delta = (5—8$ %).

При отжиге выше 1000 °C происходит полная рекристаллизация и нормальный рост зерен, энергия активации процесса составляет 238 кДж/моль и активационный объем от 5,3 до 9,6 м³/моль. После термической обработки при температурах > 1000 °C сплав характеризуется однофазной ОЦК-структурой с $\sigma_{0,2} = (1100—1115)$ МПа, $\sigma_B = (1160—1195)$ МПа, и $\delta = (12—19)$ %, при этом максимум прочности наблюдается после отжига в течение 1 ч.

Сплавы системы легирования Ti—Zr—Hf—Nb—Ta не склонны к хладноломкости не только для экви-

атомного химического состава (Ta₂₀Nb₂₀Hf₂₀Zr₂₀Ti₂₀ ат. %), но и при отклонении от этого соотношения. К этой категории относится сплав состава Ta_{12,5}Nb_{12,5}Hf_{12,5}Zr₂₅Ti_{37,5} ат. % (см. четвертая строка табл. 1) [17]. Для производства этого сплава использовали легирующие элементы высокой чистоты (> 99,9 %) и электродуговую плавку в печи с водоохлаждаемым медным поддоном в атмосфере Ar, очищенного Ti геттером. Для повышения химической и структурной однородности слиток подвергали пятикратному переплаву. Установлено, что несмотря на дендритную структуру сплава в литом состоянии, он является однофазным (ОЦК) с $\sigma_B = 990$ МПа и $\delta = 18,8$ %, т. е. обнаруживает высокую пластичность при комнатной температуре.

Для производства сплавов системы Ti—Zr—Hf—Nb—Ta можно использовать не только методы традиционной металлургии (электродуговая плавка и др.), но и порошковую металлургию. Сплав Ta_{12,5}Nb_{12,5}Hf_{12,5}Zr₂₅Ti_{37,5} ат. % был получен методом механохимического синтеза смесей порошков тугоплавких металлов путем помола в планетарной мельнице с последующим компактированием порошка сплава с помощью ГИП при температуре 1200 °C с выдержкой не менее 2 ч [23].

На дифрактограммах, полученных после окончания помола (7 ч) порошков сплава, были обнаружены две фазы: ОЦК-твердый раствор (~70 масс. %) с периодом решетки $a \sim 0,34$ нм и твердый раствор с ГПУ-решеткой (~30 масс. %). В компактированном состоянии после газостатической обработки ГПУ-твердый раствор не наблюдали, но образец оставался двухфазным — на дифрактограмме имелись рефлексы неидентифицированной фазы X. Выделения X-фазы в поликристаллической структуре компакта располагались по границам зерен ОЦК-фазы.

Было исследовано влияние различных вариантов технологии порошковой металлургии на микроструктуру, содержание примесей и твердость (HV) сплава Ti—Zr—Hf—Nb—Ta [24]. Показано, что искровое плазменное спекание (SPS) порошка сплава, полученного механохимическим синтезом, обеспечивает высокую плотность компакта, разрушение которого, однако, является хрупким. Перспективным способом производства сплава Ti—Zr—Hf—Nb—Ta является SPS порошков, полученных путем газовой атомизации, при контроле низкого содержания кислорода. После прессования таких заготовок в них формируется мелкозернистая структура с размером зерен менее 500 нм и высокой твердостью.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что легирование трехкомпонентных спла-

вов (Ti, Zr, Hf) сильными стабилизаторами ОЦК-фазы (Nb, Ta) приводит к сохранению в сплаве при комнатной температуре такого количества стабильной ОЦК-фазы, которое может обеспечить приемлемую пластичность сплавов при испытаниях механических свойств как на сжатие, так и на растяжение. Прочность сплавов системы Ti—Zr—Hf—Nb—Ta с "почти гомогенной" структурой твердых растворов при комнатной температуре составляет около $\sigma_B = 1000$ МПа, т. е. близка к прочности гетерофазных литейных ЖС на основе никеля.

Особый интерес представляют результаты исследования легирования сплавов системы (Ti—Zr—Hf—Ta—Nb) молибденом [23, 25]. Заметим, что легирование молибденом за счет всех остальных компонентов сплава, по-видимому, не оказывает существенного влияния на стабильность ОЦК-фазы и практически не изменяет плотность ρ сплава (например, для Ti—Zr—Hf—Ta—Nb $\rho = 10,40$ г/см³, для Hf—Mo—Nb—Ta—Ti—Zr $\rho = 10,43$ г/см³). Авторы исследовали группу литейных сплавов Hf—Mo_x—Nb—Ta—Ti—Zr ($x = 0$ —16,7 ат. % Мо) [25]. Установлено, что все сплавы были однофазными с ОЦК решеткой, кроме эквиатомного сплава Hf—Mo—Nb—Ta—Ti—Zr, в котором наблюдали некоторое количество гексагональной фазы, появление которой авторы связывают с полиморфным ОЦК — ГПУ превращением в междендритных участках литой структуры. При механических испытаниях на сжатие все сплавы, кроме эквиатомного, имели при комнатной температуре высокую пластичность $\psi > 50$ %; деформационная способность эквиатомного сплава также была значительной — $\psi = 12$ %. Прочность $\sigma_{0,2}$ возрастала при увеличении содержания Мо от значений $\sigma_{0,2} = 1015$ МПа в сплаве без Мо — до $\sigma_{0,2} = 1512$ МПа в эквиатомном сплаве, что авторы связывают с твердорастворным упрочнением матрицы при введении Мо.

Эквиатомный шестикомпонентный сплав Hf—Nb—Ta—Ti—Zr—Mo получали методом механо-химического синтеза путем помола смесей порошков чистых тугоплавких металлов в планетарной мельнице FRITSCH и последующей консолидацией порошков полученного сплава с помощью горячего изостатического прессования (при 1200 °С) [23]. Установлено, что в компактированном состоянии микроструктура образцов состоит из двух фаз с ОЦК-решеткой разной дисперсности. Механические испытания на сжатие показали сочетание высокой прочности и пластичности: $\sigma_B = 2165$ МПа, $\sigma_{0,2} = 2153$ МПа, $\psi = 10$ %. Таким образом, легирование молибденом твердых растворов Hf—Nb—Ta—Ti—Zr повысило показатели

прочности при сохранении приемлемого уровня пластичности.

Таким образом, сочетание высокой структурной стабильности и хорошего уровня механических свойств твердых растворов Ti—Zr—Hf—Nb—Ta представляется благоприятным для использования этой системы в качестве матрицы тугоплавких ЖС, которую можно дополнительно упрочнить выделениями второй фазы при легировании элементами, способствующими образованию интерметаллидных фаз и/или силицидов. Особый интерес представляет возможность твердорастворного упрочнения матрицы путем легирования молибденом.

Особенности гетерофазной структуры в ЖС

Высокие показатели жаропрочности при повышенных температурах обеспечивает гетерофазная структура ЖС [26]. Можно выделить две основных группы гетерофазных структур, характерных для ЖС, получаемых с помощью традиционных металлургических технологий.

К первой группе относится структура, состоящая из твердого раствора (матрица), упрочненного изолированными частицами второй фазы, которые образуются при распаде пересыщенного твердого раствора. Такая структура формируется в традиционных дисперсионно-твердеющих никелевых ЖС. Ко второй группе относятся эвтектики, которые образуются при кристаллизации расплава и представляют собой "механическую" смесь двух фаз. Одной из фаз в эвтектических сплавах обычно является металлический твердый раствор, а второй фазой, упрочняющей твердый раствор — различные химические соединения (силициды, интерметаллиды).

Дисперсионно-твердеющие ЖС

Основой выбора химического состава традиционных никелевых ЖС является диаграмма фазового равновесия бинарных сплавов Ni—Al, рис. 1.

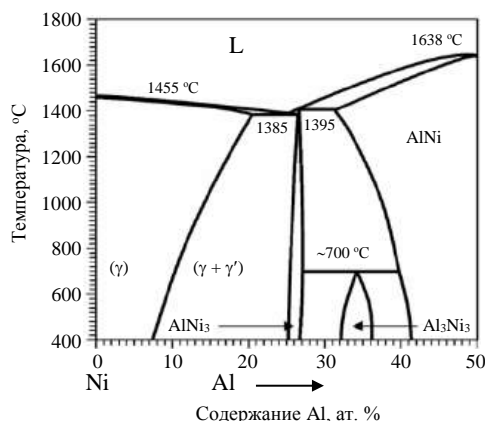


Рис. 1. Диаграмма равновесия бинарных сплавов Ni—Al [14]

В данной системе существует широкий интервал концентраций, в котором происходит формирование двухфазной (γ - γ')-микроструктуры, в которой γ' -фаза возникает при охлаждении в результате диффузионного распада пересыщенного твердого раствора γ . γ -матрица представляет собой твердый раствор алюминия в никеле с ГЦК-решеткой, а упрочняющей γ' -фазой является упорядоченный интерметаллид Ni_3Al с L1_2 -структурой.

В двухфазной области никелевых ЖС многокомпонентной системы легирования формируется (γ - γ')-микроструктура, в которой изолированные дисперсные частицы γ' -фазы регулярным образом располагаются в непрерывной γ -матрице, рис. 2.

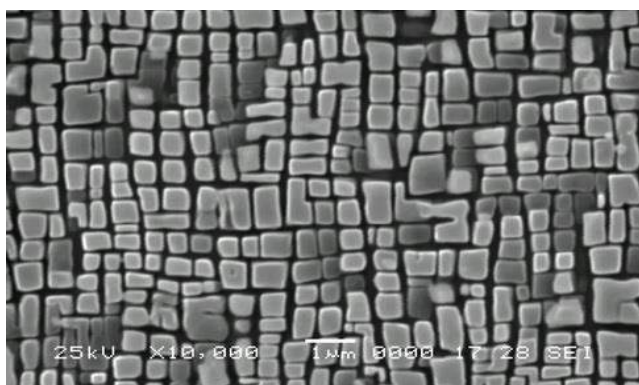


Рис. 2. Типичная когерентная (γ - γ')-микроструктура в монокристалле ЖС Ni-16W-5Ta (масс. %).

Светлые прямоугольники — частицы упрочняющей γ' -фазы [10]

Отличительной особенностью (γ - γ')-микроструктуры в никелевых ЖС является когерентное сопряжение кристаллических решеток γ и γ' -фаз на межфазных границах γ/γ' . Когерентность обеспечивает кристаллографическое подобие γ и γ' -фаз: γ -матрица и упрочняющая γ' -фаза имеют одинаковые ГЦК-решетки с близкими параметрами. Структуры γ и γ' -фаз различаются тем, что в γ -матрице атомы легирующих элементов распределяются по узлам кристаллической ГЦК решетки случайным образом, а в γ' -фазе это распределение является упорядоченным.

Важнейшей характеристикой гетерофазной (γ - γ')-структуры является высокая структурная стабильность — способность сплава длительное время сохранять заданную микроструктуру при воздействии высоких температур и нагрузок. Гетерофазная структура (γ - γ') обладает таким свойством по ряду причин.

Во-первых, как ГЦК-решетка γ -матрицы, так и упорядоченная L1_2 γ' -фаза никелевых ЖС не изменяют свою кристаллическую структуру вплоть до температуры плавления сплава (γ -фаза не пре-

терпевает полиморфных превращений, в γ' -фазе, кроме этого, сохраняется дальний порядок).

Во-вторых, когерентная (γ - γ')-микроструктура никелевых ЖС характеризуется высоким сопротивлением процессу ее диффузионного огрубления при повышенных температурах вследствие уникального и благоприятного сочетания термодинамического и кинетического факторов (см. рис. 2).

Термодинамической движущей силой процесса огрубления микроструктуры является стремление системы минимизировать свободную энергию путем уменьшения удельной площади межфазных границ. В гетерофазной (γ - γ')-структуре энергия когерентных границ фаз γ/γ' является низкой. При близких значениях параметров кристаллических решеток γ -матрицы и упрочняющей γ' -фазы, наблюдаемых в никелевых ЖС экспериментально, происходит "идеальное" сопряжение кристаллических решеток ГЦК (γ) и L1_2 (γ') фаз на границе раздела, минимизируя тем самым влияние размерного фактора на энергию границ.

Благоприятный кинетический фактор обеспечивает низкая диффузионная проницаемость всех элементов (γ - γ')-микроструктуры — как объемов γ -матрицы (D_γ) и γ' -фазы ($D_{\gamma'}$), так и межфазных границ γ/γ' [27]. Этим объясняется высокая устойчивость (γ - γ')-микроструктуры по отношению к процессу диффузионного огрубления выделений упрочняющей фазы в матрице [27, 28].

Эвтектические ЖС

Второй вид жаропрочных гетерофазных структур реализуется в эвтектических ЖС, основной структурной составляющей которых является эвтектика, представляющая собой "механическую" смесь фаз, образовавшихся при затвердевании. Одной из фаз в жаропрочных эвтектиках обычно является металлический твердый раствор, который упрочнен второй фазой, формирующей эвтектику — химическим соединением, например силицидами. Такая структура образуется в системе Nb-Si, в которой имеется широкая двухфазная область (Nb) + (Nb_5Si_3) в интервале концентраций Nb-37,5 ат. % Si с эвтектической структурой, рис. 3. Наличие эвтектики в обогащенной ниобием области химических составов на диаграмме Nb-Si (при содержании 18,7 ат. % Si) дает возможность получения в таких сплавах композиционной структуры при направленной кристаллизации [29].

При направленной кристаллизации эвтектических ЖС в сплавах на основе Nb-Si возникает композиционная структура, состоящая из столбчатых зерен твердого раствора на основе Nb, вытянутых вдоль оси роста, и непрерывных волокон

или пластин второй фазы — силицидов, которые также ориентированы вдоль оси роста. К такого типа сплавам относится композит MASC (Metal and Silicide Composite), разработанный американской фирмой General Electric, который имеет следующий химический состав: Nb–25Ti–2Cr–8,2Hf–16Si–2Al (ат. %), а его $T_{пл} = 1760^\circ\text{C}$. Эвтектика композита MASC состоит из твердого раствора, содержащего Nb, Si, Hf, Al, Cr и Ti, и силицидов Me_5Si_3 и Me_3Si , которые и являются главным упрочнителем композиционной структуры.

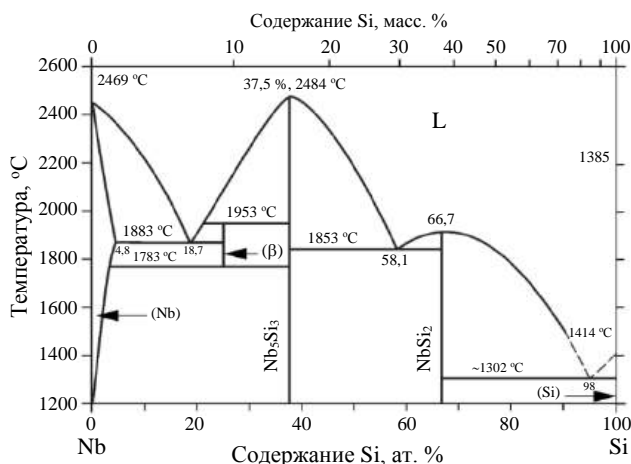


Рис. 3. Диаграмма равновесия бинарных сплавов Nb–Si [14]

Эффективность упрочнения силицидо-содержащей эвтектикой тугоплавкого высокоэнтропийного сплава Nb–Mo–Ti–V– Si_x ($x = 0,01, 0,2, 0,3$ и $0,4$ ат. %) продемонстрирована в работе [30]. Установлено, что при малом содержании Si (от 0 до 0,1 %) сплавы имели однофазную ОЦК-структуру. Увеличение содержания Si $> 0,1$ % в сплаве приводило к образованию силицида M_5Si_3 ($M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ti}$ и V) в составе стержневой или пластинчатой эвтектики, количество которой возросло от 0 до 19,8 % при увеличении содержания Si; одновременно с этим происходило измельчение дендритной структуры отливок.

Увеличение количества эвтектики при повышении концентрации Si сопровождалось значительным ростом показателей прочности при испытании на сжатие — значение σ_B возросло от 1700 до 2375 МПа, одновременно с этим уменьшалась пластичность от 24,7 до 11,0 %. Тем не менее отметим, что величина $\psi = 11$ % является приемлемым показателем деформационной способности конструкционного материала при комнатной температуре. Эффективность применения силицидов для упрочнения тугоплавких высокоэнтропийных сплавов показана и в ряде других работ.

К эвтектическим ЖС, упрочненных интерметаллидами, относятся "моносплавы" на основе хрома, в которых эвтектическая структура состоит

из твердого раствора на основе хрома и упрочняющей фазы Лавеса MCr_2 , где $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ и Zr [31, 32]. Схематическая диаграмма фазовых равновесий в бинарных сплавах такого типа приведена на рис. 4.

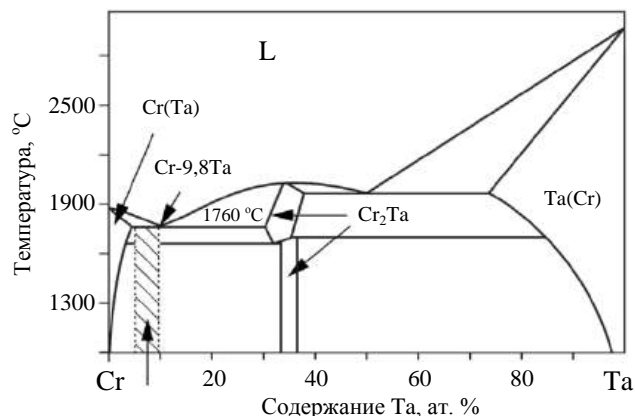


Рис. 4. Схематическая диаграмма равновесия бинарных сплавов Cr–Ta [32]

Заштрихованная область на диаграмме (см. рис. 4) близка к интервалу концентраций известного сплава Cr–(6–10)Ta–(3–6)Mo–(0,2–1,0)Ti–(0,5–3,0)Si–(0,05–0,20)La\Ce (ат. %), обладающего высокими механическими свойствами [32].

Сопротивление ползучести эвтектического сплава Cr–8Ta–5Mo–0,5Ti–0,01Ce при температуре 1000°C под нагрузкой 138 МПа находится на уровне показателей никелевых ЖС с монокристаллической структурой. Данный сплав имеет температуру плавления около 1750°C , которая значительно выше $T_{пл}$ никелевых ЖС. Кроме этого, сплавы системы Cr(Ta)– Cr_2Ta обладают хорошим сопротивлением окислению при повышенных температурах на воздухе [32]. Однако существенным недостатком данных сплавов является невысокая ударная вязкость при комнатной температуре, указывающая на склонность к хрупкому разрушению.

Структура и свойства сплавов системы (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb) — [Cr, Si]

Определившись с матрицей ЖС на основе многих тугоплавких металлов (твердые растворы системы (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb)), рассмотрим подходы к упрочнению матрицы (твердого раствора) и формированию гетерофазной структуры. К сожалению, для ОЦК твердых растворов в сплавах тугоплавких металлов пока не установлены варианты когерентных структур, возникающих при распаде пересыщенного твердого раствора по аналогии с никелевыми ЖС с ГЦК γ -матрицей и упрочняющей γ' -фазой. Поэтому целесообразно рассмотреть

перспективы упрочнения тугоплавких ЖС системы (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb) эвтектическими структурами, формирование которых происходит в тугоплавких сплавах — как на основе одного главного компонента, так и многих тугоплавких металлов.

Известно, что образование фаз Лавеса в тугоплавких сплавах на основе многих компонентов происходит при легировании хромом. Были обнаружены фазы Лавеса Cr_2Nb и Cr_2Hf в эквиаомном сплаве Ti—Zr—Hf—Nb—Cr, в котором тантал полностью заменили хромом в изучаемой нами композиции (Ti—Zr—Hf—Ta—Nb) [33]. Привлекательной особенностью такого легирования является уменьшение плотности сплава ρ из-за замены "тяжелого" тантала ($\rho = 16,6 \text{ г/см}^3$) "легким" хромом ($\rho = 7,14 \text{ г/см}^3$), однако этот эффект сопровождается негативным фактором — снижением температуры плавления. Сочетание ОЦК твердого раствора с фазой Лавеса обеспечивает относительно высокий уровень прочности при испытании на сжатие $\sigma_{\text{в}} = 1900\text{—}2150 \text{ МПа}$, хотя пластичность при этом составляет всего несколько процентов. Тем не менее авторы прогнозируют хорошую пластичность ОЦК твердого раствора в сплаве TiZrHfNbCr вследствие благоприятного соотношения упругих модулей (критерий Пу): $B/G = 3,0$ [33].

Успешная попытка уменьшения плотности сплавов системы Ti—Zr—Hf—Nb—Ta с $10,4$ до $8,2 \text{ г/см}^3$ (см. табл. 1) путем полного замещения Hf и $1/2\text{Ta}$ более легкими Mo и Cr была предпринята в работе [34]. Сплав состава $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{10}$ был получен путем вакуумно-дуговой плавки с последующим уплотнением отливки с помощью ГИП. Структура данного сплава как в литом состоянии, так и после ГИП была гетерофазной и состояла из трех фаз: двух фаз с неупорядоченной ОЦК-структурой и различными параметрами решетки, а также фазы Лавеса со структурой C15; объемные доли фаз ОЦК1, ОЦК2 и фазы Лавеса составляли 67, 16 и 17 %, соответственно. При испытании на сжатие были получены следующие показатели механических свойств: при комнатной температуре (293 К) $\sigma_{0,2} = 1595 \text{ МПа}$, $\psi = 5 \%$; при температурах 1073, 1273 и 1473 К значения $\sigma_{0,2}$ составляли 983, 546 и 170 МПа, соответственно.

Упрочнение твердого раствора силицидами является другим перспективным направлением создания гетерофазной структуры в ЖС на основе многих тугоплавких металлов [8]. Легированный кремнием сплав на основе нескольких тугоплавких металлов Hf—Nb—Ti—V— $\text{Si}_{0,5}$ получили методом индукционной бестигельной плавки [35]. Гетерофазная эвтектическая структура отливки состояла из ОЦК-твердого раствора, обогащенно-

го Hf, Nb, Ti, V и обедненного Si, и многокомпонентного силицида ((Hf, Nb, Ti)—Si). Сплав имел плотность $\rho = 8,6 \text{ г/см}^3$, значения предела текучести сплава при испытании на сжатие $\sigma_{0,2}$ составляли 1399, 875 и 240 МПа при температурах 20 °C ($\psi = 11 \%$), 800 и 1000 °C, соответственно.

Заключение

Заданные критериальные значения характеристик ЖС (деформируемость при комнатной температуре, высокие температуры плавления $\geq 2000 \text{ °C}$ и способность к формированию жаропрочной гетерофазной структуры) сильно ограничивают выбор химического состава новых сплавов.

Результаты проведенного анализа и расчетные данные показывают, что базовой системой легирования тугоплавких ЖС могут быть твердые растворы системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb) (см. табл. 2). Эквиаомный сплав данной системы легирования имеет высокую температуру плавления $\geq 2000 \text{ °C}$ и хорошие показатели термодинамической стабильности и энергии когезии ОЦК твердого раствора, в котором выполняется правило пластичности тугоплавких металлов [5]. Все это указывает на целесообразность использования системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb) в качестве матрицы тугоплавких ЖС.

Недостатком эквиаомного сплава (Ti—Zr—Hf—Ta—Nb) является относительно большая плотность $\rho \approx 10,4 \text{ г/см}^3$ по сравнению с никелевыми ЖС ($\rho \approx 8,5 \text{ г/см}^3$). Однако плотность сплава может быть снижена путем изменения концентрации легирующих элементов в рамках заданной системы легирования (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb). Например, (см. табл. 2) сплав $\text{Ti}_{37,5}\text{Hf}_{12,5}\text{Ta}_{12,5}\text{Zr}_{25}\text{Nb}_{12,5}$ [17] имеет плотность $\rho \approx 8,5 \text{ г/см}^3$. Для окончательного выбора "рабочей" концентрации легирующих элементов в матрице сплава необходима систематическая оценка характеристик сплавов системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb) с разной концентрацией легирующих элементов.

Упрочнение твердого раствора интерметаллидами (фазами Лавеса) можно обеспечить путем легирования базовой системы (Ti, Zr, Hf)—(Ta, Nb) хромом. Хотя введение хрома приводит к уменьшению температуры плавления сплава, путем регулирования соотношения легирующих элементов можно обеспечить выполнение критерия $T_{\text{пл}} \approx 2000 \text{ °C}$. Недостатком фазы Лавеса как упрочняющего компонента микроструктуры является структурная нестабильность — полиморфное превращение вблизи предполагаемых рабочих температур ($\sim 0,75 T_{\text{пл}}$) (см. рис. 5). Положительным эффектом при легировании хромом является

повышение жаростойкости, одной из важнейших характеристик ЖС.

Для упрочнения сплава силицидными эвтектиками необходимо легировать его кремнием. Поиск химического состава такого сплава можно начать с эквиатомной композиции (Ti—Zr—Hf—Ta—Nb)—Si (по $\approx 16,7$ ат. % каждого из элементов). При этом следует иметь в виду, что введение кремния приведет к снижению температуры плавления сплава, поэтому его количество следует регулировать таким образом, чтобы температура плавления сплава составляла около 2000 °С. В сплавах с эвтектикой $T_{пл}$ определяется положением эвтектической температуры $T_{эвт}$, которая является самой низкой температурой плавления в системе. Однако высокие температуры плавления силицидов системы (Nb, Ta)—Si (например, в бинарных сплавах Nb—Si для соединения Nb_5Si_3 $T_{пл} \approx 2485$ °С) могут обеспечить выполнение этого критерия; тем не менее вопрос о положении $T_{пл}$ в сплавах системы (Ti—Zr—Hf—Ta—Nb—Si) требует специального изучения. Другим важным вопросом является количество силицидной эвтектики в сплаве, которое должно обеспечивать жаропрочность гетерофазной структуры. Легирование кремнием способствует также повышению жаростойкости сплава; кроме этого, положительным фактором является высокая стабильность структуры силицидных эвтектик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. — М.: Изд. МИСИС, 2001. — 632 с.
2. Sims C. T., Stoloff N. S., Hagel W. C. et al. Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power // New-York, John Wiley, and Sons, 1987. — 640 p.
3. Reed R. C. The Superalloys. Fundamentals and Applications // Cambridge: Cambridge University Press, 2006. — 372 p.
4. Справочник по конструкционным материалам. — М.: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. — 640 с.
5. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. — М.: Наука, 1967. — 323 с.
6. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. — М.: Изд. МИСИС, 2001. — 416 с.
7. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // European J. Control. December 2006. V. 31(6). P. 633—648. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.
8. Разумовский И. М., Береснев А. Г., Логачёва А. И., Разумовский М. И., Бокштейн Б. С., Родин А. О. Сплавы на основе многих тугоплавких металлов — новое поколение жаропрочных композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2019. № 1. С. 45—50.
9. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела // Пер. с англ. под общей ред. Гусева А. А. — М.: Наука, 1978. — 792 с.
10. Razumovskii I. M., Ruban A. V., Razumovskiy V. I., Logunov A. V., Larionov V. N., Ospennikova O. G., Poklad V. A., Johansson B. New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations // Materials Science and Engineering A. 2008. V. 497. P. 18—24.
11. Razumovskiy V. I., Scheiber D., Butrim V. N., Trushnikova A. S., Varlamova S. B., Razumovskii I. M., Beresnev A. G. New Cr-Ni-Base Alloy for High-Temperature Applications Designed based on First Principles Calculations // Advances in Condensed Matter Physics. 2018. Article ID 9383981.
12. Логачева А. И., Логачев И. А., Разумовский В. И., Косырев К. Л., Разумовский И. М. Разработка теоретической процедуры оценки сбалансированности химического состав жаропрочного титанового сплава нового поколения и создание на этой основе методики оптимизации составов титановых сплавов // Титан. 2012. № 4. С. 27—31.
13. Hume-Rothery W., Raynor G. V. The Structure of Metals and Alloys // The Institute of Metals. Printed in Great Britain, 1962. — 380 p.
14. Massalski T. B. Structure and stability of alloys // ed. by. Cahn R. W., Haasen P. Physical Metallurgy. Elsevier Science, 1996. P. 135—204.
15. Razumovskiy V. I., Lozovoi A. Y., Razumovskii I. M. First principles aided design of a new Ni-base superalloy: Influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion // Acta Materialia. 2015. V. 82. P. 369—377.
16. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. — М.: Изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1962. — 608 с.
17. Saad Sheikh, Samrand Shafeie, Qiang Hu, Johan Ahlstrom, Christer Persson, Jaroslav Vesely Jiri Zyka, Uta Klement, Sheng Guo. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys // J. Applied Physics. 2016. V. 120. № 16. DOI: 10.1063/1.4966659.
18. Wu Y. D., Cai Y. H., Wang T., Si J. J., Zhu J., Wang Y. D., Hui X. D. A Refractory Hf25Nb25Ti25Zr25 high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // Materials Letters. 2014. V. 130. P. 277—280.
19. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // J. Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 6043—6048.
20. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Meisenkothen F., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 4062—4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.
21. Senkov O. N., Semiatin S. L. Microstructure and Properties of a Refractory High-Entropy Alloy after Cold Working // J. Alloys and Compounds. 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.209.
22. Senkov O. N., Pilchak A. L., Semiatin S. L. Effect of Cold Deformation and Annealing on the Microstructure and Tensile Properties of a HfNbTaTiZr Refractory High Entropy Alloy // Metallurgical and Materials Transactions. 2018. V. 49A. P. 2876—2892. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4646-8>.
23. Портной В. К., Леонов А. В., Гусаков М. С., Логачев И. А., Федотов С. А. Получение высокотемпературных мультикомпонентных сплавов методом механохимического синтеза тугоплавких элементов // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 219—223.
24. Málek J., Zýka J., Luká F., Vilémová M., Vlasák T., Čížek J., Melikhova O., Machácková A., Kim H.-S. The Effect of Processing Route on Properties of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy // Materials 2019. V. 12. № 23. P. 4022. DOI: 10.3390/ma12234022.
25. Chien-Chang Juan, Ko-Kai Tseng, Wei-Lin Hsu, Ming-Hung Tsai, Che-Wei Tsai, Chun-Ming Lin, Swe-Kai Chen, Su-Jien Lin, Jien-Wei Yeh. Solution strengthening of ductile refractory HfMoxNbTaTiZr high entropy alloys // Materials Letters. 2016. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.133>.
26. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина: науч.-тех. сб. / под ред. Каблова Е. Н. — М.: Наука, 2006. — 272 с.

27. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Разумовский И. М., Кишкин С. Т., Строганов Г. Б. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов. — М.: Изд. Металлургия, 1987. — 270 с.
28. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. Chem. Solids 1961. V. 19. P. 35—50. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).
29. Светлов И. Л. Высокотемпературные Nb—Si композиты // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29—38.
30. Xu Q., Chen D., Tan C., Bi X., Wang Q., Cui H., Zhang S., Chen R. NbMoTiVSix refractory high entropy alloys strengthened by forming BCC phase and silicide eutectic structure // J. Materials Science & Technology 2021. V. 60. P. 1—7.
31. Liu C. T., Zhu J. H., Brady M. P., McKamey C. G., Pike L. M. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. // Intermetallics. 2000. V. 8. P. 1119—1129.
32. Brady M. P., Zhu J. H., Liu C. T., Tortorelli P. F., Walker L. R., McKamey C. G., Wright J. L., Carmichael C. A., Larson D. J., Miller M., Porter W. D. Intermetallic reinforced Cr alloys for high-temperature use // Materials at High Temperatures. 1999. V. 16. № 4. P. 189—193.
33. Fazakas É., Zadorozhnyy V., Varga L. K., Inoue A., Louzguine-Luzgin D. V., Fuyang Tian, Vitos L. Experimental and theoretical study of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$ (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2014. V. 47. P. 131—138.
34. Senkov O. N., Woodward C. F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy // Materials Science and Engineering A. 2011. V. 529. P. 311—320.
35. Zhang Y., Liu Y., Li Y., Chen X. Zhang, H. Microstructure and mechanical properties of a refractory HfNbTiVSi_{0.5} high entropy alloy composite // Materials Letters. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.092>.

Physics and chemical factors of heat resistance of alloys based on many refractory metals: an introduction to the problem

¹I. M. RAZUMOVSKII, ¹A. G. BERESNEV, ¹A. I. LOGACHEVA, ¹M.S. GUSAKOV,
^{1,2}M. I. RAZUMOVSKY

¹Joint-Stock Company "Kompozit", Korolev, Moscow Region, Russia

²National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

The main criteria for the heat resistance of a new generation of heat-resistant alloys (HRAs) are formulated — high melting point $T_m \geq 2000$ °C, deformability at room temperature and the ability to form a heat-resistant heterophase structure. The requirement of $T_m \geq 2000$ °C leads to the need to develop alloys based on refractory metals and compounds, and one of the most promising areas for the development of such work is the creation of HRAs based on many refractory metals, which are included in the group of high-entropy alloys. It is shown that to fulfill the plasticity criterion, it is necessary to use refractory alloys in whose crystal structures the atoms are characterized by a completely metallic bond. The basis for alloying such alloys is a system (Ti, Zr, Hf) with a BCC lattice (β phase), for stabilization of which the alloys must be additionally alloyed with Ta and Nb. The physics and chemical properties of the solid solutions of the system (Ti, Zr, Hf) — (Ta, Nb) are analyzed by calculating the parameters of the Hume-Rothery, configuration entropy, cohesive strength, melting point, density, and evaluation of the propensity to cold fracture. Variants of heterophase structures in HRAs based on many refractory metals are considered.

Keywords: heat-resistant alloys, refractory metals, plasticity, Hume-Rothery rules, configuration entropy, cohesive strength, heterophase structure.

Эффект фазового и элементного состава, структуры и текстуры многослойных покрытий на основе TiCN и TiNbCN и материала подложки на их электрохимическое поведение в 3% растворе NaCl

А. Л. КАМЕНЕВА, д-р техн. наук; Н. В. БУБЛИК

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

В. И. КИЧИГИН, канд. хим. наук

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

Получены многослойные покрытия на основе слоев TiCN и TiNbCN на быстрорежущей стали P18 методом импульсного магнетронного напыления. Содержание N₂ и CH₄ в газовой смеси изменяли для получения наноструктурированных слоев с различным фазовым и элементным составом, структурой и степенью текстурированности. Микроструктуру, дефекты и элементный состав покрытий исследовали с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа Ultra 55 с системой микроанализа EDX. Фазовый состав и текстуру покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в Cu-K α -излучении. Вольтамперометрию и спектроскопию импеданса на образцах с покрытием проводили в 3% растворе NaCl. Электрохимическое поведение покрытий оценивали плотностью тока коррозии и поляризационным сопротивлением (при коррозионном потенциале). Показано, что исследуемые покрытия электрохимически активны, а коррозионные процессы протекают не только на подложке в несплошностях покрытия, но и на его поверхности. Многослойные покрытия TiN-TiCN-TiCN с максимальными величинами объемной доли трехкомпонентной фазы TiC_{0,496}N_{0,502} и степенью текстурированности, минимальными величинами карбидной фазы TiC и Ti, диаметра кристаллитов, внутренних напряжений и деформации кристаллической решетки имеют самую низкую плотность тока коррозии 0,75 мкА·см⁻² среди исследованных покрытий. Ниобий повышает коррозионную стойкость, но присутствие значительного количества карбидной фазы TiC в покрытии TiNbCN снижает данный эффект.

Ключевые слова: многослойные покрытия TiCN в TiNbCN, структура и электрохимическое поведение, 3% раствор NaCl.

Многофункциональные тонкие покрытия позволяют придать металлическим подложкам комплекс поверхностных свойств, таких как повышенная твердость и ударная вязкость, стойкость к износу, эрозии, окислению и коррозии [1]. Широкий спектр различных твердых покрытий, в том числе и TiCN, используют в промышленности для повышения работоспособности деталей, инструментов и пар трения в многофакторных условиях эксплуатации [2—16]. Покрытие TiNbCN

открывает возможности для дальнейшей работы по улучшению механических и коррозионных свойств многокомпонентных и многофазных систем [17].

Микроструктура и электрохимическое поведение покрытий TiC_xN_{1-x} и TiNbC_xN_{1-x} зависят от содержания углерода и азота в покрытии [18]. Данные элементы покрытий TiC_xN_{1-x} и TiNbC_xN_{1-x} можно регулировать, изменяя способ и технологические параметры процесса нанесения. Покрытия TiCN и TiNbCN в основном получают методами магнетронного распыления (МР) [19—24] и электродугового испарения (ЭДИ) с различным составом мишеней и газовых смесей [25—27]. Изменение соотношения CH₄/N₂ в газовой смеси приводит к широкому диапазону составов покрытия TiCN, от субстехиометрического при 10 об. % CH₄ до сверхстехиометрического (C + N > 50 ат. %) при 35 об. % CH₄. Сверхстехиометрические покрытия характеризуются наличием градиента состава в

Каменева Анна Львовна, профессор.

E-mail: annkam789@mail.ru

Бублик Наталья Владимировна, аспирант.

E-mail: knv143@mail.ru

Кичигин Владимир Иванович, ведущий научный сотрудник.

E-mail: kichigin@psu.ru

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2022 г.

© Каменева А. Л., Бублик, Н. В., Кичигин В. И., 2022

объеме покрытия [19]. Содержание С и N в покрытии уменьшается с увеличением напряжения смещения на подложке ($U_{см}$). Зависимость состава покрытия TiCN от $U_{см}$ связана с эффектами повторного напыления и химического травления [19].

Коррозионная стойкость покрытий TiCN снижается с увеличением содержания в них углерода [19]. Вероятно это связано с высокой плотностью дефектов в покрытиях TiCN, которые характеризуются высокой твердостью и остаточными напряжениями. В области низкого содержания углерода в покрытиях TiCN обнаружена иная зависимость коррозионной стойкости от концентрации углерода: скорость коррозии в моделируемой жидкости организма проходила через минимум при 2,05 ат. % С [22]. Установлено, что плотность тока коррозии $i_{корр}$ для покрытия TiCN ниже, чем для покрытий TiN и TiC в растворе Хенкса [28]. Следует отметить, что расхождение в литературных данных по скорости коррозии покрытий TiCN значительны. Значения $i_{корр}$ для TiCN в 3,5 % NaCl варьируются от 0,2 мкА/см² [20] до 43 мкА/см² [27]. Отмечаются также значительные колебания отношения $i_{корр.л.}/i_{корр}$ [20, 29, 30—32]; здесь $i_{корр.л.}$ и $i_{корр}$ — плотность тока коррозии для подложки и образца с покрытием, соответственно. В ряде работ $i_{корр}$ у образцов с покрытием TiCN была выше, чем $i_{корр}$ подложки [26, 27, 33]. Этот результат был получен для покрытий, нанесенных на коррозионно-стойкие подложки (CoCr, WC-Co, 316L) в основном методом ЭДИ. Таким образом, сведения о коррозионном и электрохимическом поведении покрытий TiCN, о характере связи коррозионных свойств со структурой, фазовым и элементным составом покрытий TiCN нельзя считать полными, а данные о коррозионных характеристиках покрытий TiNbCN немногочисленны [29, 34].

Цель данной работы — изучение электрохимического поведения покрытий TiCN, легированных Nb, по сравнению с их аналогами TiCN; изучение зависимости коррозионных свойств многослойных покрытий TiCN и TiNbCN от размера кристаллитов, коэффициента текстуры, содержания металла, углерода и азота в покрытиях, фазового состава и напряжения кристаллической решетки.

Материалы и методы исследования

Многослойные покрытия TiN-TiCN-TiCN (TiCN (1), TiCN (2)) и TiCN-TiNbCN (TiNbCN) наносили методом импульсного магнетронного распыления (ИМР) на автоматизированной установке UNICOAT-600, оснащенной дуальной магнетронной системой с двумя плоскими мишенями. Размер тестовых образцов составляет 10×10×3 мм. Перед напылением все испытываемые образцы (подложки) из быстрорежущей стали P18 предварительно механически полировали, очищали ацетоном, ультразвуком в бензине Нефрас, промывали водой, сушили теплым воздухом и окончательно очищали этиловым спиртом для удаления поверхностных загрязнений и оксидных слоев. После фиксации подложек вакуумную камеру откачивали до базового давления 9×10⁻⁴ Па. Ионную очистку — нагрев подложек осуществляли в среде Ar при высоком напряжении 950 В в течение 10 мин. На очищенную подложку наносили подслои Ti различной толщины для повышения адгезии покрытий к подложке (табл. 1). При нанесении покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN давление газовой смеси (0,28 Па), напряжение смещения на подложке ($U_{см} = -50$ В), ток на магнетроне с Ti мишенью (13 А) и ток на магнетроне с Nb мишенью (12 А) оставались постоянными.

Таблица 1

Технологические параметры процесса нанесения многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN

Формула покрытия	Покрытие	Толщина, мкм	Параметры нанесения покрытий		
			состав газовой смеси, %		
			N ₂	CH ₄	Ar
TiCN (1)	Подслой Ti	0,2—0,25	—	—	100
	Слой 1 TiN	0,35—0,4	4	—	96
	Слой 2 TiCN	0,4—0,45	4	4	92
	Верхний слой 3 TiCN	1,1—1,2	6,5	6,5	87
TiCN (2)	Подслой Ti	0,1—0,15	—	—	100
	Слой 1 TiN	2,5—2,6	10	—	90
	Слой 2 TiCN	1,6—1,7	10	10	80
	Верхний слой 3 TiCN	2,4—2,6	10	15	75
TiNbCN	Слой 1 TiCN	3,3—3,4	10	10	80
	Верхний слой 2 TiNbCN	0,9—1,1	10	15	75

Элементный состав, толщину, морфологию поверхности и излома многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN, их дефектность и элементный состав исследовали с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа Ultra 55 с системой микроанализа EDX [8]. Объемные доли фаз покрытий определяли в результате рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 в Cu-K α -излучении, при напряжении 30 кВ и токе 20 мкА.

По первому методу преимущественную степень ориентации покрытий (TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN) — текстурный коэффициент T_{hkl} , рассчитывали для каждой плоскости hkl кристалла [21]:

$$T_{hkl} = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum I(hkl) / I_0(hkl)}, \quad (1)$$

где $I(hkl)$, — относительная интенсивность от покрытия и стандартной порошковой картины, измеренная для каждой плоскости (111), (200), (220), (311);

n — число плоскостей, полученных с участков покрытий;

h, k, l — индексы Миллера.

При значении T_{hkl} , близком к 1, образец демонстрирует случайную ориентацию зерен, аналогичную эталонным данным ASTM. При $0 < T_{hkl} < 1$ для соответствующей плоскости (hkl) отсутствуют зерна с преимущественной ориентацией; при $T_{hkl} > 1$ (hkl) ориентация зерен образца соответствует преимущественной ориентации кристаллической плоскости. Кроме того, чем выше значение T_{hkl} , тем выше степень преимущественного роста зерна в соответствующем направлении.

По второму методу предпочтительную степень ориентации TiCN и TiNbCN — их текстурный коэффициент (T_{hkl} 1, 2) рассчитывали следующим образом: $T_{hkl} = I_{max} / I_{\Sigma}$: $T_{220} = I_{(220)TiCN} / I_{\Sigma}$ и $T_{200} = I_{(200)TiNbCN} / I_{\Sigma}$, где I_{max} — интенсивность максимального пика дифрактограммы, I_{Σ} — сумма интенсивностей всех пиков дифрактограммы.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

где D_{hkl} — весовой объемный размер кристаллита;

λ — длина волны излучения (0,15406 нм);

β — интегральная ширина отражения (в радианах 2θ);

θ — угол между падающим лучом и плоскостями рассеяния;

K — постоянная Шеррера.

Постоянная Шеррера для кубических кристаллитов может быть рассчитана для каждого отражения по формуле (3) [35]:

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 (6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}}, \quad (3)$$

$$K_{111} = 1,15, K_{200} = 1, K_{220} = 1,06, K_{311} = 1,14.$$

Деформацию кристаллической решетки оценивали по соотношению $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{ASTM} - a}{a_{ASTM}}$, где a и a_{ASTM} — параметр кристаллической решетки покрытия и эталонного порошкового образца, измеренные в каждой соответствующей плоскости (hkl).

a_{ASTM} — параметр кристаллической решетки покрытия и эталонного порошкового образца, измеренные в каждой соответствующей плоскости (hkl).

Электрохимические измерения (поляризационные кривые, спектры импеданса) проводили в 3 масс. % растворе NaCl (на открытом воздухе) при комнатной температуре (19—22 °C). Электрохимическая ячейка, подготовка электродов и ход измерений описаны в [9, 10]. Все электродные потенциалы указаны относительно стандартного водородного электрода.

После погружения электрода в рабочий раствор контролировали потенциал коррозии $E_{корр}$ до достижения установившегося потенциала (60—90 мин). Затем был получен спектр импеданса на $E_{корр}$ (диапазон частот f от 10 кГц до 0,01 Гц, 10 точек на декаду, среднеквадратическая амплитуда переменного потенциала 10 мВ) и измерена анодная потенциодинамическая поляризационная кривая от $E_{корр}$ до $E \approx 1,5$ В при потенциальной скорости развертки 5 мВ/с. Измерения проводили с помощью потенциостата Solartron 1287 и анализатора частотных характеристик Solartron 1255 (Solartron Analytical). Для измерений и обработки данных использовали программы CorrWare, ZPlot, CorrView и ZView (Scribner Associates, Inc.).

Коррозионное поведение покрытий характеризовалось плотностью тока коррозии i_{corr} и поляризационным сопротивлением R_p . Плотности тока коррозии определяли путем экстраполяции линий Тафеля к коррозионному потенциалу, поляризационное сопротивление находили по импедансным данным как низкочастотный предел действительной части импеданса.

Результаты и обсуждение

Дифрактограммы участков покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN представлены на рис. 1.

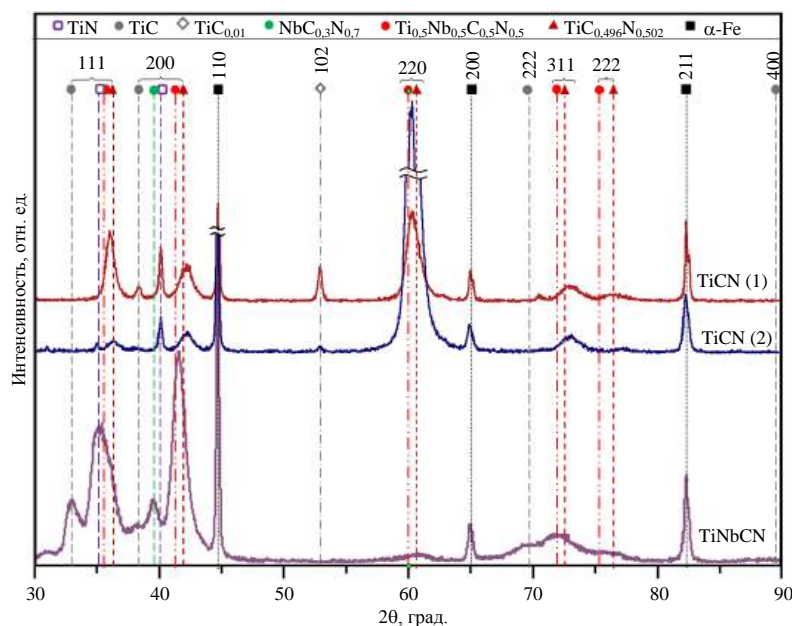


Рис. 1. Дифрактограммы участков покрытий TiCN (1), TiCN (2), TiNbCN

В процессе формирования многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN образовались кубические фазы с-TiN, с-TiC, с-TiC_{0,496}N_{0,502}, с-NbC_{0,3}N_{0,7} и с-Ti_{0,5}Nb_{0,5}C_{0,5}N_{0,5}. Фазовый и элементный составы покрытий представлены в табл. 2 и табл. 3. Основной фазой многослойных покрытий TiCN (1) и TiCN (2) является кубическая фаза с-TiC_{0,496}N_{0,502}, дополнительные фазы — кубические фазы с-TiC и с-TiN, гексагональная фаза h-TiC_{0,01}. Максимальная объемная доля трехкомпонентной фазы с-TiC_{0,496}N_{0,502} при минимальных объемных долях карбидных фаз с-TiC и h-TiC_{0,01} соответствует покрытию TiCN (2). Многослойное покрытие TiNbCN формируется на основе четырехкомпонентной с-Ti_{0,5}Nb_{0,5}C_{0,5}N_{0,5} и двухкомпонентной с-TiC и дополнительной трехкомпонентной с-NbC_{0,3}N_{0,7} фаз (см. табл. 2).

Для оценки градиента элементного состава многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN по поверхности анализировали соотношения: C/C+N, M/C+N и Fe/Ar/O для различных участков покрытия: основного покрытия, капельных тел и несплошностей (см. табл. 3).

Рефлексы (111) и (200) фазы с-TiC_{0,496}N_{0,502} находятся между аналогичными рефлексами фаз с-TiC и с-TiN. Этот факт подтверждает модель твердого раствора TiCN, предложенную Levi [17]. Рефлексы (111) и (200) фазы с-Ti_{0,5}Nb_{0,5}C_{0,5}N_{0,5} расположены между аналогичными рефлексами фаз TiCN и NbCN, поскольку сдвиги имеют одинаковое направление и рефлексы принадлежат ГЦК-решетке. Такое расположение пиков объясняется взаимным замещением атомов C и N с разным атомным радиусом и образованием твердого раствора TiCN и TiNbCN при осаждении покрытий [27]. В связи с этим значения параметра кристаллической решетки TiCN для всех кристаллографических отражений находятся между аналогичными параметрами TiC (ASTM 03-065-8803) и TiN (ASTM 00-006-0642), а также значения параметров кристаллической решетки TiNbCN для всех кристаллографических плоскостей находятся между аналогичными параметрами TiCN (TiC_{0,496}N_{0,502}, ASTM 03-065-9875) и NbCN (NbC_{0,3}N_{0,7}, ASTM 04-005-9730): $a_{\text{TiN}} < a_{\text{TiCN}} < a_{\text{TiC}}$ и $a_{\text{TiCN}} < a_{\text{TiNbCN}} < a_{\text{NbCN}}$ (табл. 4).

Таблица 2

Фазовый процент (V, %) покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN

Формула покрытия	Покрытие	TiC _{0,496} N _{0,502}	Ti _{0,5} Nb _{0,5} C _{0,5} N _{0,5}	TiC (TiC _{0,01})	TiN	NbC _{0,3} N _{0,7}
TiCN (1)	TiN-TiCN-TiCN	84,29	—	4,15(5,65)	5,91	—
TiCN (2)	TiN-TiCN-TiCN	96,15	—	0,66	3,19	—
TiNbCN	TiCN-TiNbCN	—	71,74	15,77	—	7,3

Таблица 3

Элементный состав покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN (ат. %)

Формула покрытия	Химическая формула	Ti	Nb	C	N	C/C+N	M/C+N	Fe/Ar/O
TiCN (1)	TiC _{0,5} N _{0,5}	49,73	—	24,76	24,74	0,50	1,00	0,28/0,48/—
TiCN (2)	TiC _{0,496} N _{0,504}	47,53	—	25,68	26,05	0,50	0,92	0,28/0,46/—
TiNbCN	Ti _{0,51} Nb _{0,49} C _{0,53} N _{0,47}	20,79	19,85	29,02	25,98	0,53	0,81	0,79/—/3,58

Таблица 4

Параметр кристаллической решетки покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN для плоскостей (111), (200), (220), (311) из эксперимента и JCPDS

Номер покрытия	$\alpha\text{TiC}_{0,496}\text{N}_{0,502}(\alpha\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5})$							
	(111)		(200)		(220)		(311)	
	<i>a</i> , нм	$\Delta a/a$	<i>a</i> , нм	$\Delta a/a$	<i>a</i> , нм	$\Delta a/a$	<i>a</i> , нм	$\Delta a/a$
TiCN (1)	0,4306	+0,70·10 ⁻²	0,4248	-0,46·10 ⁻³	0,4340	+0,015	0,4284	+0,21·10 ⁻²
TiCN (2)	0,4278	+0,47·10 ⁻³	0,4276	0	0,4334	+0,013	0,4294	+0,44·10 ⁻²
TiNbCN	0,4396	+0,37·10 ⁻²	0,4336	+0,1·10 ⁻¹	0,4307	-0,017	0,4345	-0,80·10 ⁻²

По результатам химического анализа можно сделать вывод, что покрытия TiCN (1) и TiCN (2) соответствуют стехиометрическому соотношению соединения $\text{TiC}_{0,496}\text{N}_{0,502}$, а покрытие TiNbCN соответствует стехиометрическому соотношению соединения $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ (ASTM 04-015-1410). Небольшое количество кислорода в многослойных покрытиях является остаточным кислородом, который может присутствовать в камере во время осаждения.

Многослойные покрытия TiCN (1) и TiCN (2) представляют собой поликристаллические материалы с преимущественным направлением кристаллизации (220) ($\text{TiC}_{0,496}\text{N}_{0,502}$, JCPDS 03-065-9875). Интенсивность пика (220) для покрытия TiCN (2), нанесенного при максимальном содержании CH_4 в газовой смеси, значительно превышает интенсивность аналогичного пика покрытия TiCN (1). Двухтекстурное многослойное покрытие TiNbCN представляет собой поликристаллический материал с направлениями кристаллизации (111), (200) и (220), из которых пиковая интенсивность плоскости (220) имеет максимальную интенсивность. Максимальная предпочтительная ориентация (220) для покрытий TiCN (1) и TiCN (2) и для покрытия TiNbCN (200) показывают, что зерна в покрытиях будут расти преимущественно в этих направлениях, которые способствуют уменьшению свободной энергии Гиббса системы. Обычно это связано с конкуренцией между поверхностной энергией и энергией деформации [30].

В дифрактограммах многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN также наблюдаются минимальные интенсивности пиков (200) и (311) и (220) и (311), соответственно. Наличие небольшого дифракционного пика (222) исключает интенсивный пик (111). Отражений от аморфного CN_x не обнаружено, что соответствует высокой степе-

ни кристалличности всех слоев многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN.

Разнонаправленные отклонения положений плоскостей (111), (200), (220) и (311) в многослойных покрытиях TiCN (1) и TiNbCN относительно аналогичных положений порошкового образца свидетельствуют о неоднородности напряжений в данных покрытиях (см. табл. 4). Значения однородных напряжений в разных плоскостях покрытия TiCN (2) ниже по сравнению с гетерогенными напряжениями в покрытиях TiCN (1) и TiNbCN. Эволюция напряжений в покрытиях TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN сочетается с интенсивным уширением этих пиков и свидетельствует о минимальном размере кристаллитов покрытий.

В табл. 5 приведены текстурные коэффициенты T_{hkl} для различных кристаллических плоскостей для покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN, определенные по формуле (1). Покрытия TiCN (1) и TiCN (2) с $T_{220} = 2,12$ и $T_{220} = 3,56$ соответственно имеют предпочтительную ориентацию кристаллической плоскости (220). По второму способу покрытие TiCN (2) также имеет максимальную степень текстуры $T_{hkl 2} = 0,49$. Покрытие TiNbCN с $T_{200} = 2,60$ имеет преимущественную ориентацию кристаллической плоскости (200).

Средний размер кристаллитов (D_{hkl}) в покрытиях TiCN (1) изменяется в более широком диапазоне 15,0—20,8 нм по сравнению с покрытием TiCN (2) с постоянным $D_{hkl} = 9,4$ нм. Более узкий диапазон D_{hkl} 5,5—9,4 нм соответствует покрытию TiNbCN. Размеры кристаллитов покрытий приведены в табл. 5. Минимальный размер кристаллитов соответствует покрытиям TiCN (2) и TiNbCN.

На рис. 2 представлены морфология поверхности и изломы многослойных покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN, полученных с использованием мишени из Ti в газовой смеси Ar, N_2 и CH_4 и исследованных с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Таблица 5

Рассчитаны текстурные коэффициенты плоскостей (111), (200), (220), (311) покрытий TiCN (1), TiCN (2) и TiNbCN и размер его зерна (D_{hkl})

Номер покрытия	Покрытие	$T_{hkl 1}$				$T_{hkl 2}$	D_{hkl} , нм			
		(111)	(200)	(220)	(311)		(111)	(200)	(220)	(311)
TiCN (1)	TiCN (1)	0,92	0,32	2,12	0,64	0,38	17,7	—	15,0	20,8
TiCN (2)	TiCN (2)	0,04	0,08	3,56	0,32	0,49	—	—	9,4	—
TiNbCN	TiNbCN	0,64	2,60	0,12	0,64	0,35	5,5	9,4	—	8,8

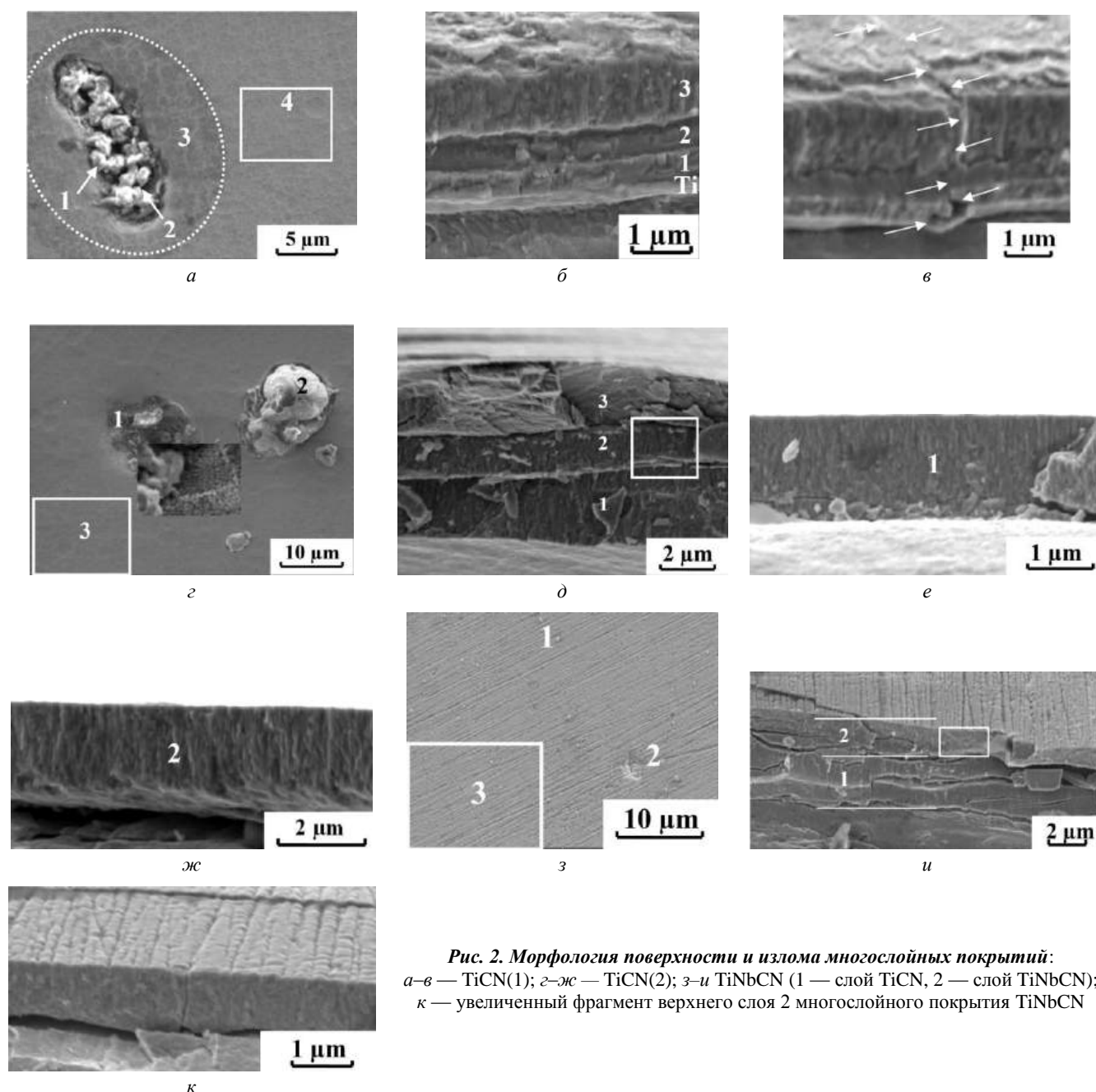


Рис. 2. Морфология поверхности и излома многослойных покрытий:
 а–в — TiCN(1); з–ж — TiCN(2); з–и TiNbCN (1 — слой TiCN, 2 — слой TiNbCN);
 к — увеличенный фрагмент верхнего слоя 2 многослойного покрытия TiNbCN

На рис. 2, а показано многослойное покрытие TiCN (1), нижние слои которого TiN и TiCN были нанесены при минимальном содержании N_2 и CH_4 (4 %). Микрокапли образовывались в единичных несплошностях поверхности покрытия TiCN (1) из-за неравновесных условий осаждения. Элементный состав микрокапель $Ti:C:N = 40,31:30,78:28,07$ с отношением $M/C + N = 0,68$ (участок 1 на рис. 2, а), пустоты вокруг микрокапель $Ti:C:N = 36,91:34,29:9,77$ с $M/C + N = 0,84$ (участок 2 на рис. 2, а) и область вокруг несплошности $Ti:C:N = 32,38:39,65:12,34$ с $M/C + N = 0,63$ (область 3 на рис. 2, а) сильно отличается от состава основного покрытия $Ti_{0,49}C_{0,49}N_{0,51}$ с $M/C + N = 0,98$ (область 4 на рис. 2, а). Основное покрытие TiCN (1) содержит максимальное количество Ti и

максимально соответствует стехиометрическому составу. Трехслойная столбчатая структура покрытия TiCN (1) отделена от подложки подслоем Ti толщиной 250—260 нм (рис. 2, б). Первые два слоя TiN и TiCN толщиной 400 нм и 450 нм имеют столбчатую крупнозернистую структуру с диаметром кристаллитов в диапазоне от 50 до 130 нм в сочетании с большим количеством аморфной фазы. Верхний слой TiCN с диаметром кристаллитов 50 нм более плотный и однородный по толщине по сравнению со слоями 1 и 2 основного покрытия. Многослойное покрытие TiCN (1) растрескалось при изготовлении его излома из-за образования неоднородных напряжений при нанесении покрытия (рис. 2, в). Растущая вершина трещины находится в зоне растяжения между подслоем Ti и слоем 1 TiN.

Трехслойное покрытие TiCN (2) показано на рис. 2, *г—ж*. На поверхности плотного верхнего слоя покрытия TiCN (2), образовавшегося при увеличении содержания N_2 и CH_4 в газовой смеси до 10 % и для верхнего слоя — до 15 %, одиночная область с неглубоким разрывом с наноразмерной внутренней структурой (рис. 2, *г*). Единственный участок несплошности Ti:C:N = 47,76:32,18:19,35 с М/С + N = 0,93 и микрокапли Ti:C:N = 33,73:31,50:34,39 с М/С + N = 0,51 также отличаются по составу от всей поверхности стехиометрического покрытия $Ti_{0,48}C_{0,5}N_{0,5}$ с М/С + N = 0,93 (рис. 2, *г*). Первые два слоя TiN и TiCN толщиной 2,6 мкм и 1,7 мкм имеют мелкоячеистую столбчатую структуру с диаметром кристаллитов 20—30 нм (рис. 2, *д—ж*). На рис. 2, *д* выделена область отслоения слоев TiN и TiCN, образовавшаяся при изготовлении излома покрытия. Локальное отслоение слоев TiN и TiCN многослойного покрытия обусловлено низкой адгезионной прочностью слоев в данной локальной области. Растрескивания слоев не произошло из-за минимальных однородных напряжений в покрытии TiCN (2). Снижение отношения М/С + N в основном покрытии TiCN (2) по сравнению с таким же соотношением в покрытии TiCN (1) с 0,98 до 0,93 обусловлено меньшим содержанием Ti в покрытии TiCN (2).

Двухслойное покрытие TiNbCN показано на рис. 2, *и—к*. Рельефная поверхность верхнего слоя TiNbCN толщиной 0,9—1,1 мкм идеально плотная (рис. 2, *к*). Блочное разрушение верхнего слоя TiNbCN двухслойного покрытия при его изломе обусловлено большими, чем у покрытий TiCN (1) и TiCN (2), неоднородными внутренними напряжениями и деформацией кристаллической решетки (рис. 2, *и*). Трещина зарождается в слое TiNbCN и развивается до подложки, разрушая слой TiCN толщиной 3,3—3,4 мкм многослойного покрытия TiCN-TiNbCN. Трещины в слое 1 развиваются как перпендикулярно, так и параллельно подложке (рис. 2, *и*). Нестехиометрический состав основного покрытия Ti:Nb:C:N = 20,04:19,11:21,26:38,81 с М/С + N = 0,66 и единичных мелких микрокапель Ti:Nb:C:N = 20,12:19,24:21,72:38,25 с М/С + N = 0,66 незначительно отличается. Значительное снижение элементов покрытия Ti:Nb:C:N = 14,16:9,44:15,67:11,68 с М/С + N = 0,86 в единичных мелких несплошностях поверхности объясняется большим количеством Fe из подложки. Максимальное содержание углерода имеют капельные тела покрытия (рис. 2, *з*).

Электрохимическое поведение покрытий

Поляризационные кривые для подложки и образцов с покрытиями представлены на рис. 3.

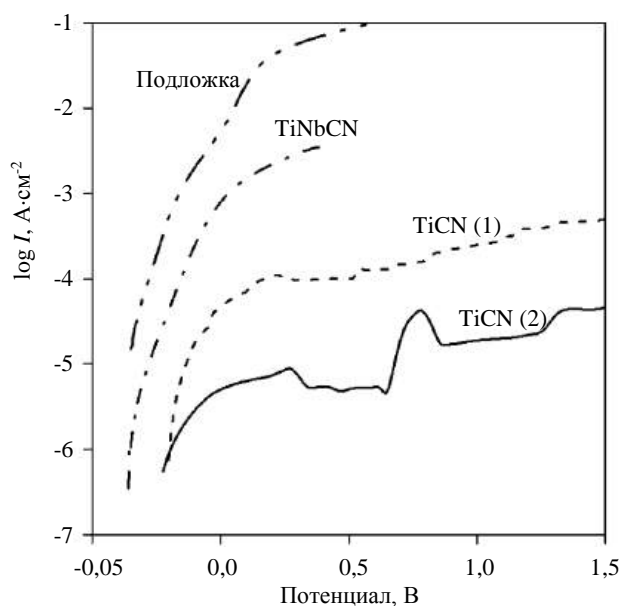


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые для покрытий TiCN и TiNbCN в 3% NaCl

Как следует из рис. 3, покрытия значительно снижают анодные токи. Не совсем гладкая поляризационная кривая для TiCN (2) может быть связана с влиянием дефектов покрытия. Полученные значения плотности тока коррозии $i_{корр}$ приведены в табл. 6.

Таблица 6

Потенциалы коррозии и плотности тока коррозии покрытий в 3% растворе NaCl

Покрытие	$E_{корр}$, В	$i_{корр}$, $mA \cdot cm^{-2}$
—	– 0,330	16,7
TiCN (1)	– 0,203	2,75
TiCN (2)	– 0,245	0,75
TiNbCN	– 0,260	2,23

Как видно из табл. 6, покрытия TiCN (1) и TiNbCN замедляют скорость коррозии примерно в 6—7 раз; покрытие TiCN (2) более эффективно. Не слишком высокие защитные свойства покрытий TiCN в растворе NaCl согласуются с данными работ [19, 27, 31]; небольшая разница между коррозионной стойкостью TiNbCN и TiCN согласуется с данными Prunsi et al. [28].

Для всех покрытий верхние слои, определяющие электрохимическое поведение многослойных покрытий, плотные и малодефектные (см. рис. 2), однако покрытия характеризуются внутренними напряжениями. Пониженное содержание карбидной фазы TiC благоприятно влияет на коррозионную стойкость карбонитридных покрытий. Кроме того, достаточно низкая скорость коррозии покрытия TiCN (2) может быть связана с минимальным

размером кристаллитов и максимальной степенью его текстурированности. Ниобий также улучшает коррозионную стойкость, но присутствие значительного количества фазы TiC в TiNbCN заметно снижает этот эффект. Более высокое внутреннее напряжение в покрытии TiNbCN также является фактором, отрицательно влияющим на коррозионную стойкость данного покрытия.

Существуют некоторые разногласия по поводу электрохимической активности/инертности поверхности покрытий TiCN. Антунес и др. предполагают, что покрытие TiCN является инертным [26]. В таком случае коррозионное поведение образца с покрытием определяется подложкой в порах покрытия. Согласно Matei и др. [27], невысокая коррозионная стойкость покрытия TiCN может быть связана с реакцией углерода с электролитом. Речь, по-видимому, идет об электрохимическом взаимодействии углерода, т. к. скорость коррозии определялась электрохимическими методами. Стандартные потенциалы реакций $C (т) + 2H_2O = CO_2 (г) + 4H^+ + 4e^-$ и $C (т) + H_2O = CO (г) + 2H^+ + 2e^-$ равны 0,206 В и 0,517 В соответственно [36], т. е. равновесные потенциалы $E_{эkv}$ при pH 6,5 (примерно соответствует 3% NaCl) будут равны — 0,178 В и 0,133 В. Коррозионные потенциалы исследованных покрытий (см. табл. 6) более отрицательны, чем эти значения. Поэтому указанные анодные реакции не могут протекать при $E_{корр}$, тем более что значения $E_{эkv}$ соответствуют реакциям свободного углерода, тогда как в покрытии должно происходить окисление углерода, связанного с другими атомами. На поверхности покрытия TiCN при $E_{корр}$ могут протекать процессы ионизации титана с образованием его кислородсодержащих соединений, например, гидратированных оксидов Ti(III) и Ti(IV). Это согласуется с обнаружением оксидов железа и титана на поверхности покрытия TiCN (реактивное магнетронное напыление) после выдержки 350 мин в 0,5 М растворе Na_2SO_4 [19]. В работах [21, 26, 37] отмечена хорошая электропроводность TiCN. Таким образом, покрытие TiCN более вероятно имеет электрохимически активную поверхность, чем инертную.

Спектры импеданса образцов с покрытием в $E_{корр}$ приведены на рис. 4. На данном графике действительная и мнимая части импеданса обозначены Z' и Z'' , соответственно. Графики Найквиста для покрытий TiCN и TiNbCN имеют простую полукруглую форму, графики Боде — симметричны, т. е. спектры импеданса для данных покрытий имеют одну постоянную времени.

Экспериментальные спектры импеданса можно аппроксимировать эквивалентной схемой, показанной на рис. 5.

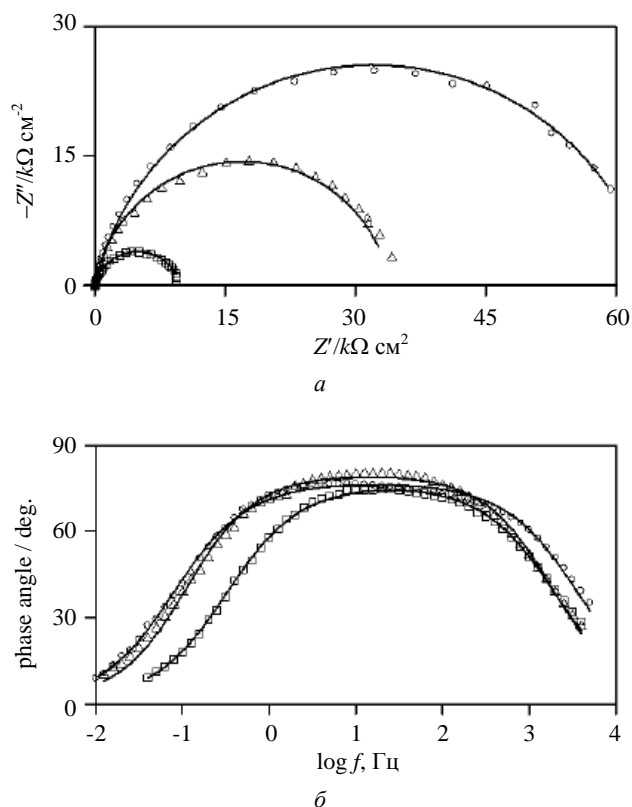


Рис. 4. Кривые Найквиста (а) и Боде (б) для покрытий TiCN и TiNbCN в 3% NaCl при $E_{корр}$:

(Δ) — TiNbCN; (□) TiCN (1); (○) TiCN (2). Символы — экспериментальные данные, линии — данные, соответствующие эквивалентной схеме на рис. 5

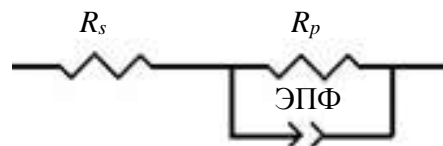


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема

СРЕ Значения хи-квадрата составляли от $3,7 \times 10^{-4}$ до $4,7 \times 10^{-4}$ (при использовании взвешивания по модулю). Аналогично, схема с одной временной константой (см. рис. 5) была использована также для некоторых других PVD покрытий в различных средах [36—40].

Наличие в цепи элемента постоянной фазы (ЭПФ) вместо емкости двойного слоя может быть связано с различными неоднородностями на границе раздела покрытие/раствор. Допуск ЭПФ равен $Y_{ЭПФ} = Q(j\omega)^p$, где j — мнимая единица, $\omega = 2\pi f$ — угловая частота, Q и p — параметры ЭПФ.

Номиналы элементов эквивалентной схемы приведены в табл. 7. Для необратимого переноса заряда, для которого межфазный импеданс представляет собой параллельную комбинацию ЭПФ и сопротивления переносу заряда, было получено уравнение (4) [41]

$$Q = C_{dl}^p \left(R_s^{-1} + R_p^{-1} \right)^{1-p} \quad (4)$$

где Q и $0 < p < 1$ — параметры ЭПФ;

C_{dl} — емкость двойного слоя;

R_s — сопротивление раствора;

R_p — переходное сопротивление.

Следовательно,

$$C_{dl} = \left[Q / \left(R_s^{-1} + R_p^{-1} \right)^{1-p} \right]^{1/p}. \quad (5)$$

Значения емкости двойного слоя C_{dl} , найденные по формуле (5) также приведены в табл. 7. Обратите внимание, что эти значения приближаются к емкости двойного слоя для гладких металлических поверхностей. Полученные значения C_{dl} относятся к границе раздела покрытие/раствор. Если бы покрытие было инертным и емкость определялась только вкладом двойного слоя на границе подложка/раствор в порах покрытия, то значения C_{dl} были бы значительно меньше.

Таблица 7

Значения элементов в эквивалентной схеме для карбонитридных покрытий в 3 % NaCl при $E_{корр}$

Покрытие	R_p , кОм·см ²	Q , Ф·см ⁻² ·с ^(p-1)	P	C_{dl} , Ф·см ⁻²
TiCN (1)	9870	$5,55 \cdot 10^{-5}$	0,854	$1,4 \cdot 10^{-5}$
TiCN (2)	64100	$2,85 \cdot 10^{-5}$	0,858	$6,8 \cdot 10^{-6}$
TiNbCN	33900	$4,03 \cdot 10^{-5}$	0,896	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Как отмечалось выше, поверхность покрытия TiCN электрохимически активны. При коррозионном потенциале в растворе NaCl катодная реакция восстановления кислорода протекает одновременно с анодной реакцией с участием материала покрытия. Можно ожидать, что будет применима более сложная эквивалентная схема, поскольку как катодная реакция электровосстановления O_2 , так и анодная реакция ионизации Ti на TiCN являются многостадийными процессами. Например, как было предложено в [9], анодная реакция на покрытии ZrN включает четыре стадии. Однако импеданс процессов, включающих несколько последовательных стадий, можно упростить до параллельного сочетания емкости C и сопротивления R [42, 43]. В таком случае емкость C может представлять емкость двойного электрического слоя C_{dl} или может быть равна сумме C_{dl} и некоторой псевдоемкости. В нашем случае емкость, соединенная параллельно с R_p , достаточно мала 14 — 15 мкФ·см⁻², даже несколько меньше, чем емкость покрытия TiCN (2) (см. табл. 7). Данную емкость можно идентифицировать, как емкость двойного слоя. Такую ситуацию можно наблюдать, когда первой стадией электродной реакции является

скорость определяющей стадии. Если межфазный импеданс как катодной, так и анодной реакции моделировать параллельной комбинацией емкости и сопротивления, то суммарный импеданс электродов при $E_{корр}$ будет представлять собой параллельную RC-цепь или схему с использованием ЭПФ емкостного типа (см. рис. 5).

Заключение

Методом импульсного магнетронного распыления получено несколько многослойных покрытий на основе слоев TiCN и TiNbCN с различным соотношением входящих элементов и фаз. Для данных покрытий методами РФА и СЭМ исследованы толщина, степень текстурированности, размер кристаллитов, параметр кристаллической решетки, внутренние микронапряжения, деформация кристаллической решетки, морфология поверхности и ее дефектность. Электрохимическими методами исследованы коррозионное поведение покрытий в 3% растворе NaCl (поляризационные кривые, спектроскопия электрохимического импеданса).

Плотность тока коррозии покрытий составляет около 1 — 3 мкА·см⁻². Многослойное покрытие TiCN (2), полученное при более высоком содержании N_2 и CH_4 в газовой смеси, характеризуется максимальным содержанием фазы $TiC_{0,496}N_{0,502}$, минимальным содержанием фазы TiC, максимальной степенью текстурированности, минимальным размером кристаллитов, более низкими внутренними напряжениями и деформацией кристаллической решетки, минимальным содержанием Ti. Данное покрытие имеет наименьшую скорость коррозии среди исследованных покрытий. Ниобий повышает коррозионную стойкость, но присутствие значительного количества карбидной фазы TiC в покрытии TiNbCN снижает этот эффект.

Электрохимические измерения показывают, что поверхность покрытия TiCN электрохимически активна. При коррозионном потенциале в растворе NaCl катодная реакция восстановления кислорода протекает одновременно с анодной реакцией с участием материала покрытия. Эквивалентная электрическая схема, которая соответствует данным импеданса, представляет собой параллельную комбинацию поляризационного сопротивления и элемента постоянной фазы, моделирующую двойной электрический слой на границе раздела покрытие/раствор.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение фундаментальных научных исследований (FSNM-2020-0026).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Aperador W., Amaya C., Caicedo J. C.** Determination of the best behavior of $[\text{TiCN}/\text{TiNbCN}]_n$ multilayer coating on erosion-corrosion resistance with varying particle angular velocity // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 5275—5286.
2. **Bhaskar U. K., Pradhan S. K.** Mechano-synthesis of nanocrystalline $\text{Ti}_{0.9}\text{C}_{0.1}\text{N}$ at room temperature and its microstructural aspects // *Mater. Sci. Eng.* 2012. V. A 534. P. 400—407.
3. **Kameneva A. L.** The influence of TiN, ZrN and $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{N}$ layers of anti-friction multi-layer coatings on corrosion resistance of hard alloy in sodium hydroxide solution // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 1381—1391.
4. **Kameneva A. L., Karmanov V. V., Dombrovsky I. V.** Physical and mechanical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films prepared by different ion-plasma methods // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 762—771.
5. **Kameneva A. L., Kichigin V. I., Soshina T. O., Karmanov V. V.** Using $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coating to enhance corrosion resistance of tool steel in sodium chloride solution // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 1148—1156.
6. **Antsiferov V. N., Kameneva A. L.** Experimental study of the structure of multicomponent nanostructured coatings on the basis of Ti-Zr-N alloys formed by ionic plasma methods // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. V. 48. P. 485—499.
7. **Kameneva A. L., Guselnikova L. N., Soshina T. O.** Establishing the relationship between substrate bias voltage and formation process of single component ion-plasma's thin film based on TiN by electric-arc evaporation // *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 2011. V. 9. P. 34—39.
8. **Kameneva A., Antonova N., Pesin M., Makarov V., Nikitin S., Bublik N.** Structural and phase transformations control in Ti and Al cathode materials, WC-Co substrate, and $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coating to improve their physico-mechanical and wear properties // *Int. J. Refract. Hard Met.* 2022. V. 102. P. 105726.
9. **Kameneva A. L., Kichigin V. I.** Corrosion, wear, and friction behavior of a number of multilayer two-, three- and multi-component nitride coatings on different substrates, depending on the phase and elemental composition gradient // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 489. P. 165—174.
10. **Kameneva A. L., Kichigin V. I., Lobov N. V., Kameneva N. V.** Data on the effect of structure, elemental and phase composition gradient of nitride multilayer coatings on corrosion protection of different substrates in 3 % NaCl and 5 % NaOH solutions // *Data in Brief.* 2019. V. 27. P. 104796.
11. **Замалетдинов И. И., Кичигин В. И., Каменева А. Л., Онянов А. А., Клочков А. Ю.** Влияние покрытий ZrN на коррозионное поведение сплава ВК8 // *Коррозия: материалы, защита.* 2010. № 7. С. 34—43.
12. **Замалетдинов И. И., Кичигин В. И., Каменева А. Л., Клочков А. Ю.** Влияние покрытий TiN на коррозионное поведение сплава ВК8 // *Коррозия: материалы, защита.* 2011. № 6. С. 32—38.
13. **Kameneva A. L.** Model of structural zones of the tin and tialn coatings formed by the arc evaporation of metal in AN active gas medium // *Russian J. Non-Ferrous Metals.* 2013. T. 54. № 6. С. 541—547.
14. **Kan B., Wu W., Yang Z., Zhang X., Li J.** Effects of hydrostatic pressure and pH on the corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 8861. P. 115134.
15. **Su H., Wei S., Liang Y., Wang Y., Wang B., Yuan Y.** Pitting behaviors of low-alloy high strength steel in neutral 3.5 wt% NaCl solution based on in situ observations // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 86315. P. 114056.
16. **Refait P., Rahal C., Masmoudi M.** Corrosion inhibition of copper in 0.5 M NaCl solutions by aqueous and hydrolysis acid extracts of olive leaf // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 85915. P. 113834.
17. **Caicedo J. C., Amaya C., Yate L., Gómez M. E., Zambrano G., Alvarado-Rivera J., Muñoz-Saldaña J., Prieto P.** TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 5898—5904.
18. **Senna L. F., Achete C. A., Simão R. A., Hirsch T.** Comparative study between the electrochemical behavior of TiN, TiC_xN_y and CrN hard coatings by using microscopy and electrochemical techniques // *Mater. Res.* 2001. V. 4. P. 137—141.
19. **Senna L. F., Achete C. A., Hirsch T., Freire Jr. F. L.** Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 1997. V. 94—95. P. 390—397.
20. **Madaoui, Saoula N., Zaid B., Saidi D., Si Ahmed A.** Structural, mechanical and electrochemical comparison of TiN and TiCN coatings on XC48 steel substrates in NaCl 3.5 % water solution // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 312. P. 134—138.
21. **Chen Y., Xu J., Jiang S., Xie Z.-H., Munroe P., Kuai S.** Corrosion-resistant, electrically conductive TiCN coatings for direct methanol fuel cell // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 422. P. 127562.
22. **Qianzhi Wang, Fei Zhou, Zhifeng Zhou, Lawrence Kwok-Yan Li, Jiwang Yan.** Electrochemical performance of TiCN coatings with low carbon concentration in simulated body fluid // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 253. P. 199—204.
23. **Shtansky D. V., Gloushankova N. A., Sheveiko A. N., Kharitonova M. A., Moizhess T. G., Levashov E. A., Rossi F.** Design, characterization and testing of Ti-based multicomponent coatings for load-bearing medical applications // *Biomaterials.* 2005. V. 26. P. 2909—2924.
24. **Vijayasarithi P., Prabhu P., Rajaram G.** Experimental and investigation of nano composite coated Ti-CN surfaces with ball-cratering test method // *World Engineering & Applied Sciences Journal.* 2016. V. 7. P. 85—91.
25. **Karlsson L., Hultman L., Johansson M. P., Sundgren J.-E., Ljungcrantz H.** Growth microstructure and mechanical properties of arc evaporated $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) films // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 126. P. 1—14.
26. **Antunes R. A., Rodas A. C. D., Lima N. B., Higa O. Z., Costa I.** Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 205. P. 2074—2081.
27. **Matei A. A., Pencea I., Branzei M., Trancă D. E., Tepeș G., Sfăt C. E., Ciovița E. (Coman), Gherghilescu A. I., Stanciu G. A.** Corrosion resistance appraisal of TiN, TiCN and TiAlN coatings deposited by CAE-PVD method on WC-Co cutting tools exposed to artificial sea water // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 358. P. 572—578.
28. **Cheng Y., Zheng Y. F.** Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti-50.6 at. % Ni alloy deposited by PIII and deposition technique // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. P. 4909—4912.
29. **Pruncu C. I., Braic M., Dearn K. D., Farcau C., Watson R., Constantin L. R., Balaceanu M., Braic V., Vladescu A.** Corrosion and tribological performance of quasi-stoichiometric titanium containing carbo-nitride coatings // *Arab. J. Chem.* 2017. V. 10. P. 1015—1028.
30. **Marin E., Guzman L., Lanzutti A., Fedrizzi L., Saikonen M.** Chemical and electrochemical characterization of hybrid PVD + ALD hard coatings on tool steel // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 2060—2063.
31. **Saoula N., Madaoui N., Tadjine R., Erasmus R. M., Shrivastava S., Comins J. D.** Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* 2016. V. 616. P. 521—529.
32. **Baronins J., Podgursky V., Antonov M., Bereznev S., Hussainova I.** Electrochemical behaviour of TiCN and TiAlN gradient coatings prepared by lateral rotating cathode arc PVD technology // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 721. P. 414—418.

33. Dinu M., Pana I., Scripcu P., Sandu I. G., Vitelaru C., Vladescu A. Improvement of CoCr alloy characteristics by Ti-based carbonitride coatings used in orthopedic applications // *Coatings*. 2020. V. 10. P. 495.
34. Caballero-Gómez J., Caicedo J. C., Aperador W. Tribological performance evaluation of coated steels with TiNbCN subjected to tribo-chemical wear in Ringer's solution // *Rev. Mex. de Fis.* 2016. V. 62. P. 113—123.
35. Gusev A. I. *Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies*. — M.: Fizmatlit, 2005. <https://obuchalka.org/20180801102700/nanomateriali-nanostrukturi-nanotehnologii-gusev-a-i-2005.html>.
36. Inzelt G. In *Encyclopedia of Electrochemistry* / ed. by A. J. Bard, M. Stratmann. — Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge, 2007.
37. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides // *Handbook of Ceramic Hard Materials*. 2000. V. 7. P. 202—252.
38. Ying Li., Li Qu., Fuihui Wang. The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti, Al)N coatings in acid and salt solution // *Corr. Sci.* 2003. V. 45. P. 1367—1381.
39. Norlin A., Pan J., Leygraf C. Investigation of electrochemical behavior of stimulation/sensing materials for pacemaker electrode applications. I. Pt, Ti, and TiN coated electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. J7—J15.
40. Gengzhu Wang., Zhiwen Xie., Tian Chen., Zhenyu Chen., Xiaohang Song., Xu Gao., Xiaoguang Yu., Hua Song. Electrochemical behavior of TiAlSiN hard coatings synthesized by a multi-plasma immersion implantation and deposition technique // *Thin Solid Films*. 2015. V. 584. P. 222—227.
41. Brug G. J., A. L. G. van den Eeden, Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H. The analysis of electrode impedance complicated by the presence of a constant phase element // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 176. P. 275—295.
42. Harrington D. A. The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* 2015. V. —737. P. 30—36.
43. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 19484—19518.

Effect of phase and elemental composition, structure and texture of multilayer coatings based on TiCN and TiNbCN and substrate material on their electrochemical behavior in 3 % NaCl solution

A. L. KAMENEVA, N. V. BUBLIK

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

V. I. KICHIGIN

Perm State National Research University, Perm, Russia

Multilayer coatings based on TiCN and TiNbCN layers were obtained on P18 high speed steel by pulsed magnetron sputtering. The content of N₂ and CH₄ in the gas mixture was changed to obtain nanostructured layers with different phase and elemental composition, structure, and texture degree. The microstructure, defects, phase and elemental composition of the coatings were studied using an Ultra 55 field emission electron microscope with an EDX microanalysis system. The phase composition and texture of the coatings were determined on a Shimadzu XRD-6000 X-ray diffractometer in Cu-K_α radiation. Voltammetry and impedance spectroscopy of coated samples were carried out in 3 % NaCl solution. The electrochemical behavior of the coatings was evaluated by the corrosion current density and polarization resistance (at the corrosion potential). It is shown that the studied coatings are electrochemically active, and corrosion processes occur not only on the substrate in coating discontinuities, but also on its surface. TiN-TiCN-TiCN multilayer coatings with the maximum values of the phase percentage of the three-component phase TiC_{0.496}N_{0.502} and the texture degree, the minimum values of the carbide phase TiC and Ti, crystallite diameter, internal stresses and crystal lattice deformation have the lowest corrosion current density of 0.75 μA cm⁻² among the investigated coatings. Niobium increases corrosion resistance, but the presence of a significant amount of the TiC carbide phase in the TiNbCN coating reduces this effect.

Keywords: TiCN multilayer coatings in TiNbCN, structure and electrochemical behavior, 3% NaCl solution.

УДК 539.216.2, 538.958, 621.319.1
DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_47
EDN: MZLKQK

Оптические свойства плёнок мультиферроика феррита висмута по данным спектральной эллипсометрии

К. М. ЖИДЕЛЬ; А. В. ПАВЛЕНКО, д-р физ.-мат. наук

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на Дону, Россия

Я. Ю. МАТЯШ; Д. В. СТРЮКОВ, канд. физ.-мат. наук

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
г. Ростов-на Дону, Россия

Представлены результаты исследования структуры и оптических свойств гетероструктуры $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$, выращенной методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Для интерпретации эллипсометрических спектров с учетом данных рентгено-дифракционного анализа и атомно-силовой микроскопии использовали оптическую модель с интерфейсным нарушенным слоем. Хорошее согласие экспериментальных и теоретических спектров подтверждает возможность применения выбранной модели и позволяет достоверно определить параметры слоев. Полученные результаты можно использовать для внедрения подобных материалов в интегрированные оптические устройства.

Ключевые слова: тонкие пленки, мультиферроик, оптические свойства, спектральная эллипсометрия, феррит висмута.

Композиционные материалы на основе наноразмерных пленок мультиферроиков в физическом материаловедении интенсивно исследуют, что обусловлено интересом как с практической, так и с теоретической точек зрения [1]. К числу таких материалов относятся материалы, в которых в окрестности комнатных температур сосуществуют сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства: феррониобаты бария с редкоземельными элементами со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, соединения и твердые растворы со структурой типа перовскита [2, 3]. Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) является одним из наиболее ярких представителей данной группы материалов. Среди всех мультиферроиков BFO, является наиболее

изученным, поскольку как антиферромагнитное упорядочивание, так и СЭ проходят значительно выше 300 К [4]. BFO является магнитоэлектрическим материалом и также обладает интересными оптическими свойствами, такими, как ширина запрещенной зоны в видимом диапазоне, которая некоторыми авторами определена прямой и равной 2,7 эВ [5] или не прямой и близкой к 2,4 эВ — другими [6], большое двулучепреломление [7] и слабое поглощение в ближнем ИК-диапазоне [5]. Кроме того, предполагают сильную связь между СЭ и оптическими свойствами [8]. Наряду с большой СЭ поляризацией и низкой диэлектрической проницаемостью BFO, эта связь делает его хорошим кандидатом для фотонных устройств, таких, как электрооптические модуляторы (ЭОМ), работающие в широком диапазоне температур и частот. В ЭОМ бегущей волны полоса пропускания ограничена рассогласованием фазовых скоростей между оптическим и микроволновым сигналами, что требует значений ϵ_{eff} , близких к квадрату показателя преломления $n_{\text{BFO}} \approx 2,7$. На практике низкая ϵ_{eff} может быть достигнута за счет выращивания активного материала на подложке с низкой ϵ . Это явно исключает изоструктурные подложки SrTiO_3 (STO, $\epsilon_{\text{STO}} = 300\text{—}3000$ при 300 К) [9], широко используемые для эпитаксиального роста BFO, и ставит под сомнение интерес других распространенных перовскитных подложек. Вследствие про-

Жидель Карина Михайловна, научный сотрудник, аспирант.

E-mail: karinagidele@gmail.com

Павленко Анатолий Владимирович, ведущий научный сотрудник.

E-mail: antvpr@mail.ru

Матяш Яна Юрьевна, инженер-исследователь лаборатории "Наноразмерные активные среды и материалы".

E-mail: matyash.ya.yu@gmail.com

Стрюков Даниил Валерьевич, старший научный сотрудник отдела "Физика, химия, астрономия".

E-mail: strdl@mail.ru

Статья поступила в редакцию 6 мая 2022 г.

© Жидель К. М., Павленко А. В., Матяш Я. Ю.,
Стрюков Д. В., 2022

явления эффектов деформационной инженерии свойства тонких пленок BFO связаны с возникающей в процессе синтеза деформацией элементарной ячейки материала [10], поэтому изменением типа подложки и/или толщиной пленки можно целенаправленно управлять свойствами гетероструктур на основе BFO, чему и посвящено большое количество работ.

Для изучения потенциала тонких пленок BFO в качестве активной среды СВЧ-устройств авторы интегрировали их в эпитаксиальные гетероструктуры на основе Al_2O_3 -подложку с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9,5\text{—}10,0$) и потерями. С точки зрения применения BFO в интегральной оптике, точной механике и высокотемпературной аппаратуре представляют интерес подложки Al_2O_3 [11], однако прямой рост BiFeO_3 на Al_2O_3 трудно реализовать — в таких композиционных структурах пленки мультиферроика характеризуются наличием примесных фаз и плохой кристалличностью [12]. Предварительные исследования авторов показали, что использование при синтезе BFO на Al_2O_3 промежуточного слоя STO позволяет исключить примесные фазы, однако особенности наноструктуры таких материалов и оптические свойства в видимом диапазоне длин волн не исследовали. Именно этому и посвящена данная работа. Таким образом, в данном исследовании будет показано, что пленки BFO, выращенные на $\text{STO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, демонстрируют оптические свойства, аналогичные свойствам, нанесенным непосредственно на STO, тем самым показывают ключевые предпосылки для их внедрения в интегрированные оптические устройства.

Методы получения и исследования объектов

Гетероструктуры $\text{BFO}/\text{STO}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ изготавливали по технологии прерывистого напыления на установке Плазма 50-СЭ. Начальная температура подложки при напылении слоев BFO и STO составляла 673 К, давление чистого кислорода в камере — 0,5 Торр. В качестве подложек использовали подготовленный под гетероэпитаксиальное осаждение Al_2O_3 толщиной 430 мкм (производитель "MONOCRYSTAL", г. Ставрополь). Керамические мишени стехиометрического состава BFO и STO были изготовлены в отделе "Интеллектуальные материалы и нанотехнологии" НИИФ ЮФУ. Толщину пленок рассчитывали по времени напыления (скорость роста оценивалась на базе микроскопических измерений поперечного скола контрольной группы образцов). Учитывая результаты работы [13], в рамках используемого метода состав пленок сохраняется, а легирование

пленки конструкционными элементами не происходит.

Фазовый состав, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки устанавливали рентгенографированием на многофункциональном рентгеновском комплексе "РИКОР" (CuK_α -излучение). Сканирование рельефа поверхности пленок осуществляли при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Academia (фирма NT-MD, Россия) с использованием кантилевера NS15/50. Обработка и анализ изображений осуществлялось в программе Image Analysis (фирма NT-MD, Россия).

Оптические измерения проводили с помощью спектрального эллипсометра "ЭЛЛИПС-1991" (ООО НПК "ЦНТ", Россия), работающего по статической схеме в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{—}800$ нм на воздухе (ограничение со стороны длинноволновой области обусловлено фундаментальным поглощением в подложке Al_2O_3), при углах падения излучения относительно нормали к поверхности $\varphi = 45^\circ, 55^\circ, 65^\circ$. Спектральное разрешение 2,5 нм. Время измерения одного спектра не превышало 20 с. Измерения проведены по четырехзонной методике. Определяли эллипсометрические углы ψ и Δ , входящие в основное уравнение эллипсометрии [14]:

$$\rho = r_p/r_s = \text{tg } \psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

где $\text{tg } \psi = |r_p|/|r_s|$ — отношение комплексных коэффициентов отражения r_p и r_s , а $\Delta = \delta r_p - \delta r_s$ — относительное изменение фазы, испытываемое при отражении между p - и s -компонентами.

Уравнение (1) позволяет решать прямую задачу эллипсометрии, с его помощью можно рассчитывать и анализировать поведение эллипсометрических углов для разных моделей оптических структур, исходя из их материальных параметров и углов падения φ . Для расчета оптических параметров объектов применялось встроенное программное обеспечение "Спектроскан".

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рентгенограммах θ - 2θ сканирования, снятых в диапазоне углов $20\text{—}110$ град., присутствовали только отражения от плоскостей (111) пленок феррита висмута и титаната стронция и соответствующие линии подложки $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Это свидетельствует, во-первых, об отсутствии в анализируемой гетероструктуре примесных фаз, а во-вторых, — о том, что монокристаллические слои BFO и STO вырастают с ориентацией в направлении кристаллографической оси [111], параллель-

ной нормали к подложке. Это обусловлено, вероятнее всего тем, что осаждаемый первым слой титаната стронция в рамках используемых технологических режимов вырастает ориентированным в кристаллографическом направлении (111), а пленка BFO, осаждаемая второй, при выбранных условиях синтеза продолжает также расти в направлении (111). Расчёты показали, что для элементарной ячейки BFO параметр c составил 3,989 Å, а для STO — 3,955 Å. На рис. 1 приведены результаты исследования поверхности пленки BFO для типичного участка размером 25×25 мкм методами АСМ в полуконтактном режиме.

Видно, что поверхность является однородной, включений примесных фаз, пор и каверн не наблюдалось. При анализе областей 500×500 мкм хорошо была видна своего рода блочная структура, средняя шероховатость при этом превышала

12 нм. Совместно с результатами проведенного рентгенодифракционного анализа, это, с точки зрения авторов, свидетельствует о том, что пленки BFO были выращены по механизму Фольмера-Вебера.

Рост пленок в этом случае [15] происходит через начальное образование трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки.

На рис. 2 символическими кривыми показаны измеренные спектры эллипсометрических параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для гетероструктуры BFO/STO/Al₂O₃. Сплошными кривыми изображены расчетные зависимости, полученные по модели подложки с резкой границей раздела. На первом этапе попытки интерпретировать эксперимент, используя модель без нарушенного слоя, не дали удовлетворительных результатов.

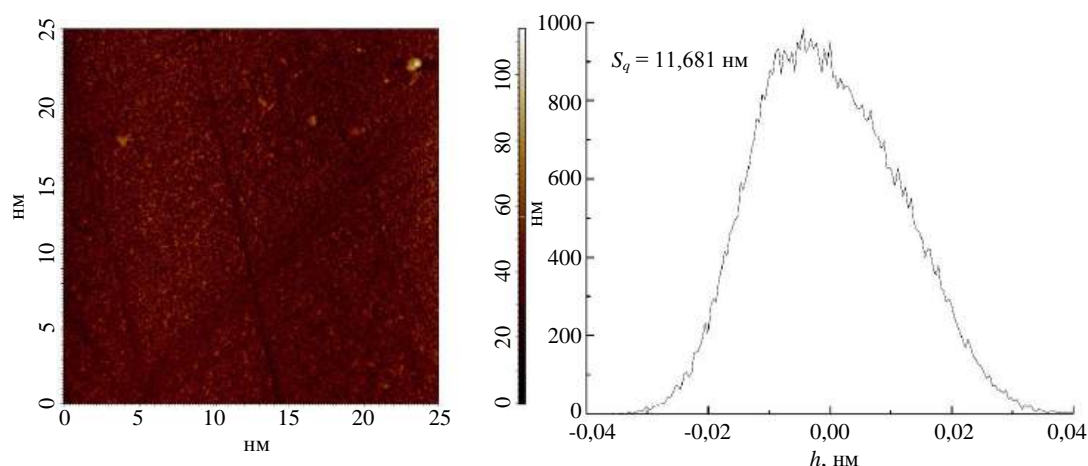


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленки BFO, размер области сканирования 25×25 мкм

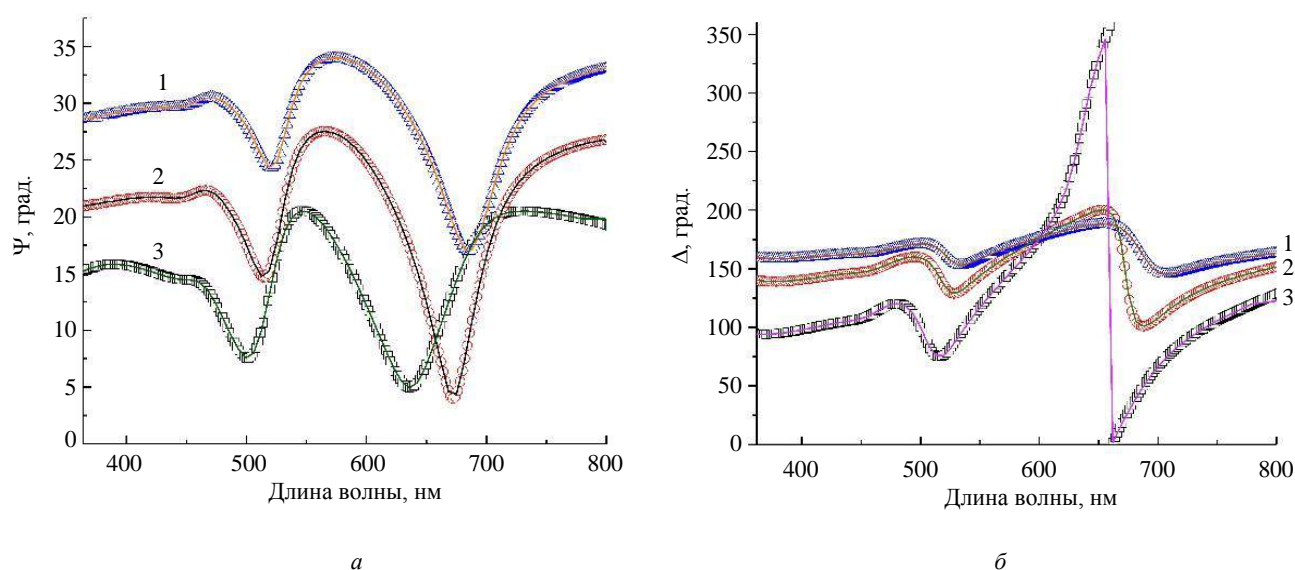


Рис. 2. Экспериментально полученные точки (символьные кривые) и расчетные зависимости (сплошные линии) $\Psi(a)$ и $\Delta(b)$ от угла падения зондирующего излучения ϕ (1 — 45°; 2 — 55°; 3 — 65°)

Данные дисперсионных зависимостей показателей преломления BFO и STO, предварительно полученные методом спектрофотометрии и используемые для расчета толщин слоев, были экстраполированы в диапазон длин волн измерений методом спектральной эллипсометрии. При этом дисперсионные зависимости подложки считаются известными — в данном случае для подложки Al_2O_3 они были взяты из базы данных ПО "Спектроскан". Характер расхождений между расчетными и экспериментальными зависимостями свидетельствовал о наличии нарушенного слоя. Поэтому для интерпретации измеренных эллипсометрических спектров использовали модель: подложка—слой STO—пленка BFO—нарушенный слой (шероховатость)—внешняя среда. Полученные результаты дают основание утверждать, что пограничные слои на границах Al_2O_3 — SrTiO_3 и SrTiO_3 — BiFeO_3 отсутствуют, а толщина нарушенного слоя на свободной поверхности структуры не превышает 4,8 нм. Последнее свидетельствует о достаточно высоком качестве исследуемой пленки. Таким образом, хорошая степень подгонки спектров подтверждает применимость выбранной модели с резкими границами раздела и позволяет с достаточно высокой точностью и достоверностью определить толщины слоев BFO (327 нм) и STO (37 нм).

Выводы и заключение

Гетероструктуры BFO(111)/STO(111)/ Al_2O_3 (0001) изготовлены с использованием метода газоразрядного высокочастотного катодного напыления в атмосфере кислорода с параметрами элементарной ячейки $c_{\text{BFO}} = 0,3989$ нм, $c_{\text{STO}} = 0,3955$ нм. По данным рентгенофазового анализа и оптических исследований примесных фаз не выявлено. Пленки BFO были выращены по механизму Фольмера-Вебера. С помощью спектральной эллипсометрии определены оптические характеристики структуры в рамках модели с резкими границами раздела. Применяя данные исследований морфологии поверхности с помощью АСМ, используя оптическую многослойную модель, путем подгонки определены толщины слоев: слой STO (37 нм) — пленка BFO (327 нм); шероховатость (4,8 нм). Полученные экспериментальные данные (оптические и структурные) хорошо согласуются между собой, а их интерпретация позволила выявить достаточно высокое качество исследуемой структуры.

Результаты работы будут полезны для внедрения подобных материалов в микроволновые интегрированные оптические устройства и создание

композитных структур на их основе с различными функциональными компонентами.

В работе использовано оборудование ЦКП "Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)".

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ)).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hao X.** A review on the dielectric materials for high energy-storage application // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. № 1. P. 1330001.
2. **Hajlaoui T., Harnagea C., Michau D., Josse M., Pignolet A.** Highly oriented multiferroic $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based composite thin films with tetragonal tungsten bronze structure on silicon substrates // J. Alloys Compd. 2017. V. 711. P. 480—487.
3. **Jiménez R., Ricote J., Bretos I., Riobóo R. J. J., Mompean F., Ruiz A., Xie H., Lira-Cantú M., Calzada M. L.** Stress-mediated solution deposition method to stabilize ferroelectric $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ perovskite thin films with narrow bandgaps // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 3404—3415.
4. **Catalan G., Scott J. F.** Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2463—2485.
5. **Kumar A., Rai R. C., Podraza N. J., Denev S., Ramirez M., Chu Y.-H., Martin L. W., Ihlefeld J., Heeg T., Schubert J., Schlom D. G., Orenstein J., Ramesh R., Collins R. W., Musfeldt J. L., Gopalan V.** Linear and nonlinear optical properties of BiFeO_3 // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 121915.
6. **Gujar T. P., Shinde V. R., Lokhande C. D.** Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide thin films by a simple chemical method // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 103. P. 142.
7. **Rivera J.-P., Schmid H.** On the birefringence of magnetoelectric BiFeO_3 // Ferroelectrics. 1997. V. 204. P. 23.
8. **Choi T., Lee S., Choi Y. J., Kiryukhin V., Cheong S.-W.** Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO_3 // Science. 2009. V. 324. P. 63.
9. **Nassau K., Miller A. E.** Strontium titanate: An index to the literature on properties and the growth of single crystals // J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. P. 373.
10. **Singh G., Yadav R. P., Bhasker H. P., Kumar M., Rajput P., Rao P. N., Rai S. K., Singh M. K.** Investigation of Fractal Feature of Multiferroic BiFeO_3 Thin Films Deposited on Different Substrates // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. P. 126405.
11. Sapphire substrate. URL: <http://www.crystal-material.com/Substrate-Materials/Sapphire-Al2O3-substrate.html>.
12. **Tripathi P. N., Ojha S. K., Nazarov A.** $\text{BiFeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ gate stack for metal-ferroelectric-insulator-silicon memory FET for IoT applications // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. P. 58.
13. **Павленко А. В., Кудрявцев Ю. А., Стрюков Д. В., Анохин А. С., Ковтун А. П., Севастьянов Б. Я.** Состав, структура и диэлектрические характеристики пленок

($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}(111)/\text{Si}(001)$) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 187—193.

14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: учеб. пособ. для вузов. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 656 с.

15. Мухортов В. М., Юзюк Ю. И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. — Ростов н/Д: ЮНЦ РАН, 2008. — 224 с.

Optical properties of bismuth ferrite multiferroic films determined by spectroscopic ellipsometry

K. M. ZHIDEL, A. V. PAVLENKO

Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Ya. Yu. MATYASH, D. V. STRYUKOV

Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia

The results of a study of the structure and optical properties for the $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure grown by RF cathode sputtering in an oxygen atmosphere on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates are presented. To interpret the ellipsometric spectra, taking into account the data of XRD and AFM, an optical model with an interface damaged layer was used. Good agreement between the experimental and theoretical spectra confirms the applicability of the chosen model and makes it possible to reliably determine the parameters of the layers. The results obtained will be useful for introducing such materials into integrated optical devices.

Keywords: thin films, multiferroic, optical properties, spectral ellipsometry, bismuth ferrite.

УДК 539.3

DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_52

EDN: NBRUUN

Феноменологическое описание упругих характеристик изотропных композиционных материалов, свойства которых зависят от вида напряженного состояния

С. В. ЦВЕТКОВ

Научно-исследовательский институт научно-учебного комплекса специального машиностроения
Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

Изучена зависимость упругих свойств некоторого класса изотропных композиционных материалов от вида напряженных состояний. Этот эффект выражается, например, в том, что модуль упругости при растяжении отличается по величине от модуля упругости при сжатии. Теория тензорных функций дает возможность математически описать это явление и получить выражения для зависимости деформаций от напряжений для данного класса материалов. Вводится тензор, характеризующий вид напряженного состояния материала. Упругий потенциал является скалярной функцией двух симметричных тензоров второго ранга: тензора напряжений и тензора, характеризующего вид напряженного состояния.

Ключевые слова: композиты, тензорная функция, инварианты, напряженное состояние, деформации, напряжения, разномодульность.

Данные экспериментов показывают, что у многих композиционных материалов упругие свойства зависят от вида напряженного состояния, при котором производится нагружение материала. Этот эффект проявляется в различии модулей упругости при растяжении и сжатии (разномодульность). Такое свойство отмечено для композитов разных видов [1—3], в том числе и для изотропных [4—6].

Для некоторых изотропных композиционных материалов есть объяснение явления разномодульности. Например, многие высоконаполненные полимеры состоят из частиц высокомодульного наполнителя, соединенных между собой низкомолекулярным полимером.

Полимера может быть небольшое количество, недостаточное чтобы целиком покрыть поверхность частиц наполнителя. Поэтому в таком композите есть места, где частицы наполнителя контактируют между собой. Если такой материал нагружать на растяжение, то в местах контакта образуются поры. При нагружении материала на сжатие образование пор не происходит, поэтому модуль упругости материала при сжатии больше, чем при растяжении.

Несмотря на то что микромеханике композитов с дисперсными частицами посвящено доста-

точно много работ [7—9], микромеханический подход не позволяет объяснить поведение разномодульного материала при сложном напряженном состоянии. Для данной цели может быть использована феноменологическая модель деформирования, описывающая имеющиеся экспериментальные данные. В данной работе методы теории тензорных функций применены при выводе соотношений для изотропных линейно-упругих материалов, чувствительных к виду напряженного состояния.

Характеристика вида напряженного состояния

В работах, посвященных рассматриваемой теме, основная проблема — определение характеристик напряженного состояния, от которых зависят соотношения разномодульной теории упругости. В качестве такой характеристики может быть использовано некоторое условие, которое относится к напряженному или деформированному состоянию материала. Например, в работе [2] рассмотрен углерод-углеродный композит, армированный углеродными нитями в трех направлениях. Принимается, что коэффициенты жесткости материала зависят от знака нормальных напряжений, действующих в направлении волокон. В работах [3, 10] характеристики упругости материала определяются знаками главных напряжений. В [11] предполагается, что соотношения между напряжениями и деформациями в материале зависят от знака главных деформаций, в работе [12] — от знака первого инварианта тензора напряжений. Другой

Цветков Сергей Васильевич, заведующий сектором лаборатории композитов.
E-mail: sergejtsvetkov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14 марта 2022 г.

© Цветков С. В., 2022

метод учета влияния вида напряженного состояния на упругие свойства материала — введение параметра, характеризующего напряженное состояние. В работе [13] вид напряженного состояния в изотропном материале, где действуют напряжения σ_{ij} , характеризуется величиной

$$\xi = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \quad (1)$$

где $\sigma = (1/3)\sigma_{ii}$ — среднее напряжение;
 $\sigma_0 = \sqrt{(3/2)s_{ij}s_{ij}}$ — интенсивность напряжений, $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma\delta_{ij}$.

Здесь и далее произведем суммирование по повторяющимся индексам.

Скалярный параметр ξ используется при построении определяющих соотношений для материалов чувствительных к виду напряженного состояния. В [14] сделан подробный анализ параметров, которыми может характеризоваться напряженное состояние материала. Сделан вывод, что для полной характеристики напряженного состояния, необходимо, как минимум, два скалярных параметра. Однако если использовать в определяющих соотношениях более одного параметра, то возникают большие сложности в аналитическом плане. Делается вывод, что часто достаточно точные результаты можно получить, если использовать один параметр (1) и упругий потенциал записать в виде

$$\Phi = 1/2[1 + \zeta(\xi)](A + B\xi^2)\sigma_0^2, \quad (2)$$

где A и B — константы.

Для описания упругих свойств разномодульного материала необходимо определить функцию $\zeta(\xi)$ и константы A и B .

Вид напряженного состояния можно характеризовать не только скалярными величинами, но и тензорными. Например, для получения соотношений теории малых упругопластических деформаций для симметричного тензора второго ранга Π вводится направляющий тензор с компонентами [15]

$$\bar{p} = \frac{p_{mn}}{p_i}, \quad (m, n = 1, 2, 3) \quad (3)$$

где p_{mn} — компоненты девиатора тензора Π ,

$$p_i = \frac{1}{3}[(p_{11} - p_{22})^2 + (p_{22} - p_{33})^2 + (p_{33} - p_{11})^2 + 6(p_{12}^2 + p_{23}^2 + p_{31}^2)]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Для построения критерия прочности материала считается необходимым характеризовать вид напряженного материала, так как прочностные свойства материалов в большой степени зависят от вида напряженного состояния [16]. Для многих материалов существует такой вид напряженного состояния (равномерное трехосное сжатие), при котором разрушение материала невозможно. В качестве характеристики вида напряженного состояния материала, в котором действуют напряжения σ , предполагается использовать симметричный тензор второго ранга \mathbf{n} с компонентами [16].

$$n_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\sqrt{\sigma_{pq}\sigma_{pq}}}, \quad (i, j, p, q = 1, 2, 3). \quad (5)$$

Критерий прочности в этом случае будет иметь вид

$$\Phi(\sigma) = h(\mathbf{n}), \quad (6)$$

где $\Phi(\sigma)$ — упругая энергия;

$h(\mathbf{n})$ — скалярная функция от тензора вида напряженного состояния \mathbf{n} .

Параметр (5) будем использовать для характеристики вида напряженного состояния в данной работе.

Определяющие соотношения материала, упругие свойства которого зависят от вида напряженного состояния

Упругий потенциал материала W , свойства которого зависят от вида напряженного состояния, является скалярной функцией двух тензорных аргументов: тензора напряжений σ и дополнительной тензорной переменной — тензора вида напряженного состояния \mathbf{n} .

$$W = f(\sigma_{ij}, n_{mn}), \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3). \quad (7)$$

Хотя тензоры σ и \mathbf{n} пропорциональны, однако в выражении для упругого потенциала они играют различную роль. Упругий потенциал для линейно-упругого материала является однородной функцией порядка 2 относительно компонент тензора напряжений. Компоненты тензора \mathbf{n} безразмерны и могут входить в выражение для упругого потенциала в любой степени.

Построение функции W производится методами теории тензорных функций [17, 18]. Функция W может быть выражена через базис скалярных изотропных инвариантов тензоров σ и \mathbf{n} . В теории тензорных функций рассматривают два вида бази-

са инвариантов: полиномиальный (другое название — целый рациональный базис) и неприводимый функциональный базис.

Хотя неприводимый функциональный базис содержит меньше инвариантов, чем соответствующий полиномиальный базис, в данном случае удобнее использовать полиномиальный базис. В этом случае упругий потенциал W представляет собой полином от компонент тензора напряжений σ и тензора \mathbf{n} и определение функции W по результатам экспериментов сводится к нахождению коэффициентов этого полинома. Предположение о полиномиальной форме функции W не уменьшает общности, так как W с любой степенью точности можно представить в виде полинома от компонент тензоров σ и \mathbf{n} .

Полиномиальный базис инвариантов двух тензоров σ и \mathbf{n} для полной ортогональной группы состоит из десяти инвариантов [19]:

$$\begin{aligned} I_1 &= \text{tr}\sigma, I_2 = \text{tr}\mathbf{n}, I_3 = \text{tr}\sigma^2, I_4 = \text{tr}\mathbf{n}^2, \\ I_5 &= \text{tr}\sigma^3, I_6 = \text{tr}\mathbf{n}^3, \\ I_7 &= \text{tr}\sigma\mathbf{n}, I_8 = \text{tr}\sigma\mathbf{n}^2, I_9 = \text{tr}\sigma^2\mathbf{n}, I_{10} = \text{tr}\sigma^2\mathbf{n}^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где I — инвариант;

$\text{tr}\mathbf{a} = a_{ii}$ — след тензора \mathbf{a} .

При линейной зависимости деформаций от напряжений в выражение для упругого потенциала должны входить только слагаемые, содержащие компоненты тензора напряжений во второй степени. На тензор вида напряженного состояния \mathbf{n} такого ограничения не накладывается.

Таким образом

$$\begin{aligned} W &= A_0(\text{tr}\sigma)^2 + B_0\text{tr}\sigma^2 + C_0(\text{tr}\sigma\mathbf{n})^2 + D_0(\text{tr}\sigma\mathbf{n}^2)^2 + \\ &+ G_0\text{tr}\sigma^2\mathbf{n} + H_0\text{tr}\sigma^2\mathbf{n}^2 + (\text{tr}\sigma)^2f_1 + \text{tr}\sigma^2f_2 + \\ &+ (\text{tr}\sigma\mathbf{n})^2f_3 + (\text{tr}\sigma\mathbf{n}^2)^2f_4 + \text{tr}\sigma^2\mathbf{n}f_5 + \text{tr}\sigma^2\mathbf{n}^2f_6, \end{aligned} \quad (9)$$

где $f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6$ — полиномы от $\text{tr}\mathbf{n}, \text{tr}\mathbf{n}^2, \text{tr}\mathbf{n}^3$:

$$\begin{aligned} f_1 &= A_1\text{tr}\mathbf{n} + A_2\text{tr}\mathbf{n}^2 + A_3\text{tr}\mathbf{n}^3 + A_4\text{tr}\mathbf{n}\text{tr}\mathbf{n}^2 + \\ &+ A_5\text{tr}\mathbf{n}\text{tr}\mathbf{n}^3 + A_6\text{tr}\mathbf{n}^2\text{tr}\mathbf{n}^3 + A_7\text{tr}\mathbf{n}\text{tr}\mathbf{n}^2\text{tr}\mathbf{n}^3 + \dots \\ f_2 &= B_1\text{tr}\mathbf{n} + B_2\text{tr}\mathbf{n}^2 + B_3\text{tr}\mathbf{n}^3 + B_4\text{tr}\mathbf{n}\text{tr}\mathbf{n}^2 + \\ &+ B_5\text{tr}\mathbf{n}\text{tr}\mathbf{n}^3 + B_6\text{tr}\mathbf{n}^2\text{tr}\mathbf{n}^3 + B_7\text{tr}\mathbf{n}\text{tr}\mathbf{n}^2\text{tr}\mathbf{n}^3 + \dots \\ f_3 &= C_1\text{tr}\mathbf{n} + \dots \\ f_4 &= D_1\text{tr}\mathbf{n} + \dots \\ f_5 &= G_1\text{tr}\mathbf{n} + \dots \\ f_6 &= H_1\text{tr}\mathbf{n} + \dots \end{aligned}$$

$A_0, A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ — константы.

Деформации материала определяются соотношениями

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \sigma_{ij}} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (10)$$

Производные от слагаемых в (9) находятся по правилам дифференцирования скалярных функций и инвариантов по тензорному аргументу [20]:

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} [(\text{tr}\sigma)^2] = 2(\text{tr}\sigma)\mathbf{E}, \text{ где } \mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} (\text{tr}\sigma^2) = 2\sigma, \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} [(\text{tr}\sigma\mathbf{n})^2] = 2(\text{tr}\sigma\mathbf{n})\mathbf{n}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} [(\text{tr}\sigma\mathbf{n}^2)^2] = 2\text{tr}(\sigma\mathbf{n}^2)\mathbf{n}^2, \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} [(\text{tr}\sigma^2\mathbf{n})] = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{12} & P_{22} & P_{23} \\ P_{13} & P_{23} & P_{33} \end{pmatrix}, \quad (15)$$

в (15):

$$\begin{aligned} P_{11} &= 2s_{11}n_{11} + 2s_{12}n_{12} + 2s_{13}n_{13}, \\ P_{22} &= 2s_{12}n_{12} + 2s_{22}n_{22} + 2s_{23}n_{23}, \\ P_{33} &= 2s_{13}n_{13} + 2s_{23}n_{23} + 2s_{33}n_{33}, \\ P_{12} &= s_{12}n_{11} + (s_{11} + s_{22})n_{12} + s_{23}n_{13} + s_{12}n_{22} + s_{13}n_{23}, \\ P_{13} &= s_{13}n_{11} + s_{23}n_{12} + (s_{11} + s_{33})n_{13} + s_{12}n_{23} + s_{13}n_{33}, \\ P_{23} &= s_{13}n_{12} + s_{12}n_{13} + s_{23}n_{22} + (s_{22} + s_{33})n_{23} + s_{23}n_{33}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_{ij}} (\text{tr}\sigma^2\mathbf{n}^2) = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} \end{pmatrix}, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} Q_{11} &= 2s_{11}M_{11} + 2s_{12}M_{12} + 2s_{13}M_{13}, \\ Q_{22} &= 2s_{12}M_{12} + 2s_{22}M_{22} + 2s_{23}M_{23}, \\ Q_{33} &= 2s_{13}M_{13} + 2s_{12}M_{12} + 2s_{33}M_{33}, \\ Q_{12} &= s_{12}M_{11} + (s_{11} + s_{22})M_{12} + s_{23}M_{13} + \\ &+ s_{12}M_{22} + s_{13}M_{23}, \\ Q_{13} &= s_{13}M_{11} + s_{23}M_{12} + (s_{11} + s_{33})M_{13} + \\ &+ s_{12}M_{23} + s_{13}M_{33}, \\ Q_{23} &= s_{13}M_{12} + s_{12}M_{13} + s_{23}M_{22} + \\ &+ (s_{22} + s_{33})M_{23} + s_{23}M_{33} \end{aligned}$$

и компоненты тензора $\mathbf{M} = \mathbf{n}^2$ имеют выражения

$$\begin{aligned}
M_{11} &= n_{11}^2 + n_{12}^2 + n_{13}^2, \\
M_{22} &= n_{22}^2 + n_{12}^2 + n_{23}^2, \\
M_{33} &= n_{33}^2 + n_{13}^2 + n_{23}^2, \\
M_{12} &= n_{12}(n_{11} + n_{22}) + n_{13}n_{23}, \\
M_{13} &= n_{13}(n_{11} + n_{33}) + n_{12}n_{23}, \\
M_{23} &= n_{23}(n_{22} + n_{33}) + n_{12}n_{13}.
\end{aligned}$$

Количество констант в (9) выбирается в зависимости от количества имеющихся экспериментальных данных, по которым находятся эти константы.

В системе координат, оси которой совпадают с главными осями тензора σ ,

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad n = \begin{pmatrix} n_{11} & 0 & 0 \\ 0 & n_{22} & 0 \\ 0 & 0 & n_{33} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned}
W &= (A_0 + f_1)(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})^2 + \\
&+ (B_0 + f_2)(\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2) + \\
&+ (C_0 + f_3)(\sigma_{11}n_{11} + \sigma_{22}n_{22} + \sigma_{33}n_{33})^2 + \\
&+ (D_0 + f_4)(\sigma_{11}n_{11}^2 + \sigma_{22}n_{22}^2 + \sigma_{33}n_{33}^2)^2 \\
&+ (G_0 + f_5)(\sigma_{11}^2n_{11} + \sigma_{22}^2n_{22} + \sigma_{33}^2n_{33}) + \\
&+ (H_0 + f_6)(\sigma_{11}^2n_{11}^2 + \sigma_{22}^2n_{22}^2 + \sigma_{33}^2n_{33}^2).
\end{aligned} \quad (17)$$

После дифференцирования получаем три уравнения для ненулевых компонент тензора деформаций ε от тензора напряжений σ , которые можно записать в матричном виде

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11}(n_{ij}) & b_{12}(n_{ij}) & b_{13}(n_{ij}) \\ b_{12}(n_{ij}) & b_{22}(n_{ij}) & b_{23}(n_{ij}) \\ b_{13}(n_{ij}) & b_{23}(n_{ij}) & b_{33}(n_{ij}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned}
b_{11}(n_{ij}) &= 2[(A_0 + f_1) + (B_0 + f_2) + \\
&+ (C_0 + f_3)n_{11}^2 + (D_0 + f_4)n_{11}^4 + \\
&+ (G_0 + f_5)n_{11} + (H_0 + f_6)n_{11}^2], \\
b_{22}(n_{ij}) &= 2[(A_0 + f_1) + (B_0 + f_2) + \\
&+ (C_0 + f_3)n_{22}^2 + (D_0 + f_4)n_{22}^4 + \\
&+ (G_0 + f_5)n_{22} + (H_0 + f_6)n_{22}^2], \\
b_{33}(n_{ij}) &= 2[(A_0 + f_1) + (B_0 + f_2) + \\
&+ (C_0 + f_3)n_{33}^2 + (D_0 + f_4)n_{33}^4 + \\
&+ (G_0 + f_5)n_{33} + (H_0 + f_6)n_{33}^2],
\end{aligned}$$

$$b_{12}(n_{ij}) = 2[(A_0 + f_1) + (C_0 + f_3)n_{22}n_{11} + (D_0 + f_4)n_{22}^2n_{11}^2],$$

$$b_{13}(n_{ij}) = 2[(A_0 + f_1) + (C_0 + f_3)n_{33}n_{11} + (D_0 + f_4)n_{33}^2n_{11}^2],$$

$$b_{23}(n_{ij}) = 2[(A_0 + f_1) + (C_0 + f_3)n_{33}n_{11} + (D_0 + f_4)n_{33}^2n_{11}^2].$$

Матрица податливости симметричная, что является следствием общего правила, по которому производная скалярной функции по симметричному тензорному аргументу второго ранга есть симметричный тензор [20].

Значения констант, входящих в соотношение (9), определяется по результатам испытаний образцов материала, проведенных при различных напряженных состояниях. Как правило, количество видов напряженных состояний, при которых определяются упругие характеристики изотропных материалов, невелико. Чаще всего ограничиваются испытаниями при двух напряженных состояниях: одноосном растяжении и одноосном сжатии.

В качестве примера рассмотрим результаты испытаний полимерного композита с мелкодисперсным наполнителем [6]. Его испытывали на растяжение и сжатие. Виды напряженных состояний соответствовали тензорам

$$n_{ij}^p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad n_{ji}^c = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

По данным тензометрии, при растяжении модуль упругости $E_p = 15216$ МПа, коэффициент Пуассона $\mu_p = 0,276$, при сжатии — $E_c = 21444,97$ МПа, $\mu_c = 0,398$.

В этом случае можно считать, что в (9) отличными от 0 являются лишь константы A_0, A_1, B_0, G_0 . При этом упругий потенциал материала

$$\begin{aligned}
W &= [A_0 + A_1(n_{11} + n_{22} + n_{33})](\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})^2 + \\
&+ B_0(\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2) + \\
&+ G_0(\sigma_{11}^2n_{11} + \sigma_{22}^2n_{22} + \sigma_{33}^2n_{33})
\end{aligned} \quad (19)$$

Константы находим из решения системы четырех линейных уравнений:

$$\begin{aligned}
b_{11}(n_{ij}^p) &= 1/E_p; \quad b_{12}(n_{ij}^p) = -\mu_p/E_p; \\
b_{11}(n_{ij}^c) &= 1/E_c; \quad b_{12}(n_{ij}^c) = -\mu_c/E_c.
\end{aligned}$$

В результате $A_0 = -9,174 \cdot 10^{-6} \text{ МПа}^{-1}$, $A_1 = 1,051 \cdot 10^{-7} \text{ МПа}^{-1}$, $B_0 = 3,716 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$, $G_0 = 4,667 \cdot 10^{-6} \text{ МПа}^{-1}$.

Рассмотрим поведение материала, упругий потенциал которого имеет вид (16), при напряженном состоянии чистого сдвига. В этом случае

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{n} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, tr \mathbf{n} = 0,$$

$$\begin{aligned} b_{11} &= 2(A_0 + A_1 tr \mathbf{n} + B_0 + G_0 n_{11}) = \\ &= 2\left(A_0 + B_0 + G_0 \frac{1}{\sqrt{2}}\right), \\ b_{22} &= 2(A_0 + A_1 tr \mathbf{n} + B_0 + G_0 n_{22}) = \\ &= 2\left(A_0 + B_0 - G_0 \frac{1}{\sqrt{2}}\right), \end{aligned} \quad (20)$$

$$b_{33} = 2(A_0 + A_1 tr \mathbf{n} + B_0 + G_0 n_{33}) = 2(A_0 + B_0),$$

$$b_{13} = b_{12} = b_{23} = 2(A_0 + A_1 tr \mathbf{n}) = 2A_0.$$

Деформации равняются

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= 2\left(B_0 + G_0 \frac{1}{\sqrt{2}}\right)\sigma_0 = 4,056 \cdot 10^{-5} \sigma_0, \\ \varepsilon_{22} &= 2\left(-B_0 + G_0 \frac{1}{\sqrt{2}}\right)\sigma_0 = -3,396 \cdot 10^{-5} \sigma_0, \\ \varepsilon_{33} &= \varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Для обычного материала, не чувствительного к виду напряженного состояния, так же как и для рассматриваемого разномодульного материала, $\varepsilon_{33} = 0$.

Различие в деформировании этих двух материалов в том, что для рассматриваемого разномодульного материала при напряженном состоянии деформация чистого сдвига $|\varepsilon_{11}| > |\varepsilon_{22}|$, в то время как для обычного материала — $|\varepsilon_{11}| = |\varepsilon_{22}|$. Отсюда при кручении трубчатого образца из материала, упругий потенциал которого имеет вид (16), длина образца увеличивается. Для образцов из неразномодульного материала длина образца при кручении не изменяется, если не учитывать возможного эффекта второго порядка (эффекта Пойтинга).

В рассмотренном примере использованы результаты экспериментов при двух напряженных состояниях. Для случая, если количество видов напряженных состояний, при которых проведены испытания не два, а больше, определение величин констант принципиально не отличается. В выражении для W количество констант, которые от-

личны от нуля, увеличивается и соответственно увеличивается порядок системы линейных уравнений, из которых эти константы находятся.

Выводы

Результаты теории тензорных функций позволяют получить соотношения линейной упругости для изотропных композиционных материалов, чувствительных к виду напряженного состояния, в самом общем виде. При описании линейно-упругих свойств разномодульных материалов константы, входящие в эти соотношения, могут быть получены из решения системы линейных уравнений по результатам экспериментов, проведенных при различных напряженных состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдман А. Я. Объемное деформирование пластмасс. — Л.: Машиностроение, 1984. — 389 с.
2. Zhelong Gu, Qun Yao Gao, Weibo Zhang. Nonlinear bi-modulus model and strength criterion of 3D carbon-carbon materials // Journal of composite materials. 1989. V. 23. October. P. 988—996.
3. Jones R. M. Modeling nonlinear deformation of carbon-carbon composite materials // AIAA journal. 1980. V. 18. № 8. P. 995—1001.
4. Огородов Л. И. Результаты исследования сопротивления деформированию и разрушению ряда полимерных композитных материалов // Механика композитных материалов. 1994. Т. 30. № 6. С. 771—780.
5. Комков К. Ф. Особенности упругих свойств высоконаполненных полимеров // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия "Машиностроение". 2008. № 3. С. 3—13.
6. Ершова А. Ю., Мартыросов М. И. Экспериментальное исследование полимерных композитов с мелкозернистым наполнителем (испытания на растяжение — сжатие) // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2014. № 5. С. 61—69.
7. Ленг Ф. Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице // Композиционные материалы. Разрушение и усталость. — М.: Мир. 1978. Т. 5. С. 11—57.
8. Гурланд Дж. Разрушение композитов с дисперсными частицами в металлической матрице // Композиционные материалы. Разрушение и усталость. — М.: Мир. 1978. Т. 5. С. 58—105.
9. Tolonen H., Sjolind S.-G. Effect of mineral fillers on properties of composite matrix materials // Mechanics of Composite Materials. 1996. V. 31. P. 317—324.
10. Амбарцумян С. А. Разномодульная теория упругости. — М.: Наука, 1982. — 320 с.
11. Пахомов Б. М. Вариант изотропного разномодульного материала // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2017. № 6. С. 35—48.
12. Цвелодуб И. Ю. О разномодульной теории упругости // Прикладная механика и техническая физика. 2008. Т. 49. № 1. С. 157—164.
13. Ломакин Е. В., Работнов Ю. Н. Соотношения теории упругости для изотропного разномодульного тела // Изв. АН СССР. МТТ. 1978. № 6. С. 29—34.
14. Ломакин Е. В. Механика сред с зависящими от вида напряженного свойствами // Физическая мезомеханика. 2007. Т. 10. № 5. С. 41—52.

15. Ильюшин А. А. Пластичность. — М.: ГИТТЛ, 1948. — 376 с.
16. Рыхлевский Я. Разложение упругой энергии и критерии предельности // Успехи механики. 1984. Т. 7. № 3. С. 51—80.
17. Rychlewski J., Zhang J. M. On representation of tensor function: review // Advances in mechanics. 1991. V. 14. № 4. P. 75—94.
18. Zheng Q-S. Theory of representations for tensor functions — A unified invariant approach to constitutive equations // Appl. Mech. Rev. 1994. V. 47. № 11. P. 545—587.
19. Спенсер Э. Теория инвариантов. — М.: Мир, 1974. — 160 с.
20. Дмитриенко Ю. И. Тензорный анализ. — М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. — 464 с.

Phenomenological description of elastic properties upon a stress state for isotropic composite materials

S. V. TSVETKOV

Research Institute of Scientific and Educational Complex of Special Mechanical Engineering
of Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russia

Dependence of elastic properties upon a stress state is known for some class of isotropic composite materials. For example, the effect is expressed in the fact that the value of the tensile modulus of elasticity differs from the compressive modulus. The theory of tensor functions enables one to describe mathematically the mentioned phenomena as well as to obtain the relationships between strain and stresses for these materials. A tensor is introduced which describes a type of material stress state. Elastic potential is a scalar function of two symmetrical second rank tensors: stress tensor and tensor which describes the material stress state.

Keywords: composite materials, tensor function, invariants, stress state, strains, stresses, different-modular theory.

УДК 538.9

DOI: 10.52190/2073-2562_2022_3_58

EDN: NHHGGO

Плотность и молярные объемы системы ацетон—этанол

¹ З. И. ДАДАШЕВА, канд. пед. наук; ¹ З. Л. ХАЗБУЛАТОВ;^{1, 2} Р. С. ДЖАМБУЛАТОВ, канд. физ.-мат. наук¹ «Чеченский государственный университет им. А. А. Кадырова»,
г. Грозный, Чеченская Республика, Россия² «Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова РАН»,
г. Грозный, Чеченская Республика, Россия

Представлены результаты экспериментального изучения зависимости плотности ацетона, этанола и их бинарных растворов от температуры и состава. Результаты проведенных измерений показали, что зависимость плотности от температуры как ацетона и этанола, так и всех растворов двойной системы ацетон—этанол имеет линейный характер. Анализ концентрационной зависимости плотности в бинарной системе ацетон—этанол при различных температурах показывает, что изотермы плотности при изученных температурах совпадают с аддитивными прямыми.

Ключевые слова: плотность, этанол, ацетон, раствор ацетон—этанол, изотермы плотности, изотермы молярных объемов, органические вещества.

Данные о растворах имеют важное значение для многих областей прикладных наук: от химической инженерии до геохимии и экологии, и биомедицинских технологий. Значительные достижения в области разработки прецизионных методов измерения физико-химических свойств [1—9] и экспериментальных исследований двойных и многокомпонентных растворов позволили накопить массив экспериментальных данных и значительно расширить арсенал методов определения объемных свойств этих растворов (плотности, молярных и парциально-молярных объемов) в различных диапазонах температуры и давления.

Несмотря на большое количество экспериментальных исследований плотности двойных систем, плотности некоторых двухкомпонентных растворов, в их числе и системы ацетон—этанол, изучены они недостаточно.

Плотность является одним из важнейших физико-химических свойств термодинамической

системы. Точные данные по значениям плотностей жидких и твердых тел могут дать в некоторых случаях неоценимую информацию о строении и структуре материала. Плотность является структурно-чувствительным термодинамическим параметром термодинамической системы, которая позволяет найти температурную зависимость таких свойств материала, как удельный, молярный объем. По температурной зависимости плотности определяют критическую температуру вещества, в которой значения плотности жидкости и равновесного пара равны друг другу. Знание плотности материалов необходимо при решении огромного количества практически важных проблем. Поэтому неудивительно, что разработке методов измерения плотности и исследованию зависимости плотности от различных факторов уделяется большое внимание.

Имеется множество надежных методов измерения плотности металлов и сплавов в широком температурном интервале [3—9]. Интенсивное развитие получили новые методы измерения, основанные на использовании зависимости различных физических величин от плотности вещества. К ним относятся методы, основанные на изменении: при прохождении через вещество радиоактивного и рентгеновского излучения; скорости распространения звука; частоты и амплитуды вибраций вспомогательного тела, соприкасающегося с испытываемым веществом и др. Сравнительный анализ и подробное описание основных методов и приборов для измерения плотности имеется в работе [1].

Дадашева Зарема Имрановна, доцент кафедры "Общая физика".

E-mail: zarema-69-69@mail.ru

Хазбулатов Зелимхан Лечиевич, ассистент кафедры "Общая физика".

E-mail: zelim_han9795@mail.ru

Джамбулатов Роман Суламбекович, доцент кафедры "Общая физика", заведующий отделом физико-математических исследований.

E-mail: asldzam@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2022 г.

© Дадашева З. И., Хазбулатов З. Л., Джамбулатов Р. С., 2022

Теоретическая часть

Среди методов измерения плотности жидких материалов наибольшее распространение, получили пикнометрический и ареометрические методы [10]. Поэтому рассмотрим некоторые принципиально важные вопросы, касающиеся истории развития пикнометрического и ареометрического методов измерения плотности жидких многокомпонентных растворов.

Пикнометрический метод измерения плотности основан на измерении массы жидкости, залитой в сосуд известного объема. Зная массу и объем занимаемой жидкостью, несложно найти плотность. Первоначально были сконструированы различные пикнометры, позволяющие измерить плотность при комнатной температуре. Однако для определения температурной зависимости плотности эти приборы не были приспособлены. Для этих целей были сконструированы специальные пикнометры, которые состоят из сосуда определенного объема и тонкого капилляра. При нагревании жидкости её объём увеличивается, и мениск жидкости в тонком капилляре поднимается, что легко фиксировать измерительными приборами. Этот вариант пикнометра оказался наиболее удобным и практичным, чем и обусловлено широкое использование его на практике.

Окисление металла, что оказывает заметное влияние на физико-химические свойства, поэтому точные измерения физико-химических свойств металлов и сплавов проводят в глубоком вакууме, что создает большие проблемы. В частности, металлы не смачивают стекло и даже при наличии вакуума в капиллярах происходит формирование газовых пузырьков. Указанную проблему удалось решить Х. И. Ибрагимову, который разработал для этих целей двухкапиллярный пикнометр [9], в дальнейшем существенно усовершенствованный [8, 10].

При изучении свойств многокомпонентных систем экспериментатор сталкивается с необходимостью проведения большого числа опытов. Проведение изменений свойств каждого сплава в отдельности задача крайне трудоемкая, так как связана с необходимостью предварительной подготовки (промывка, сушка, получение высокого вакуума) прибора к измерениям. Поэтому в лабораториях физического факультета Чечено-Ингушского государственного университета была сконструирована серия комбинированных приборов [3—7], которые широко используют в различных лабораториях РФ и других стран.

Для успешного проведения исследований плотности чистых жидкостей и растворов необходимо выбрать наиболее оптимальный метод изме-

рения. Выбор метода измерения определяют свойствами и молекулярной природой исследуемой жидкости, особенностями границы раздела, температурным интервалом и давлением, при которых производят измерения.

В работе показано, что оптимальными для изучения концентрационной и температурной зависимости плотности растворов ацетон—этанол являются вибрационный метод измерения плотности, который основан на принципах определения периодичности резонансных колебаний в измерительной трубке (измерительной ячейки) во время нахождения в ней исследуемого образца жидкости. По результатам измерения величины периодичности колебания измерительной трубки, определяют плотность исследуемой жидкости с погрешностью, не превышающей 0,001 г/см³.

По своим свойствам жидкие растворы являются промежуточным этапом между твердым веществом, имеющим объем и строго определенную периодичность структуры во всем объеме, и газовым состоянием вещества, которое характеризуется отсутствием определенной формы и каких-либо структурных единиц в объеме. Кроме того, данный процесс сопровождается изменениями в характере межмолекулярного взаимодействия. Обусловлено это тем, что в растворе, кроме взаимодействия между молекулами растворителя, наблюдается возникновение различных видов взаимодействия, связанного с наличием разноименных молекул, различающихся между собой набором химических свойств и параметров. В одних процессах может происходить ионизация молекул, в других процессах в результате межмолекулярного взаимодействия между растворителем и растворенным веществом может происходить образование более сложных комплексных молекул или кластеров. Все эти процессы отражаются на температурной и концентрационной зависимости плотности.

По знаку и величине отклонения плотности (молярных объемов) от аддитивных значений можно судить об особенностях взаимодействия атомов или молекул компонентов в растворе. Если на изотермах молярных объемов двойной системы наблюдаются положительные отклонения от аддитивных прямых, то этот результат свидетельствует о том, что силы взаимодействия между одноименными атомами в растворе доминируют над силами взаимодействия разноименных атомов, и наоборот — отрицательные отклонения являются свидетельством доминирования сил взаимодействия разноименных атомов.

Для определения молярных и парциально-молярных величин необходимо иметь данные по концентрационной зависимости плотности в рас-

творе исследуемых веществ. Для этой цели были проведены измерения величины плотности ацетона, этанола при различных температурах и определены зависимости плотности от состава бинарного раствора ацетон—этанол.

Экспериментальная часть

Исследования плотности чистых веществ и растворов различных концентраций были проведены вибрационным методом измерения плотности на установке ВИП-2 МР.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

По полученным данным на рис. 1 построены политермы плотности ацетона и этанола в исследованном диапазоне температур.

Как видно из полученных экспериментальных данных (см. рис. 1), с увеличением температуры плотность чистых веществ (ацетона и этанола) уменьшается, и зависимость плотности от температуры имеет линейный характер. Кроме того, температурные коэффициенты плотности в изученном диапазоне температур (273—373 К) в пределах погрешности измерения совпадают. Обусловлено это тем, что значения плотностей ацетона и этанола во всем изученном интервале температур в пределах погрешности эксперимента совпадают. Линейной зависимостью от температуры характеризуются и температурные зависимости плотностей всех изученных растворов. Экспериментально установлено, что зависимость температурного коэффициента плотности от состава в исследуемой системе представляет собой

прямые линии параллельные оси составов. Следует отметить, что это редкий случай, когда плотности и температурные коэффициенты плотностей чистых компонентов практически совпадают. Установлено, что растворы, образованные такими компонентами, как правило, близки к идеальным. Однако, как показано автором [10], несмотря на близость к идеальным растворам, на изотермах таких систем, наблюдаются особенности в виде пологих минимумов [10]. Такие экстремумы были обнаружены на концентрационной зависимости поверхностного натяжения двойных металлических систем индий—олово и таллий—свинец. Отметим, что чистые компоненты индий, олово и таллий—свинец близки по значениям всех физико-химических свойств. Термодинамические активности компонент этих растворов подчиняются законам Рауля, т. е. эти системы, согласно имеющимся экспериментальным данным близки к идеальным. Исходя из этого, можно ожидать, что и изотермы поверхностного натяжения исследуемой системы характеризуются подобными экстремумами. Однако это отдельная экспериментальная задача, решение которой выходит за рамки данного исследования.

Важную информацию о строении растворов, во всем интервале составов, могут дать изотермы плотности, молярных и парциально-молярных объемов. В связи с этим по полученным экспериментальным данным построены зависимости плотности, молярных объемов и парциально-молярных объемов от состава при разных температурах в двойной системе ацетон—этанол (рис. 2—4).

Таблица 1

Зависимость плотности веществ от температуры

Раствор	Плотность, г/см ³										
	273К	283К	293К	303К	313К	323К	333К	343К	353К	363К	373К
Ацетон	0,812	0,801	0,790	0,778	0,766	0,754	0,742	0,729	0,716	0,702	0,689
Этанол	0,812	0,801	0,790	0,779	0,768	0,756	0,744	0,732	0,720	0,707	0,694

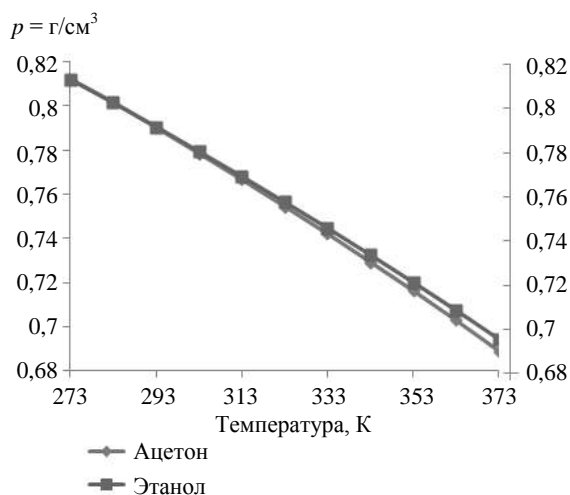


Рис. 1. Политермы плотности ацетона и этанола

На рис. 2 представлены изотермы концентрационной зависимости плотности бинарной системы ацетон—этанол при различных температурах.

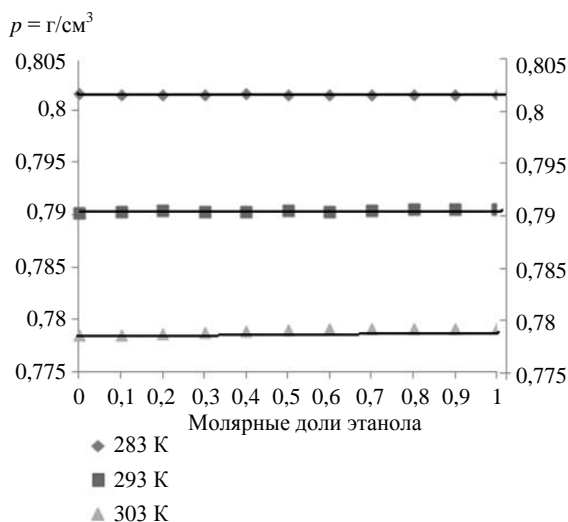


Рис. 2. Зависимость плотности от молярных долей этанола в бинарной системе ацетон—этанол при различных температурах

Как видно из полученных данных, изотермы плотности в бинарной системе ацетон—этанол практически совпадают с аддитивной прямой. Равенство значений плотностей чистых веществ приводит к тому, что эти прямые при всех температурах параллельны оси составов. Полученные результаты можно объяснить тем, что величины плотности компонентов раствора имеют очень близкие значения ($\pm 0,005$ г/см³), поэтому вполне закономерно, что и значения плотности для их бинарного раствора также будут иметь характер прямой без наклона к оси составов.

При выражении состава раствора в молярных долях для многих систем более информативными являются изотермы молярных объемов. Поэтому по полученным экспериментальным данным проведены расчеты молярных объемов экспериментально изученных растворов. Полученные результаты по концентрационной зависимости молярных объемов в бинарной системе ацетон—этанол при 293 К представлены на рис. 3.

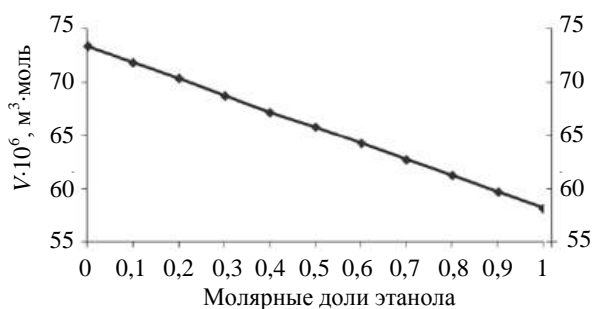


Рис. 3. Зависимость молярных объемов от молярных долей этанола в системе ацетон—этанол при 293 К

Как видно из полученных данных, кривая зависимости молярного объема от концентрации второго компонента (этанола) имеет тенденцию к снижению при увеличении концентрации этанола. Весьма важным и ценным результатом этих исследований является то, что изотермы молярных объемов в двойной системе ацетон—этанол в пределах погрешности эксперимента совпадают с аддитивной прямой. Такой результат является свидетельством того, что эти растворы близки к идеальным. Однако для окончательного вывода относительно отклонений физико-химических свойств этих растворов от идеальных (от закона Рауля) необходимы данные по термодинамическим активностям компонентов в этих растворах. Такие исследования активно проводят в различных научно-исследовательских лабораториях и имеющиеся данные о равновесии жидкости с паром в этих растворах свидетельствуют о том, что эти растворы действительно близки к идеальным [11].

Для определения парциально-молярного объема растворов ацетон—этанол использован графический метод, который позволяет по концентрационной зависимости молярных объемов вычислить парциально-молярный объем в двойных системах, если зависимость молярной величины (в нашем случае молярного объема) от состава выражена через молярную долю одного из компонентов (для определенности пусть от первого компонента). Проведем касательную к этой кривой в той точке, в которой определяем парциально-молярный объем. Однако полученная на основе экспериментальных данных зависимость молярного объема от состава в пределах погрешности эксперимента совпадает с аддитивной прямой. Отсюда вытекает, что частная производная от функциональной зависимости молярного объема от состава постоянна во всем интервале составов от 0 до 1 и парциально-молярные объемы компонентов равны их молярным объемам. Этот результат, пусть и косвенный, является подтверждением вывода о том, что исследуемые растворы являются идеальными. Для определенности рассмотрим понятие парциально-молярного объема. В общем случае парциально-молярная величина (в данном случае парциально-молярный объем) в бинарных системах определяют выражением:

$$M_i = V_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}$$

где M_i — парциально-молярный объем i -компонента в бинарном растворе;

x — молярные доли компонента в растворе;

V_m — молярный объем m -го компонента в растворе.

Из полученного выражения вытекает, что парциально-молярные величины будут равны отрезкам, отсекаемым на осях координат касательной в данной точке к кривой зависимости молярного объема от состава. Из этого выражения следует, что при постоянстве частной производной от молярного объема по молярным долям компонента зависимость молярного объема раствора от состава передается аддитивной прямой. При этом значение частной производной в этом выражении равно разности молярным объемам чистых компонентов, откуда вытекает, что парциально-молярные объемы (M_m) при всех концентрациях равны молярным объемам компонентов ($M_m = V_m$).

С использованием данного уравнения были вычислены значения парциально молярного объема ацетона и этанола при температуре 293 К (рис. 4). Для определения парциально молярной величины объема системы ацетон—этанол был использован графический метод, позволяющий определять парциально-молярную величину в двойных системах. Проведенные расчеты показали, что парциально-молярные объемы компонентов в исследуемой двойной системе равны молярным объемам чистых компонент.

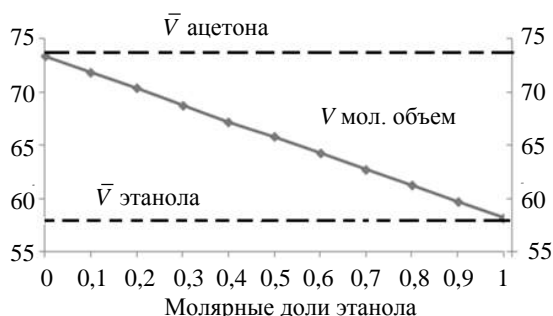


Рис. 4. Зависимость парциально молярного объема этанола от концентрации в системе ацетон—этанол, при температуре 293 К

Заключение

Полученные экспериментальные данные по концентрационной зависимости плотности растворов ацетон—этанол и проведенные на базе этих данных вычисления изотерм молярного объема и парциально-молярных объемов компонент дают основание для вывода о том, что растворы ацетон—этанол по концентрационной зависимости физико-химических свойств близки к идеальным.

Об этом свидетельствуют:

- концентрационные зависимости плотности и температурного коэффициента плотности в двойной системе ацетон—этанол. Эти зависимости

совпадают с аддитивными прямыми и представляют собой прямые параллельные оси составов;

- изотермы молярных объемов при всех изученных температурах совпадают с аддитивными прямыми;

- изотермы парциально-молярных объемов компонентов в бинарной системе описываются линейной зависимостью. Парциально-молярные объемы компонентов равны молярным объемам чистых компонентов.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и проведенных расчетов молярных и парциально-молярных объемов можно сделать вывод о том, что система ацетон—этанол по всем физико-химическим свойствам близка к идеальным растворам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кивилис С. С. Плотномеры. — М.: Энергия, 1980. — 278 с.
2. Басин А. С., Бачинский А. В., Колотов Я. А. и др. Высокотемпературный гамма-плотномер и дилатометр // Гамма-метод в металлургических экспериментах. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1981. С. 11–22.
3. Ибрагимов Х. И., Дадашев Р. Х. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. СОГУ. 1989. С. 68–71.
4. Dadashev R. Kh., Elimkhanov D. Z., Dzhambulatov R. S., Mezhdidov V. K. Concentration dependences of the surface tension and density of solutions of acetone—ethanol—water systems at 293 K // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. Т. 92. № 5. Р. 1041–1042.
5. Дадашев Р. Х., Элимханов Д. З., Джамбулатов Р. С., Муханова И. В. Способ определения истинной плотности твердой фазы дисперсной системы: патент РФ № 2572295 С1, МПК G01N 9/02. № 2014138853/28. Заявл. 25.09.2014. Оpubл. 10.01.2016.
6. Дадашев Р. Х., Джамбулатов Р. С., Элимханов Д. З., Дадашев И. Н. Усовершенствованная методика измерения плотности и поверхностного натяжения суспензий // 5 Международная научно-техническая конференция "Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ". — СПб.: 2019. С. 42.
7. Алчагиров Б. Б., Дадашев Р. Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов: учеб. пособие. — Нальчик: КБГУ, 2000. — 260 с.
8. Ибрагимов Х. И., Саввин В. С., Дадашев Р. Х. Прибор для определения плотности жидких металлических растворов // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 8. С. 2158–2159.
9. Ибрагимов Х. И., Покровский Н. Л., Пугачевич П. П. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для измерения плотности металлических расплавов // ЖФХ. 1966. Т. 40. № 4. С. 957–959.
10. Дадашев Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений. — М.: Физматиздат, 2008. — 278 с.
11. Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г. Физическая химия. Гетерогенные системы. — СПб.: "Лань". 2015. — 192 с.

Density and molar volumes of the acetone-ethanol system

¹Z. I. DADASHEVA, ¹Z. L. KHAZBULATOV,

^{1,2}R. S. DZHAMBULATOV

¹Chechen State University A. A. Kadyrova, Grozny, Chechen Federation, Russia

²Kh. Ibragimova Complex Institute RAS, Grozny, Chechen Federation, Russia

The article presents the results of the experimental study of the density dependence of acetone, ethanol and their binary solutions on temperature and composition. The results of the measurements showed that the density dependence on the temperature of acetone and ethanol, as well as all solutions of the double system acetone-ethanol has a linear character. Analysis of the concentration dependence of density in the acetone-ethanol binary system at different temperatures shows that the density isotherms at the studied temperatures coincide with the additive straight lines.

Keywords: density, ethanol, acetone, acetone-ethanol solution, density isotherms, molar volume isotherms, organic substances.

Конструкции из композиционных материалов: Межотр. науч.-техн. журн. / Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас»; Акционерное общество «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева»; Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева». 2022. Вып. 3 (167). С. 1—64.

Компьютерная верстка *Н. В. Ильина, К. В. Трыкина*

Подписано в печать 04.07.2022. Формат 60x84 1/8.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,4. Уч.-изд. л. 7,7.
Тираж 250 экз. Заказ 1997. Свободная цена.
Адрес редакции: 125424, Москва,
Волоколамское ш., д. 77,
ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас».
www.ntckompas.ru; E-mail: izdanie@ntckompas.ru
Отпечатано: 101000, Москва,
Лубянский проезд, д. 15, стр. 4, офис 105.
ИП Кириченко Алексей Викторович.
Индекс 80089.