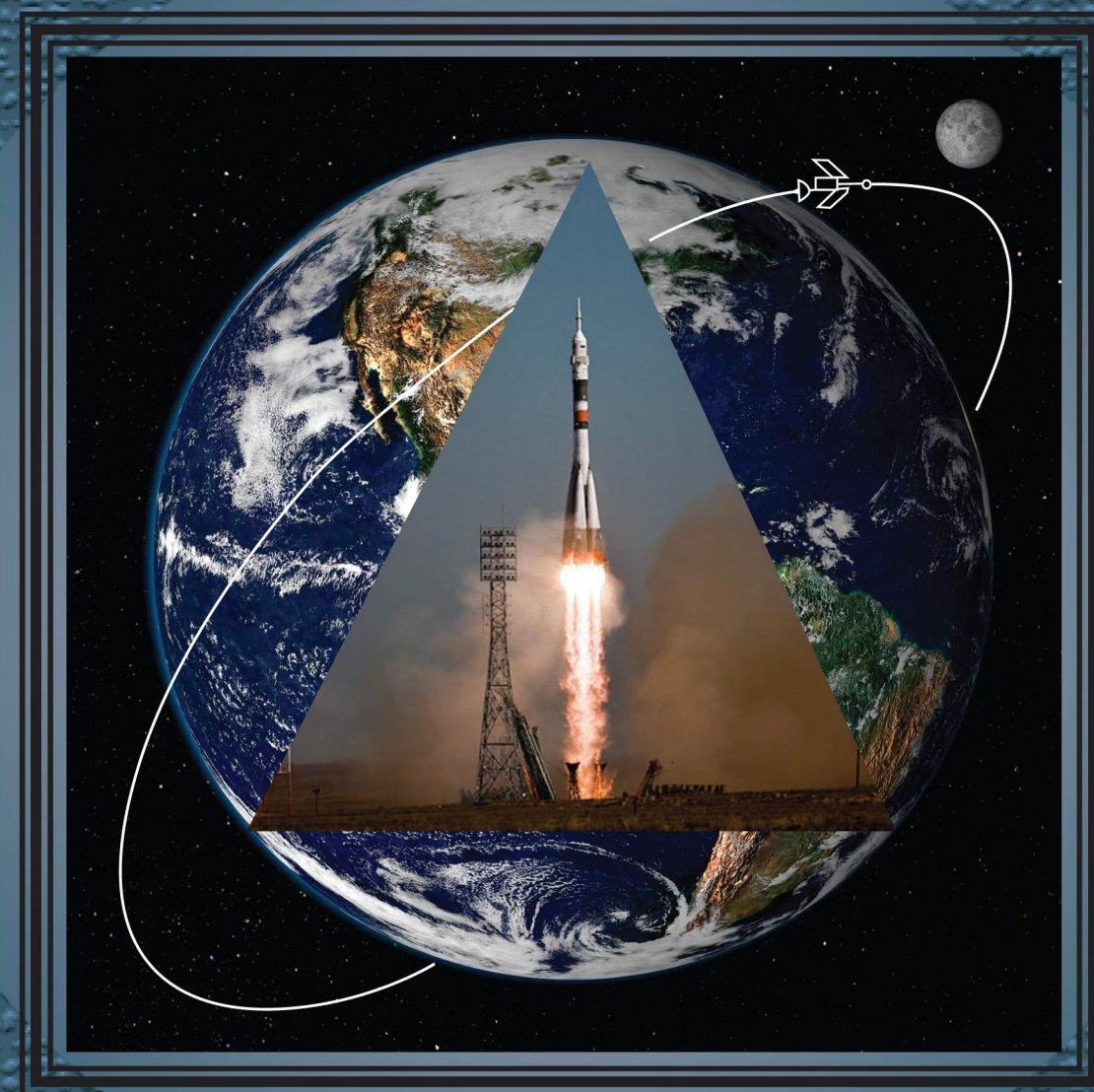


КОНСТРУКЦИИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4



Москва 2020



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 4 (160)

Издается с 1981 г.

Москва 2020

СОДЕРЖАНИЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ПРОЦЕССОВ И КОНСТРУКЦИЙ

Янковский А. П. Моделирование упруговязкопластического динамического поведения гибких армированных пологих оболочек 3

Острик А. В., Ким В. В. Расчетные модели нестационарного деформирования и разрушения бетонов (Обзор) 11

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО- ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И РАСЧЕТ КОНСТРУКЦИЙ

Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабук В. А. Численное исследование влияния плотности расположения и наклона ребер на жесткость композитных сетчатых цилиндрических оболочек 25

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ОБРАБОТКИ И СОЕДИНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Оглезнева С. А., Сметкин А. А., Каченюк М. Н. Формирование в процессе искрового плазменного спекания градиентного материала Инконель 625 с внешним керамическим слоем для теплозащитных покрытий 28

Конюкова К. С., Лаптев И. Н., Бармин А. А., Высотина Е. А., Ашмарин А. А., Ризаханов Р. Н., Кузин А. И., Егоров А. В. Влияние параметров процесса на конеч-

ные характеристики нанопорошка алюмомagneзистой шпинели 32

КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Бурковская Н. П., Дмитриева В. В., Щетанов Б. В., Севостьянов Н. В. Высокотемпературные композиционные материалы на основе ниобия, полученные методом порошковой металлургии: свойства, применение (Часть 1) (Обзор) 38

Сорокин О. Ю., Ваганова М. Л., Кузнецов Б. Ю., Житнюк С. В. Бионический дизайн как способ преодоления хрупкости высокотемпературных керамических материалов 46

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Каменева А. Л., Каменева Н. В. Влияние термического состояния твердого сплава на структурное состояние, физико-механические и трибологические свойства $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия 52

Дудкина С. И., Шилкина Л. А., Андрушина И. Н., Андрушин К. П., Павелко А. А., Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Влияние усложнения состава на внутреннюю структуру и макроотклики сегнетопьезоэлектрических материалов на основе цирконата-титаната свинца 59

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

Заместитель главного редактора Н. А. Тестоедов, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук,
генеральный директор АО «ИСС»

Ответственный секретарь Л. А. Жарких,
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; **П. И. Болтаев**, д-р техн. наук, АО "ГРЦ Макеева";
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; **Н. Г. Паничкин**, канд. физ.-мат. наук, доцент, ФГУП "ЦНИИМаш"; **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); **М. И. Соколовский**, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, проф., ПАО "НПО Искра"; **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»), 2020;
- © Акционерное общество «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева» (АО «ГРЦ Макеева»), 2020;
- © Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева» (АО «ИСС»), 2020

Моделирование упруговязкопластического динамического поведения гибких армированных пологих оболочек

А. П. ЯНКОВСКИЙ, д-р физ.-мат. наук

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Сформулирована задача упруговязкопластического динамического деформирования гибких пологих оболочек с пространственными структурами армирования. Неупругое поведение материалов композиции описано уравнениями пластического течения при учете их чувствительности к скорости деформирования. Слабое сопротивление таких конструкций поперечным сдвигам учтено в рамках теории Амбарцумяна, а геометрическая нелинейность задачи — в приближении Кармана. Для интегрирования поставленной начально-краевой задачи использована явная численная схема типа "крест". Исследовано упруговязкопластическое и упругопластическое динамическое поведение цилиндрических армированных панелей под действием нагрузки, вызванной воздушной взрывной волной. Показано, что неучет чувствительности материалов композиции к скорости их деформирования приводит к совершенно неприемлемым результатам как для стеклопластиковых, так и для металлокомпозитных панелей. Продемонстрировано, что даже для относительно тонких стеклопластиковых пологих оболочек замена традиционной плоско-перекрестной структуры армирования на пространственную структуру приводит к значительному уменьшению максимального по модулю значения прогиба.

Ключевые слова: гибкие пологие оболочки, плоско-перекрестное армирование, пространственное армирование, упруговязкопластическое деформирование, чувствительность к скорости деформирования, теория Амбарцумяна, нагрузки взрывного типа, численная схема "крест".

Тонкостенные конструкции из композиционных материалов (КМ) находят широкое применение в инженерной практике [1—7]. При этом они часто подвергаются высокоинтенсивному динамическому нагружению [6, 8], при котором материалы композиции могут деформироваться пластически. Поэтому актуальна проблема математического моделирования динамического поведения КМ-конструкций [5, 6, 9—12]. В [11] смоделировано упругопластическое деформирование слоистых элементов конструкций. Аналогичное поведение армированных пологих оболочек рассмотрено в [12]. Известно, что механическое поведение многих материалов чувствительно к скорости их деформирования [13—15]. Предложенная в [15] соответствующая модель упруговязкопластического поведения однородных материалов использована для моделирования аналогичного поведения армированных пластин [16]. Отметим, что особенности упруговязкопластического деформирования гибких армированных пологих оболочек, состоя-

щих из материалов, чувствительных к скорости их деформирования, не исследованы.

Возможное слабое сопротивление тонкостенных армированных конструкций поперечным сдвигам обычно учитывают в рамках неклассических теорий Тимошенко—Рейсснера [5, 6, 11, 17] или Амбарцумяна—Редди [12, 16, 18, 19]. Реже используют теории более высоких порядков [5]. Численное интегрирование нелинейных задач динамики КМ-конструкций, как правило, осуществляют с помощью явных численных схем, обычно схемы типа "крест" [11, 12, 16], или неявных методов Ньюмарка [8, 20].

Данная работа посвящена моделированию динамического упруговязкопластического деформирования армированных пологих оболочек в рамках неклассической теории Амбарцумяна. Для интегрирования соответствующей начально-краевой задачи выбрана явная схема типа "крест".

Постановка задачи

Рассмотрим пологую оболочку толщиной $2h$, с которой связана ортогональная система координат x_i , причем отсчетная поверхность $x_3 = 0$ совпадает со срединной поверхностью ($|x_3| \leq h$), а коор-

Янковский Андрей Петрович, ведущий научный сотрудник лаборатории "Физика быстропротекающих процессов".
E-mail: lab4nemir@rambler.ru; yankovsky_ap@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 5 июля 2020 г.

© Янковский А. П., 2020

динатные линии x_1 и x_2 являются линиями главной кривизны поверхности. Конструкция усилена плоско-перекрестно или пространственно K -семействами волокон с плотностями армирования ω_k ($1 \leq k \leq K$). Структура армирования по толщине панели однородна. На рис. 1, а изображена традиционная ортогональная структура армирования ($K = 2$) по эквидистантным поверхностям [21, 22], на рис. 1, б — пространственная структура армирования в четырех направлениях ($K = 4$) [22]. Искривленность элементов пологой оболочки на рис. 1 не изображена в силу ее малости.

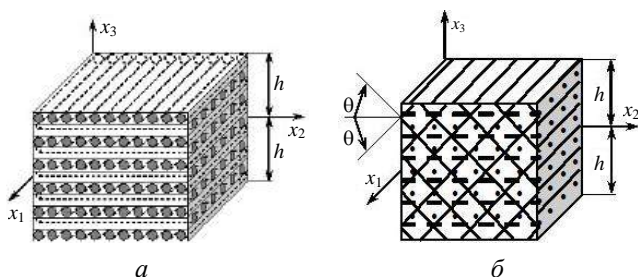


Рис. 1. Элемент пологой композитной оболочки:

а — ортогональная структура армирования в двух направлениях; б — пространственная структура армирования в четырех направлениях

Свяжем локальную ортогональную систему координат $x_i^{(k)}$ с k -м семейством волокон так, чтобы ось $x_1^{(k)}$ совпадала с направлением арматуры, которое задается углами сферической системы координат θ_k и φ_k (рис. 2). Направляющие косинусы $l_{ij}^{(k)}$ между осями $x_i^{(k)}$ и x_j ($i, j = \overline{1, 3}$) определяются по формулам (2.12) из [16].

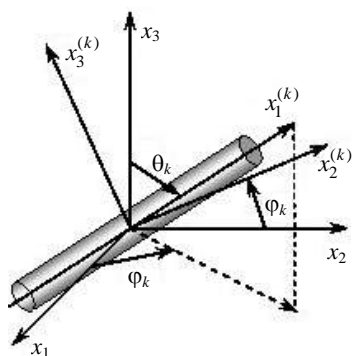


Рис. 2. Локальная система координат, связанная с волокном k -го семейства

В работе [16] продемонстрировано, что при упруговязкопластическом деформировании материалов композиции и использовании неклассической теории Амбарцумяна для тонкостенных элементов конструкций явную численную схему типа "крест" можно построить только в частных, но практически важных случаях их пространственного армирования и нагружения:

- наличием касательных сил на лицевых поверхностях можно пренебречь;

- структура армирования должна обладать следующим свойством: если присутствует некоторое наклонное k -е семейство волокон ($0 < \theta_k < \pi/2$), то обязательно должно быть и некоторое наклонное, изготовленное из того же материала l -е семейство волокон с параметрами армирования $\theta_l = \pi - \theta_k$, $\varphi_l = \varphi_k$ и $\omega_l = \omega_k$, $1 \leq k, l \leq K$, $l \neq k$ (см. рис. 2).

Пространственные структуры армирования, имеющие такое свойство, часто встречаются на практике [22]. В частности, к ним относятся ортогональные структуры армирования в трех направлениях [23, 24], а также структура, изображенная на рис. 1, б. Учитывая эти соображения, далее считаем, что касательные силы на лицевых поверхностях панели отсутствуют, а структура армирования обладает указанным свойством. Согласно [12], осредненные деформации композиции ε_{ij} и перемещения точек пологой КМ-оболочки U_i в рамках теории Амбарцумяна аппроксимируем соответственно [18, 19] следующим образом (геометрическая нелинейность задачи учитывается в приближении Кармана):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(t, \mathbf{r}) = & \frac{1}{2}(\partial_i u_j + \partial_j u_i) - x_3 \partial_i \partial_j w + \\ & + \frac{x_3}{3h^2}(3h^2 - x_3^2)(\partial_i \varepsilon_{j3}^0 + \partial_j \varepsilon_{i3}^0) + \\ & + \delta_{ij} \frac{w}{R_i} + \frac{1}{2} \partial_i w \partial_j w, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{i3}(t, \mathbf{r}) = \frac{h^2 - x_3^2}{h^2} \varepsilon_{i3}^0(t, \mathbf{x}), \quad (i = 1, 2);$$

$$U_i(t, \mathbf{r}) = u_i(t, \mathbf{x}) - x_3 \partial_i w + \frac{2x_3}{3h^2}(3h^2 - x_3^2) \varepsilon_{i3}^0, \quad (i = 1, 2), \quad (2)$$

$$U_3(t, \mathbf{r}) = w(t, \mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in G, \quad |x_3| \leq h, \quad t \geq t_0,$$

$$\mathbf{x} = \{x_1, x_2\}, \quad \mathbf{r} = \{x_1, x_2, x_3\},$$

где w — прогиб;

u_i — перемещения точек отсчетной поверхности ($x_3 = 0$) в тангенциальных направлениях x_i ;

R_i — главные радиусы кривизны срединной поверхности;

ε_{i3}^0 — деформации поперечных сдвигов в точках той же поверхности;

t_0 — начальный момент времени t ;

∂_i — оператор частного дифференцирования по переменной x_i ($i = 1, 2$);

δ_{ij} — символ Кронекера;

G — область, занимаемая конструкцией в плане.

В соотношениях (1) и (2) неизвестными являются функции w , u_i и ε_{i3}^0 , которые зависят от времени и только двух координат x_i ($i=1, 2$).

Поскольку в настоящем исследовании полагая композитная оболочка рассмотрена как гибкая тонкостенная механическая система, нормальное напряжение $\sigma_{33}(t, \mathbf{r})$ с приемлемой для инженерных приложений точностью можно аппроксимировать по переменной x_3 линейно [16, 17]:

$$\sigma_{33}(t, \mathbf{r}) = \frac{\sigma_{33}^{(+)}(t, \mathbf{x}) - \sigma_{33}^{(-)}(t, \mathbf{x})}{2h} x_3 + \frac{\sigma_{33}^{(+)}(t, \mathbf{x}) + \sigma_{33}^{(-)}(t, \mathbf{x})}{2}, \quad (3)$$

$$\mathbf{x} \in G, \quad |x_3| \leq h, \quad t \geq t_0,$$

где $\sigma_{33}^{(\pm)}(t, \mathbf{x}) \equiv \sigma_{33}(t, \mathbf{x}, \pm h)$ — нормальные напряжения на верхней (+) и нижней (–) лицевых поверхностях конструкции, известные из силовых граничных условий.

С учетом (2) и (3) уравнения движения гибкой полой композитной оболочки имеют вид (4) из [12].

Материалы композиции панели предполагают изотропными, а их неупругое динамическое поведение описывают механической моделью, разработанной в [16]. Согласно структурной модели, использованной в [16], в текущий момент времени t определяющее соотношение для КМ целесообразно представить в матричной форме:

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{B} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \mathbf{p}, \quad (4)$$

где

$$\boldsymbol{\sigma} \equiv \{\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{31}, \sigma_{12}\}^T, \quad (5)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} \equiv \{\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, 2\varepsilon_{23}, 2\varepsilon_{31}, 2\varepsilon_{12}\}^T;$$

$\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\varepsilon}$ — шестикомпонентные вектор-столбцы усредненных напряжений σ_{ij} и деформаций ε_{ij} в композиции; шестикомпонентный вектор-столбец \mathbf{p} и 6×6 -матрицу \mathbf{B} вычисляют по матричным соотношениям (2.17) из [16], причем их элементы определяют механическими характеристиками материалов композиции, их текущим упруговязкопластическим состоянием и параметрами армирования (углами θ_k , ϕ_k и плотностями ω_k ($1 \leq k \leq K$) армирования); точка — дифференцирование по времени t ; индекс "Т" — операция транспонирования.

Согласно структурной модели из [16] линейризованное по методу переменных параметров упругости [25] матричное равенство (4) — система шести алгебраических уравнений. Используя обозначения (5), из третьего уравнения этой системы находим

$$\dot{\varepsilon}_{33} = b_{33}^{-1} (\dot{\sigma}_{33} - p_3 - b_{31} \dot{\varepsilon}_{11} - b_{32} \dot{\varepsilon}_{22} - 2b_{34} \dot{\varepsilon}_{23} - 2b_{35} \dot{\varepsilon}_{31} - 2b_{36} \dot{\varepsilon}_{12}), \quad (6)$$

где b_{3i} ($i=\overline{1,6}$) и p_3 — элементы матрицы \mathbf{B} и вектора-столбца \mathbf{p} в соотношении (4); производная $\dot{\sigma}_{33}$ известна из аппроксимации (3) после ее дифференцирования по t . Скорости деформаций $\dot{\varepsilon}_{ij}$ в правой части (6) определяют путем дифференцирования по t выражений (1).

Для однозначного интегрирования исследуемой задачи необходимо задать соответствующие граничные и начальные условия (см. (13)–(16) в [12]).

Метод расчета вязкоупругопластического поведения полой КМ-оболочки

Численное решение исследуемой задачи строим с использованием алгоритма шагов по времени [8, 11, 12, 16, 20]. Искомые функции определяем в дискретные моменты времени $t_{n+1} = t_n + \tau$ ($n=0, 1, 2, \dots$), где $\tau = \text{const} > 0$ — шаг по времени. Предполагаем, что в моменты времени t_m уже известны значения следующих функций [12, 16]:

$$\begin{aligned} w(\mathbf{x}) &\equiv w(t_m, \mathbf{x}), \quad u_l(\mathbf{x}) \equiv u_l(t_m, \mathbf{x}), \\ \sigma_{33}^{(\pm)}(\mathbf{x}) &\equiv \sigma_{33}^{(\pm)}(t_m, \mathbf{x}), \quad \dot{\sigma}_{33}^{(\pm)}(\mathbf{x}) \equiv \dot{\sigma}_{33}^{(\pm)}(t_m, \mathbf{x}), \\ \sigma_{ij}(\mathbf{r}) &\equiv \sigma_{ij}(t_m, \mathbf{r}), \quad \sigma_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}) \equiv \sigma_{ij}^{(k)}(t_m, \mathbf{r}), \\ \varepsilon_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}) &\equiv \varepsilon_{ij}^{(k)}(t_m, \mathbf{r}), \quad \varepsilon_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}) \equiv \varepsilon_{ij}^{(k)}(t_{n-1}, \mathbf{r}), \\ \ddot{\varepsilon}_{ij}^{(k)}(\mathbf{r}) &\equiv \ddot{\varepsilon}_{ij}^{(k)}(t_{n-1}, \mathbf{r}), \quad \chi^{(k)}(\mathbf{r}) \equiv \chi^{(k)}(t_m, \mathbf{r}), \\ l &= 1, 2, \quad i, j = \overline{1, 3}, \quad m = n-1, n, \\ 0 &\leq k \leq K, \quad \mathbf{x} \in G, \quad |x_3| \leq h, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\sigma_{ij}^{(k)}$, $\varepsilon_{ij}^{(k)}$ — тензоры напряжений и деформаций в k -м компоненте композиции ($k=0$ — связующая матрица, $k \geq 1$ — арматура k -го семейства);

$\chi^{(k)}$ — параметр Одвишта того же компонента.

Все производные по времени (за исключением случаев, которые оговорены соотношениями (2.8), (2.9) в [16]) аппроксимируем центральными конечными разностями на трехточечном шаблоне $\{t_{n-1}, t_n, t_{n+1}\}$ [11, 12, 16]. Это позволяет разработать явную численную схему интегрирования рассматриваемой задачи. Заменяя в уравнениях движения вторые производные по времени t от кинематических переменных их конечно-разностными аналогами и учитывая обозначения, аналогичные (7), получаем (см. (18) в [12])

$$\begin{aligned} \frac{2hp}{\tau^2} \left(w^{n+1} - 2w^n + w^{n-1} \right) = \\ = \sum_{l=1}^2 \left[\partial_l \left(F_{l3}^n + \sum_{j=1}^2 F_{lj}^n \partial_j w^n \right) + R_l^{-1} F_{ll}^n \right] + \sigma_{33}^{n(+)} - \sigma_{33}^{n(-)}, \\ \frac{2hp}{\tau^2} \left(u_i^{n+1} - 2u_i^n + u_i^{n-1} \right) = \sum_{j=1}^2 \partial_j \left(F_{ij}^n - F_{j3}^n \partial_i w^n \right) - \\ - R_i^{-1} F_{i3}^n - \left(\sigma_{33}^{n(+)} - \sigma_{33}^{n(-)} \right) \partial_i w^n, \\ \frac{2h^3\rho}{3\tau^2} \left(\gamma_{i3}^{n+1} - 2\gamma_{i3}^n + \gamma_{i3}^{n-1} \right) = \sum_{j=1}^2 \partial_j M_{ij}^n - F_{i3}^n, \\ \mathbf{x} \in G, \quad i = 1, 2, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} F_{ij}(t, \mathbf{x}) &= \int_{-h}^h \sigma_{ij}(t, \mathbf{r}) dx_3, \\ M_{il}(t, \mathbf{x}) &= \int_{-h}^h \sigma_{il}(t, \mathbf{r}) x_3 dx_3, \\ \gamma_{i3}(t, \mathbf{x}) &\equiv \frac{8}{5} \varepsilon_{i3}^0 - \partial_i w, \\ \rho &= \rho_0 \omega_0 + \sum_{k=1}^K \rho_k \omega_k, \quad \omega_0 = 1 - \sum_{k=1}^K \omega_k, \\ i, l &= 1, 2, \quad j = \overline{1, 3}; \end{aligned} \quad (9)$$

ρ_0, ρ_k — объемная плотность материала связующего и арматуры k -го семейства;
 F_{il}, F_{i3} — мембранные и перерезывающие силы;
 M_{il} — изгибающие и крутящие моменты;
 ω_0 — относительное объемное содержание связующего в представительном объеме композиции;
 γ_{i3} — введенные для удобства функции.

Объемные нагрузки в уравнениях (8) не учитываются.

Согласно выражениям (9) при учете (7) в текущий момент времени t_n можно определить все

силовые факторы F_{ij} , M_{il} и внешние нагрузки $\sigma_{33}^{(\pm)}$, входящие в правые части уравнений (8). Добавив к (8) необходимые граничные условия (см. (13), (14) в [12]), по явной схеме вычисляем функции w^{n+1} , u_i^{n+1} и γ_{i3}^{n+1} в следующий момент времени t_{n+1} . Затем по формулам (1) при учете (9) получаем значения усредненных деформаций композиции ε_{ij}^{n+1} . Дальнейшее решение исследуемой задачи при учете соотношений (3) и (6) численно строится совершенно так же, как и в [16].

Для начала расчета по формулам (8) (при $n = 1$) нужно знать значения функций w^0 , u_i^0 и γ_{i3}^0 , которые известны из начальных условий (см. (15) в [12]), а также функций w^1 , u_i^1 и γ_{i3}^1 , которые вычисляются по формулам (19) из [12]. Необходимые условия устойчивости разработанной численной схемы типа "крест" вытекают из условия Куранта и для однородных конструкций приведены в [11]. Если эти условия выполнены для каждого материала композиции, то они с запасом выполняются и для полой КМ-оболочки в целом.

Обсуждение результатов расчетов

Исследуем упруговязкопластическое динамическое поведение относительно тонких армированных цилиндрических панелей толщиной $2h = 2$ см прямоугольной в плане формы ($G: |x_1| \leq a$, $|x_2| \leq b$; $a = 3b$, $b = 50$ см, $h/b = 1/50$). Панели искривлены в направлении x_2 ($1/R_1 = 0$, $R_2 = \text{const}$) и имеют стрелу подъема $f = 12$ см. При этом радиус кривизны панели определяется как [12] $R_2 = (b^2 + f^2)/(2f)$, $0 \leq f \leq 0,4b$. Предполагается, что по всей кромке Γ конструкции жестко закреплены ($w = 0$, $u_i = 0$, $\gamma_{i3} = 0$, $t \geq t_0$, $\mathbf{x} \in \Gamma$) и до начального момента времени $t = t_0 = 0$ покоятся в естественном состоянии ($w = 0$, $u_i = 0$, $\gamma_{i3} = 0$, $t \leq t_0$, $\mathbf{x} \in G$). Пологие оболочки нагружаются избыточным давлением $p(t)$, порожденным воздушной взрывной волной (см. (3) и (8) в [20]):

$$\begin{aligned} \sigma_{33}^{(+)} - \sigma_{33}^{(-)} \equiv p(t) = \\ = \begin{cases} p_{\max} t / t_{\max}, & 0 \leq t \leq t_{\max}; \\ p_{\max} \exp[-\alpha(t - t_{\max})], & t > t_{\max}, \end{cases} \quad (10) \\ \alpha = -\ln(0,01) / (t_{\min} - t_{\max}) > 0, \quad t_{\min} \gg t_{\max}. \end{aligned}$$

Смысл величин p_{\max} , t_{\max} , t_{\min} в этих соотношениях очевиден и описан в [12]. Согласно (10) при $p_{\max} > 0$ избыточное давление прикладывается со стороны нижней (вогнутой) лицевой поверхности, а при $p_{\max} < 0$ — со стороны верхней (выпуклой) поверхности. Используя экспериментальные данные [20], примем в расчетах $t_{\max} = 0,1$ мс, $t_{\min} = 2$ мс.

Панели изготовлены на основе эпоксидной смолы [26] и стекловолокон [21] (стеклопластика) и из металлокомпозиата на основе магниевого сплава ВМ65 [13] и стальной проволоки марки У8А [21]. Уругопластическое поведение компонентов композиций при постоянной скорости деформации аппроксимируется диаграммой растяжения-сжатия с линейным упрочнением:

$$\sigma = \begin{cases} E^{(k)} \varepsilon, & |\varepsilon| \leq \varepsilon_s^{(k)} = \sigma_s^{(k)} / E^{(k)}; \\ \text{sign}(\varepsilon) \sigma_s^{(k)} + E_s^{(k)} (\varepsilon - \text{sign}(\varepsilon) \varepsilon_s^{(k)}), & |\varepsilon| > \varepsilon_s^{(k)}, 0 \leq k \leq K, \end{cases}$$

где σ , ε — осевое напряжение и деформация;

$E^{(k)}$, $E_s^{(k)} = E_s^{(k)}(\dot{\varepsilon})$ — модули упругости и упрочнения k -го материала композиции;

$\sigma_s^{(k)} = \sigma_s^{(k)}(\dot{\varepsilon})$ — условный предел текучести того же материала при скорости деформации $\dot{\varepsilon} = \text{const}$.

Физико-механические характеристики компонентов композиций представлены в таблице.

Физико-механические характеристики компонентов композиций [13, 21, 26]

Материал	$\dot{\varepsilon}$, с ⁻¹	ρ , кг/м ³	E , ГПа	ν	σ_s , МПа	E_s , ГПа
Эпоксидная смола	$5 \cdot 10^{-4}$ 104,0	1210	2,8	0,33	20 22	1,114 1,238
Стекланные волокна	$5 \cdot 10^{-4}$ 104,0	2520	86,8	0,25	4500 4600	6,230 6,314
Магнийевый сплав ВМ65 (Mg)	$5 \cdot 10^{-4}$ 0,417 104,0	1800	43,0	0,33	267 306 385	0,379 0,589 1,010
Стальная проволока У8А	$5 \cdot 10^{-4}$ 104,0	7800	210,0	0,31	3968 4100	6,973 7,035

Примечание. ν — коэффициент Пуассона; аппроксимации зависимостей $\sigma_s^{(k)}(\dot{\varepsilon})$ и $E_s^{(k)}(\dot{\varepsilon})$ по данным, приведенным в таблице, обсуждаются в [16].

Рассмотрим две однородные ($\omega_k = \text{const}$, $\theta_k = \text{const}$ и $\varphi_k = \text{const}$) структуры армирования: ортогональное армирование в двух ($K = 2$) направлениях, когда два семейства волокон уложены по

эквидистантным поверхностям в направлениях x_1 и x_2 с плотностями армирования $\omega_1 = \omega_2 = 0,2$ (рис. 1, а), и пространственное армирование в четырех ($K = 4$) направлениях (рис. 1, б), когда первое и второе семейства по-прежнему уложены по направлениям x_1 и x_2 , а третье и четвертое наклонены по направлениям, определяемым углами (рис. 2) $\theta_3 = \pi/4$, $\theta_4 = 3\pi/4$, $\varphi_3 = \varphi_4 = \pi/2$ (т. е. на рис. 1, б угол $\theta = \pi/4$). Плотности армирования во второй структуре имеют значения: $\omega_1 = 0,1$; $\omega_2 = 0,2$; $\omega_3 = \omega_4 = 0,05$. Общий расход волокон при обоих типах армирования один и тот же.

На рис. 3 изображены поперечные колебания центральных точек ($w_0(t) \equiv w(t, 0, 0)$) стеклопластиковых панелей при $|p_{\max}| = 6$ МПа, на рис. 4 — осцилляции максимальных значений интенсивности деформаций связующего материала $\varepsilon_*^{(0)}$ ($\varepsilon_m^{(0)}(t) = \max_{\mathbf{r}} \varepsilon_*^{(0)}(t, \mathbf{r})$, $|x_1| \leq a$, $|x_2| \leq b$, $|x_3| \leq h$) тех же конструкций, на рис. 5 — аналогичные зависимости $w_0(t)$ и $\varepsilon_m^{(0)}(t)$ для Mg–У8А-оболочек, рассчитанные при $p_{\max} = -20$ МПа.

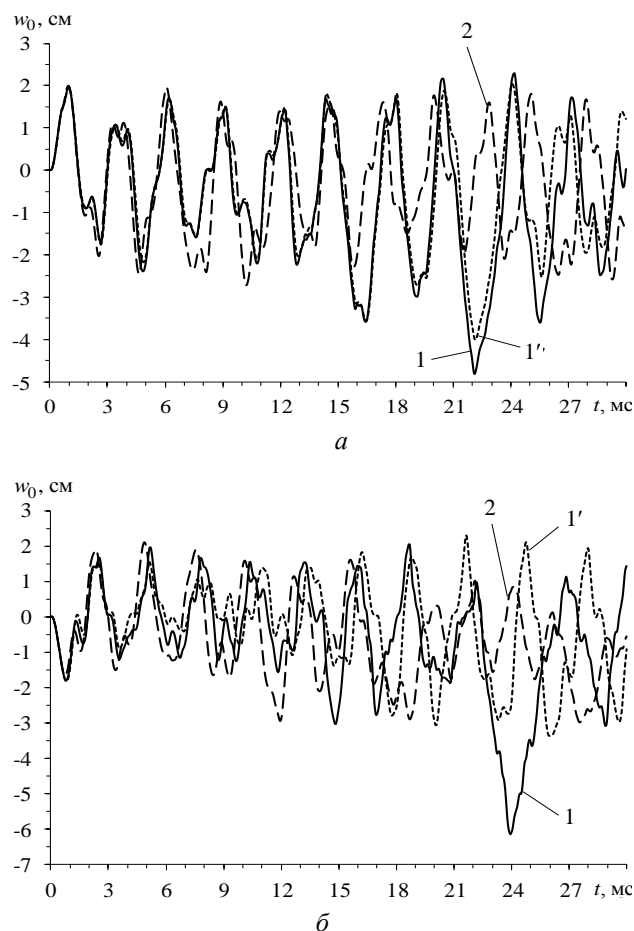


Рис. 3. Осцилляции прогибов центральных точек стеклопластиковых цилиндрических панелей при нагружении их снизу (а) и сверху (б) (w_0 — прогиб (перемещение))

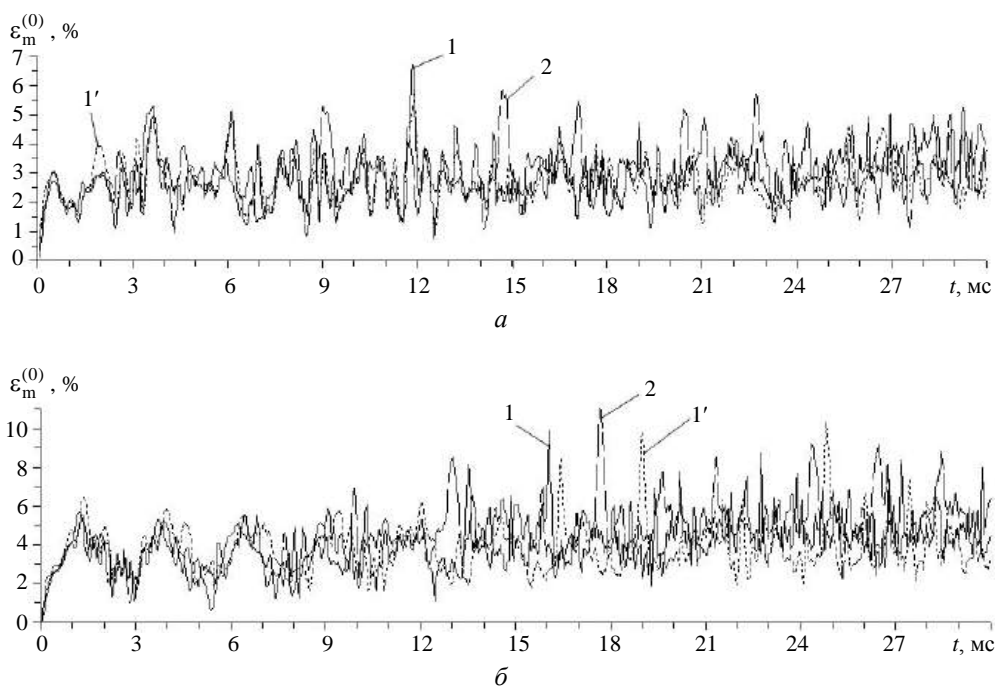


Рис. 4. Осцилляции максимальных значений интенсивности деформаций эпоксидного связующего ε_m стеклопластиковых панелей при нагружении их снизу (а) и сверху (б)

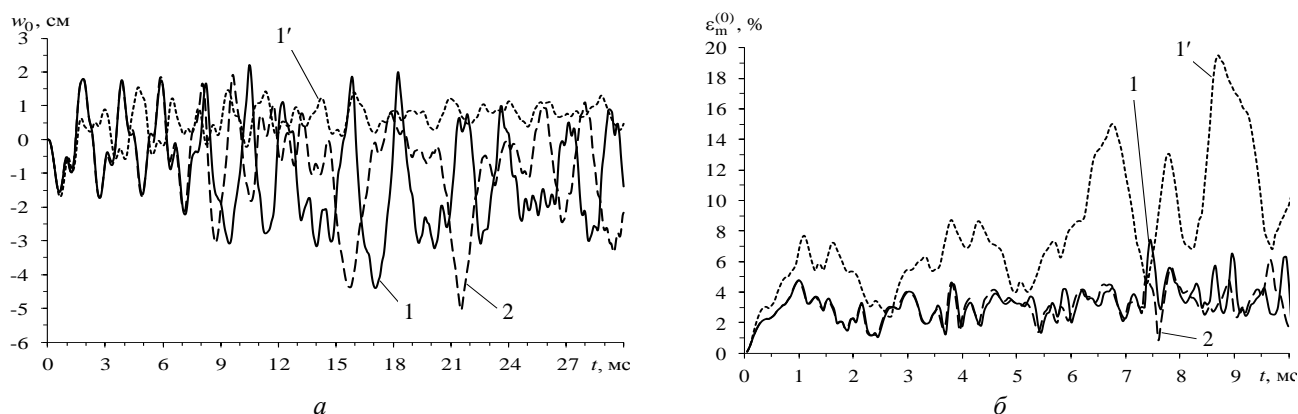


Рис. 5. Осцилляции прогибов центральных точек (а) и максимальных значений интенсивности деформаций магниевого связующего (б) металлокомпозитных панелей при нагружении их сверху

Номера кривых на рис. 3—5 соответствуют номерам типа армирования. Кривые 1' рассчитаны при тех же условиях, что и кривые 1, но без учета влияния скорости деформирования на пластические свойства материалов композиции. При этом использованы механические характеристики, приведенные в таблице и соответствующие скорости деформирования $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Кривые на рис. 3, а и 4, а получены при $p_{\max} = 6 \text{ МПа}$ (нагружение стеклопластиковых панелей со стороны нижних вогнутых лицевых поверхностей), а на 3, б и 4, б — при $p_{\max} = -6 \text{ МПа}$ (нагружение со стороны верхних выпуклых лицевых поверхностей).

Сравнение кривых 1 и 1' на рис. 3 и 4 показывает, что даже для относительно тонких стеклопластиковых цилиндрических панелей, компонен-

ты композиции которых мало чувствительны к скорости их деформирования, расчет без учета этой чувствительности приводит к совершенно неприемлемым результатам. Еще в большей степени различие между поведением кривых 1 и 1' наблюдается на рис. 5 (металлокомпозитная панель, связующее которой сильно чувствительно к изменению скорости деформирования; см. таблицу).

Таким образом, для проведения адекватных расчетов в том числе относительно тонких полых КМ-оболочек необходимо учитывать чувствительность компонентов композиции к скорости их деформирования, даже если эта чувствительность слабо выражена.

Поведение кривой 1 на рис. 3, а в окрестности $t = 22 \text{ мс}$ и на рис. 3, б в окрестности $t = 24 \text{ мс}$ свидетельствует о том, что значительно позже

времени прекращения действия внешней нагрузки ($t = t_{\min} = 2$ мс; см. (10)) стеклопластиковая панель с традиционным ортогональным армированием (см. рис. 1, а) "прощёлкивает" вниз как при нагружении сверху (рис. 3, б), так и при нагружении снизу (рис. 3, а).

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что замена структуры армирования 1 на структуру 2 даже в относительно тонких стеклопластиковых панелях приводит к существенному уменьшению максимальных по модулю значений прогибов центральных точек таких конструкций. При этом на расчетном интервале времени $0 \leq t \leq 30$ мс "прощёлкивания" полой оболочки с пространственной структурой армирования (см. рис. 1, б) не наблюдается. Сопоставление этих же кривых на рис. 4 свидетельствует о том, что при нагружении панели снизу (см. рис. 4, а) такая замена структур армирования приводит к уменьшению наибольшего значения интенсивности деформаций связующего ($\varepsilon_{\max}^{(0)} = \max_t \varepsilon_m^{(0)}(t)$). При нагружении же панели сверху величина $\varepsilon_{\max}^{(0)}$ для конструкции с пространственным армированием имеет значение несколько большее, чем значение $\varepsilon_{\max}^{(0)}$ для оболочки с ортогональным традиционным армированием (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4, б).

Таким образом, даже для относительно тонких цилиндрических стеклопластиковых панелей, имеющих сильно выраженную анизотропию композиции, замена традиционной плоско-перекрестной структуры армирования на пространственную структуру может приводить к существенному уменьшению прогибов конструкции и интенсивности деформаций связующего материала.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 5 показывает, что такая замена структур армирования в металлокомпозитных панелях позволяет несколько снизить величину $\varepsilon_{\max}^{(0)}$ (см. рис. 5, б), но не позволяет уменьшить максимальный по модулю прогиб (см. рис. 5, а). Поведение кривых 1 и 2 на рис. 5, а свидетельствует о том, что нагруженная сверху металлокомпозитная оболочка с плоско-перекрестной структурой армирования "прощёлкивает" в момент времени $t = 17$ мс, а с пространственной структурой "прощёлкивает" при $t = 21,5$ мс, причем на большую величину.

Отметим, что на рис. 5 изображены зависимости $w_0(t)$ и $\varepsilon_m^{(0)}(t)$, соответствующие случаю нагружения Mg-U8A-конструкций сверху. При нагружении металлокомпозитных панелей снизу получаются зависимости $w_0(t)$ и $\varepsilon_m^{(0)}(t)$, каче-

ственно аналогичные изображенным на рис. 5, поэтому они здесь не приведены.

Таким образом, в силу того что в металлокомпозитных полых оболочках, имеющих слабо выраженную анизотропию, "жесткое" связующее достаточно хорошо сопротивляется поперечным сдвигам, замена плоско-перекрестной структуры армирования на пространственную структуру в относительно тонких панелях не приводит к значительному положительному эффекту. Однако в относительно толстых металлокомпозитных конструкциях такой эффект проявляется достаточно ярко [16].

Выводы

Расчеты упруговязкопластического и упругопластического поведения изгибаемых цилиндрических КМ-панелей показали, что неучет чувствительности материалов композиции к скорости их деформирования приводит к совершенно неприемлемым результатам как для стеклопластиковых конструкций (компоненты композиции которых слабо чувствительны к изменению скорости их деформирования), так и для металлокомпозитных полых оболочек (компоненты которых сильно чувствительны к такому изменению). Наиболее ярко этот неучет сказывается при расчетах металлокомпозитных изделий.

Замена традиционной плоско-перекрестной структуры армирования на пространственную структуру приводит к положительному эффекту не только в относительно толстых конструкциях (с относительной толщиной 1/10 [16]), но и в относительно тонких искривленных панелях (с относительной толщиной 1/50). В последнем случае, как правило, удастся не только снизить максимальные значения интенсивности деформаций связующего материала, но и существенно уменьшить величину максимального по модулю прогиба. Эффективность такой замены структуры армирования наиболее ярко проявляется в случаях композиций, имеющих сильно выраженную анизотропию, в частности в стеклопластиковых КМ-панелях.

*Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2017–2020 годы
(проект 23.4.1 — Механика деформирования и разрушения материалов, сред при механических нагрузках, воздействии физических полей и химически активных сред).*

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bannister M.** Challenger for composites into the next millennium — a reinforcement perspective // *Composites*. 2001. Part A 32. P. 901—910.
2. **Mouritz A. P., Gellert E., Burchill P., Challis K.** Review of advanced composite structures for naval ships and submarines // *Compos. Struct.* 2001. V. 53. № 1. P. 21—42.
3. **Soutis C.** Fibre reinforced composites in aircraft construction // *Progress in Aerospace Sciences*. 2005. V. 41. № 2. P. 143—151.
4. **Gill S. K., Gupta M., Satsangi P.** Prediction of cutting forces in machining of unidirectional glass-fiber-reinforced plastic composites // *Frontiers of Mechanical Eng.* 2013. V. 8. № 2. P. 187—200.
5. **Vasiliev V. V., Morozov E.** Advanced mechanics of composite materials and structural elements. — Amsterdam: Elsevier, 2013. — 412 p.
6. **Соломонов Ю. С., Георгиевский В. П., Нелбай А. Я., Андрияшин В. А.** Прикладные задачи механики цилиндрических оболочек. — М.: Физматлит, 2014. — 408 с.
7. **Димитриенко Ю. И.** Механика композитных конструкций при высоких температурах. — М.: Физматлит, 2019. — 448 с.
8. **Kazanci Z.** Dynamic response of composite sandwich plates subjected to time-dependent pressure pulses // *International Journal of Non-Linear Mechanics*. 2011. V. 46. P. 807—817.
9. **Qatu M. S., Sullivan R. W., Wang W.** Recent research advances on the dynamic analysis of composite shells: 2000—2009 // *Composite Structures*. 2010. V. 93. P. 14—31.
10. **Alderliesten R. C., Benedictus R.** Modelling of impact damage and dynamics in fibre-metal laminates — A review // *Int. J. Impact Eng.* 2014. V. 67. P. 27—38.
11. **Абросимов Н. А., Баженов В. Г.** Нелинейные задачи динамики композитных конструкций. — Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2002. — 400 с.
12. **Янковский А. П.** Моделирование динамического упругопластического поведения гибких армированных полых оболочек // *Конструкции из композиционных материалов*. 2018. № 2. С. 3—14.
13. **Безухов Н. И., Бажанов В. Л., Гольденблат И. И., Николаенко Н. А., Синюков А. М.** Расчеты на прочность, устойчивость и колебания в условиях высоких температур / под ред. Гольденблата И. И. — М.: Машиностроение, 1965. — 567 с.
14. **Белл Ф. Дж.** Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. В 2 ч. Ч. II. Конечные деформации / Пер. с англ. / под ред. Филина А. П. — М.: Физматлит, 1984. — 432 с.
15. **Игумнов Л. А., Каримбаев Т. Д., Мамаев Ш.** Модель упругопластического течения при переменной скорости деформирования // *Вестник Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Механика*. 2013. № 1(3). С. 120—129.
16. **Янковский А. П.** Моделирование упругопластического изгиба пространственно-армированных пластин при учете чувствительности компонентов композиции к изменению скорости деформирования // *Прикладная математика и механика*. 2019. Т. 83. № 4. С. 660—686.
17. **Богданович А. Е.** Нелинейные задачи динамики цилиндрических композитных оболочек. — Рига: Зинатне, 1987. — 295 с.
18. **Амбарцумян С. А.** Общая теория анизотропных оболочек. — М.: Наука, 1974. — 446 с.
19. **Reddy J. N.** Mechanics of laminated composite plates and shells: Theory and analysis. 2nd ed. — N. Y.: CRC Press, 2004. — 831 p.
20. **Houlston R., DesRochers C. G.** Nonlinear structural response of ship panels subjected to air blast loading // *Computers & Structures*. 1987. V. 26. № 1/2. P. 1—15.
21. **Композиционные материалы. Справочник** / под ред. Карпиноса Д. М. — Киев: Наук. думка, 1985. — 592 с.
22. **Тарнопольский Ю. М., Жигун И. Г., Поляков В. А.** Пространственно-армированные композиционные материалы. Справочник. — М.: Машиностроение, 1987. — 224 с.
23. **Жигун И. Г., Душин М. И., Поляков В. А., Якушин В. А.** Композиционные материалы, армированные системой прямых взаимно ортогональных волокон. Экспериментальное изучение // *Механика полимеров*. 1973. № 6. С. 1011—1018.
24. **Schuster J., Heider D., Sharp K., Glowania M.** Measuring and modeling the thermal conductivities of three-dimensionally woven fabric composites // *Mechanics of Composite Materials*. 2009. V. 45. № 2. P. 241—254.
25. **Хажинский Г. М.** Модели деформирования и разрушения металлов. — М.: Научный мир, 2011. — 231 с.
26. **Справочник по композитным материалам. В 2 кн. Кн. 1** / под ред. Любина Дж. / Пер. с англ. Геллера А. Б., Гельмонта М. М. / под ред. Геллера Б. Э. — М.: Машиностроение, 1988. — 448 с.

Modeling of elastic-viscoplastic dynamic behavior of flexible reinforced shallow shells

A. P. YANKOVSKII

Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, Russia

The problem of elastic-viscoplastic dynamic deformation of flexible shallow shells with spatial reinforcement structures was formulated. The inelastic behavior of materials of the components of composition is described by the equations of plastic flow taking into account their sensitivity to the strain rate. The weak resistance of such structures to transverse shears was taken into account in the framework of the Ambardzumyan theory, and the geometric nonlinearity of the problem is taken into account in the Karman approximation. To integrate the formulated initial-boundary problem, an explicit cross-type numerical scheme is used. The elastic-viscoplastic and elastoplastic dynamic behavior of cylindrical reinforced panels under the action of a load caused by an air blast wave was investigated. It was shown that the neglect of the sensitivity of materials of the components of composition to the rate of their deformation leads to completely unacceptable results for both fiberglass and metal-composite panels. It has been demonstrated that even for relatively thin fiberglass shallow shells, replacing the traditional flat-crisscrossed-reinforcement structure with a spatial structure leads to a significant decrease in the maximum modulus of deflection.

Keywords: flexible shallow shells, flat-crisscrossed reinforcement, spatial reinforcement, elastic-viscoplastic deformation, sensitivity to deformation rate, Ambardzumyan theory, explosive loads, numerical cross-scheme.

УДК 539

Расчетные модели нестационарного деформирования и разрушения бетонов (Обзор)

А. В. ОСТРИК, д-р техн. наук; В. В. КИМ, канд. физ.-мат. наук
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Проанализированы работы по механико-математическим моделям деформирования и разрушения бетонов. Определен перечень моделей, пригодных для внедрения в газодинамические 3D-коды на современном уровне развития вычислительной техники с учетом константной обеспеченности моделей и требуемой точности описания поведения бетонов при низкоскоростном ударном воздействии. Описаны математические модели модифицированной деформационной теории пластичности и типа Холмквиста—Джонсона—Кука. Представлены наиболее употребляемые и экспериментально обоснованные наборы констант для этих моделей. Приведен набор корреляционных соотношений, позволяющих оценить константы моделей для разрабатываемых высокопрочных бетонов в случае отсутствия соответствующих экспериментальных данных. Разработаны, апробированы и подробно описаны численные алгоритмы реализации определяющих уравнений, описывающих нестационарное поведение бетона. При валидации численных моделей посредством сравнения получаемых по ним результатов с экспериментальными данными по глубине проникновения и баллистическим кривым в осесимметричном случае получено удовлетворительное согласие. Подпрограммы расчета поведения бетонов внедрены в газодинамический 3D-код, реализующий метод конечно-размерных частиц. На примерах решений конкретных трехмерных задач низкоскоростных ударов по бетонным преградам показана работоспособность предлагаемых численных реализаций механико-математических моделей деформирования и разрушения бетонов.

Ключевые слова: бетон, низкоскоростной удар, уравнения состояния, определяющие уравнения, численное моделирование.

Бетон является одним из первых созданных композиционных материалов (КМ). Он служит в качестве основной части многих КМ (наиболее известными из них являются железо- и фибробетоны), применяемых в строительстве сооружений различного назначения. В частности, из железобетона на основе высокопрочного бетона изготавливают переносные огневые точки [1, 2], способные выдержать прямое попадание артиллерийского снаряда полевого орудия, и другие фортификационные сооружения [3]. Высокопрочные фибробетоны — бетоны, наполненные небольшими фрагментами (не более нескольких сантиметров) стальной проволоки или волокон из стекла, базальта или углерода, — широко используют для изготовления ударостойких плит для защиты от пуль, осколков, снарядов и бомб.

Возрастают требования по стойкости к аварийным ударным нагрузкам различных промышленных и энергетических объектов строительства. Так, при промышленном строительстве предпола-

гается возможность падения массивных (до нескольких тонн) тел на железобетонные перекрытия со скоростями до 20 м/с. При проектировании сооружений АЭС необходимо учитывать возможность возникновения аварийной ситуации, например падения самолетов и других летательных аппаратов, скорость которых составляет ~ 100 м/с, на защитную оболочку ядерного реактора. Во всех упомянутых случаях скорость удара не превышает 1 км/с и удар относится к низкоскоростному. Для этого типа удара важен учет сдвиговых напряжений и упругопластических деформаций в материалах соударяющихся тел.

Ударное воздействие на бетон приводит к нестационарным процессам в преграде, для которых характерны большие скорости деформаций, высокие уровни давлений и накопление дефектов в хрупко разрушающемся материале с их последующим ростом, приводящим к образованию систем трещин. Численное моделирование процессов в бетоне, разрушающемся при ударном воздействии, требует разработки корректных моделей описания его нестационарного поведения.

Поскольку высокие уровни давлений не позволяют применять линейные модели для определения диагональной части тензора напряжений, необходимо использовать уравнения состояния (УРС) бетона с учетом необратимого схлопывания пор. В то же время во многих практически важных

Острик Афанасий Викторович, профессор, главный научный сотрудник.

E-mail: ostrich@ficp.ac.ru

Ким Вадим Валерьевич, старший научный сотрудник.

E-mail: kim@ficp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 20 августа 2020 г.

© Острик А. В., Ким В. В., 2020

случаях низкоскоростного удара тепловой частью давления можно пренебречь.

Накопление дефектов в процессе и после удара может быть учтено лишь в рамках кинетических моделей с введением скалярной или векторной меры поврежденности среды. Формулировка кинетических уравнений для мер поврежденности представляет собой сложную и до конца не решенную задачу. В простейшем случае используют линейную модель, приращение скалярной поврежденности в которой прямо пропорционально приращению суммарной (объемной и сдвиговой) пластической деформации, а коэффициент пропорциональности зависит от давления.

Бетон относится к материалам, чувствительным к скоростным эффектам. Учет скорости деформации необходим прежде всего при расчете поверхности текучести. С ростом скорости деформации увеличиваются её размеры. Существенное влияние на поверхность текучести оказывают также степень поврежденности и давление. Как правило, для упрощения расчетной модели влияние скорости деформации на поверхность текучести описывают отдельным множителем. Кроме того, скорость деформации влияет и на упругую стадию деформирования бетона [4], что может быть учтено в рамках вязкоупругой модели. Таким образом, для описания поведения бетона необходимо использование связанных моделей упругопластичности и поврежденности [5] с учетом эффектов вязкости.

Образование и развитие в процессе нестационарного деформирования бетона систем макротрещин, имеющих преимущественное направление при силовом воздействии, делает его принципиально анизотропным материалом. Описание анизотропии, возникающей в процессе деформирования, существенно усложняет расчет [6].

Отдельной и весьма важной проблемой является определение констант, входящих в расчетные модели описания поведения бетонов. Облегчающим фактором может быть наличие у них физического смысла и корреляционных зависимостей как между различными константами, так и между одной и той же константой для образца и бетонного массива (масштабный эффект) [7].

Многоуровневая структура КМ на основе бетонов

Бетон представляет собой многоуровневый КМ. После затвердевания он состоит из цементного камня, остатков воды, мелкого (например, кварцевый песок) и крупного (щебенка, гравий и т. д.) заполнителей.

Для задач с характерными размерами уровней КМ, много большими размеров крупного заполни-

теля и пор (размеры частиц щебня или гравия составляют примерно 10—40 мм, в отдельных случаях для крупных сооружений — до 100 мм [6]; размер пор, как правило, меньше размеров крупного заполнителя, исключая особые случаи легких бетонов), бетон можно рассматривать в рамках модели однородной сплошной среды (описывающей мелкопористый материал).

На макроуровне бетон уже является неоднородным материалом, состоящим из пористой матрицы (цементного камня с мелким заполнителем, водой и порами) и крупного заполнителя. Как и в других КМ, важную роль в формировании механических свойств материала играет контактная зона (толщиной до 50—60 мкм), микроструктура цементного камня в которой существенно отличается от его структуры в объеме: повышается концентрация кристаллической фазы и понижается содержание микропор. Поэтому уже на макроуровне представляется оправданным учитывать наличие контактных зон в бетоне.

Мезоуровень пористой матрицы состоит из мелкопористого цементного камня, в котором расположены поры и мелкий заполнитель (размеры зерен песка 1—5 мм).

И наконец, на микроуровне мы имеем структуру цементного камня, которая как результат затвердевания цемента является микроскопически неоднородной и состоит из кристаллических сростков, гелеобразной массы, зерен цемента, не полностью прореагировавших с водой, микропор (15—1000 мкм) и капилляров (0,05—15 мкм), не заполненных, а также частично или полностью заполненных водой. Очевидно, что на каждом уровне необходимо рассматривать задачу с характерными размерами, существенно превышающими размеры соответствующих уровню включений (по крайней мере в 5—10 раз).

Рассмотренная многоуровневая структура бетона является в некоторой степени условной. Так, поры и вода в зависимости от типа цемента могут служить элементами структуры, уже начиная с макроуровня, если характерные размеры этих включений сравнимы с размерами крупного заполнителя. Бесспорно, что столь сложный и многоуровневый КМ при его описании в рамках моделей сплошной среды требует учета многих особенностей деформирования и разрушения, характерных для других типов КМ. В частности, аморфная составляющая (гель) придает бетонам ярко выраженные свойства вязкости [8], которые проявляются и в нестационарных процессах. Наличие воды, пор и зерен цемента приводит к уменьшению сопротивления на сдвиг и зависимости этого сопротивления от давления.

В случае железобетона возникает новый структурный уровень, в котором матрицей

служит бетон, а заполнителем являются армирующий материал (железная или стальная проволока) или включения (фибра) из стеклянных или углеродных волокон либо других материалов. Для фибробетонов характерные размеры фибры близки к размерам крупного заполнителя (порядка нескольких сантиметров), что позволяет рассмотреть макроуровень, в котором матрицей по-прежнему служит пористый материал (цементный камень с мелким заполнителем, водой и порами), а заполнитель становится двухкомпонентным, состоящим из фибры и щебня или гравия.

Представленная многоуровневая структура бетона показывает, что корректное описание его поведения требует разработки достаточно общих моделей сплошной среды. Отметим, что в численных исследованиях в основном используют структурные и феноменологические модели. При феноменологическом подходе строят зависимость между инвариантами напряженно-деформированного состояния. Константы, входящие в зависимость, определяют из данных для одномерных (в лучшем случае двумерных) постановок экспериментов. Такой подход содержит логически не обоснованную полностью экстраполяцию результатов опытов меньшей размерности на трехмерный случай [9]. Структурные модели, изначально строящиеся для трехмерного случая на основе модельных предположений о поведении микро- и мезоструктур, свободны от этого логического недостатка. Однако модельные представления низших уровней также часто логически не обоснованы, а константное обеспечение этих уровней оставляет желать лучшего. Кроме того, в случаях, когда низшие уровни не допускают аналитических решений, их совместная численная реализация в газодинамических кодах представляется обременительной.

Структурные модели деформирования и разрушения бетонов

Одной из наиболее известных структурных упругопластических моделей с разрушением является GTN-модель. В работе Гарсона [10] предложено условие текучести для среды с периодически расположенными сферическими порами на основе решения задачи о единичной поре в идеальной упругопластической среде. Используя результаты этой работы, Твергаард [11] и Нидельман [12] построили мезамеханическую модель (GTN-модель) со скалярной мерой поврежденности — пористостью. Модель учитывает пластическую сжимаемость материала и эффект дилатансии, но не чувствительна к скорости деформаций. Соответственно она согласуется с данными экспериментов

только при квазистатическом нагружении. Тем не менее GTN-модель широко используют в расчетной практике из-за простоты и решенного вопроса о константном обеспечении (реализована в программных комплексах LS-DYNA и ABAQUS). С физической точки зрения к недостаткам модели следует отнести отсутствие пространственного и временного параметров, а значит, и невозможность описания масштабного эффекта при разрушении, который весьма важен для массивов бетона. Также остается за рамками модели анизотропный характер разрушения, поскольку используется скалярная мера поврежденности.

В работах [13, 14] описана построенная на основе модифицированного условия пластичности Гарсона микромеханическая модель, устраняющая отмеченные недостатки GTN-модели. В ней синтезированы представления о дислокационном развитии пластических деформаций при их умеренных уровнях и об образовании с дальнейшим ростом мезодефектов (пор и микротрещин) при больших деформациях. С использованием постулируемых корреляций между микро- и макропараметрами получены кинетические уравнения связанной модели упругопластичности и поврежденности. В итоге поврежденность изображена тензорной величиной и, следовательно, в модели учтена анизотропия разрушения. Образование пор приводит к изменению упругих модулей деформируемого материала. Поскольку в рамках рассматриваемой модели материал матрицы обладает кинетическим упрочнением, эффект Баушингера также может быть учтен.

Применительно непосредственно к бетону в [15] представлена его общая модель с учетом данных о структуре, которая позволяет описать реакцию материала на различные виды нагружений, зависящие от времени. К сожалению, обобщение модели на 3D-случай неочевидно. Микроструктурная модель разрушения бетона развита также в [9]. Ее разрабатывали для моделирования поведения бетонов при импульсных нагрузках.

В рамках нового научного направления "компьютерное материаловедение" разрабатывают численные структурные модели бетонов и КМ на их основе, позволяющие связать структуру материала с его свойствами [16, 17]. Одной из первых моделей этого направления можно считать модель "цифрового бетона" [18, 19], в которой рассмотрена среда из зернистых включений, окруженных цементным камнем.

Интенсивно развиваются структурно-имитационные модели бетона (см., например, [20, 21]). Поскольку структура носит принципиально вероятностный характер, то и соответствующие модели используют при реализации методы Монте-

Карло. Основным расчетным аппаратом для каждой конкретной реализации структуры служит метод конечных элементов (как правило, используют программный комплекс ANSYS), не позволяющий рассчитывать гетерогенные системы, содержащие разномасштабные элементы, характерные для различных уровней бетонных композиций. В связи с этим некоторые уровни, в свою очередь, разбивают на подуровни. Очевидно, что проблемой низших уровней является недостаток экспериментальных данных о характеристиках разыгрываемых структур (функции распределений размеров элементов, форм, деформационные характеристики и т. д.) Попытки рассчитать функции распределения или структуры, численно моделируя процессы их формирования при гидратации цемента и образовании цементного камня из раствора, хотя и многочисленны (на их основе разработаны численные модели гидратации HYMOSTRUC [22], DuCOM [23] и гидратации C_3S [24]), но недостаточно надежны, как следует из сравнения результатов расчетов с экспериментом. Тем не менее следует отметить, что даже достаточно простые физически правдоподобные предположения о свойствах структур приводят в результате многоуровневого структурно-имитационного моделирования к приемлемым расчетным данным. Ценным является и тот факт, что получают не только средние деформационные и прочностные характеристики бетона, но и их среднеквадратичный разброс, поскольку при формировании структур различных уровней используют вероятностный подход. Однако использование структурно-имитационных моделей пока обеспечивает получение только упругих статических и динамических деформационных характеристик бетонов, что не позволяет использовать их в газодинамических кодах с учетом упругопластического поведения материалов. Поскольку направление интенсивно развивается, создание вычислительной техники нового поколения, скорее всего, сделает возможным применение многоуровневых структурных моделей при расчетах ударных воздействий на сооружения из цементных КМ.

Феноменологические модели деформирования и разрушения бетонов

Наиболее перспективными для использования в газодинамических кодах представляются феноменологические модели деформирования и разрушения бетонов. Первая и наиболее простая модель, примененная для описания пластического поведения бетона, сформулирована в рамках различных вариантов деформационной теории пластичности [25—29]. Модели описывают физически нелиней-

ное поведение бетона, эффекты дилатансии или пластического разрыхления структуры бетона в состояниях, предшествующих разрушению. Однако известно, что теории пластичности деформационного типа справедливы при траекториях нагружений, близких к простым. Кроме того, в этих вариантах не учтены скоростные эффекты, которые в бетоне могут быть существенными.

Как следует из обзора [30], теории пластического течения в предположении идеальной пластичности не описывают многих эффектов динамического деформирования и разрушения бетонов. Необходимо по крайней мере вводить в них деформационное упрочнение. Для того чтобы учесть и скоростные эффекты, разработаны достаточно общие модели бетона [31, 32], основанные на теории упруговязкопластичности Пэжины [33].

Отметим, что в ряде работ [34, 35] при разработке моделей деформирования и разрушения бетона отказываются от ассоциированного закона пластического течения и для определения направления приращения пластической деформации вводят семейство пластических потенциалов. Как правило, такие модели содержат ряд неизвестных материальных функций и большое число экспериментально определяемых констант. Они трудны в конкретизации и численной реализации.

В расчетной практике широкое распространение получила модель Холмквиста—Джонсона—Кука (HJC-модель) [36—40]. Стандартная HJC-модель с достаточной для практики точностью описывает механическое поведение бетоноподобных материалов при больших деформациях и давлении, а также высоких уровнях скоростей деформаций. Математическая формулировка модели достаточно проста, содержит имеющие физический смысл константы и внедрена в известный программный комплекс LS-DYNA и ряд других. Модели HJC и JH-2 использованы и в отечественных разработках, например в РФЯЦ-ВНИИЭФ (ПП ЛОГОС [41]) и ОИВТ РАН (SPHERA-2D [42]).

Из анализа данных литературных источников следует, что не существует единой базовой динамической модели бетона, адекватно описывающей чувствительный к скорости деформаций хрупко разрушающийся КМ. В зависимости от требуемой точности описания нестационарного поведения бетона, имеющихся вычислительных ресурсов и сложности решаемой задачи в газодинамическом коде могут потребоваться модели разного уровня детализации взаимосвязанных процессов деформирования и разрушения бетонов. Поэтому достаточно развитый программный продукт, предназначенный для решения 3D-задач ударного воздействия на сооружения и конструкции из бетона, должен включать следующие модели дефор-

мирования и разрушения цементных КМ (расположены в порядке увеличения детализации и корректности описания поведения материала):

- одного из вариантов деформационной теории пластичности;
- типа Холмквиста—Джонсона—Кука;
- упруговязкопластичности Пэжины;
- структурную микромеханическую Гарсона (GTN-модель);
- структурную двухуровневую микромеханическую В. Н. Кукуджанова.

Конкретные модели деформирования и разрушения бетонов, используемые в газодинамическом 3D-коде (декартова система координат)

Деформационная теория пластичности бетона [25, 26]. Теория устанавливает нелинейную связь между тензорами деформаций и напряжений. В качестве условия прочности принимают уравнение предельной поверхности Гениева Г. А., включающее давление P , второй и третий инварианты девиатора напряжений. Применительно к бетону условие прочности удобно записать в виде [26]

$$T_s^2 = T_c (T_c + \lambda T_s) (1 + \delta), \quad (1)$$

$$\lambda = f \frac{P}{T_s}, \quad \delta = e \left(\frac{S}{T_s} \right)^3, \quad f = \frac{3T_c (R_c - R_p)}{R_c R_p}, \quad e = \frac{R_c R_p}{3T_c^2} - 1,$$

где T_s — предельная интенсивность касательных напряжений (корень из второго инварианта девиатора напряжений);

S — инвариантная величина, куб которой с точностью до коэффициента $3^{3/2}/2$ совпадает с третьим инвариантом девиатора напряжений;

R_c, R_p, T_c — пределы прочности бетона при одноосных сжатиях, растяжениях и чистом сдвиге;

f, e — константы.

Отметим, что при простом нагружении коэффициенты λ и δ постоянны. Формально считая их постоянными и в других случаях и рассматривая (1) как квадратное уравнение, получаем соотношение

$$T_s = k(\lambda, \delta) T_c, \quad (2)$$

$$k(\lambda, \delta) = \frac{\lambda(1+\delta)}{2} + \sqrt{1 + \delta + \frac{\lambda^2(1+\delta)^2}{2}}.$$

Левая и правая части соотношения (2) зависят от T_s в случае нагружения, отличного от простого,

но такой вид записи имеет понятный физический смысл: коэффициент $k(\lambda, \delta)$ есть кратность увеличения предельного значения интенсивности касательных напряжений в рассматриваемом случае по сравнению с предельным значением T_c при чистом сдвиге.

В работе [26] предположено, что предельная интенсивность деформаций сдвига Γ_s (удвоенный корень из второго инварианта девиатора деформаций) определяется соотношением, аналогичным (2) (с той же функцией напряжений $k(\lambda, \delta)$):

$$\Gamma_s = k(\lambda, \delta) \Gamma_c, \quad (3)$$

где Γ_c — предельная интенсивность деформаций сдвига при чистом сдвиге.

В основном соотношении

$$T = G(\Gamma) \Gamma,$$

задающем определяющие уравнения (ОУР), зависимость секущего модуля $G(\Gamma)$ от интенсивности деформаций сдвига находится из экспериментов по чистому сдвигу. В первом приближении эту зависимость можно предположить линейной:

$$G(\Gamma) = G_0 \left(1 - \frac{\Gamma}{2\Gamma_s} \right). \quad (4)$$

Линейная зависимость (4) записана так, чтобы при $\Gamma = \Gamma_s$ касательный модуль $dT/d\Gamma$ был равен нулю.

Объемная деформация θ складывается из изменения объема материала под действием давления и увеличения объема из-за дилатансии [26]:

$$\theta = \theta_p + \theta_\Gamma = -P / K(\Gamma) + g_0 \Gamma^2,$$

где $K(\Gamma) = K_0 [1 - \Gamma / (2\Gamma_s)]$ — модуль объемного сжатия бетона;

g_0 — модуль дилатансии (для бетона — порядка нескольких сотен единиц).

Используемое УРС $\theta_p = -P / K(\Gamma)$ учитывает уменьшение модуля объемного сжатия вследствие трещинообразования. При необходимости учета пористости материала бетона требуется более общее УРС. В первом приближении можно считать, что давление создается пористым материалом между трещинами. В этом случае

$$P = P_p \left[\rho_0 / (1 + \theta - g_0 \Gamma^2) \right],$$

где $P_p = P_p(\rho)$ — уравнение состояния пористого бетона без трещин.

Исходя из обычных предположений деформационной теории пластичности (пропорциональность девиаторов напряжений и деформаций и независимость функциональной связи $T = T(\Gamma)$ от вида напряженного состояния), получаем ОУР в виде ($\theta = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$)

$$\begin{aligned} P &= -K(\Gamma)(\theta - g_0\Gamma^2), \text{ или} \\ P &= P_p \left[\rho_0 / (1 + \theta - g_0\Gamma^2) \right], \\ \sigma_{xx} &= -P + 2G(\Gamma)(\varepsilon_{xx} - \theta/3), \\ \sigma_{yy} &= -P + 2G(\Gamma)(\varepsilon_{yy} - \theta/3), \\ \sigma_{zz} &= -P + 2G(\Gamma)(\varepsilon_{zz} - \theta/3), \\ \sigma_{xy} &= 2G(\Gamma)\varepsilon_{xy}, \\ \sigma_{xz} &= 2G(\Gamma)\varepsilon_{xz}, \\ \sigma_{yz} &= 2G(\Gamma)\varepsilon_{yz}. \end{aligned} \quad (5)$$

Определяющие уравнения (5) позволяют по деформациям найти напряжения. Они не разрешены относительно напряжений ($G(\Gamma)$ и $K(\Gamma)$ зависят от напряжений) и требуют итераций при численной реализации. Разгрузка предполагается упругой с модулями K_0 и G_0 .

Модель типа Холмквиста—Джонсона—Кука (НДС-модель) [36—40]. В НДС-модели УРС пористого бетона при нагрузке задается кусочной аппроксимацией (рис. 1).

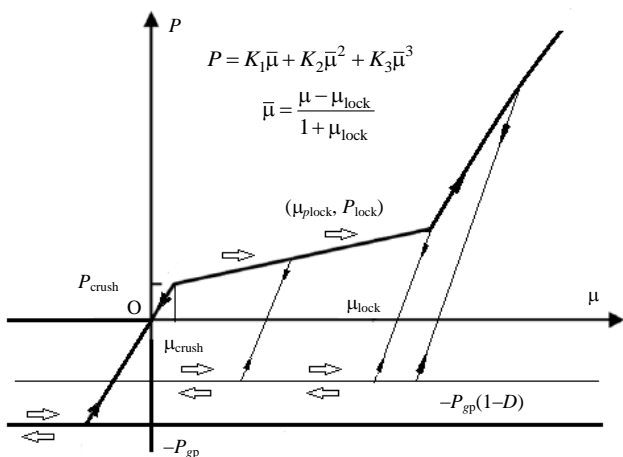


Рис. 1. Давление как функция объемной деформации

На первом участке ($\mu \leq \mu_{crush}$; $\mu = \rho / \rho_0 - 1$) материал деформируется упруго и давление линейно зависит от степени сжатия (μ_{crush}, P_{crush}) — состояние пористого бетона, до которого он ведет себя упруго):

$$P_p(\rho) = K_0 \mu = (P_{crush} / \mu_{crush}) \mu.$$

На втором участке ($\mu_{crush} < \mu < \mu_{plock}$) происходит необратимое деформирование и схлопывание пор. Предполагается, что это приводит лишь к изменению наклона прямой ((μ_{plock}, P_{plock}) — состояние бетона, начиная с которого при нагрузке в нем нет пор):

$$P_p(\rho) = P_{crush} + \frac{P_{plock} - P_{crush}}{\mu_{plock} - \mu_{crush}} (\mu - \mu_{crush}).$$

Третий участок ($\mu \geq \mu_{plock}$) соответствует деформированию сплошного материала. Его аппроксимируют кубическим многочленом (K_{1-3} — коэффициенты аппроксимации; $\bar{\mu}$ — объемная деформация сплошного материала):

$$\begin{aligned} P_p(\rho) &= K_1 \bar{\mu} + K_2 \bar{\mu}^2 + K_3 \bar{\mu}^3, \\ \bar{\mu} &= \rho / \rho_{lock} - 1 = (\mu - \mu_{lock}) / (1 + \mu_{lock}). \end{aligned}$$

Отметим, что параметр μ_{plock} (объемная деформация сплошного материала при $P = P_{plock}$) не является независимым и определяется численным решением кубического уравнения:

$$\begin{aligned} K_1 \bar{\mu}_p + K_2 \bar{\mu}_p^2 + K_3 \bar{\mu}_p^3 &= P_{plock}, \\ \bar{\mu}_p &= (\mu_{plock} - \mu_{lock}) / (1 + \mu_{lock}). \end{aligned}$$

Разгрузка из текущего состояния (μ, P_t) предполагается упругой с объемным модулем $K(\mu)$, зависящим от этого состояния:

$$K(\mu) = \begin{cases} K_0, & \mu \leq \mu_{crush}; \\ (1-F)K_0 + FK_1, & \mu_{crush} < \mu < \mu_{plock}; \\ K_1, & \mu \geq \mu_{plock}, \end{cases}$$

$$F = \frac{\mu_t - \mu_{crush}}{\mu_{plock} - \mu_{crush}}.$$

При разгрузке давление ограничено величиной $-P_{gp}(1-D)$ с учетом поврежденности (P_{gp} — прочность на гидростатическое давление при растяжении).

Поверхность текучести в НДС-модели зависит от параметра поврежденности D и интенсивности скоростей деформаций $\dot{\varepsilon}_i$:

$$\sigma_i / R_c = \min \left\{ \sigma_{imax}, A(1-D) + \left[B \left[(P / R_c)^N \right] \left[1 + C \ln(\dot{\varepsilon}_i) \right] \right] \right\},$$

$$\sigma_i = \sqrt{3} T = \sqrt{3} \sqrt{(S_{xx}^2 + S_{yy}^2 + S_{zz}^2) / 2 + \sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2},$$

$$\dot{\varepsilon}_i = \sqrt{2/3} \sqrt{(\dot{\varepsilon}_{xx} - \dot{\varepsilon}_{yy})^2 + (\dot{\varepsilon}_{xx} - \dot{\varepsilon}_{zz})^2 + (\dot{\varepsilon}_{yy} - \dot{\varepsilon}_{zz})^2 + 6(\dot{\varepsilon}_{xy}^2 + \dot{\varepsilon}_{xz}^2 + \dot{\varepsilon}_{yz}^2)},$$

где σ_i — интенсивность напряжений;
 A, B, C, N — константы материала;
 $\sigma_{i\max}$ — безразмерная максимальная прочность при растяжении (введена для ограничения поверхности текучести максимально возможной прочностью).

Накопление поврежденности пропорционально накоплению пластической деформации:

$$\Delta D = \frac{\Delta \varepsilon^p + \Delta \mu^p}{\max \left[\varepsilon_{f\min}, D_1 \left(P / R_c + P_{gp} / R_c \right)^{D_2} \right]},$$

$$\Delta \varepsilon^p = \Delta \varepsilon_i - \Delta \sigma_i / (3G), \Delta \mu^p = \Delta (\mu - P / K(\mu)),$$

где $\Delta \varepsilon^p, \Delta \mu^p$ — приращения сдвиговой и объемной пластических деформаций;

D_1, D_2 — константы материала;

$\varepsilon_{f\min}$ — константа, введенная для давления накопления поврежденности от слабых волн растяжений.

Константное обеспечение моделей и корреляционные соотношения

Модель на основе деформационной теории пластичности содержит 7 констант:

- R_c, R_p, T_c — пределы прочности при одноосном сжатии, растяжении и чистом сдвиге;
- Γ_c, θ_c — предельные интенсивность деформаций сдвига и объемная деформация при чистом сдвиге (θ_c необходима для расчета модуля дилатансии $g_0 = \theta_c / \Gamma_c^2$);
- G_0, K_0 — модуль сдвига и объемный модуль на начальном участке деформирования.

Экспериментальные установки и методики для определения статических характеристик бетона в достаточной мере разработаны и широко используются на практике. Данные испытаний бетонов различных марок имеются в обширной литературе. Пример набора используемых данных для обычного бетона представлен в табл. 1 [26].

Таблица 1

Деформационно-прочностные характеристики бетона

R_c , МПа	R_p , МПа	T_c , МПа	Γ_c	θ_c	G_0 , ГПа	K_0 , ГПа
19	1,9	3,4	$0,583 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	11,76	13,72

Для этого набора получаем $g_0 = \theta_c / \Gamma_c^2 = 0,1 \cdot 10^{-3} / (0,583 \cdot 10^{-3})^2 = 294$.

В НИС-модели для описания механических свойств бетона используют 19 констант:

- $\rho_0, K_1, K_2, K_3, \mu_{crush}, P_{crush}, \mu_{lock}, P_{lock}$ — константы УРС;
- R_c, P_{gp} — пределы прочности при одноосном сжатии и гидростатическом растяжении;
- $A, B, C, N, \sigma_{i\max}$ — константы для описания поверхности текучести;
- $D_1, D_2, \varepsilon_{f\min}$ — константы для расчета коэффициента пропорциональности между приращениями пластической деформации и параметра поврежденности;
- G — модуль сдвига.

Как уже отмечалось, эта модель широко применяется. Известны стандартные наборы констант. В табл. 2 представлены два таких набора: для обычного бетона с прочностью на сжатие $R_c = 48$ МПа из работы авторов НИС-модели [36] и высокопрочного бетона с $R_c \geq 60$ МПа из работы [39].

Из табл. 2 видно, что при переходе от обычного бетона к высокопрочному в значительной степени изменяются константы УРС и параметр A для описания поверхности текучести. Именно на экспериментальное определение этих параметров следует обратить внимание при определении констант НИС-модели для новых образцов бетона.

Таблица 2

Константы НИС-модели

Источ-ник	A	B	C	N	$\sigma_{i\max}$	P_{lock} , ГПа	K_1 , ГПа	K_2 , ГПа	K_3 , ГПа	D_1	D_2	$\varepsilon_{f\min}$
[36]	0,79	1,60	0,007	0,61	7	0,8	85	-171	208	0,04	1,0	0,01
[39]	0,30	1,73	0,005	0,79	7	3,47	116	-243	506	0,04	1,0	0,01

В табл. 2 отсутствуют 7 констант: ρ_0 , R_c , P_{gp} , P_{crush} , G , μ_{crush} , μ_{lock} . Очевидно, что определение плотности ρ_0 для конкретной марки бетона не представляет труда (в НИС-модели $\rho_0 = 2,44 \text{ г/см}^3$). Предел прочности на одноосное сжатие R_c определен из статических экспериментов. При известных значениях ρ_0 , R_c константы P_{gp} , P_{crush} , G могут быть определены (если отсутствуют соответствующие экспериментальные данные) по корреляционным соотношениям, предложенным в American Concrete Institute [43] ($[\rho_0] = \text{кг/м}^3$, $[R_c] = \text{МПа}$):

$$P_{gp} = 0,62 R_c^{1/2}; P_{crush} = \frac{R_c}{3}; G = 0,018 \rho_0^{3/2} R_c^{1/2};$$

$$K = 0,024 \rho_0^{3/2} R_c^{1/2}.$$

Для бетона с $R_c = 48 \text{ МПа}$ из этих соотношений получается (в скобках приведены значения из НИС-модели): $P_{gp} = 4,3 \text{ МПа}$ (4,0 МПа); $P_{crush} = 16 \text{ МПа}$ (16 МПа); $G = 15,0 \text{ ГПа}$ (12,7 ГПа); $K = 20,0 \text{ ГПа}$ (-).

Объемную плотность μ_{crush} рассчитывают по очевидному соотношению:

$$\mu_{crush} = \frac{P_{crush}}{K} = \frac{16}{20} \cdot 10^{-3} = 0,8 \cdot 10^{-3} (1 \cdot 10^{-3}).$$

Для расчета μ_{lock} используют универсальное значение плотности зерен материала без пустот $\rho_{grain} = 2,753 \text{ г/см}^3$:

$$\mu_{lock} = \frac{\rho_{grain}}{\rho_0} - 1 = \frac{2,753}{2,44} - 1 = 0,128 (0,1).$$

Сравнение полученных значений с константами НИС-модели (значения в скобках) свидетельствует о возможности проведения оценок по корреляционным соотношениям в условиях отсутствия экспериментальных данных о требуемых константах.

Отметим, что в случае расчетов масштабных задач (например, воздействия ударных волн мощных взрывов или цунами на плотины) необходимо использовать корреляционные зависимости [7] пересчета констант, полученных для образца, в константы бетонного массива.

Численная реализация моделей пластического деформирования и разрушения бетона

Представленные модели — принципиально нелинейные. При численной реализации они требуют организации итерационных процессов. При этом итерации необходимы в каждой расчетной ячейке газодинамического кода и, следовательно, должны быстро сходиться. В предлагаемых алго-

ритмах требуемая на практике точность (относительная погрешность менее 0,1 %) достигается за 3—5 итераций.

Перед расчетом считывают материальные константы и при отсутствии некоторых из них (обязательно наличие плотности ρ_0 и прочности на одноосное сжатие R_c) проводят их оценку на основе корреляционных соотношений. При необходимости осуществляют пересчет констант на случай бетонного массива.

Модель деформационной теории пластичности. Перепишем соотношения (5) в виде ($k = 1, \dots, 6$)

$$\sigma_k = 2G[\Gamma, \Gamma_s(\boldsymbol{\sigma})] f_k(\boldsymbol{\varepsilon}); \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz});$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{xz}, \varepsilon_{yz}),$$

где

$$f_k(\boldsymbol{\varepsilon}) = \varepsilon_k + \frac{\nu}{1-2\nu} \theta + \frac{1+\nu}{3(1-2\nu)} g_0 \Gamma^2 \quad (k=1,2,3);$$

$$f_k(\boldsymbol{\varepsilon}) = \varepsilon_k \quad (k=4, 5, 6);$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{1-2G_0/(3K_0)}{1+G_0/(3K_0)}.$$

Систему шести уравнений (6) линеаризуем методом Ньютона:

$$\left(\frac{1}{2} - f_k \frac{\partial G}{\partial \sigma_k} \right) \sigma_k^{n+1} - \sum_{l \neq k}^6 f_l \frac{\partial G}{\partial \sigma_l} \sigma_l^{n+1} =$$

$$= G f_k - \sum_{l=1}^6 f_l \frac{\partial G}{\partial \sigma_l} \sigma_l^n; \quad (7)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \sigma_k} = \frac{\partial G}{\partial \Gamma_s} \frac{\partial \Gamma_s}{\partial k} \left(\frac{\partial k}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \sigma_k} + \frac{\partial k}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial \sigma_k} \right) =$$

$$= \frac{G_0}{2} \frac{\Gamma_s \Gamma}{\Gamma_s^2} \left(\frac{\partial k}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \sigma_k} + \frac{\partial k}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial \sigma_k} \right) =$$

$$= \frac{G_0}{2} \frac{\Gamma_s \Gamma}{\Gamma_s^2} \frac{k}{2k - \lambda(1+\delta)} \left[(1+\delta) \frac{\partial \lambda}{\partial \sigma_k} + \lambda \frac{\partial \delta}{\partial \sigma_k} \right];$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \sigma_k} = -\frac{f}{3T} \left(1 - \frac{\partial T}{T \partial \sigma_k} \right); \quad \frac{\partial \delta}{\partial \sigma_k} = \frac{3eS^2}{T^3} \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_k} - \frac{S}{T} \frac{\partial T}{\partial \sigma_k} \right),$$

где индексами "n" и "n + 1" обозначены величины двух последовательных итераций.

На каждой итерации линейную систему уравнений решают численно методом исключения Гаусса с выбором главного элемента. Значения $\boldsymbol{\sigma}^n$ для первой итерации берут с предыдущего вре-

менного шага. Описанная процедура обеспечивает сходимость за несколько итераций.

Модель типа Холмквиста—Джонсона—Кука. Перед началом расчета на новом временном шаге $(n+1)$ напряженного состояния $\sigma_{ij}^{n+1} = -P^{n+1} + S_{ij}^{n+1}$ ($i = x, y, z; j = x, y, z$) и параметра поврежденности D^{n+1} должны быть известны следующие величины:

- плотности ρ^n, ρ^{n+1} ;
- параметр поврежденности D^n ;
- давление P^n ;

- компоненты девиатора тензора напряжений S_{ij}^n ;
- компоненты скоростей деформаций $\dot{\varepsilon}_{ij}^{n+1/2}$.

Расчет предполагает итерации по параметру поврежденности D^{n+1} . Алгоритм каждой итерации строят по методу Уилкинса [44]. Последовательность вычислений и расчетные соотношения представлены в табл. 3 (δ_{ij} — символ Кронекера). Расчет давления P^{n+1} по заданным плотностям и поврежденности делают в отдельной процедуре функции $P^{n+1} = \text{Fpress}(P^n, \rho^n, \rho^{n+1}, D^{n+1})$.

Таблица 3

Схема алгоритма в декартовой системе координат

Рассчитываемая величина	Расчетное соотношение
Скорость изменения относительного объема	$\dot{\theta} = \dot{\varepsilon}_{xx}^{n+1/2} + \dot{\varepsilon}_{yy}^{n+1/2} + \dot{\varepsilon}_{zz}^{n+1/2}$
Девиатор напряжений в предположении упругости	$S_{ij}^e = S_{ij}^n + 2G \left(\dot{\varepsilon}_{ij}^{n+1/2} - \frac{1}{3} \dot{\theta} \delta_{ij} \right) \Delta t$
Интенсивности напряжений	$\sigma_i^n = \sqrt{3} \sqrt{(S_{xx}^n)^2 + (S_{yy}^n)^2 + (S_{zz}^n)^2} / 2 + \sigma_{xy}^n + \sigma_{xz}^n + \sigma_{yz}^n$, $\sigma_i^e = \sqrt{3} \sqrt{(S_{xx}^e)^2 + (S_{yy}^e)^2 + (S_{zz}^e)^2} / 2 + \sigma_{xy}^e + \sigma_{xz}^e + \sigma_{yz}^e$
Интенсивность скорости деформаций	$\dot{\varepsilon}_i^{n+1/2} = \sqrt{2} / 3 \left(\sqrt{(\dot{\varepsilon}_{xx} - \dot{\varepsilon}_{yy})^2 + (\dot{\varepsilon}_{xx} - \dot{\varepsilon}_{zz})^2 + (\dot{\varepsilon}_{yy} - \dot{\varepsilon}_{zz})^2} + 6(\dot{\varepsilon}_{xy}^2 + \dot{\varepsilon}_{xz}^2 + \dot{\varepsilon}_{yz}^2) \right)^{n+1/2}$
Подготовка к итерациям	$N_{\text{iter}} = -1; D^{n+1} = D^n$
Начало итераций	$M_{\text{iter}} : N_{\text{iter}} = N_{\text{iter}} + 1$
Проверка сходимости	if ($N_{\text{iter}} > 10$) then {output ("all is bad"); pause; stop}
Девиатор равен упругому значению; расчет давления	$S_{ij}^{n+1} = S_{ij}^e; P^{n+1} = \text{Fpress}(P^n, \rho^n, \rho^{n+1}, D^{n+1})$
Предельное значение интенсивности	$\sigma_i^p = R_c \min \left\{ \sigma_{i\max}, A(1 - D^{n+1}) + B \left[(P^{n+1} / R_c)^N (1 + C \ln(\dot{\varepsilon}_i)) \right] \right\}$
Корректировка девиатора напряжений	if ($\sigma_i^e > \sigma_i^p$) then $S_{ij}^{n+1} = S_{ij}^e (\sigma_i^p / \sigma_i^e)$
Интенсивность напряжений	$\sigma_i^{n+1} = \sqrt{3} \sqrt{(S_{xx}^{n+1/2})^2 + (S_{yy}^{n+1/2})^2 + (S_{zz}^{n+1/2})^2} / 2 + \sigma_{xy}^{n+1/2} + \sigma_{xz}^{n+1/2} + \sigma_{yz}^{n+1/2}$
Приращение пластической деформации	$\Delta \varepsilon^p = \dot{\varepsilon}_i^{n+1/2} \Delta t - \frac{\sigma_i^{n+1} - \sigma_i^n}{3G} + \frac{\rho^{n+1} - \rho^n}{\rho_0} - \left(\frac{P}{K} \right)^{n+1} + \left(\frac{P}{K} \right)^n$
Параметр поврежденности	$D^{\text{old}} = D^{n+1};$ $D^{n+1} = D^n + \Delta \varepsilon^p / \max \left\{ \varepsilon_{f\min}, D_1 \left[(P^{n+1} + P^n) / (2R_c) + P_{gp} / R_c \right]^{D_2} \right\}$
Переход на новую итерацию	if ($\text{abs}(D^{n+1} - D^{\text{old}}) > 10^{-5} D^{n+1} + 10^{-12}$) then go to Miter
Новое давление	$P^{n+1} = \text{Fpress}(P^n, \rho^n, \rho^{n+1}, D^{n+1})$
Корректировка девиатора напряжений	$\sigma_i^p = R_c \min \left\{ \sigma_{i\max}, A(1 - D^{n+1}) + B \left[(P^{n+1} / R_c)^N [1 + C \ln(\dot{\varepsilon}_i)] \right] \right\};$ if ($\sigma_i^e > \sigma_i^p$) then $S_{ij}^{n+1} = S_{ij}^e (\sigma_i^p / \sigma_i^e)$

Валидация численных моделей бетона

Валидацию нестационарных численных моделей бетона, как правило, проводят посредством сравнения глубины проникания DOP (*depth of penetration*) и баллистической кривой (зависимости остаточной скорости после пробития бетонной плиты заданной толщины от скорости удара) с соответствующими экспериментальными данными [37—40]. В большинстве случаев используют результаты расчетов методом конечных элементов (например, конечных элементов расчетного комплекса LS-DYNA), SPH-методом и методом конечных объемов.

С использованием неявного 2D SPH-метода [45] в цилиндрической системе координат проведены тестовые расчеты с данными из [39, 46, 47]. На рис. 2 представлены результаты сравнения для глубины проникания и баллистической кривой. Видно, что согласие удовлетворительно, но неявный SPH-метод прогнозирует чуть более жесткое поведение бетона, чем конечно-элементный метод.

Разработанные подпрограммы для реализации ОУР бетона внедрены в 3D-код расчета ударных воздействий упругопластических тел методом конечно-размерных частиц [48, 49].

Первоначально рассматривали двумерную в цилиндрической системе координат осесимметричную задачу (поскольку 3D-код написан для декартовой системы координат, расчет проводили в трехмерной постановке) воздействия по нормали цилиндрического вольфрамового ударника (высо-

та $h = 3$ мм, диаметр $D = 3$ мм) на бетонную преграду толщиной $h = 6$ мм с начальными скоростями $V_0 = 300, 600$ и 800 м/с.

На рис. 3 представлены распределения параметра поврежденности D преграды в различные моменты времени для указанных скоростей. Видно, что области разрушений бетона (красный цвет: $D \geq 1$) формируются в зонах сжатия в окрестности ударника и растяжения на свободных поверхностях. При низких скоростях (в данном случае при $V_0 = 300$ м/с) разрушений в области растяжения на лицевой свободной поверхности не наблюдается. С увеличением скорости радиальный размер области повреждений увеличивается.

На рис. 4 представлены распределения плотности в материале ударника и преграды на момент времени $t = 10$ мкс. Видно, что перед ударником формируется область уплотнения, препятствующая его продвижению. Вне ударника в бетоне формируются осесимметричные системы трещин. При скорости $V_0 = 300$ м/с образовалась одна мощная трещина в виде колокола. При $V_0 = 800$ м/с возникли уже три трещины, причем самая близкая к тыльной поверхности вышла на нее, что приводит в дальнейшем к образованию пробки, вылетающей из преграды. При скорости $V_0 = 800$ м/с передняя часть ударника сильно деформируется (затупляется), несмотря на высокие деформационные и прочностные характеристики вольфрама по сравнению с бетоном. Это обусловлено действием инерционных сил.

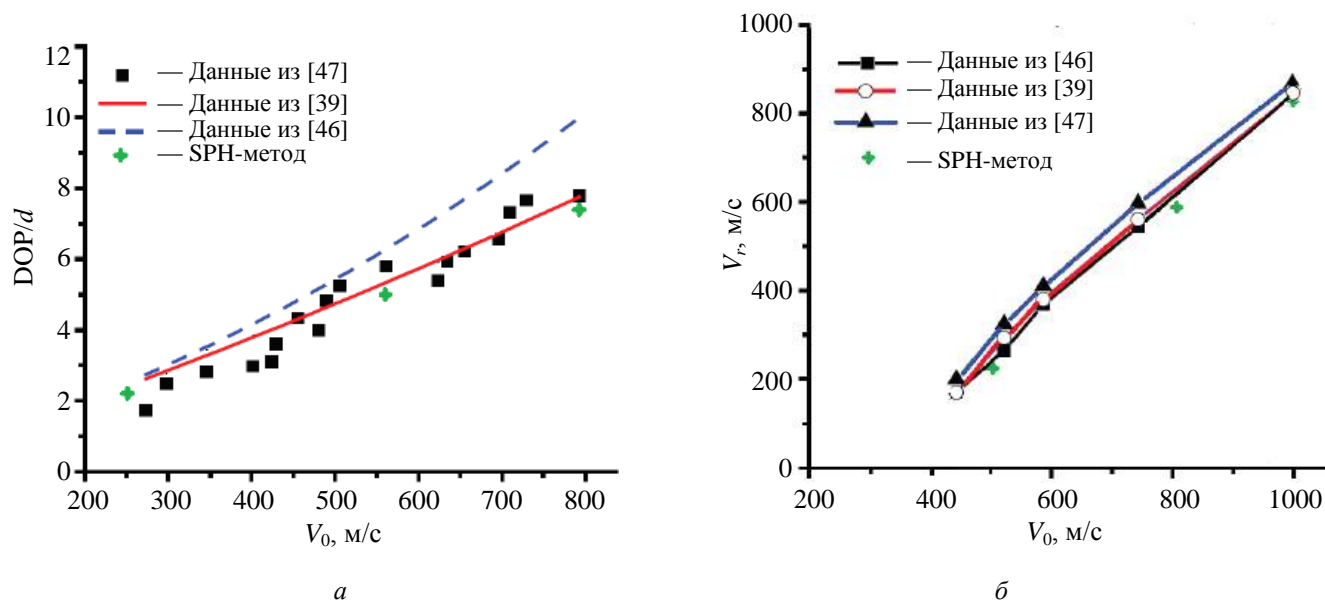


Рис. 2. Зависимость глубины протекания (а) и остаточной скорости ударника (б) от его начальной скорости

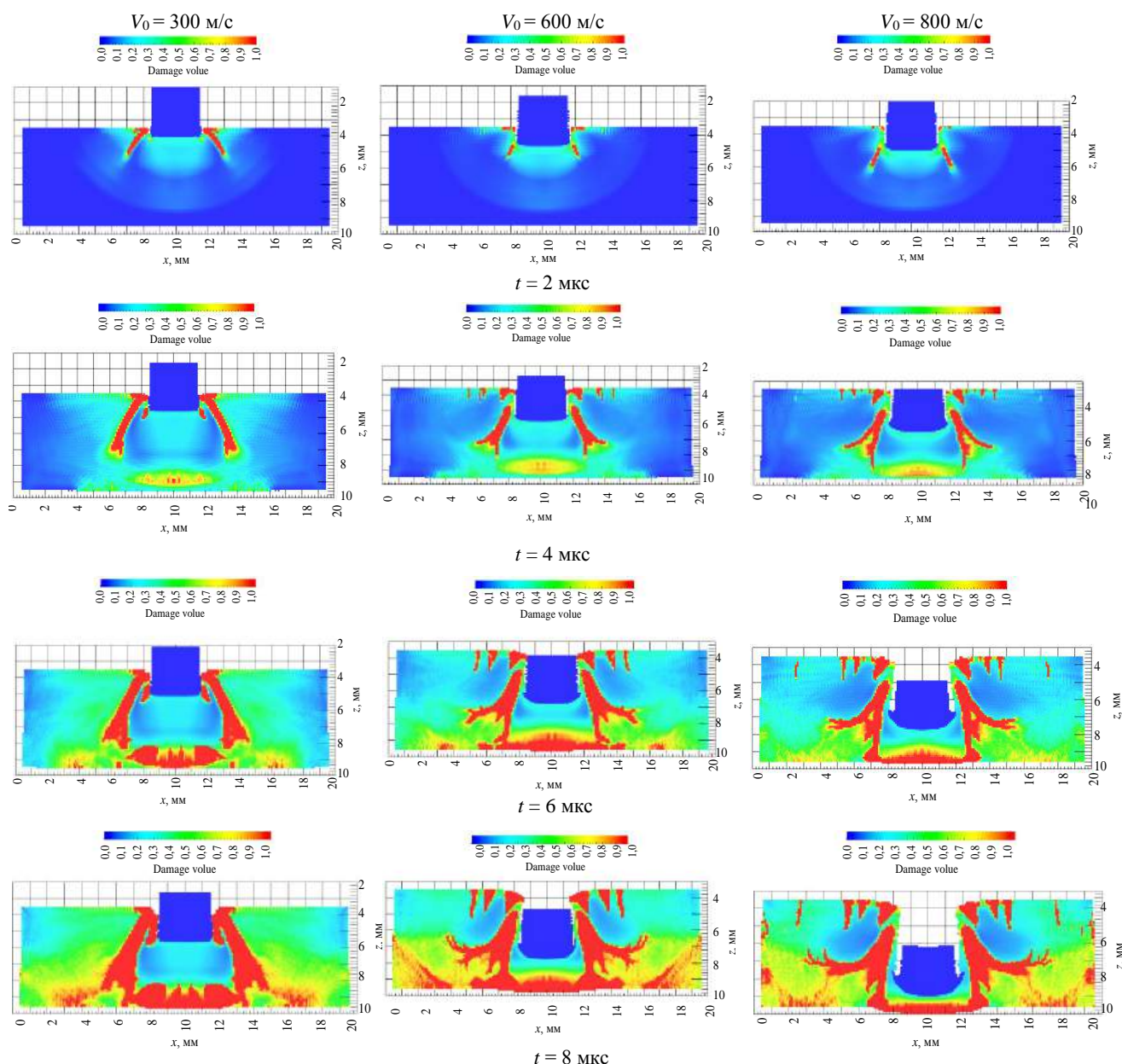


Рис. 3. Поврежденность D бетонной преграды при начальных скоростях ударника $V_0 = 300, 600, 800$ м/с в различные моменты времени

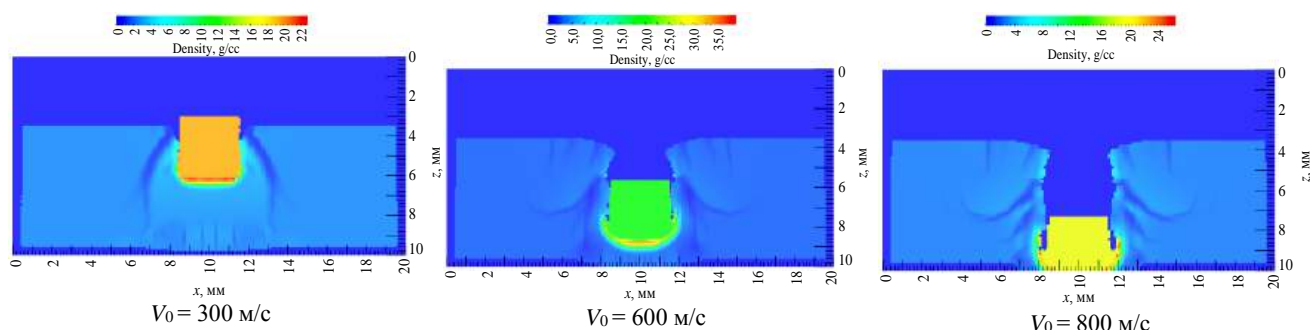


Рис. 4. Распределение плотности на момент времени 10 мкс бетонной мишени при начальных скоростях ударника $V_0 = 300, 600$ и 800 м/с

В трехмерной постановке рассматривали удар цилиндрического вольфрамового ударника ($h = 6$ мм, $d = 4$ мм) по бетонной преграде толщиной $h = 5$ мм с начальной скоростью $V_0 = 500$ м/с под углом 30° . На рис. 5 представлено распределение

параметра поврежденности D преграды для $t = 2, 5; 10$ мкс. К моменту времени $t = 10$ мкс тыльная поверхность преграды оказалась практически полностью разрушенной с образованием цилиндрической пробки из материала с $D \geq 1$.

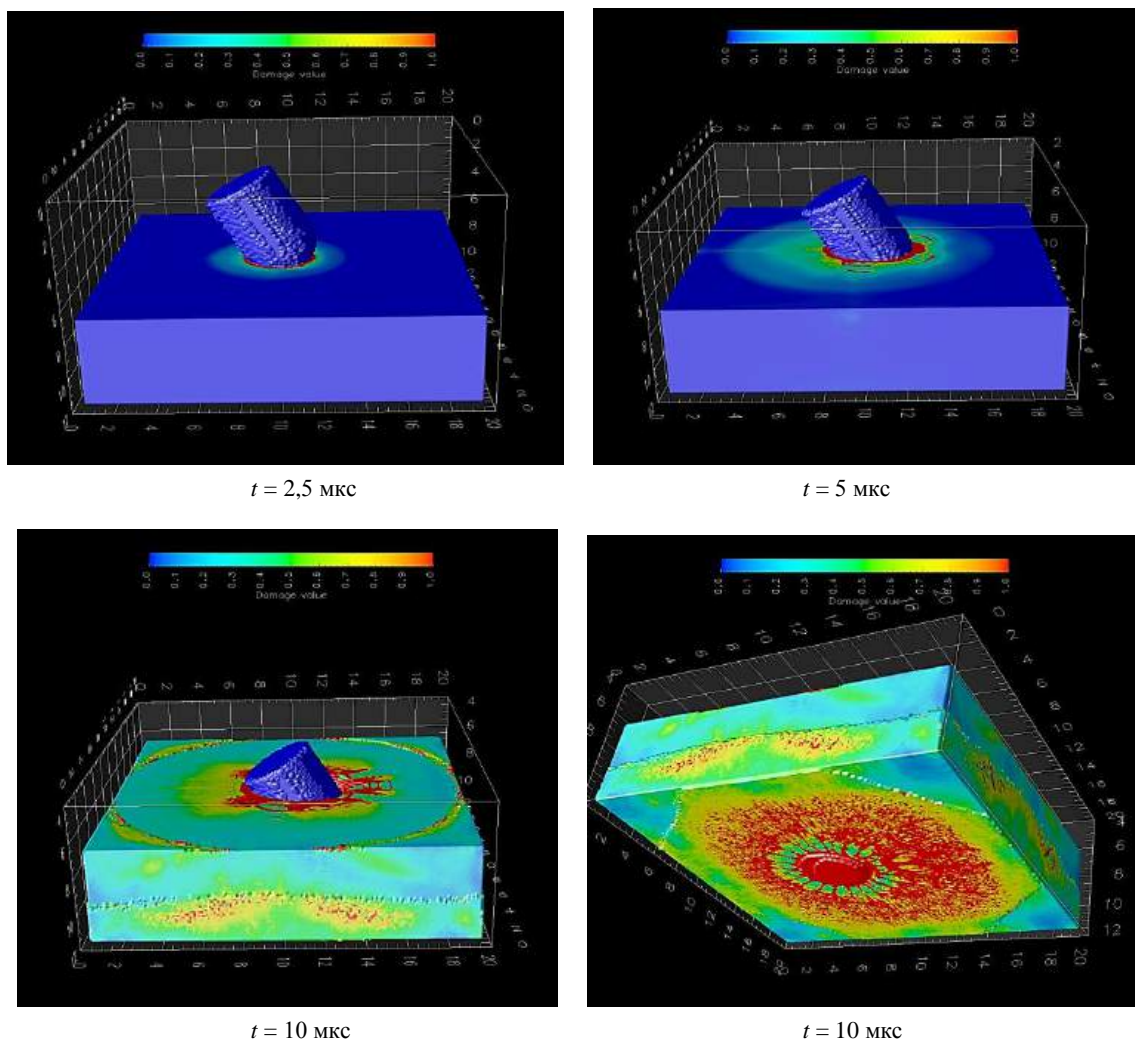


Рис. 5. Распределение параметра поврежденности мишени на моменты времени $t = 2,5; 5; 10 \text{ мкс}$

Выводы

Установлено, что достаточно развитый программный продукт для решения 3D-задач ударного воздействия на сооружения и конструкции из бетона должен включать по крайней мере следующие модели деформирования и разрушения цементных КМ (расположены в порядке увеличения детализации и корректности описания поведения материала): модель одного из вариантов деформационной теории пластичности; модель типа Холмквиста—Джонсона—Кука; модель упруговязкопластичности Пэжины; структурную микромеханическую модель Гарсона (GTN-модель); структурную двухуровневую микромеханическую модель Кукуджанова В. Н.

Для математических моделей типа Холмквиста—Джонсона—Кука и модернизированного варианта деформационной теории пластичности определены экспериментально обоснованные наборы констант обычного бетона. Установлено, что в случае отсутствия некоторых констант для

специально разрабатываемых высокопрочных бетонов и бетонных композиций при их расчетной оценке могут быть использованы корреляционные соотношения.

Предложенные численные алгоритмы реализации нелинейных математических моделей бетона сходятся за несколько итераций, что позволяет их использовать в 3D-кодах. Результаты расчетов осесимметричного низкоскоростного удара по неявному коду 2D-SPH в цилиндрической системе координат с использованием разработанных численных моделей деформирования и разрушения бетонов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными и расчетными данными по глубине проникания и баллистическим кривым.

Тестовые расчеты по 3D-кодам методом конечного-размерных частиц и методом конечных объемов с внедренными в них разработанными численными моделями нестационарного поведения бетона показали их работоспособность. В частности, выявлено, что области разрушения при ударе

локализуются в окрестности свободных поверхностей бетонных преград и вблизи ударника. С увеличением скорости удара сопротивление преграды увеличивается за счет формирования зоны уплотнения перед ударником, но одновременно растет число трещин, выход которых на тыльную свободную поверхность способствует образованию пробки. Разработанные численные модели деформирования и разрушения бетона обладают повышенной счетной устойчивостью и не создают ситуаций аварийного останова 3D-кодов даже в условиях, когда большая часть бетонной преграды разрушена.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://warfor.me/uos-gorchak/>
2. Универсальное огневое сооружение "Горчак" // Оружие России. — Приложение к журналу "Военный парад". 2002. С. 255.
3. Войсковые фортификационные сооружения / под ред. Ермолаева А. А. — М.: Воениздат, 1984. — 375 с.
4. Баженов Ю. М. Бетон при динамическом нагружении. — М.: Стройиздат, 1971. — 271 с.
5. Кукуджанов В. Н. Связанные модели упругопластичности и поврежденности и их интегрирование // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2006. № 6. С. 103—135.
6. Карпенко Н. И. Общие модели механики железобетона. — М.: Стройиздат, 1996. — 416 с.
7. Замышляев Б. В., Евтерев Л. С. Модели динамического деформирования и разрушения грунтовых сред. — М.: Наука, 1990. — 215 с.
8. Бабков В. В., Мохов В. Н., Капитонов С. М., Комохов П. Г. Структурообразование и разрушение цементных бетонов. — Уфа: ГУП "Уфимский полиграфкомбинат", 2002. — 373 с.
9. Seaman L., Gran J., Curran D. R. A microstructural approach to fracture of concrete: Appl. Fract. Mech. Cementitious Compos. North Univ. USA, September 4—7, 1984. P. 481—505.
10. Gurson A. L. Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth: Part I. Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media // J. Engineering Materials and Technology. 1977. V. 99. № 1. P. 2—15.
11. Tvergaard V. Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions // International J. Fracture. 1981. V. 17. № 4. P. 389—407.
12. Chu C. C., Needleman A. Void Nucleation Effects in Biaxially Stretched Sheets // J. Engineering Materials and Technology. 1980. V. 102. № 3. P. 249—256.
13. Кукуджанов В. Н. Микромеханическая модель неупругой среды для анализа локализации деформаций: тр. IX конф. по прочности и пластичности. — М.: ИПМ РАН, 1996. Т. 2. С. 118—125.
14. Кукуджанов В. Н. Микромеханическая модель разрушения неупругого материала и ее применение к исследованию локализации деформаций // Изв. РАН. МТТ. 1999. № 5. С. 72—87.
15. Забегаяев А. В. К построению общей модели деформирования бетона // Бетон и железобетон. 1994. № 6. С. 23—26.
16. Carboeci E. J., Bentz D. P., Frohnsdorff G. J. The Past, Present, and Future of the Computational Materials Science of Concrete: Materials Science of Concrete Workshop. Proceedings. Center for Advanced—Cement—Based Materials (ACBM), Lake Shelbyville, IL, 2000. P. 1—10.
17. Баженов Ю. М., Воробьев В. А., Илюхин А. В. Основные подходы к компьютерному материаловедению строительных композиционных материалов // Строительные материалы. Наука. 2006. № 7. С. 2—4.
18. Wittmann F. H., Roelfstra P. E., Sadouki H. Simulation and analysis of composite structures // Material Science Engineering. 1984. № 68. P. 239—248.
19. Ерофеев В. Т., Меркулов И. И., Морозов Е. А., Меркулов А. И., Ерофеев П. С. Модификация бетона с зернистыми включениями методом численного моделирования. — Моделирование и оптимизация в материаловедении — МОК'44: сб. науч. работ. — Одесса: Астропринт, 2005. С. 133—135.
20. Харитонов А. М. Исследование свойств цементных систем методом структурно-имитационного моделирования // Строительные материалы. Наука. 2008. № 9. С. 81—83.
21. Харитонов А. М. Принципы формирования структуры композиционных материалов повышенной трещиностойкости // Технологии бетонов. 2011. № 3—4. С. 24—26.
22. Breugel van K. Numerical simulation of hydration and microstructure development in hardening cement-based materials // Cement and Concrete Research. 1995. V. 25. № 2. P. 319—331.
23. Maekawa K., Chaube R. P., Kishi T. Modeling of Concrete Performance. — London: E & FN SPON, 1999. — 156 p.
24. Pignat C., Navi P., Scrivener K. Characterization of the pore space in hardening cement paste to predict the autogenous shrinkage. — Lausanne, Switzerland: Laboratory of Construction materials, 2002. — 110 p.
25. Гениев Г. А. Вариант деформационной теории пластичности бетона // Бетон и железобетон. 1969. № 2. С. 18—20.
26. Гениев Г. А., Киссюк В. П., Тюпин Г. А. Теория пластичности бетона и железобетона. — М.: Стройиздат, 1974. — 316 с.
27. Бобров Р. К., Козак А. Л. Особенности расчета железобетонных оболочек с учетом физической нелинейности и трещинообразования по методу конечных элементов // Численные методы решения задач строительной механики // КИСИ. 1978. С. 140—143.
28. Смолянин А. Г., Кудашов В. И., Устинов В. П. МКЭ в динамических расчетах железобетонных конструкций с учетом трещинообразования // Строительство и архитектура. 1982. № 11. С. 121—125.
29. Круглов В. М., Ерофеев В. Т., Ватин Н. И., Аль Дулайми Салман Давуд Салман. Вариант деформационной теории пластичности бетона в плоском напряженном состоянии // Интернет-журнал "Транспортные сооружения". 2019. Т. 6. № 4. <https://t-s.today/PDF/11SATS419.pdf>
30. Sierakowski R. L. Dynamic effect in concrete materials // Appl. Fract. Mech. Cementitious Compos. Northwestern Univ. USA. September 4—7. 1984. P. 535—557.
31. Bicanic N., Zienkiewicz O. C. Constitutive model for concrete under dynamic loading // Earthquake Engineering Strct. Dynamic. 1981. V. 11. P. 689710.
32. Драгой Л., Мруз З. Континуальная модель пластически-хрупкого поведения скальных пород и бетона. Механика деформируемых твердых тел: направления развития. — М.: Мир, 1983. С. 163—188.
33. Пэжина Н. Н. Основные вопросы вязкопластичности. — М.: Мир, 1968. — 175 с.
34. Pietruszczak S., Jiang J., Mirra F. A. Anelastoplastic constitutive model for concrete // Int. J. Solids Structures. 1988. V. 24. № 7. P. 705—722.
35. Соловьев Л. Ю. Нелинейная модель бетона на основе теории пластического течения // Системы. Методы. Технологии. 2014. С. 131—140.
36. Holmquist T. J., Johnson G. R., Cook W. H. A computational constitutive model for concrete subjected to large strains,

high strain rates, and high pressures: Proc. 14th Int. Symp. Ballistics. Quebec City, Canada, 26–29 September, 1993. V. 2. P. 591–600.

37. **Johnson G. R.** Numerical algorithms and material models for high-velocity impact computations // Int. J. of Impact Eng. 2011. V. 38. P. 456–472.

38. **Islam M. J., Swaddiwudhipong S., Liu Z. S.** Penetration of concrete targets using a modified Holmquist-Johnson-Cook material model // International J. Computational Methods. 2012. V. 9. № 4. P. 19.

39. **Gen-Mao Ren, Hao Wu, Qin Fang, Xiang-Zhen Kong.** Parameters of Holmquist-Johnson-Cook model for high-strength concrete-like materials under projectile impact // Int. J. of Protective Structures. 2017.

40. **Johnson G. R., Holmquist T. J., Gerlach Ch.** Strain-rate effects associated with the HJC concrete model // EPJ Web of Conferences. 2018. № 183. P. 01008.

41. **Цибереv К. В., Авдеев П. А., Артамонов М. В., Борляев В. В. и др.** Пакет программ ЛЮГОС. Функциональные возможности для решения задач прочности: тр. XIII межд. семинара "Супервычисления и математическое моделирование". Саров, 2011.

42. **Егорова М. С., Паршиков А. Н.** Численное моделирование разрушения хрупких материалов методом SPH // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2015. Т. 16(4). <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-4/articles/557/>

43. American Concrete Institute (ACI) (1989) ACI Committee 318: Building Code Requirements for Reinforced Concrete

(ACI 318-89) and Commentary (318R-89). Farmington Hills, MI: ACI.

44. **Уилкинс М. Л.** Расчёт упругопластических течений. Вычислительные методы в гидродинамике / под ред. Олдера Б., Фернбаха С., Ротенберга М. — М.: Мир, 1967. С. 212–263.

45. **Острик А. В., Ломоносов И. В., Ким В. В.** Высоко-скоростной удар астероида Апофис по поверхности Луны: сб. тр. VI Всеросс. конф. "Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред" им. И. Ф. Образцова и Ю. Г. Яновского. Т. 2. — М.: Изд-во ИПРИМ РАН, 2016. С. 229–244.

46. **Hanchak S. J., Forrestal M. J., Young E. R. et al.** Perforation of concrete slabs with 48MPa (7ksi) and 140MPa (20ksi) unconfined compressive strength // International J. Impact Engineering 1992. № 12(1). P. 1–7.

47. **Yan S. H.** Study of Penetration Theory and Experiments on High-Strength Fiber Reinforced Concrete 2001. Nanjing, China: PLA University of Science and Technology.

48. **Ким В. В., Ломоносов И. В., Острик А. В., Форттов В. Е.** Метод конечно-размерных частиц в ячейке для численного моделирования высокоэнергетических импульсных воздействий на вещество // Математическое моделирование. 2006. Т. 18. № 8. С. 5–11.

49. **Острик А. В.** Метод конечно-размерных частиц в ячейке, применяемый для численного моделирования высоко-скоростного взаимодействия гетерогенных тел // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 8. С. 89–96.

Numerical models of non-stationary deformation and destruction of concretes (Review)

A. V. OSTRIK, V. V. KIM

Institute for Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

Works on mechanical and mathematical models of concrete deformation and destruction were reviewed. List of concrete models suitable for use in gasdynamic 3D-codes at the modern level of computer development is determined, taking into account the presence of constants of models and their adequacy in describing of behavior of concretes under low-speed impact. Mathematical models for concrete of modified deformation theory of plasticity and for models of Holmquist-Johnson-Cook type are described. The most used and experimentally justified sets of constants for these models are presented. Several correlation relationships allowing to estimate constants of models for developed high-strength concretes in case of absence of corresponding experimental data are given. Numerical algorithms for realizing of determining equations of concrete models have been developed, tested and described in detail. Numerical models were validated by comparison with experimental data on penetration depth and ballistic curves for the axisymmetric case. Satisfactory agreement was obtained on the results of the calculations with the experimental data. Concrete behavior calculation subroutines were used in gasdynamic 3D-code using the finite-dimensional particle method. Examples of solutions of three-dimensional problems of low-speed impacts on concrete barriers show the operability of the proposed numerical algorithms for mechanical and mathematical models of deformation and destruction of concrete.

Keywords: concrete, low-speed impact, equations of state, determining equations, numerical modeling.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И РАСЧЕТ КОНСТРУКЦИЙ

УДК 629.7.021.33

Численное исследование влияния плотности расположения и наклона ребер на жесткость композитных сетчатых цилиндрических оболочек

П. Н. БОКУЧАВА; В. А. ЕВСТАФЬЕВ, канд. техн. наук; В. А. БАБУК, канд. техн. наук
Балтийский государственный технический университет "ВОЕНМЕХ" им. Д. Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия

С использованием пакета конечно-элементного моделирования ANSYS выполнено исследование влияния плотности расположения и наклона ребер сетчатой цилиндрической оболочки из углепластика на её продольную и поперечную жесткость. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании аналогичных конструкций.

Ключевые слова: сетчатые конструкции, композитные материалы, анализ, жесткость.

Композитные сетчатые оболочки находят широкое применение в ракетно-космической технике благодаря высокой массовой эффективности [1]. К конструкциям такого типа часто предъявляют повышенные требования по жесткости. В настоящей работе приведены результаты численного исследования влияния плотности расположения ребер сетки, а также угла наклона спиральных ребер к образующей цилиндра на жесткость композитных сетчатых цилиндрических оболочек (рис. 1). Расчеты проводили с использованием пакета конечно-элементного моделирования ANSYS.

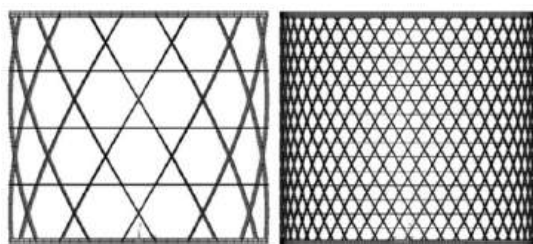


Рис. 1. Сетчатые конструкции с 12 и 48 парами спиральных ребер (углы наклона одинаковы)

Исследуемая оболочка имела радиус 0,6 м и высоту 1,2 м. Механические характеристики ком-

позита определяли по характеристикам угольных волокон и эпоксидной смолы в соответствии со структурным подходом, изложенным в [2]. Объемное содержание волокон однонаправленного углепластика составляло 35 %, продольный модуль упругости — 93 ГПа. Модель сетчатой оболочки состояла из балочных конечных элементов.

В первой части исследования проанализирована зависимость жесткости оболочки от плотности расположения ребер сетки и соотношения сторон сечения спиральных ребер a_s/b (рис. 2) при постоянном угле наклона спиральных ребер к образующей цилиндра (см. рис. 1) и постоянной массе конструкции. Плотность сетки варьировали путем изменения количества пар спиральных (N_s) и кольцевых (N_k) ребер.

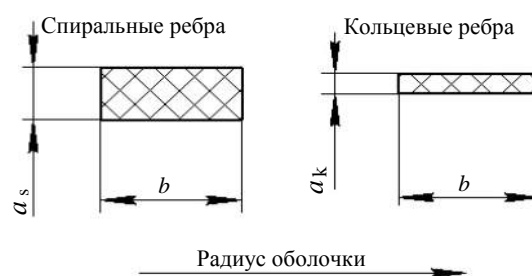


Рис. 2. Размеры поперечных сечений ребер

Абсолютные размеры ребер подбирали таким образом, чтобы масса конструкции оставалась неизменной. Определяли жесткость оболочки в продольном направлении при приложении к верхнему торцевому ребру равномерно распределенного по окружности продольного сжимающего усилия и жесткость в поперечном направлении при приложении к верхнему торцевому ребру равномерно распределенного по окружности попереч-

Бокучава Петр Нугзариевич, ассистент кафедры "Космические аппараты и двигатели".

E-mail: bokuchava.peter@ya.ru

Евстафьев Виктор Александрович, профессор кафедры "Космические аппараты и двигатели".

E-mail: virata@rambler.ru

Бабул Валерий Александрович, заведующий кафедрой "Космические аппараты и двигатели".

E-mail: babuk@peterlink.ru

Статья поступила в редакцию 14 октября 2020 г.

© Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабул В. А., 2020

ного усилия (рис. 3). Торцевые ребра считали абсолютно жесткими. Нижнее ребро было жестко заделано.

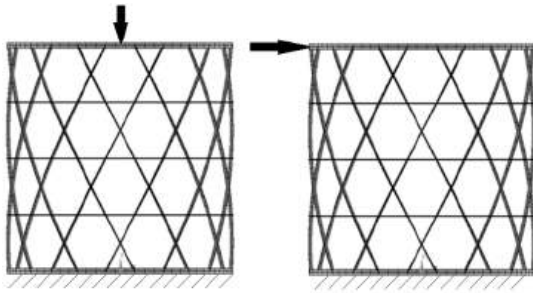


Рис. 3. Схема приложения к верхнему торцевому ребру продольного и поперечного усилий

На рис. 4, а приведена зависимость продольной жесткости k_x сетчатой оболочки от отношения толщины спиральных ребер a_s к толщине оболочки b при $a_k/b = a_s/b$. На рис. 4, б показана та же зависимость, но с оптимальным по жесткости отношением a_k/b .

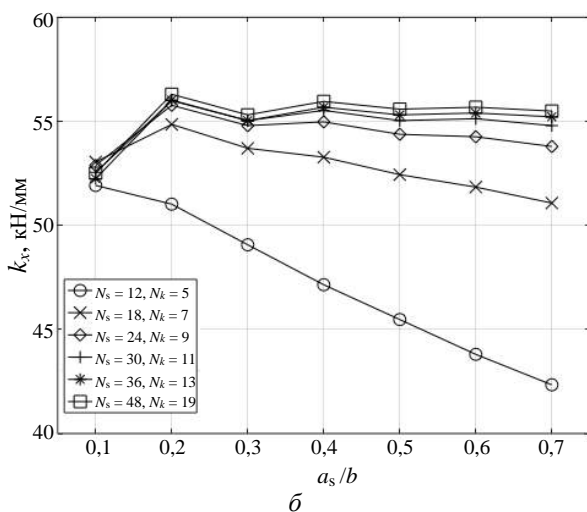
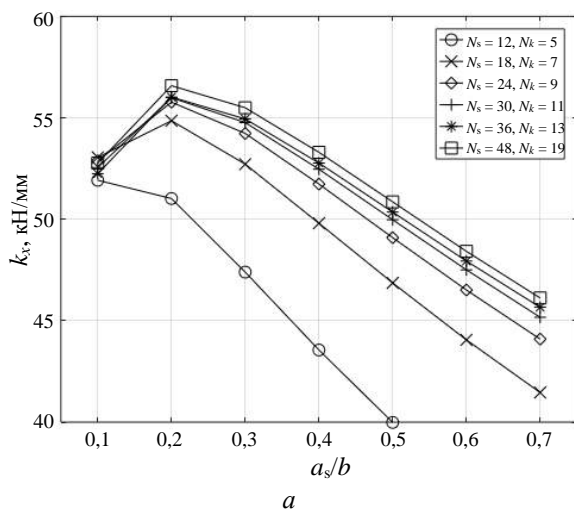


Рис. 4. Зависимость продольной жесткости оболочки k_x от отношения a_s/b и плотности сетки:

а — $a_k/b = a_s/b$; б — оптимальное отношение a_k/b

На рис. 5 приведены аналогичные кривые для поперечной жесткости k_y .

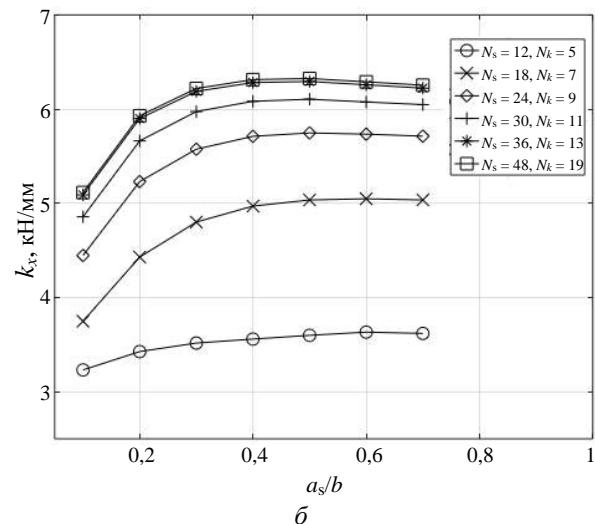
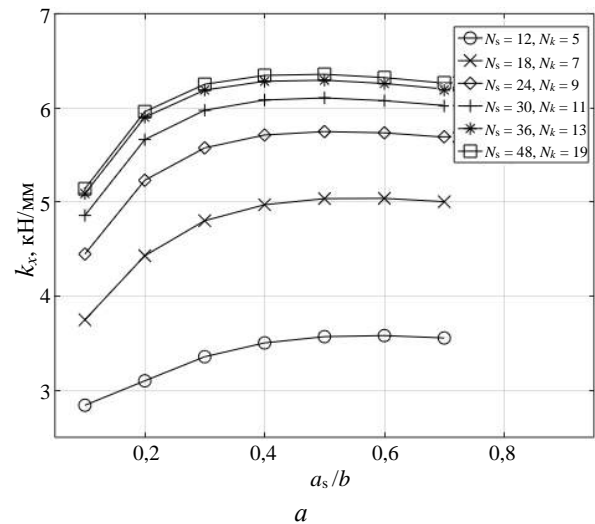


Рис. 5. Зависимость поперечной жесткости оболочки k_y от a_s/b и плотности сетки:

а — $a_k/b = a_s/b$; б — оптимальное отношение a_k/b

По результатам проведенных расчетов можно сделать следующие выводы.

- При увеличении плотности расположения ребер сетки продольная и поперечная жесткости конструкции асимптотически возрастают.
- Зависимость жесткости конструкции от соотношения сторон сечения спиральных ребер a_s/b имеет максимум. Оптимальные значения a_s/b для продольной и поперечной жесткостей существенно отличаются.
- В случае оптимизации соотношения сторон сечения кольцевых ребер a_k/b экстремум зависимости продольной жесткости оболочки k_x от a_s/b становится менее выраженным.
- Зависимость поперечной жесткости оболочки k_y от a_s/b для случаев, когда $a_k/b = a_s/b$ и когда соотношение a_k/b оптимизируется, практически одна и та же.

Во второй части исследования проанализирована зависимость жесткости оболочки от угла наклона спиральных ребер к образующей цилиндра и отношения сторон сечения спиральных ребер a_s/b при постоянной массе конструкции. Угол наклона спиральных ребер варьировали путем изменения количества пар спиральных ребер N_s при постоянном количестве кольцевых ребер $N_k = 9$. Абсолютные размеры ребер подбирали таким образом, чтобы масса конструкции оставалась неизменной.

На рис. 6 приведена зависимость поперечной (k_y) и продольной (k_x) жесткостей сетчатой оболочки от отношения толщины спиральных ребер a_s к толщине оболочки b при оптимальном по жест-

кости соотношении размеров кольцевых ребер a_k/b .

Из приведенных графиков следует, что:

- зависимость жесткости оболочки в поперечном направлении от угла наклона спиральных ребер имеет максимум. Оптимальное значение угла зависит от соотношения сторон сечения спиральных ребер a_s/b ;
- продольная жесткость сетчатой оболочки с уменьшением угла наклона спиральных ребер к образующей цилиндра возрастает.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при проектировании композитных сетчатых оболочек летательных аппаратов минимальной массы.

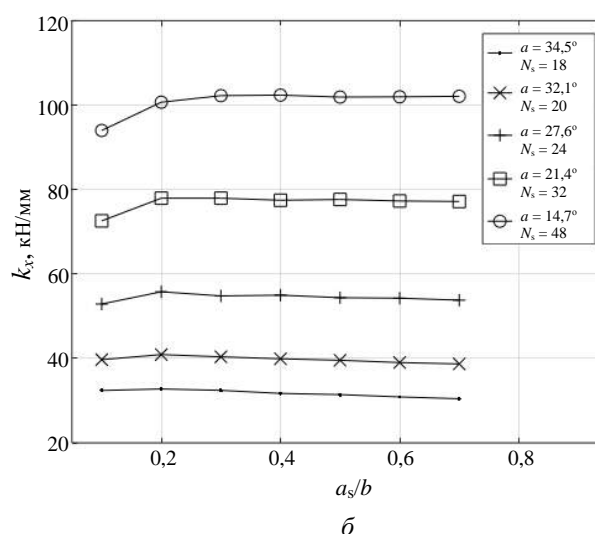
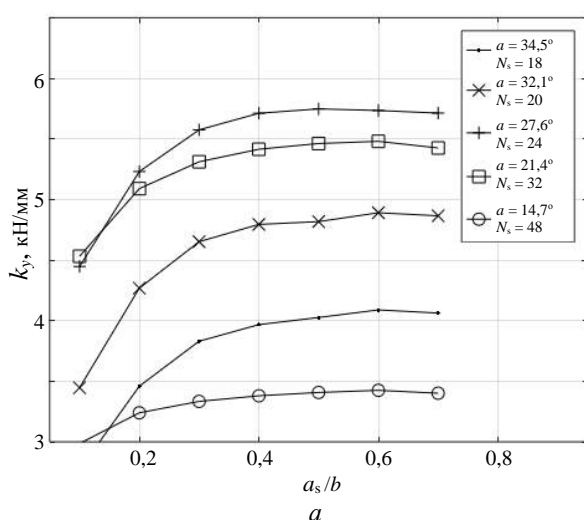


Рис. 6. Зависимость поперечной жесткости оболочки k_y (а) и продольной жесткости оболочки k_x (б) от a_s/b и угла наклона спиральных ребер при оптимальном отношении a_k/b

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. В., Барынин В. А., Разин А. Ф., Петровский С. А., Халиманович В. И. Анизотропные композитные сетчатые конструкции — разработка и приложение в космической технике // Композиты и наноструктуры. 2009. № 3. С. 38—50.

2. Васильев В. В., Протасов В. Д., Болотин В. В. и др. Композиционные материалы: справочник / под общ. ред. Васильева В. В., Тарнопольского Ю. М. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.

Numerical analysis of the influence of the ribs location density and tilt on composite lattice cylindrical shells stiffness

P. N. BOKUCHAVA, V. A. EVSTAFYEV, V. A. BABUK

Baltic State Technical University "VOENMECH" name after D. F. Ustinov, St.-Petersburg, Russia

Using the ANSYS package, the influence of the lattice density and ribs tilt of carbon-epoxy composite lattice cylindrical shell on their longitudinal and transverse stiffness was investigated. The results can be used in the design of similar structures.

Keywords: lattice structures, composite materials, analysis, stiffness.

Формирование в процессе искрового плазменного спекания градиентного материала Инконель 625 с внешним керамическим слоем для теплозащитных покрытий

С. А. ОГЛЕЗНЕВА, д-р техн. наук; А. А. СМЕТКИН, канд. техн. наук;
М. Н. КАЧЕНИЮК, канд. техн. наук

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

Методом искрового плазменного спекания (ИПС) получены опытные образцы градиентного материала Inconel 625 + HX16Ю6Ит + Al (фольга) + YSZ для теплозащитных покрытий (ТЗП). С помощью металлографического анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с энергодисперсионной спектроскопией, дана оценка структуры слоев ТЗП. Показано положительное влияние механоактивации на структуру связующего слоя.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, Инконель 625, градиентный материал, связующее, теплозащитные покрытия, механоактивация.

Теплозащитные покрытия на изделиях газотурбинных двигателей (ГТД) из жаропрочных никелевых или кобальтовых сплавов повышают температуру их эксплуатации до температур плавления суперсплавов и даже более. Это приводит к увеличению мощности и эффективности двигательной установки [1, 2]. Формирование керамического ТЗП возможно только за счет переходных слоев от суперсплава к внешнему керамическому слою.

Типичная структура ТЗП имеет четыре слоя: подложку из суперсплава; связующее покрытие; термически выращенный оксид (ТГО); керамическое внешнее покрытие. Связующий слой состоит из интерметаллического сплава $MCrAlM'$ толщиной 100—300 мкм, где М — Ni, Co, Fe и их смеси, а М' — Y, Zr, Hf, Yb и их смеси.

С развитием ГТД традиционные ТЗП с внешним керамическим покрытием YSZ и связующим слоем $MCrAlY$ не отвечают строгим требованиям по рабочей температуре, которая должна превышать 1200 °С. Большой практический интерес представляет разработка ТЗП нового поколения, которые смогут обеспечить большую теплоизоляцию и позволят повысить рабочие температуры. Удовлетворение требований к ТЗП может быть

достигнуто путем перехода от монокристаллических материалов к композиционным, т. е. получением функционально градиентных материалов (ФГМ). Использование материала с градиентным химическим составом минимизирует различия в этом свойстве [3—6]. В идеальном случае градиентный состав не должен обладать ярко выраженными границами раздела. Целью получения ФГМ является непрерывное изменение механических, физических и химических свойств материала за счет устранения макроскопических границ. Только такие материалы будут иметь превосходные свойства по сравнению с монокристаллическими и композиционными.

Применение технологии ИПС как высокоскоростного метода обработки порошковых материалов различной природы [7—10] перспективно при формировании градиентных материалов.

Цель работы — изучение структуры градиентного материала суперсплав—связующее—керамика состава Inconel 625 + HX16Ю6Ит + Al (фольга) + YSZ, полученного искровым плазменным спеканием.

Методики эксперимента и исследований

В качестве исходных материалов использовали предварительно спекенный при 1050 °С и давлении 30 МПа методом ИПС сплав Инконель 625. Элементный состав сплава, выявленный по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, представлен в таблице.

Элементный состав спекенного сплава Инконель 625 (масс. %)

Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Co
62,23	21,53	11,35	4,22	0,52	0,15

Оглезнева Светлана Аркадьевна, профессор кафедры "Механика композиционных материалов и конструкций".

E-mail: svetlana.iron@yandex.ru

Сметкин Андрей Алексеевич, доцент кафедры "Механика композиционных материалов и конструкций".

E-mail: smetkinaa@pstu.ru

Качениук Максим Николаевич, доцент кафедры "Механика композиционных материалов и конструкций".

E-mail: kachenjukmn@pstu.ru

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2020 г.

© Оглезнева С. А., Сметкин А. А., Качениук М. Н., 2020

Для получения градиентного материала на подложке из суперсплава использовали порошок марки НХ16Ю6Ит, затем — слой алюминиевой фольги для обеспечения формирования TGO в процессе термоциклирования. Для формирования внешнего керамического слоя использовали нанопорошок оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Для оценки распределения размера частиц порошки связующего проводили анализ методом лазерной дифракции на Analyzette-22 NanoTech (Франция).

Перед спеканием порошки засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 20 мм. Спекание образцов Inconel 625 + НХ16Ю6Ит + Al (фольга) + YSZ проводили на установке Dr. Sinter SPS-1050b (SPS Syntex Inc., Япония) при скорости нагрева 100 °С/мин, скважности следования импульсов 12/2. Изотермическая выдержка при 1050 °С составляла 5 мин, давление — 30 МПа.

Для анализа структуры готовили полированные нетравленные и травленные шлифы образцов. Электрохимическое травление выполняли в 10%-м растворе щавелевой кислоты в течение 5 с при токе 0,3 А. Металлографический анализ проводили с помощью оптического микроскопа Axiovert-40 MAT (Германия). Сканирующую электронную микроскопию выполняли на микроскопе Tescan Vega 3 SEM (Tescan, Чехия).

Результаты и их обсуждение

ИПС при $T = 1050$ °С позволило получить максимально плотный материал, пористость которого составила всего $\sim 0,2$ %. Металлографический анализ шлифов показал, что сформированные слои суперсплав—связующее—фольга—керамика достаточно плотно прилегают друг к другу (рис. 1). При исследовании слоев суперсплав—связующее выявлены наследственные границы частиц, обусловленные присутствием в суперсплаве и в связующем элементов с высоким сродством к кислороду. В связующем слое НХ16Ю6Ит выявлено формирование локальных включений частиц иттрия, хрома и пор (рис. 1, а).

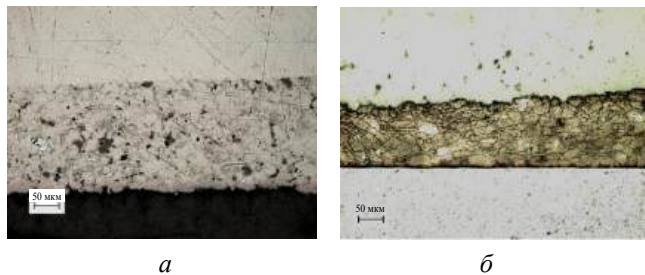


Рис. 1. Структура связующего слоя НХ16Ю6Ит в центре спеченного градиентного образца ТЗП:

а — исходный порошок; б — механоактивированный порошок

Для улучшения структуры связующего в следующих экспериментах порошок НХ16Ю6Ит подвергали механоактивации. В результате активации в течение 30 мин средний размер частиц d_{50} снизился с 39 до 29 мкм. При этом характер распределения стал более однородным и близким к лог-нормальному виду (рис. 2). Механоактивация позволила снизить пористость связующего слоя и обеспечила получение структуры спеченного связующего, существенно более однородной по зеренному и химическому составу (см. рис. 1, б).

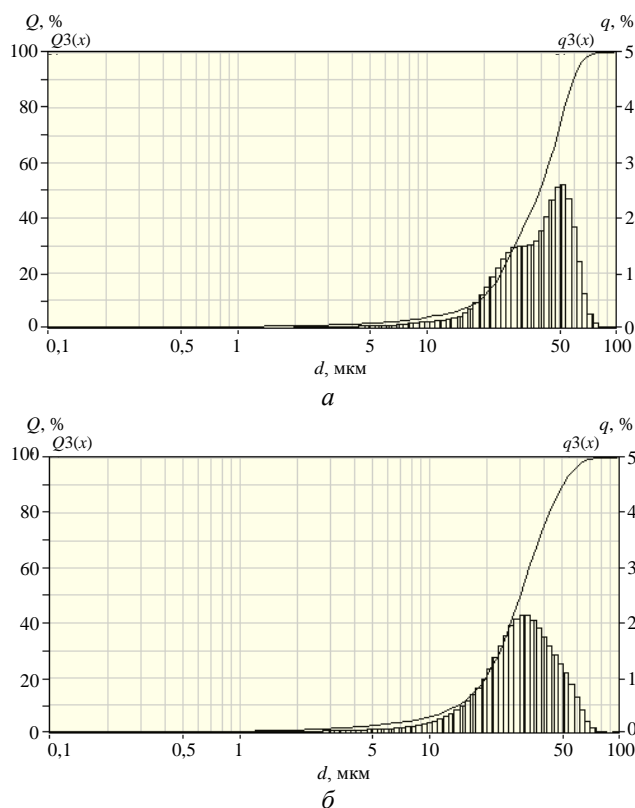


Рис. 2. Распределение частиц по размерам порошка связующего материала НХ16Ю6Ит:

а — исходного; б — механоактивированного

На рис. 3 представлены СЭМ-изображение градиентного материала, полученного при $T = 1050$ °С, 30 МПа, 5 мин, со слоями Inconel 625 (1), НХ16Ю6Ит (2), алюминиевой фольги (3) и YSZ (4) и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализа) по распределению элементов вдоль секущей линии. Более подробный СЭМ-анализ граничащих областей показал, что в пограничном слое Инконель 625/НХ16Ю6Ит градиент концентраций легирующих элементов обнаружен на участке протяженностью не более 15 мкм.

Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограмма слоя Inconel 625 характеризуется тремя фазовыми пиками, соответствующими рефлексам от плоскостей гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы.

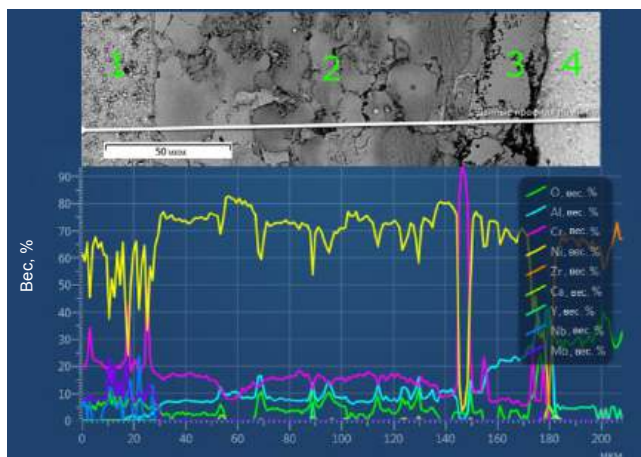


Рис. 3. СЭМ-изображение градиентного материала Inconel 625 + HX16Ю6Ит + Al + YSZ и распределение элементов вдоль секущей линии

Помимо основных линий ГЦК-фазы наблюдаются слабые линии от фаз выделений. EDX-анализ вдоль секущей линии через плоскость шлифа показал, что помимо ГЦК матричной фазы в спеченном материале наблюдается отличная по контрасту светлая фаза. Она характеризуется более высоким содержанием Nb и Mo, чем в матрице. Согласно результатам элементного анализа эта фаза является фазой Лавеса, которая часто выявляется в Nb-содержащих суперсплавах как топологически плотно упакованная фаза (ТПУ-фаза).

Установлено, что увеличение продолжительности изотермической выдержки ИПС с 5 до 25 мин при $T = 1050^\circ\text{C}$ не приводит к росту градиента концентраций, и соответственно, не влияет на диффузионные процессы, которые практически подавлены при таких краткосрочных режимах спекания. После спекания слои Инконель 625 и керамики характеризуются высокой плотностью и отсутствием дефектов. В керамическом слое это обусловлено небольшой толщиной, лучшим межчастичным контактом во время режима нагрева, равномерной плотностью тока в графитовой матрице и однородным распределением температуры в объеме слоя.

Заключение

Таким образом, искровое плазменное спекание при $T = 1050^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа позволяет успешно формировать градиентный материал суперсплав—связующее—керамика высокой плотности за один технологический прием и короткое время высокотемпературной выдержки (5 мин). Однако после краткосрочного режима ИПС все еще сохраняются наследственные границы в подложке суперсплава и связующего, а керамический

слой из нанопорошка YSZ практически уже не содержит дефектов. Предварительная механоактивация порошка HX16Ю6Ит улучшает структуру связующего слоя, делает ее более однородной по размеру зерен и элементному составу.

Исследование механоактивации выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение фундаментальных научных исследований (тема: "Разработка теоретических и технологических основ и цифровых технологий проектирования функциональных композиционных материалов, многофункциональных нанопокровов и диагностирующих информационных систем мониторинга высоконагруженных элементов авиационных конструкций" № FSNM-2020-0026). Исследование формирования структуры керамического слоя выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-48-590007, или The reported study of formation of ceramic lay was funded by RFBR and Perm Territory according to the research project № 19-48-590007.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clarke D. R., Oechsner M., Padture N. P. // MRS Bull. 2012. V. 37. P. 891—898. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
2. Кашин Д. С., Стехов П. А. // Труды ВИАМ. 2018. № 2(62). С. 84—90. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10
3. Besisa D. H. A., Ewais E. M. M. // Advances in Functionally Graded Ceramics — Processing, Sintering Properties and Applications. 2016. <http://dx.doi.org/10.5772/62612>
4. Naebe M., Shirvanimoghaddam K. // Applied Materials Today. 2016. № 5. P. 223—245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.001>
5. Swaminathan K., Sangeetha D. M. // Composite Structures. 2017. V. 160. P. 43—60. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.10.047>
6. Fomina M., Koshuro V., Shumilin A., Voyko A., Zakharevich A., Skaptsov A. Functionally graded "Ti-base + (Ta, Ta₂O₅)-coatings" structure and its production using induction heat treatment // Compos Struct. 2020. № 234. Article 111688, 10.1016/j.compstruct.2019.111688
7. Cavaliere P. под редакцией Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals Spark / в книге Plasma Sintering of Materials // Cham: Springer, 2019. P. 3—20. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7.
8. Munir Z. A., Quach D. V., Ohyanagi M. // J. the American Ceramic Society. 2011. V. 94. P. 1—19. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x.
9. Bordia R. K., Camacho-Montes H. // Ceramics and Composites Processing Methods. 2012. P. 1—42. DOI: 10.1002/9781118176665.ch1.
10. Orru R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., Cao G. // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. V. 63. P. 127—287. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.003.

Forming of gradient material on Inconel 625 with an external ceramic layer for thermal barrier coatings during spark plasma sintering

S. A. OGLEZNEVA, A. A. SMETKIN, M. N. KACHENYUK

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

Experimental samples of gradient material Inconel 625 + NH16Yu6Yt + Al(foil) + YSZ for thermal barrier coatings (TBC) were obtained by spark plasma sintering. Metallographic analysis and scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectroscopy are used to evaluate the structure of the TBC layers. The positive effect of mechanical activation on the structure of the binder layer is shown.

Keywords: spark plasma sintering, Inconel 625, gradient material, binder, thermal barrier coatings, mechanical activation.

УДК 546.05, 666.3-121, 539.219.1

Влияние параметров процесса синтеза на конечные характеристики нанопорошка алюмомагниевого шпинели

К. С. КОНЮКОВА; И. Н. ЛАПТЕВ; А. А. БАРМИН, канд. техн. наук;

Е. А. ВЫСОТИНА; А. А. АШМАРИН, канд. техн. наук;

Р. Н. РИЗАХАНОВ, канд. физ.-мат. наук

ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия

А. И. КУЗИН, д-р техн. наук; А. В. ЕГОРОВ, канд. хим. наук

ФГУП "НПО «Техномаш», Москва, Россия

Рассмотрены возможности совершенствования конструкции оборудования за счет использования прозрачной в широком диапазоне длин волн керамики на основе нанопорошка алюмомагниевого шпинели, полученной золь-гель-синтезом. Характеристики керамики высокочувствительны к параметрам золь-гель-синтеза нанопорошка и свойствам прекурсоров. Определены температурные границы образования шпинели в системе $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O / Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, оптимальные значения скорости нагрева в этой области, времени выдержки при конечной температуре, концентрации солей в геле и интенсивности ультразвуковой постобработки порошка.

Ключевые слова: алюмомагниевого шпинель, нанопорошок, золь-гель-метод, прозрачные керамические материалы.

Керамика, сочетающая хорошую пропускающую способность в широком диапазоне длин волн с высокими механическими характеристиками, находит применение в таких областях, как создание прозрачных окон и куполов [1, 2], модулей вывода излучения лазерного оборудования [3], проектирование прозрачной брони [4, 5] и т. д. Среди различных видов прозрачных керамик на основе как простых соединений (например, Al_2O_3), так и сложных оксидов ($AlON$) указанному сочетанию свойств удовлетворяет алюмомагниевого шпинель ($AMШ$, $MgAl_2O_4$) [6–9].

Процесс получения нанопорошков алюмомагниевого шпинели в качестве сырья для создания прозрачной керамики является высокотехнологичным. Он требует контроля характеристик прекурсоров на каждой стадии для обеспечения высокой химической и фазовой чистоты, необходимой морфологии и размеров [10]. Решение данной задачи возможно с использованием низкотемпературных химических методов синтеза исходных порошков, таких, как криохимия, соосаждение, гетерогенные методы [11, 12]. Так, высококачественная прозрачная керамика может быть получена из нанопорошков $AMШ$, синтезированных золь-гель-методом [13, 14].

Золь-гель-синтез порошков позволяет максимально гомогенизировать на молекулярном уровне исследуемые составы и получать высокодисперсный (с размером частиц менее 100 нм) материал. Суть процесса заключается в формировании гомогенного геля из вещества-гелеобразователя и раствора солей алюминия и магния, перевода геля в состояние ксерогеля, из которого при последующей термообработке происходит синтез $AMШ$. На конечные характеристики нанопорошков $AMШ$ влияют параметры каждой стадии, наиболее важными из которых являются следующие: стехиометрическое соотношение, количество и распределение примесей, развитость удельной поверхности, распределение частиц по размерам, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), наличие и характер агломератов.

В водном растворе солей алюминия и магния ионы равномерно распределены по объему раствора. Создание геля позволяет сохранить структу-

Конюкова Ксения Сергеевна, аспирант, научный сотрудник.

E-mail: xenon9112@yandex.ru

Лаптев Иван Николаевич, инженер 1-й категории.

E-mail: rvah@mail.ru

Бармин Александр Александрович, ведущий научный сотрудник.

E-mail: abarmin@gmail.com

Высотина Елена Александровна, научный сотрудник.

E-mail: evysotina@yandex.com

Ашмарин Артем Александрович, ведущий инженер.

E-mail: ashmarin_artem@list.ru

Ризаханов Ражудин Насрединович, начальник отдела.

E-mail: rn_rizakhanov@kerc.msk.ru

Кузин Анатолий Иванович, первый заместитель генерального директора

по научно-исследовательской работе.

E-mail: info@tmnp.ru

Егоров Андрей Валентинович, директор Центра аддитивных технологий и цифрового производства.

E-mail: a.egorov@tmnp.ru

Статья поступила в редакцию 31 июля 2020 г.

© Конюкова К. С., Лаптев И. Н., Бармин А. А., Высотина Е. А., Ашмарин А. А., Ризаханов Р. Н., Кузин А. И., Егоров А. В., 2020

ру раствора после удаления растворителя, что обеспечивает протекание гомогенного синтеза, происходящего по всему объему материала, и способствует образованию высокодисперсных частиц. Меняя концентрацию солей в геле, можно регулировать размер частиц. На дисперсность шпинели влияет также время выдержки при синтезе — увеличение времени выдержки способствует укрупнению частиц.

Непосредственно получение АМШ происходит на стадии химической реакции синтеза сложного оксида. Структура шпинели содержит несколько катионных подрешеток, поэтому диффузионные процессы обусловлены согласованным перемещением кислорода и катионов Al и Mg, имеющих разные скорости массопереноса [15, 16]. Эта разница осложняет получение стехиометрического соединения и в конечном счете высокоплотной керамики. Во-первых, при возникновении высокой степени неравновесности синтеза из-за более высокой скорости катионов Mg^{2+} остается непрореагировавший MgO в виде отдельной фазы, и в сложном оксиде образуется твердый раствор Al_2O_3 . Во-вторых, при нагревании MgO начинает испаряться, что приводит к образованию избытка Al_2O_3 . Для решения первой проблемы необходимо снизить скорость нагрева в температурной области начала химической реакции образования шпинели и обеспечить длительную выдержку при высоких температурах. Решением второй проблемы может стать снижение конечной температуры синтеза и времени выдержки при высоких температурах.

Проведены исследования влияния параметров процесса золь-гель-синтеза на основные конечные характеристики нанопорошков алюмомagneзиевой шпинели.

Методика исследований

В качестве исходных компонентов использовали высокочистые порошки (содержание основного компонента выше 98 %) кристаллогидратов нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ "ч" (ГОСТ 3757-75) и нитрата магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ "ч" (ГОСТ 11088-75). Гелеобразователем служил поливиниловый спирт (ПВС) (ГОСТ 10779-78).

Метод синтеза представлен в работе [13]. На предварительном этапе синтеза определяли величину потерь при прокаливании (ППП), температурный интервал разложения соли и ксерогеля (термогравиметрический анализ) и наличие примесей. Величина PPP требуется для точного расчета количества солей, необходимого для получения стехиометрического соотношения $MgO:Al_2O_3 = 28,2:71,8$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли с использованием NETZSCH STA449F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в кислородосодержащей атмосфере в температурном интервале от 30 до 1200 °C. Исследование структуры порошков, их качественный и количественный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta 600 FEG (FEI, США). Кроме того, элементный состав определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре PANalytical Axios (PANalytical, Нидерланды). Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли с использованием медного β -излучения на дифрактометре PANalytical "EMPYREAN" (PANalytical, Нидерланды). Удельную площадь поверхности (УПП) образцов шпинели измеряли методом низкотемпературной газовой адсорбции на высокоскоростном анализаторе площади поверхности Nova 1000e (Quantachrome, США). В качестве газа-адсорбата выступал азот. Обработку результатов проводили по многоточечному методу Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ). Распределение частиц по размерам и наличие агломератов определяли методом лазерной дифракции с использованием лазерного гранулометра Microtrac Bluewave (Microtrac, США).

Результаты исследований

Предварительный этап синтеза. Согласно результатам ТГА исходных солей (рис. 1) PPP составили: для $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — 82,58 %; для $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — 82,71 %. При повышении температуры сначала происходит отщепление воды, затем — разложение солей до образования оксидов Al_2O_3 и MgO по следующим реакциям: $4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$; $2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$. Процессы дегидратации соли алюминия и ее разложения протекают одновременно до 300 °C. При нагреве нитрата магния сначала происходит дегидратация соли до 200 °C, затем в интервале температур от 400 до 550 °C протекает реакция разложения нитрата.

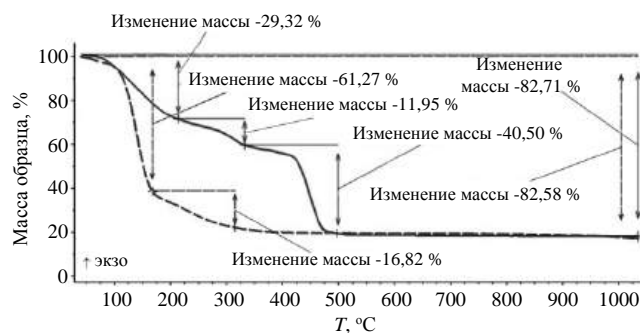


Рис. 1. Термогравиметрия исходных солей $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (штриховая линия) и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (сплошная линия)

При исследовании состава исходных компонентов установлено, что порошок $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ не имеет примесей, порошок $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит менее 1 масс. % Са. В табл. 1 приведены результаты проведенного элементного анализа в сравнении с теоретическим соотношением компонентов. Теоретический расчет с учетом водорода проведен для коррекции расчетов концентрации рентгенофлуоресцентного анализа, где необходимо делать поправку на имеющиеся в составе, но не анализируемые прибором элементы (N и H в табл. 1 приведены в скобках); без учета водорода — для сравнения с результатами РЭМ, который не фиксирует наличие H. Как видно из полученных данных, по содержанию Al, Mg и N РЭМ дает завышенные результаты, однако отклонение не превышает 2 %, что находится в пределах ошибки измерения. Из результатов рентгенофлуоресцентного анализа следует, что содержание Al немного ниже теоретического (менее 1 масс. %), что лежит в пределах ошибки измерения. Однако в случае с солью магния наблюдается значительное отклонение от теоретических расчетов: количество Mg ниже теоретического на 6 %. Это может быть связано с высокой гигроскопичностью $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Данное вещество даже при недолгом пребывании в открытом состоянии абсорбирует влагу из воздуха.

Синтез шпинели из полученного ксерогеля проводили в две стадии: 1-я стадия — дегидратация, выгорание ПВС и удаление кислотных остатков; 2-я стадия — процесс шпинелеобразования. Результаты ТГА ксерогеля представлены на рис. 2.

Основная задача анализа — определение температурного интервала первой стадии, соответствующей разложению солей и образованию оксидов, и температуры начала второй стадии. Выделение NO_2 , соответствующее разложению солей, происходит в два этапа: в температурных диапазонах (400 ± 70) и (750 ± 70) °C. Таким образом, при прокаливании ксерогеля во время синтеза шпинели можно выбрать температуру 800 °C как температуру конца первой стадии и начала второй. Конечная температура второй стадии, равная 1150 °C, взята из работы [13].

После термообработки ксерогеля образовывался белый мелкодисперсный порошок в легко разрушаемых конгломератах.

Таблица 1

Элементный состав исходных солей

Элементы	Элементный состав солей			
	Теоретический расчет, масс. %		РЭМ, масс. %	Рентгенофлуоресцентный анализ, масс. %
	Без учета Н	С учетом Н		
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O			
Al	7,6	7,2	8,98	6,57
N	11,8	11,2	13,03	(11,2)
O	80,6	76,8	77,99	77,43
H	—	4,8	—	(4,8)
	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			
Mg	9,8	9,4	13,36	3,68
N	11,5	10,9	13,57	(10,9)
O	78,7	75	72,7	80,55
H	—	4,7	—	(4,7)
Ca	—	—	0,37	0,17

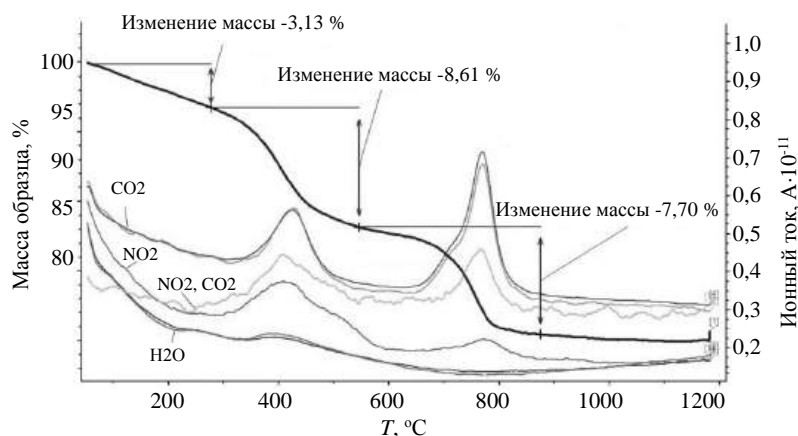


Рис. 2. Термогравиметрия ксерогеля, объединенная с кривыми газовыделения

Влияние параметров синтеза на стехиометрическое соотношение, количество и распределение примесей в конечном продукте и размеры ОКР. Методом РЭМ проведен качественный и количественный элементный анализ четырех экспериментальных образцов порошков шпинели, полученных синтезом с различными скоростью нагрева и длительностью выдержки. Обозначение образцов выполнено по следующей схеме: номер образца — скорость нагрева в температурном интервале образования шпинели (°C/мин) — время выдержки (ч). Качественный анализ позволил определить количество и распределение примесей, количественный — соотношение элементов, дающее предварительную оценку стехиометрии порошка.

В табл. 2 представлены результаты элементного анализа в сравнении с теоретическим соотношением компонентов в шпинели.

Таблица 2

Элементный состав шпинели

Элементы	Теоретический расчет, масс. %	Элементный состав образцов шпинели, масс. %			
		1-4-2	2-1-9	3-1-4	4-2-3
Mg	16,9	18,56	8,54	9,14	18,25
Al	38	37,81	31,50	29,77	39,71
O	45,1	42,74	56,25	58,30	40,96
Ca	—	0,89	3,72	2,79	1,07

В каждом образце имеется примесь Са, которая согласно табл. 1 содержится в порошке исходной соли нитрата магния. Сканирование поверхности проведено в нескольких точках пробы, что показало равномерное распределение примеси по поверхности порошка. Увеличение содержания Са происходит закономерно с уменьшением количества Mg, которое вызвано испарением MgO вследствие длительной выдержки при высоких температурах. Это наблюдается в образцах, полученных со скоростью нагрева в температурном интервале образования шпинели 1 °C/мин и временем выдержки более 4 ч. Уменьшение количества Mg приводит к явным нарушениям стехиометрического состава. Как и ожидалось, меньшее время выдержки способствует формированию шпинели состава, близкого к стехиометрическому. Таким образом, скорость нагрева в температурном интервале образования шпинели должна составлять выше 2 °C/мин, время выдержки — не более 3 ч. Отличия процентного содержания элементов в экспериментальных образцах от теоретического значения связаны с присутствием в составе шпинели Са.

Стехиометрию и размеры ОКР синтезируемой шпинели определяли с использованием метода РФА. При соответствии элементного соотношения стехиометрическому нарушения стехиометрии

могут проявляться в наличии фазы MgO. Так как образцы 2-1-9 и 3-1-4 по результатам РЭМ не соответствуют стехиометрии, методом РФА исследованы образцы 1-4-2 и 4-2-3. В табл. 3 приведены результаты РФА по определению фаз и их количества. На рис. 3 представлены дифрактограммы исследуемых порошков.

Таблица 3

Фазовый состав шпинели

№ образца	Фазовый состав образцов порошков шпинели			
	Содержание фазы, об. %		Параметр решетки MgAl_2O_4 $a(400)$, Å	Размер ОКР MgAl_2O_4 $D(111)$, Å
	MgAl_2O_4	MgO		
1-4-2	95	5	8,103	110
4-2-3	99,5	0,5	8,084	320

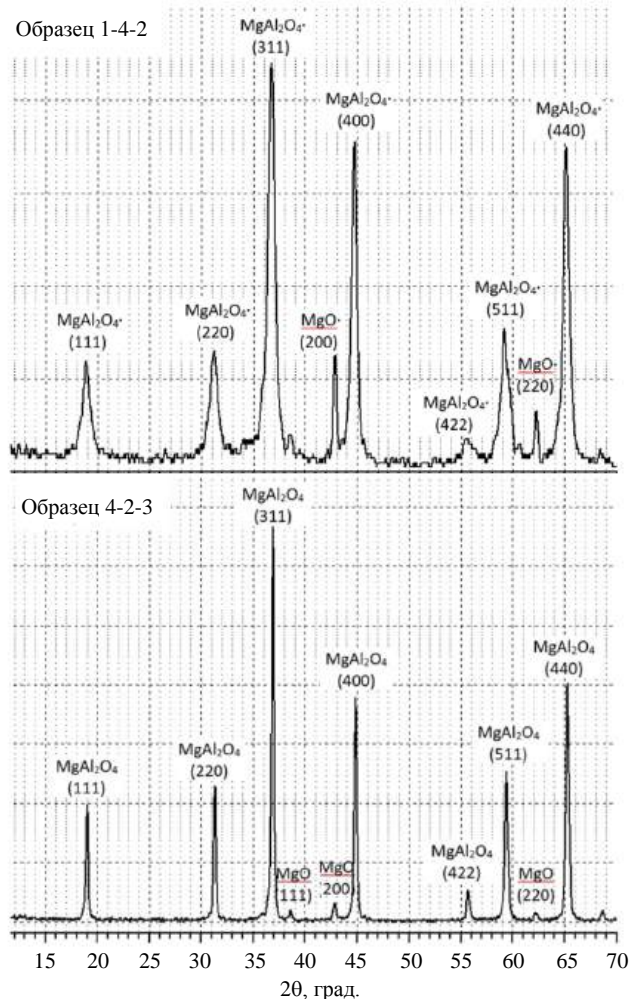


Рис. 3. Дифрактограммы порошков шпинели

Как видно из табл. 3, образец шпинели 1-4-2, полученной со скоростью нагрева в температурном интервале образования шпинели 4 °C/мин и временем выдержки 2 ч, имеет в своем составе значительное количество свободной фазы MgO. Это связано с тем, что при такой скорости нагрева из-за разницы скоростей диффузии катионов Al и

Mg нарушается равновесие реакции образования шпинели, что приводит к накоплению непрореагировавшего MgO. В образце 4-2-3 также обнаружена фаза MgO, однако его количество не превышает 0,5 %, что свидетельствует о том, что данная шпинель имеет строение, близкое к стехиометрическому. Кроме того, появление пиков, принадлежащих MgO, свидетельствует об образовании в шпинели твердых растворов Al_2O_3 .

На рис. 3 наблюдается общее смещение пиков от эталонных в сторону увеличения значений межплоскостных расстояний, что связано с дефектностью кристаллической решетки и образованием твердых растворов. Согласно работе [13] параметр решетки стехиометрической шпинели равен 8,078 Å, размер ОКР образцов 1-4-2 и 4-2-3 — 110 и 320 Å соответственно.

Влияние параметров процесса синтеза на развитость удельной площади поверхности порошка шпинели. Дисперсность порошкообразных материалов характеризуется величиной УПП. Параметры процесса синтеза шпинели и результаты измерения УПП образцов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры синтеза и удельная площадь поверхности образцов шпинели

Параметры синтеза шпинели и удельная площадь поверхности ее образцов	№ образца				
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Концентрация солей в воде, масс. %	16	40	20	20	20
Время выдержки при синтезе, ч	4	4	4	5	3
УПП, м ² /г	4 ± 4	17 ± 3	49 ± 2	23 ± 3	75 ± 4

Как видно из табл. 4, изменение концентрации солей в геле приводит к формированию порошка с существенно отличными значениями УПП. Установлено, что оптимальная концентрация солей в геле, позволяющая получать высокодисперсные порошки шпинели, составляет 20 масс. %.

С использованием ксерогелей, полученных из геля, содержащего 20 масс. % солей, изготовлены порошки шпинели с различным временем выдержки при синтезе (в течение 3, 4 и 5 ч). Согласно результатам, представленным в табл. 4, оптимальным временем выдержки при синтезе является 3 ч. Полученный порошок шпинели характеризуется самым высоким значением УПП — 75 м²/г.

Исследование распределения частиц по размерам в образцах шпинели. Для исследования была выбрана АМШ, полученная с концентрацией со-

лей в геле 20 масс. %, скоростью нагрева в температурном интервале образования шпинели 2 °С/мин, при времени выдержки 3 ч. На порошок воздействовали ультразвуком разной мощности. Исследование проводили на трех типах образцов, представленных в табл. 5.

Таблица 5

Параметры синтеза и средний размер частиц образцов шпинели

Параметры синтеза и средний размер частиц образцов шпинели	№ образца		
	3.1	3.2	3.3
Мощность ультразвука, Вт	0	40	500
Время обработки, мин	0	3	3
Средний размер частиц, мкм	76	4	0,08

Результаты измерения распределения частиц по размерам представлены на рис. 4.

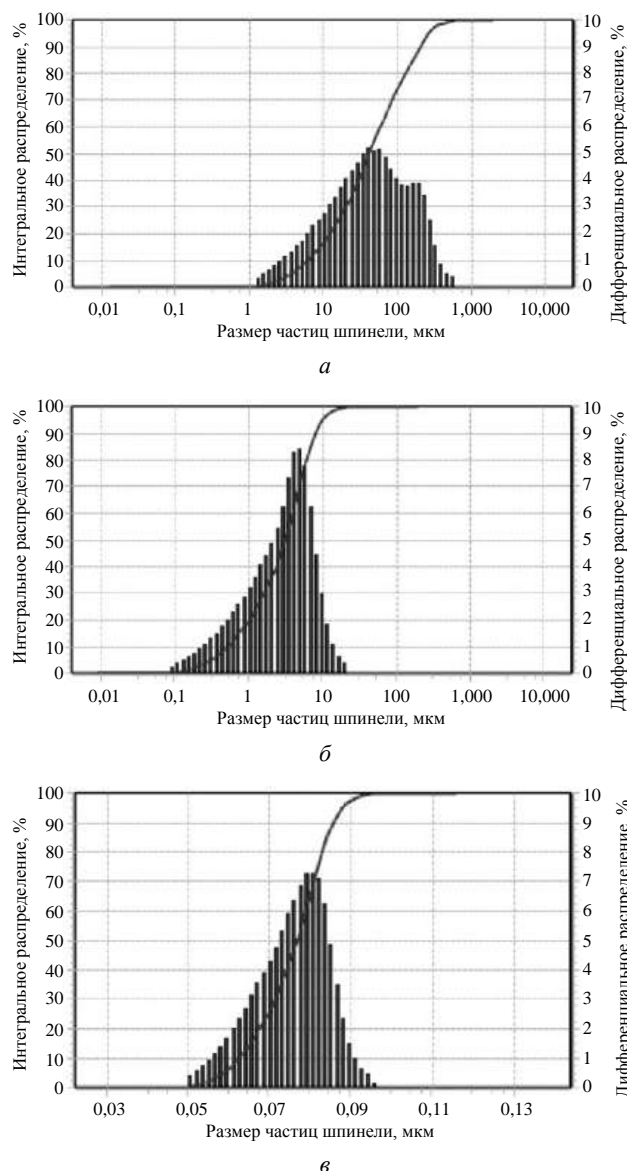


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц порошка шпинели по размерам:

а, б, в — образцы 3.1, 3.2 и 3.3

По результатам определения распределения частиц порошка шпинели по размерам обнаружено, что после синтеза формируются крупные слабосвязанные агрегаты частиц с размером более 70 мкм, которые легко разрушаются на более мелкие агломераты со средним размером 4 мкм. Увеличение мощности ультразвуковой постобработки порошка позволило добиться разрушения агломератов до размера 80 нм.

Заключение

Установлено, что оптимальными параметрами синтеза шпинели, получаемой из системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом золь-гель и имеющей состав, близкий к стехиометрическому, являются скорость нагрева не выше 2 °С/мин в температурном интервале образования шпинели от 800 до 1150 °С и время выдержки при конечной температуре 3 ч.

Показано, что оптимальной концентрацией солей в геле для синтеза шпинели с высоким значением УПП (на уровне 75 м²/г) является 20 масс. %.

Обнаружено, что после синтеза формируются крупные слабосвязанные агрегаты частиц с размером порядка 76 мкм, распадающиеся на агломераты размером менее 10 мкм. При увеличении мощности ультразвуковой постобработки агломераты распадаются на частицы со средним размером менее 100 нм.

Работа выполнена в рамках программы Союзного государства России и Белоруссии "Технология-СГ".

ЛИТЕРАТУРА

1. Harris D. C. Materials for Infrared Windows and Domes // SPIE. Bellingham. WA. 1999. P. 428.
2. Sepulveda J. L., Loutfy R. O., Chang S. Y., Ibrahim S. High performance spinel ceramics for IR windows and domes // Window and dome technologies and materials XII. 2011. V. 8016. P. 1—12.
3. Ikese A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 4. № 78. P. 1033—1040.
4. Krell A., Klimke J., Hutzler T. Advanced Spinel and Submicron Al_2O_3 for Transparent Armour Applications // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 2. № 29. P. 275—281.
5. McCauley J. W. et al. AlON: A Brief History of Its Emergence and Evolution // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 2. № 29. P. 223—236.
6. Harris D. C. Infrared window and dome materials // SPIE. Washington. 1992. P. 175.
7. Goldstein A. Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review) // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. № 32. P. 2869—2886.
8. Du Merac M. R., Kleebe H. J., Muller M. M., Reimanis I. E. Fifty years of research and development coming to fruition; Unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel // J. Am. Ceram. Soc. 2013. № 96. P. 3341—3365.
9. Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications // Int Mater Rev. 2013. № 58. P. 63—112.
10. Гольева Е. В., Михайлов М. Д., Дунаев А. А., Игнатенков Б. А. Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики MgAl_2O_4 // Оптический журнал. 2016. Т. 83. № 2. С. 67—72.
11. Мамонова Д. В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: дисс. ... канд. хим. наук. — СПб: СПбГУ, 2015. — 136 с.
12. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики: учеб. пособ. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. — 36 с.
13. Файков П. П. Синтез и спекаемость порошков в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель-методом: дисс. ... канд. техн. наук. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 165 с.
14. Yuan Y., Zhang S. R., You W. Synthesis of MgAl_2O_4 spinel nanometer powder via biology polysaccharide assisted sol-gel process // J. of sol-gel science and technology. 2004. V. 30. № 3. P. 223—227.
15. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. — М., Высш. школа, 1993. — 352 с.
16. Будников П. П., Харитонов Ф. Я. Керамические материалы для агрессивных сред. — М.: Стройиздат, 1971. — 272 с.

Influence of synthesis parameters on the final characteristics of magnesium aluminate spinel nanopowder

K. S. KONYUKOVA, I. N. LAPTEV, A. A. BARMIN, E. A. VYSOTINA,
A. A. ASHMARIN, R. N. RIZAKHANOV
State Scientific Centre Keldysh Research Center, Moscow, Russia

A. I. KUZIN, A. V. EGOROV
FSUE "RPA "Technomash", Moscow, Russia

The opportunity of improving the construction of modern devices through the use of transparent in a wide wavelength range ceramics based on nanopowder of aluminum-magnesium spinel obtained by the sol-gel method are considered. The final characteristics of ceramics are highly sensitive to the powder sol-gel synthesis parameters and the characteristics of the precursors. The temperature boundaries of the spinel formation for system $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the optimal values of the heating rate in this range, the holding time at the final temperature, the concentration of salts in the gel, and the intensity of ultrasonic treatment of powder precursors have been determined.

Keywords: magnesium aluminate spinel, nanopowder, sol-gel method, transparent ceramics.

Высокотемпературные композиционные материалы на основе ниобия, полученные методом порошковой металлургии: свойства, применение (Часть 1) (Обзор)

Н. П. БУРКОВСКАЯ, канд. хим. наук; В. В. ДМИТРИЕВА, канд. хим. наук;
Б. В. ЩЕТАНОВ, д-р техн. наук; Н. В. СЕВОСТЬЯНОВ, канд. техн. наук
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ,
Москва, Россия

Рассмотрено текущее состояние разработки ниобиевых сплавов и композиционных материалов (КМ) на основе их силицидов. Приведены основные модификации пентасилицида ниобия, особенности структурного строения которых определяют скорость диффузии примесей внедрения. Изучена проблема окислительной устойчивости материалов на ниобиевой основе. Перечислены пути повышения сопротивления окислению за счет использования легирующих элементов в качестве добавок к твердому раствору ниобия. Показаны основные способы улучшения высокотемпературных свойств при разработке многокомпонентных сплавов на основе ниобия легированием твердого раствора с использованием порошковой металлургии, которая в сравнении с обычными литейными технологиями обеспечивает ряд преимуществ: контроль микроструктурных особенностей КМ на основе Nb; возможность проведения процесса спекания КМ при более низкой температуре по сравнению с температурами плавления Nb и таких легирующих элементов, как Mo, W и т. д.; комбинирование металлов и неметаллов с различными интерметаллидами и другими соединениями (оксидами, карбидами, силицидами, нитридами, боридами, алюминидами, фосфидами и т. д.).

Ключевые слова: композиционные материалы на основе ниобия, in-situ ниобий-кремневые композиты, порошковая металлургия, механическое легирование.

Возрастающие требования к высокотемпературным материалам для замены никелевых суперсплавов, используемых в авиационной и космической отраслях, обуславливают особенный интерес к интерметаллидным соединениям жаропрочных металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) [1].

Библиографический анализ реферативной базы данных Scopus [2] с ретроспективой до 1972 г. демонстрирует экспоненциальное нарастание инте-

реса к порошковой металлургии ниобия (рис. 1). Резкое падение количества публикаций за 2020 г. можно объяснить запаздывающей регистрацией документов в БД Scopus, поскольку год еще не закончен, данные по нему неполные.

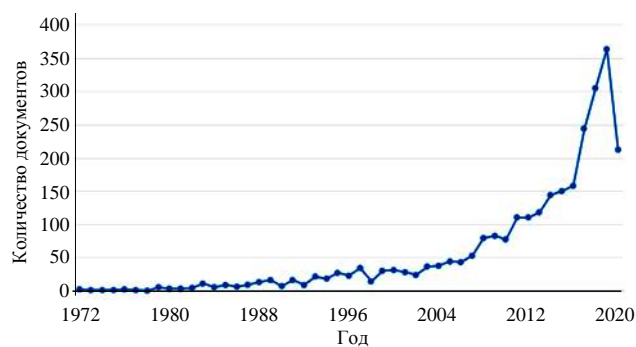


Рис. 1. Распределение публикаций по ниобиевой тематике по годам

Распределение публикаций, связанных с ниобиевой тематикой, по странам первой десятки выглядит следующим образом: КНДР (980); США (484); Япония (227); Германия (196); Индия (149);

Бурковская Наталья Петровна, научный сотрудник лаборатории "Металлические композиционные материалы".

E-mail: burkovskaya.n@gmail.ru

Дмитриева Виктория Владимировна, научный сотрудник лаборатории "Металлические композиционные материалы".

E-mail: murasheva_v_v@mail.ru

Щетанов Борис Владимирович, главный научный сотрудник лаборатории "Металлические композиционные материалы", профессор.

E-mail: shetanov@mail.ru

Севостьянов Николай Владимирович, научный сотрудник лаборатории "Металлические композиционные материалы".

E-mail: kolia-phone@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12 октября 2020 г.

© Бурковская Н. П., Дмитриева В. В., Щетанов Б. В., Севостьянов Н. В., 2020

Великобритания (136); РФ (123); Австралия (122); Бразилия (99).

Весь массив отобранных в БД Scopus публикаций (2742) отображает реальное применение ниобиевых материалов в отраслях промышленности. Значительная часть публикаций (2273; 38,4 %) связана с материаловедением, 1621 (27,4 %) составляют публикации, связанные с машиностроением; 1040 (17,6 %) имеют дело с физикой и астрономией; 425 (7,2 %) связаны с химической промышленностью. Остальные группы материалов по отраслям знаний незначительны.

Библиометрический анализ БД Scopus выявил 5 научных журналов, публикующих статьи, материалы конференций и книги по ниобиевой тематике: Journal of Alloys and compounds, Materials Science and Engineering A, Intermetallics, Acta Materialia, Materials and Design. Следует отметить, что доминируют журналы прикладной направленности, ассоциирующиеся со сплавами и их производством, машиностроением, интерметаллидами и материаловедческими аспектами металлургии.

Лидером по разработкам материалов на основе интерметаллидов ниобия является американская компания General Electric Co (GE). GE запатентовала составы Nb–Si *in-situ* композитов, способы их получения методом направленной кристаллизации, составы и способы получения керамических оболочковых форм и стержней, инертных к ниобиевым расплавам при температурах 1750—1800 °C, а также составы и способы нанесения жаростойких покрытий для защиты деталей из сплавов на основе Nb от высокотемпературной газовой коррозии до 1600 °C [2]. Кроме GE, данной проблемой занимаются Tohoku University (Япония), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (Япония), Case Western Reserve University (США), University of Surrey (Великобритания), University of Sheffield (Великобритания), Российская Академия наук, ФГУП ВИАМ (Россия), University of Lorraine (Франция), Korea Inst. of Science and Technology (Корея) и Beijing University of Aeronautics and Astronautics (BUAA) (Китай) [2].

Пик публикационной активности пришелся на 2003—2008 гг. (ULTMAT 2004—2008 гг.) и 2011—2018 гг. (HYSOP 2010—2015 гг.). В 2008 г. закончилась четырехлетняя европейская программа "Ultra high Temperature Materials for Turbines" (ULTMAT 2004—2008 гг.). В ней принимали участие 12 партнеров из шести европейских стран (Франции, Англии, Австрии, Чехословакии, Италии, Германии). Основные научные и технологические результаты проекта можно оценить как существенное продвижение в понимании синерге-

тического влияния легирующих элементов на фазовую стабильность, эффектов сегрегации, фазовых превращений и равновесий, процесса окисления, микроструктуры, механических свойств высокотемпературных композиционных материалов на основе Nb и Mo [3, 4]. Цель проекта "Hybrid Silicide-Based Lightweight Components for Turbine and Energy Applications" (HYSOP 2010—2015 гг.), в котором принимали участие Франция, Великобритания, Германия, заключалась в разработке решений для производства легких высокотемпературных (НТ) компонентов турбины из КМ систем Nb/Nb₅Si₃ и Si₃N₄/MoSi₂ (плотность < 6,5 ~ 7,0 и < 5,6 г/см³ соответственно), а также в разработке новых систем покрытий для них (защита от окисления, водяного пара и CMAS) [5].

Силициды ниобия обладают высокими механическими и физическими свойствами, т. е. высокой температурой плавления (2515 °C), умеренной плотностью, удовлетворительной прочностью при больших температурах [6]. Силициды схожи с другими интерметаллидами, обладающими сложной кристаллической структурой, большим размером элементарной ячейки и ограниченным скольжением, что приводит к присущей им хрупкости. Тем не менее в обогащенной ниобием области двойной диаграммы имеется широкая равновесная двухфазная область между фазой Nb₅Si₃ и твердым раствором Nb (рис. 2). Наличие областей эвтектики и эвтектоида предоставляет возможность получить естественные (*in-situ*) КМ на основе ниобия системы Nb–Si с различной микроструктурой в широком диапазоне концентраций кремния. Жаропрочность таких материалов при высоких температурах в интервале 1200—1350 °C определяется свойствами силицидов.

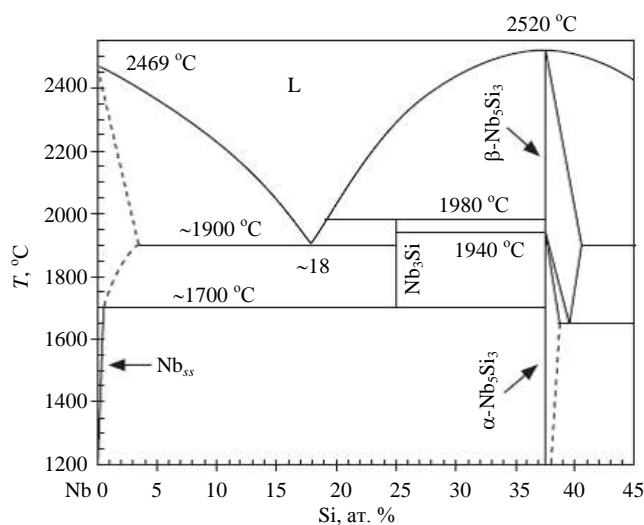


Рис. 2. Двойная диаграмма состояния системы Nb–Si [7]

Свойства некоторых силицидов жаропрочных металлов приведены в таблице [8—10].

Характеристики силицидов тугоплавких металлов

Тугоплавкий металл	Силицид тугоплавкого металла	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³
Ti	Ti ₃ Si	1170	4,08
	Ti ₅ Si ₃	2130	4,32
	TiSi	1570	4,21
	TiSi ₂	1500	4,39
Zr	Zr ₄ Si	1630	6,20
	ZrSi ₂	1700	4,88
Hf	Hf ₂ Si	2227	13,20
V	V ₃ Si	1910	5,70
	V ₅ Si ₃	Перитектическая реакция с расплавом при 2060 °C (2150)	
	VS ₂	1750	4,71
Nb	Nb ₃ Si	1920	7,50
	Nb₅Si₃	2515	7,10
	NbSi ₂	1950	5,60
Ta	Ta ₄ Si	2320	14,70
	Ta ₅ Si ₃	2500	-
	TaSi ₂	2200	9,14
	Ta ₂ Si	Перитектическая реакция с расплавом при 2460 °C	
Cr	Cr ₃ Si	1705	6,52
	CrSi	1475	5,37
	Cr ₅ Si ₃	1630	5,50
	CrSi ₂	1490	4,40
Mo	Mo ₃ Si	2025	8,97
	Mo ₅ Si ₃	2180	8,21
	MoSi ₂	2020	6,26
W	WSi ₂	2020	14,00
	W ₅ Si ₃	2320	—

Известны три полиморфных модификации Nb₅Si₃, кристаллизующиеся в различных структурных типах: α-, β-(тетрагональная пространственная группа I4/mcm) и γ-(гексагональная пространственная группа P6₃/mcm) [11—14]. На рис. 3 представлены структурные модели полиморфных модификаций силицида Nb₅Si₃.

Для различных модификаций Nb₅Si₃ оценены возможные пути диффузии атомов внедрения [15, 16]. Анализ комбинаций пор для трех модификаций показал, что пути ускоренной диффузии наблюдаются только для γ-модификации в одном направлении, тогда как в α- и β-Nb₅Si₃ они отсутствуют. Атомы углерода легко проникают в незаполненные шестигранные каналы, формируемые атомами ниобия, пористой структуры γ-Nb₅Si₃ си-

лицида и тем самым стабилизируют эту модификацию.

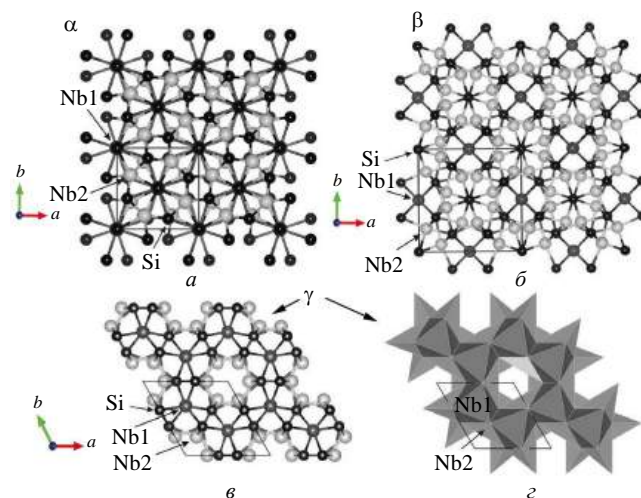


Рис. 3. Графическое изображение кристаллических структур α-, β- и γ-модификаций Nb₅Si₃ (вид в плоскости ab):

a — α-Nb₅Si₃; б — β-Nb₅Si₃; в — γ-Nb₅Si₃ z — γ-Nb₅Si₃ в полиэдрическом представлении. Темно-серым цветом показаны атомы Nb1, светло-серым — атомы Nb2, черным — атомы Si [15, 16]

При этом плотность гексагонального γ-Nb₅Si₃-силицида составляет 7,06 г/см³ [17]. В отличие от гексагонального γ-Nb₅Si₃ силицида, модификация α-Nb₅Si₃ имеет более высокую плотность — 7,10 г/см³ (рис. 3) и на порядок более низкий предел растворимости как углерода, так и других примесей (азота и кислорода), образующих в структуре данной модификации изолированные дефекты внедрения, оказывающие негативное влияние на высокотемпературные механические свойства [18, 19]. Различную растворимость примесей в различных модификациях Nb₅Si₃ подтверждают данные микро-рентгеноструктурного анализа (МРСА): растворимость кислорода составляет в α-Nb₅Si₃ 1,0—1,4 ат. % и в γ-Nb₅Si₃ 5,5—6,0 ат. % [17].

Сплавы и КМ на основе силицидов ниобия (температура плавления до 2000 °C) являются наиболее перспективными из-за оптимального соотношения высоко- и низкотемпературных механических свойств. Интенсивную разработку ниобиевых КМ начали в 1990-х гг. фирмы GE, Rolls-Royce Corporation, Allison Advanced Development Company, а также университеты в Японии. Такие материалы состоят из твердого раствора ниобия и силицидных фаз Nb₅Si₃ и/или Nb₃Si [20—25]. Наиболее перспективными для производства лопаток современных газовых турбин являются КМ на основе легированных эвтектик Nb-Si с температурой плавления около 1750 °C и плотностью 6,6—7,4 г/см³ [17].

Способы улучшения высокотемпературных свойств и разработка многокомпонентных сплавов

Поскольку сплавы и КМ на основе двухкомпонентной системы Nb–Si достаточно сильно окисляются при температурах намного ниже температуры плавления [22, 24], разрабатываются сплавы на основе эвтектики Nb–Si, содержащие переходные жаропрочные и реакционно-активные элементы, которые формируют структурные соединения из твердого раствора ниобия (матрица Nb_{ss}) и интерметаллидных соединений, содержащих силициды и фазы Лавеса (упрочняющая фаза), обладающие высокотемпературной прочностью и сопротивлением окислению [21, 25]. Сопротивление окислению зависит от объемного соотношения структурных компонентов Nb_{ss}/Nb₃Si_y, распределения легирующих элементов, модификации силицидов, составляющих упрочняющую фазу. Введение добавок может стабилизировать или подавить образование метастабильных ниобиевых силицидов, которые влияют на механические свойства КМ. В зависимости от метода получения и последующей обработки силициды могут образовывать эвтектические Nb–Si-сплавы: α-Nb₅Si₃, высокотемпературные β-Nb₅Si₃ и Nb₃Si, метастабильные гексагональные γ-Nb₅Si₃. Установлено, что добавки Mo, W, Cr, Al, Hf, Ge и Ga стабилизируют фазу β-Nb₅Si₃, а фаза Nb₃Si стабильна в присутствии Zr, Fe и Ti [21, 25, 26].

При изучении эвтектических сплавов Nb–Si с редкоземельными элементами (РЗЭ) и В обнаружен стабилизирующий эффект иттрия и скандия на Nb₃Si и бора на фазу α-Nb₅Si₃. Следует отметить, что при одновременном введении иттрия и бора влияние последнего является преобладающим [27], что связано с несоответствием между составом фаз силицидов в многокомпонентных сплавах, имеющих различное содержание легирующих элементов, по-разному влияющих на фазообразование в системе Nb–Si. Поэтому при введении другого компонента в легированный многокомпонентный КМ сложно предсказать влияние и результат конечного эффекта легирующих элементов на микроструктуры и объемное соотношение Nb_{ss}/Nb₃Si_y, которое и определяет высокотемпературные свойства сплава.

Естественные *in-situ* Nb–Si КМ, обсуждаемые в литературе [28–31], обладают сбалансированным набором механических свойств и удовлетворительным сопротивлением окислению. Их в основном изготавливают из пятикомпонентных сплавов Nb–Si–Ti–Hf–Cr, в которых алюминий частично замещает кремний, а молибден частично замещает ниобий. Добавки алюминия, хрома, титана и гаф-

ния существенно улучшают устойчивость материала к окислению, молибден увеличивает температуру плавления и высокотемпературную прочность.

В работе [1] исследовано влияние добавок иттрия и циркония на высокотемпературную стойкость сплава к окислению в интервале 25–1400 °С. Легирование сплава цирконием и иттрием приводит к формированию двойного оксидного слоя на поверхности образцов.

Недостаточная стойкость к окислению двухкомпонентных сплавов NbSi обычно повышали добавками титана (> 20 ат. %), алюминия и хрома (< 10 ат. %) [29, 32, 33]. Добавление гафния в качестве упрочняющего компонента твердого раствора и связывающего кислород (из-за высокого сродства гафния к этому элементу) привело к разработке хорошо известного "металл-силицид" композиционного сплава семейства MASC (Metal and Silicide Composites) — Nb–16Si–25Ti–2Al–2Cr–4Hf (ат. %), разработчиком которого является компания General Electric [23, 28, 34–38]. Материалы семейства MASC содержат твердый раствор M_{ss} (где М — Nb + Ti + Hf + ...) и фазы силицидов M₅Si₃ и/или M₃Si с плотностями в интервале 6,5–7,9 г/см³ в зависимости от состава. В составе также могут присутствовать другие фазы, например фазы Лавеса типа NbCr₂ в случае высокого содержания хрома (Cr) для повышения сопротивления окислению или гексагональная фаза M₅Si₃, пагубно влияющая на сопротивление ползучести в случае высокого содержания Ti и/или Hf. При высоких температурах M_{ss} рассматривают как наиболее вязкую фазу, а силицид — как самую устойчивую к ползучести.

На основе сплава MASC разработан материал номинального состава Nb–20Si–23Ti–6Al–3Cr–4Hf (ат. %) [39]. Повышение содержания кремния до 20 % приводит к увеличению фазы силицида, что, в свою очередь, понижает плотность КМ и улучшает его высокотемпературные свойства [7].

В проекте ULTMAT [3, 4] исследованы сплавы с содержанием кремния до 24 ат. % и установлено, что повышенное содержание фазы силицида одновременно увеличивает сопротивление ползучести и понижает ударную вязкость и пластичность при комнатной и средних температурах.

Один из методов повышения пластичности и прочности хрупких материалов состоит во введении пластичных фаз в хрупкую матрицу [40]. Другой вариант заключается в уменьшении размера зерна [41].

В [42] описан комбинирующий оба подхода метод получения мелкозернистой структуры (посредством механического легирования) жаропрочного сплава Nb–Si–Fe, содержащего пластичный

твердый раствор Nb и интерметаллидные соединения. Низкая трещиностойкость при комнатной температуре и низкая способность к деформации даже при высоких температурах препятствуют применению сплавов системы Nb–Si [43]. Эти проблемы можно решить за счет сверхпластичности, которая позволяет изготавливать детали с близкими к заданным в конструкторской документации размерами. Эпизодически в печати появляются временные отчеты по увеличенной степени пластичности (текучести) сплавов на основе ниобия [44] и жаропрочных силицидов. Тем не менее упоминаний в литературе о возникновении сверхпластичности в сплавах системы Nb–Si нет. Для сплава Nb–Si–Fe описана сверхпластичность. При исследовании механических свойств установлен механизм деформации, описаны особенности микроструктуры.

Высокотемпературная прочность: способы повышения

Известно, что ниобий по сравнению с никелевыми суперсплавами обладает более низкими значениями прочности при повышенных температурах. Для повышения высокотемпературной прочности проводят исследовательские работы по упрочнению твердого раствора или двухфазовых сплавов, состоящих из твердого раствора и интерметаллидных фаз Nb_3Ir , Nb_5Si_3 и Nb_3Al либо карбидов ZrC, TiC и HfC [45–55].

В работах авторов [55, 56] показано, что легирование твердого раствора ниобия Nb_{ss} жаропрочными металлами молибденом или вольфрамом значительно улучшает высокотемпературную прочность и сопротивление ползучести.

Так, упрочнение твердого раствора Nb_{ss} , Mo или W значительно повышает предел текучести сплавов Nb–Mo–(Hf или W)–(16–18)Si при 1400 °C до более чем 700 МПа при сжатии [57–59] (рис. 4) и более 240 МПа при растяжении (Nb–18Si–5Mo–5Hf–2C [60]). Найдено, что прочность в трехкомпонентных сплавах Nb–Mo–W повышается с увеличением содержания Mo или W или Mo + W даже при температурах выше 1500 °C.

Поскольку пластичность таких сплавов значительно снижается, разрабатывают новые методы и подходы, позволяющие повышать пластичность трехкомпонентного сплава Nb–Mo–W. Использование порошковой металлургии имеет огромное преимущество по сравнению с выплавкой и термомеханической обработкой, где должны учитываться высокие температуры плавления Nb, Mo и W, так как она позволяет контролировать микроструктурные особенности сплавов на основе Nb.

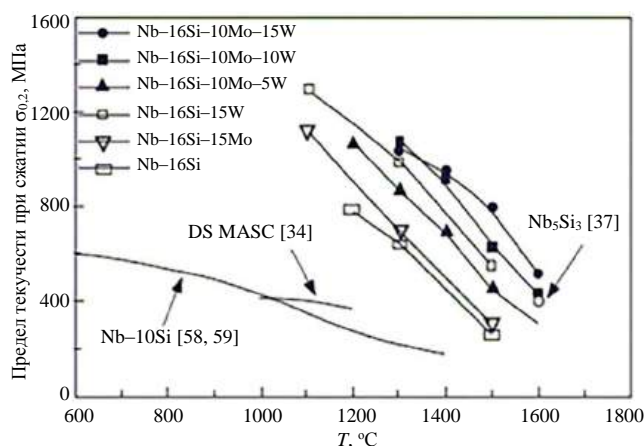


Рис. 4. Предел текучести при сжатии сплавов Nb–16Si–Mo–W из литых и термообработанных (1700, 48 ч) сплавов по сравнению с однофазными сплавами Nb_5Si_3 и двухфазными Nb–10Si и Nb–25Ti–8Hf–2Al–2Cr–16Si (MASC) (испытания проведены в атмосфере аргона) [7]

Влияние добавок ZrC на микроструктуру, механические свойства и тип излома трехкомпонентного сплава Nb–Mo–W в зависимости от температуры обсуждается в работе [61]. Образцы сплава изготавливали методом порошковой металлургии. Испытания на разрыв проводили в интервале температур от комнатной до 1773 К. Полученные данные показывают улучшение прочности на разрыв и вязкость сплава Nb–Mo–W при повышенных температурах за счет небольшого количества ZrC. Переход вида излома от хрупкого внутризернового типа к вязкому межзеренному в композитах упрочненных ZrC наблюдается при повышенных температурах.

Заключение

Разработка новых материалов для горячего тракта газовой турбины с повышенными высокотемпературными свойствами является определяющим фактором при конструировании эффективных турбин будущего с низким уровнем выбросов CO_2 и NO_x . Применение таких материалов позволяет обеспечить более полное сгорание топлива. Поэтому материалы на основе жаропрочных металлов, в частности их силициды, перспективны для этого применения.

Традиционно высокотемпературные материалы на основе силицидов ниобия изготавливают дуговой плавкой или литьем. В работе представлены основные способы улучшения высокотемпературных свойств многокомпонентных сплавов на основе ниобия за счет легирования твердого раствора с использованием порошковой металлургии. Перечислены пути повышения сопротивления окислению материалов на ниобиевой основе за счет использования легирующих элементов в ка-

честве добавок к твердому раствору ниобия. Показаны преимущества порошковой металлургии в сравнении с обычными литейными технологиями.

Результаты исследования позволяют разработчикам высокотемпературных композиционных материалов на ниобиевой основе получить общее представление о текущем состоянии в направлении разработки ниобиевых сплавов и композиционных материалов на основе их силицидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leont'ev L. I., Udova L. Yu., Chumarev V. M., Gulyaeva R. I., Pankratov A. A., Sel'menskikh N. I., Zhidovinova S. V. Microstructure of a complex Nb–Si based alloy and its behavior during high temperature oxidation // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. № 1. P. 67–75.
2. SCOPUS [Электронный ресурс]. URL: <https://www.scopus.com> (дата обращения: 04.06.2020).
3. Drawin S. The European ULTIMAT project: Properties of new Mo- and Nb-silicide based materials: mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2009. V. 1128. Paper 1128-U07-11. P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-1128-U07-11>.
4. Drawin S. Public Executive Summary of the Ultmat Final Activity Report.] www.ULTMAT.onera.fr
5. CORDIS [Электронный ресурс]. URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/266214> (<http://hysop.onera.fr/>) (дата обращения: 23.08.2018).
6. Subramanian P. R., Parthasarathy T. A. Compressive creep behavior of Nb₅Si₃ // *Scripta Metall.* 1995. V. 32. P. 1227–1232.
7. Drawin S., Justin J. F. Advanced lightweight silicide and nitride based materials for turbo-engine applications // *J. Aerospace Lab.* 2011. № 3. P. 1–13. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01183642>
8. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Ефимочкин И. Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. "Машиностроение"*. 2011. С. 164–173.
9. Lytovchenko S. V. High-temperature silicides: properties and application // *East Eur. J. Phys.* 2016. V. 3. № 3. P. 4–24.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: В 3 т. Т. 3. Кн. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. 2000. — М.: Машиностроение. — 448 с.
11. Каблов Е. Н., Кузьмина Н. А., Еремин Н. Н., Светлов И. Л., Нейман А. В. Атомные модели структуры силицидов ниобия в in-situ композитах Nb–Si // *Журнал структурной химии*. 2017. Т. 58. № 3. С. 564–570.
12. Светлов И. Л., Кузьмина Н. А., Заводов А. В., Зайцев Д. В. Термическая стабильность поверхностей раздела между ниобиевой матрицей и γ -Nb₅Si₃ силицидом в композите на основе системы Nb–Si // *Труды ВИАМ*. 2018. № 8(68). С. 28–37. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-28-37
13. Кузьмина Н. А., Светлов И. Л., Зайцев Д. В., Заводов А. В. Кристаллохимический анализ поверхностей раздела "ниобиевая матрица–силициды Nb₅Si₃ в естественных композитах Nb–Si" // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12(72). С. 14–24. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-14-24
14. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Карпов М. И., Нейман А. В., Мин П. Г., Карачевцев Ф. Н. Высокотемпературные композиты на основе системы Nb–Si, армированные силицидами ниобия // *Материаловедение*. 2017. № 2. С. 24–32.
15. Кузьмина Н. А., Муромцев Н. А., Марченко Е. И., Еремин Н. Н., Якушев Д. А. Теоретический кристаллохимический анализ пустот в кристаллических структурах полиморфных модификаций Nb₅Si₃: VIII Всероссийская молодежная научная конф. "Минералы: строение, свойства, методы исследования". 2016. № 8. С. 100–101.
16. Кузьмина Н. А., Марченко Е. И., Еремин Н. Н., Якушев Д. А. Исследование дефектов внедрения в полиморфных модификациях силицидов ниобия Nb₅Si₃ методами атомистического компьютерного моделирования // *Труды ВИАМ*. 2018. № 1(61). С. 15–23. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-2-2
17. Ефимочкин И. Ю., Кузьмина Н. А., Гращенков Д. В., Светлов И. Л., Бобровский А. П. Синтез силицида ниобия методом гибридного электроискрового плазменного спекания порошков // *Труды ВИАМ*. 2018. № 11(71). С. 54–63. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-54-63
18. Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Бодак О. И., Харченко О. И., Мясникова Е. А. Система ниобий–кремний–углерод // *Неорганические материалы*. 1981. Т. 17. № 12. С. 2207–2210.
19. Кузьмина Н. А., Еремин Н. И., Марченко Е. И., Светлов И. Л., Муромцев Н. А., Нейман А. В., Якушев Д. А. Пути диффузии примесей внедрения в различных полиморфных модификациях силицида ниобия Nb₅Si₃ // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 3. С. 358–365.
20. Chang K. M., Bewley B. P., Sattley J. A., Jackson M. R. Cold-Crusicible Directional Solidification of Refractory Metal-Silicide Eutectics // *J. of Metals (JOM)*. 1992. V. 44. № 6. P. 59.
21. Subramanian P. R., Mendiratta M. G., Dimiduk D. M. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications (Overview) // *JOM: J. Miner. Met. Mater. Soc.* 1996. V. 48. № 1. P. 33–38.
22. Jackson M. R., Bewley B. P., Rowe R. G., Skelly D. W., Lipsitt H. A. High temperature refractory metall-intermetallic composites // *JOM: J. Miner. Met. Mater. Soc.* 1996. V. 48. № 1. P. 39–44.
23. Bewley B. P., Levandovsky J. J., Jackson M. R. Refractory metall-intermetallic in situ composites for aircraft engine (Overview) // *JOM: J. Miner. Met. Mater.* 1997. V. 49. № 8. P. 44, 45, 67.
24. Bewley B. P., Jackson M. R., Subramanian P. R. Processing high temperature refractory metal-silicide in situ composites (Overview) // *JOM: J. Miner. Met. Mater.* 1999. V. 51. № 4. P. 32–36.
25. Bewley B. P., Jackson M. R., Zhao J. C., Subramanian P. R. A review of very high-temperature Nb-silicide-based composites // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2003. V. 34A. № 10. P. 2043–2052.
26. Jiang J. Study of microstructure and oxidation properties of near eutectic NbSi alloys // *Appl. Mechan. Mater.* 2013. V. 364. P. 609–613.
27. Chumarev V. M., Leont'ev L. I., Udova L. Yu., Sel'menskikh N. I., Gulyaeva R. I., Zhidovinova S. V., Larionov A. V. Effect of boron and yttrium on the phase composition and the microstructure of natural Nb–Si composites // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. № 9. P. 690–699.
28. Bewley B. P., Jackson M. R., Lipsitt H. A. The balance of mechanical and environmental properties of multielement niobium-silicide-based in situ composite // *Met. Mater. Trans. A*. 1996. V. 27A. P. 3801–3808.
29. Geng J., Tsakiroopoulos P. A study of microstructure and oxidation of Nb–Si–Cr–Al–Mo in situ composites alloyed with Ti, Hf, and Sn // *Intermetallics*. 2007. V. 15. № 3. P. 382–395.
30. Sun Z., Guo X., He Y., Guo J., Yang Y., Chang Y. A. Investigation on the as-cast microstructure of Nb–Nb silicide based multicomponent alloys // *Intermetallics*. 2010. V. 18. № 5. P. 992–997.

31. **Kashyap S., Tiwary C. S., Chattopadhyay K.** Microstructure and mechanical properties of oxidation resistant suction cast Nb–Si–Al alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V. 559. P. 74–85.
32. **Geng J., Tsakiroopoulos P., Shao G.** Oxidation of Nb–Si–Cr–Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 441. P. 26–38.
33. **Zelenitsas K., Tsakiroopoulos P.** Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behaviour of Nb–Ti–Si in situ composites at 800 °C // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 416. P. 269–280.
34. **Jéhanho P., Heilmaier M., Kestler H., Boning M., Venskutonis A., Bewlay B., Jackson M.** Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys // *Metall. Mater. Trans. A*. 2005. V. 36 A. P. 515–523.
35. **Grammenos I., Tsakiroopoulos P.** Study of the role of Al, Cr and Ti additions in the microstructure of Nb–18Si–5Hf base alloys // *Intermetallics*. 2010. V. 18. № 2. P. 242–253.
36. **Zhao J.-C., Westbrook J. H.** Ultrahigh Temperature Materials for Jet Engines // *MRS Bull.* 2003. V. 28. № 9. P. 622–630.
37. **Bewlay B. P., Jackson M. R., Zhao J. C., Subramanian P. R., Mendiratta M. G., Lewandowski J. J.** Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-based composites // *MRS Bull.* 2003. V. 28. № 9. P. 646–653.
38. **Bewlay B. P., Jackson M. R., Gigliotti M. F. X.** Niobium silicide high temperature in situ composites // *Intermetallic Compounds. Principles and Practice*. 2002. V. 3: Progress, R. L. Fleischer and J. H. Westbrook (eds). J. Wiley & Sons. P. 541–560.
39. **Seemüller C., Hartwig T., Mulser M., Adkins N., Wickins M., Heilmaier M.** Influence of powder metallurgical processing routes on phase formations in a multicomponent NbSi alloy // *JOM: J. Miner. Met. Mater.* 2014. V. 66. № 9. P. 1900–1907.
40. **Bannister M., Shercliff H., Bao G., Zok F., Ashby M. F.** Toughening in brittle systems by ductile bridging ligaments // *Acta Metall Mater.* 1992. V. 40. № 7. P. 1531–1537.
41. **Schulson E. M., Barker D. R.** A brittle to ductile transition in NiAl of a critical grain size // *Scripta Metall.* 1983. V. 17. P. 519–522.
42. **Yu J. L., Zhang K. F., Wang G. F.** Superplasticity of multiphase fine-grained Nb–16Si–2Fe refractory alloy // *Intermetallics*. 2008. V. 16. № 10. P. 1167–1170.
43. **Maloy S. A., Mitchell T. E., Heuer A. H.** High temperature plastic anisotropy in MoSi₂ single crystals // *Acta Metall Mater.* 1995. V. 43. № 2. P. 657–668.
44. **Wadsworth J., Dougherty S. E., Kramer P. A., Nieh T. G.** Evidence for dislocation glide controlled creep in niobium-based alloys // *Scripta Metall Mater.* 1992. V. 27. P. 71–76.
45. **Hanada S., Tabaru T., Gnanamoorthy R.** Processing and properties of Nb₃Al alloys // *Acta Metall. Sinica*. 1995. V. 8. № 4–6. P. 477–487.
46. **Tabaru T., Hanada S.** High temperature strength of Nb₃Al-base alloys // *Intermetallics*. 1998. V. 6. № 7, 8. P. 735–739.
47. **Tan Y., Tanaka H., Ma C. L., Kasama A., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Microstructure and high temperature compressive strength of Nb–Ir alloys // *J. Japan. Inst. Metals*. 1999. V. 63. № 5. P. 605–608.
48. **Tan Y., Ma C. L., Tanaka H., Kasama A., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Influence of boron addition on high temperature mechanical properties of Nb₃Ir intermetallic compounds // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 12. P. 1605–1611.
49. **Ma C. L., Kasama A., Tanaka H., Tan Y., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Microstructures and mechanical properties of Nb/Nb-silicide *in-situ* composites synthesized by reactive hot pressing of ball milled powders // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 3. P. 444–451.
50. **Ma C. L., Kasama A., Tan Y., Tanaka H., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Synthesis of Nb/Nb₅Si₃ in-situ composites by mechanical milling and reactive spark plasma sintering // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 6. P. 719–726.
51. **Ma C. L., Tan Y., Tanaka H., Kasama A., Tanaka R., Miura S., Mishima Y., Hanada S.** Phase equilibria in Nb–Mo-rich zone of the Nb–Si–Mo ternary system // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 10. P. 1329–1336.
52. **Tanaka H., Tan Y., Ma C. L., Kasama A., Tanaka R.** Report of the 123rd committee on heat-resisting materials and alloys // *Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)*. 2000. V. 41. P. 223–227.
53. **Nomura N., Yoshimi K., Hanada S.** Mechanical properties of Mo–Nb–TiC in-situ composites synthesized by hot-pressing // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 12. P. 1599–1604.
54. **Suzuki T., Nomura N., Yoshimi K., Hanada S.** Microstructure and creep of Mo–ZrC in-situ composite // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 9. P. 1164–1167.
55. **Tan Y., Tanaka H., Ma C. L., Kasama A., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Solid-solution strengthening and high-temperature compressive strength of Nb–X Alloys (X = Ta, V, Mo and W) // *J. Japan. Inst. Metals*. 2000. V. 64. № 7. P. 559–565.
56. **Tan Y., Tanaka H., Ma C. L., Kasama A., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Solid-solution strengthening and high-temperature compressive ductility of Nb–Mo–W ternary alloys // *J. Japan. Inst. Metals*. 2000. V. 64. № 7. P. 566–570.
57. **Ma C. L., Tan Y., Tanaka H., Kasama A., Tanaka R., Mishima Y., Hanada S.** Microstructures and high-temperature strength of silicide-reinforced Nb alloys // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. V. 646. P. N5.39.1–N5.39.6.
58. **Mendiratta M. G., Lewandowski J. J., Dimiduk D. M.** Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb₅Si₃ alloys // *Metall. Trans. A*. 1991. V. 22A. P. 1573–1583.
59. **Mendiratta M. G., Dimiduk D. M.** Strength and toughness of a Nb/Nb₅Si₃ composite // *Metall. Trans. A*. 1993. V. 24A. P. 501–504.
60. **Kim J. H., Tabaru T., Hirai H., Kitahara A., Hanada S.** Tensile properties of a refractory metal base in situ composite consisting of an Nb solid solution and hexagonal Nb₅Si₃ // *Scr. Mater.* 2003. V. 48. № 10. P. 1439–1444.
61. **Tan Y., Ma C. L., Tanaka R., Yang J.-M.** High temperature deformation of ZrC particulate-reinforced Nb–Mo–W composites // *Materials Transactions*. 2006. V. 47. № 6. P. 1527–1531.

High-temperature composite materials based on niobium obtained by powder metallurgy method: properties, application (Part 1)

(Review)

N. P. BURKOVSKAYA, V. V. DMITRIEVA, B. V. SHCHETANOV,
N. V. SEVOSTYANOV

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russia

Current state of affairs in the development of niobium alloys and composite materials based on their silicides is given. The main modifications of niobium pentasilicide are considered, the structural features of which determine the diffusion rate of interstitial impurities. The problem of oxidative stability of niobium-based materials is considered. Ways of increasing of resistance to oxidation by using alloying elements as additives to the solid solution of niobium are specified. The main methods of improving of high-temperature properties in the development of multicomponent alloys based on niobium by alloying of solid solution using powder metallurgy, which, in comparison with conventional casting technologies, provide a number of advantages, are shown: control of the microstructural features of Nb-based composite materials (CMs); the possibility of carrying out the sintering process of CMs at a lower temperature compared to the melting temperatures of Nb and such alloying elements as Mo, W, etc.; the combination of metals and non-metals with various intermetallics and other compounds: oxides, carbides, silicides, nitrides, borides, aluminides, phosphides, etc.

Keywords: composite materials on niobium, in-situ niobium-silicon composites, powder metallurgy, mechanical alloying.

УДК 666.3

Бионический дизайн как способ преодоления хрупкости высокотемпературных керамических материалов

О. Ю. СОРОКИН, канд. техн. наук; М. Л. ВАГАНОВА, канд. хим. наук;
Б. Ю. КУЗНЕЦОВ; С. В. ЖИТНЮК, канд. техн. наук

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, Москва, Россия

Методом послойного ламинирования с последующим искровым плазменным спеканием получены образцы керамического композиционного материала (ККМ) на основе высокотемпературных соединений системы Si-B-Mo-C. Установлено, что многослойная структура ККМ с углеродными волокнистыми включениями, сходная с биологическими композиционными материалами, обеспечивает более сложный механизм разрушения по сравнению с керамическими образцами аналогичного фазового состава.

Ключевые слова: метод послойного ламинирования, нехрупкое разрушение, бионический дизайн, керамический композиционный материал.

Для обеспечения научно-технического прогресса требуются новые высокотемпературные материалы, работоспособные в условиях высоких температур, окислительной среды, механических нагрузок и т. д. [1—3].

Керамические материалы являются наиболее перспективным классом материалов, однако их применение в качестве конструктивных сопряжено с риском их хрупкого разрушения.

Внедрение керамических "наиболее теплонагруженных" узлов и деталей в конструкции авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), наземных газотурбинных установок (ГТУ), различных типов реакторов и других устройств высокотемпературной техники сдерживает присущая им хрупкость [4, 5]. В связи с этим актуальным остается вопрос разработки керамических трещиностойких материалов с возможным сохранением жаропрочности, эрозионной и коррозионной стойкости, высокой стойкостью к резким теплосменам и рядом других свойств.

Биологическим композиционным материалам (раковины моллюсков, костная и зубная ткань, рыбная чешуя, бамбук и т. д.) после длительного этапа эволюции удалось найти наилучшее "техническое решение", существенно повышающее трещиностойкость, приведшее к их "квазипластичному" характеру разрушения, несмотря на хрупкий состав основных компонентов. Данные материалы имеют сложную иерархическую (многоуровневую) структуру, состоящую на каждом уровне из структурных блоков в виде мельчайших фибрилл/пластин, разделенных тонким пластичным/пористым слоем, обеспечивающим медленное развитие трещины, ее остановку и тем самым достижение опасных критических размеров.

Высокие значения коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} , удельной эффективной работы разрушения γF биологических композиционных материалов с многослойной (волокнутой) структурой обусловлены тем, что на каждом иерархическом уровне торможение процесса разрушения достигается вследствие реализации сразу нескольких основных микромеханизмов: затупление вершины трещины на межфазной границе, расслоение материала, изменение траектории движения трещины и ее ветвление, скольжение составляющих компонентов относительно друг друга и их вытягивание с перекрытием берегов трещины [6].

Известны успешные примеры изготовления сложнопрофильных изделий на основе высокоплотных высокотемпературных керамических материалов с многослойной/волокнутой структурой на рабочую температуру выше 1200 °С. Приведенные далее примеры ККМ не предполагают применения чрезвычайно дорогих высококачественных керамических волокон, например волокон SiC последнего 3-го поколения. Они изготов-

Сорокин Олег Юрьевич, начальник сектора лаборатории 613 "Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали".

E-mail: os1981@list.ru

Ваганова Мария Леонидовна, заместитель начальника НИО "Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита".

E-mail: lab13@viam.ru

Кузнецов Борис Юрьевич, техник 2-й категории лаборатории 613 "Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали".

E-mail: lab13@viam.ru

Житнюк Сергей Викторович, ведущий инженер лаборатории 617 "Металлофизические исследования".

E-mail: lab13@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12 октября 2020 г.

© Сорокин О. Ю., Ваганова М. Л., Кузнецов Б. Ю., Житнюк С. В., 2020

ляются на основе керамических порошков микронных размеров или полимерных прекурсоров.

Сотрудники Кембриджского университета и нескольких двигателестроительных компаний разработали материал, состоящий из чередующихся карбидокремниевых слоев толщиной 150—200 мкм и пористых графитовых слоев толщиной 5 мкм со значительно более низким модулем упругости [7]. Из созданного ККМ изготовлена сегментная камера сгорания, которая прошла термоциклические испытания в потоке продуктов сгорания топлива при $T_{\max} = 1523$ °C.

Компанией Ube Industries (Япония) разработан безматричный ККМ марки SA Tyranpohex, полученный на основе аморфных волокон состава Si–Al–C–O, синтезированных из кремнийорганического полимера [8]. На основе волокон получали ткань сатинового плетения, которую затем послойно выкладывали и прессовали на установке горячего прессования. Полученный ККМ представляет собой SiC-материал, на 98 % состоящий из поликристаллических SiC-волокон толщиной ~10 мкм, разделенных тонким интерфазным углеродным покрытием толщиной около 50 нм [9]. Разработанный волокнистый керамический материал разрушается не хрупко (одномоментно), как монолитная SiC-керамика, а медленно и постепенно, и сохраняет предел прочности при изгибе ~300 МПа вплоть до 1600 °C. Испытания на газодинамическом стенде, а также испытания по определению физико-механических свойств ККМ при температуре $T = 1340$ — 1482 °C подтвердили перспективность изготовления на его основе наиболее теплонагруженных узлов и деталей ГТД [10].

К другому типу перспективных ККМ можно отнести монолитные керамические материалы с волокнистой структурой (*Fibrous Monoliths* — FM), которые получают на основе волокон с покрытием, изготовленных методом экструзии из тугоплавких порошков с последующим прессованием [11]. В зависимости от области применения возможны различные фазовые составы ККМ: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$, $(\text{ZrB}_2\text{--SiC})/(\text{C--ZrB}_2)$, алмаз/(WC–Co) и т. п. [12, 13]. Характерные особенности данных ККМ — медленное достижение в них критического размера макротрещины и высокая стойкость к тепловому удару, прежде всего за счет специально созданной ячеисто-волокнистой структуры материала.

Таким образом, стремление разработать класс высокотемпературных керамических материалов с применением бионического дизайна является оправданным, о чем свидетельствуют приведенные примеры. Создание ККМ с многослойной/волокнистой структурой позволяет устранить их важный недостаток — хрупкость, повысить надежность и, следовательно, изготавливать на их

основе ответственные высокотемпературные узлы и детали для энергетики, авиации и других областей науки и техники.

Цель данной работы — исследование микроструктуры многослойного композиционного материала на основе системы Si–B–Mo–C, полученного методом послойного ламинирования прекерамического войлока, и изучение характера разрушения ККМ в зависимости от его структурных особенностей.

Экспериментальная часть

Для изготовления экспериментальных образцов композиционного материала с многослойной структурой была применена порошковая смесь системы Si–B–Mo–C. Выбор данной системы для изготовления образцов ККМ обусловлен прежде всего ее высокой длительной окислительной стойкостью при температуре не ниже $T = 1400$ °C, удельным электросопротивлением, равным ~0,1 Ом·см, что дает возможность обрабатывать изделия сложной конфигурации не только алмазным инструментом, но и электроэрозионными методами.

Для получения однородной смеси процесс измельчения проводили в среде изопропилового спирта в течение не менее 2 ч в планетарной мельнице Retsch PM400 (Retsch GmbH, Германия) при частоте размольных стаканов 400 об/мин. Зернистость порошковой смеси после проведения процесса измельчения определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 MicroTec Plus (Fritsch GmbH, Германия). Средний размер частиц порошковой смеси после измельчения составлял 3,35 мкм. Измельченную смесь сушили в шкафу ШСП-0,5-200, затем просеивали через сито 63 мкм для ее гомогенизации.

Для регулирования толщины керамических слоев применяли прекерамический войлок, состоящий из органических волокон целлюлозы и керамической порошковой смеси системы Si–B–Mo–C. Поверхностную плотность прекерамического войлока возможно регулировать за счет изменения объемного содержания керамического порошка. Поверхностная плотность прекерамического войлока в данной работе составляла $\sim(750 \pm 150)$ г/м².

Для анализа влияния толщины керамического и углерод-керамического слоев, а также микроструктуры ККМ на характер его разрушения исследованы образцы:

- дисперсно-упрочненного ККМ на основе порошковой керамической смеси системы Si–B–Mo–C;
- дисперсно-упрочненного ККМ, состоящего из керамических слоев на основе системы Si–B–Mo–C, разделенных тонкими углерод-керамическими слоями различной толщины (~2, 6, 9, 18 мкм);

- ККМ, состоящего из керамических слоев (имеют волокнистую структуру) на основе системы Si–B–Mo–C, разделенных тонким углерод-керамическим слоем толщиной ~6 мкм.

Варианты изготовления образцов: порошковую смесь (вариант 1) или многослойный пакет из чередующихся слоев (вариант 2) выкладывали послойно вручную либо получали методом послойного ламинирования (LOM — Layer Object Manufacturing) из прекерамического войлока (вариант 3). Прессование проводили на установке искрового плазменного спекания FCT H-HP D 25 (FCT System GmbH, Германия) при температуре $T > 1400$ °C для получения заготовок с размерами ~(50×50×5) мм и плотностью 4,1—4,3 г/см³.

Для изучения механизма разрушения керамических материалов из полученных заготовок вырезали образцы с размерами ~(5×5×50) мм с помощью проволоочно-вырезного электроэрозионного станка AMS Tech AW3SL(3X) (AMStech, Тайвань).

Значения предела прочности образцов КМ на 4-точечный изгиб определяли как среднее значение по 5 образцам на испытательной машине Zwick Z010 (Zwick Roell, Германия) при $T = 20$ °C согласно ГОСТ Р 57749-2017. Нагружение образцов осуществляли перпендикулярно плоскости слоев.

Рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализы образцов КМ выполняли с помощью многофункционального дифрактометра EMPYREAN (Malvern Panalytical Ltd, Нидерланды), оснащенного плоским твердотельным детектором. Регистрацию дифрактограмм проводили в монохроматическом Co K-излучении в геометрии Брегга—Брентано, а их расшифровку — с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8000 (Hitachi, Япония), оснащенного системой микроанализа Oxford Instruments Nano-Analysis (Oxford Instruments, Великобритания), включающей энергодисперсионный рентгеновский детектор XMax^N80 и дифрактометр EBSD AzTec HKL Advanced (Oxford Instruments, Великобритания).

Обсуждение результатов

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы образцов ККМ всех трех составов показали, что их фазовый состав идентичен и представлен

тугоплавкими керамическими соединениями с температурами плавления (диссоциации) выше 2000 °C — боридами молибдена Mo₂B₅ и MoB₂, дисилицидом молибдена MoSi₂, карбидами кремния и бора SiC, B₄C, а также углеродом (рис. 1) [14].

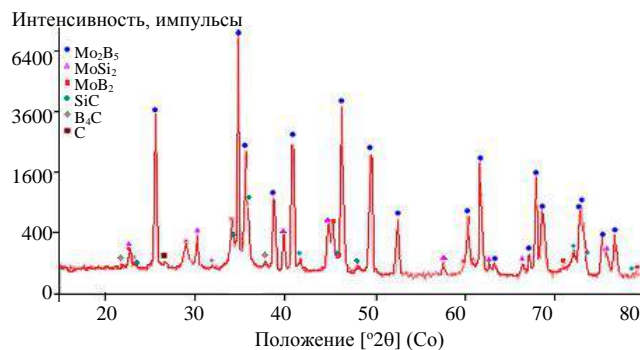


Рис. 1. Дифрактограмма керамического композиционного материала

Проведенные эксперименты по определению предела прочности образцов ККМ на 4-точечный изгиб показали, что значительное влияние на его значение оказывает толщина как керамического, так и углерод-керамического слоев [15]. В общем случае наличие углерод-керамического слоя независимо от его толщины снижает значение предела прочности ККМ по сравнению с пределом прочности (410 МПа) образцов дисперсно-упрочненного ККМ на основе порошковой керамической смеси системы Si–B–Mo–C. Однако при примерно одинаковой толщине керамического слоя менее заметное снижение предела прочности на изгиб наблюдается у образцов ККМ с углерод-керамическими слоями толщиной ~2 мкм (380 МПа) по сравнению с образцами ККМ, содержащими в структуре углерод-керамические слои толщиной ~9 мкм (250 МПа) и ~18 мкм (90 МПа). Утолщение керамических слоев при одинаковой толщине углерод-керамического слоя, равной ~9 мкм, приводит к увеличению предела прочности на изгиб с 250 до 320 МПа.

Фрактографический анализ поверхностей разрушения образцов показал, что наличие в структуре ККМ углерод-керамических слоев приводит к ступенчатому излому образцов, тем самым обеспечивая более высокую энергоёмкость процесса разрушения. Как следует из рис. 2, при увеличении толщины углерод-керамического слоя наблюдается увеличение длины пути распространения трещины вдоль этого слоя вплоть до нескольких миллиметров.

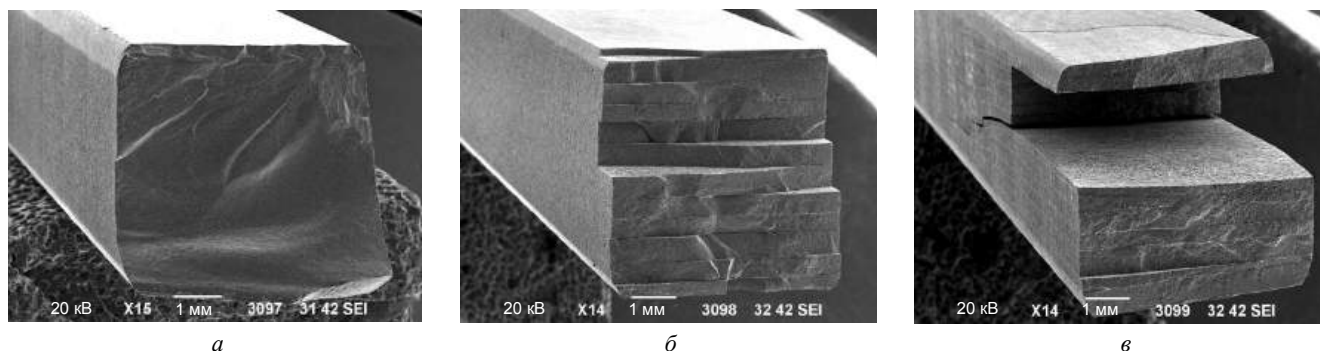


Рис. 2. Вид излома образцов ККМ, полученных:

a — по варианту 1; *б* — по варианту 2 с толщиной углерод-керамического слоя 2 мкм;
в — по варианту 2 с толщиной углерод-керамического слоя 9 мкм

Важно отметить, что образцы ККМ с толщиной углерод-керамического слоя ~18 мкм после проведения испытаний на изгиб не сохранили свою целостность и полностью разрушились на тонкие пластины, соответствующие керамическим слоям.

Из рис. 2 также следует, что одновременно с изменением траектории распространения трещины в образце ККМ с толщиной углерод-керамического слоя 9 мкм наблюдается ветвление трещины, что обеспечивает еще более высокое сопротивление процессу разрушения композиционного материала по сравнению с дисперсно-упрочненным ККМ аналогичного химического состава.

Анализ диаграмм напряжение—прогиб образцов ККМ после проведения испытаний по определению предела прочности на изгиб показал, что внешний вид диаграмм разрушения образцов ККМ, полученных по вариантам 1—3, заметно отличается. Условно их можно разделить на 3 типа. Типичные диаграммы напряжение—прогиб

образцов ККМ, полученных по вариантам 1—3, приведены на рис. 3.

Первый тип диаграмм, характерный для образцов ККМ, полученных по варианту 1 и варианту 2 при толщине углерод-керамического слоя 2 мкм, имеет классический вид разрушения хрупкой керамики, при котором на всем этапе нагружения зависимость напряжение—прогиб линейна вплоть до достижения предела прочности на изгиб с последующим резким разрушением образца.

Диаграмму состояния образцов ККМ, полученных по варианту 2 при толщине углерод-керамического слоя 6 и 9 мкм, можно отнести к типу 2. Образцы разрушаются также хрупко, однако на диаграмме напряжение—прогиб имеются перегибы, соответствующие моментам ветвления и/или отклонения трещины вдоль углерод-керамических слоев. Время разрушения образцов после достижения предела прочности на изгиб несколько увеличивается.

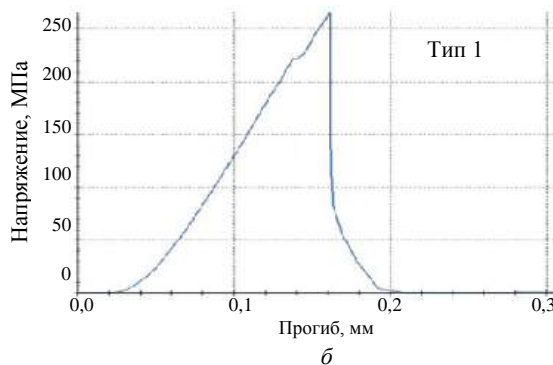
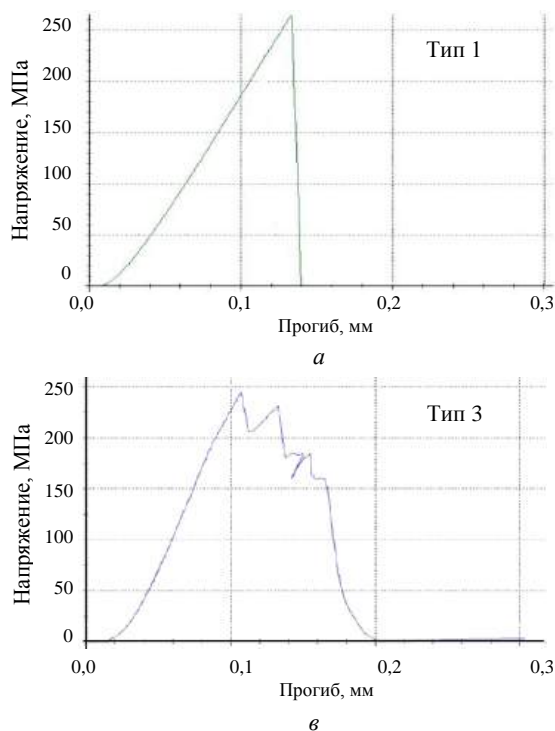


Рис. 3. Типичные диаграммы напряжение—прогиб образцов ККМ, полученных:

a — по варианту 1 и варианту 2 при толщине углерод-керамического слоя 2 мкм; *б* — по варианту 2 при толщине углерод-керамического слоя 6 и 9 мкм;
в — по варианту 2 при толщине углерод-керамического слоя 18 мкм и варианту 3 при толщине углерод-керамического слоя 6 мкм

Образцы ККМ, полученные по варианту 2, при толщине углерод-керамического слоя 18 мкм разрушаются по слоям, однако, как отмечалось ранее, не сохраняют своей целостности, расслаиваются после испытаний и имеют среднее значение предела прочности на изгиб, равное 90 МПа. Аналогичную диаграмму, соответствующую типу 3, имеют образцы на основе прекерамического войлока, полученного методом послойного ламинирования с углерод-керамическими слоями толщиной ~6 мкм. Данные образцы ККМ, напротив, сохраняют свою целостность после испытаний и имеют более высокое среднее значение прочности на изгиб, равное 152 МПа.

Микроструктура образца ККМ, полученного методом послойного ламинирования по варианту 3, приведена на рис. 4. Послойный характер разрушения образцов и более высокое значение прочности на изгиб, по всей видимости, связаны с тем, что, с одной стороны, толщина углерод-керамического слоя в образцах ККМ, полученного методом послойного ламинирования, меньше (6 мкм), что положительно сказывается на сохранении более высокого значения прочности на изгиб.

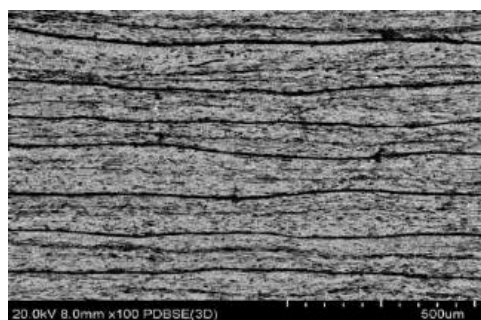


Рис. 4. Микроструктура образца ККМ, полученного методом послойного ламинирования (по варианту 3)

С другой стороны, как это следует из рис. 4, придание материалу волокнистой структуры как на макро- (десятки-сотни мкм), так и на микроуровне (единицы мкм) обеспечивает послойный характер разрушения, тем самым повышая энергоемкость процесса разрушения ККМ.

Как уже отмечалось, метод послойного ламинирования позволяет регулировать среднюю толщину керамического слоя. В нашем случае, при значении поверхностной плотности прекерамического войлока, равной (750 ± 150) г/м², средняя толщина керамического слоя составляет приблизительно 100—200 мкм.

На микроуровне, как это следует из рис. 4, в структуре материала присутствуют продольные анизотропные углеродные включения со средней толщиной 1—3 мкм и длиной 10—50 мкм, унаследовавшие свою анизотропную структуру от органических целлюлозных волокон.

В дальнейшем авторы планируют провести работы по изучению возможности повышения предела прочности при изгибе образцов ККМ на основе системы Si-B-Mo-C с максимальным сохранением их "квазипластичного" характера разрушения, а также возможности использования метода послойного ламинирования применительно к другим высокотемпературным керамическим системам для изготовления на их основе сложно-профильных изделий.

Заключение

Показано, что применение метода послойного ламинирования при получении керамических композиционных материалов позволяет контролировать толщину керамического слоя и обеспечивает создание анизотропной иерархической структуры материала, сходной с биологическими композиционными материалами.

Установлено, что при прессовании ККМ на основе прекерамического войлока обеспечивается наследование структуры органических целлюлозных волокон при их коксовании в процессе проведения искрового плазменного спекания.

Отмечено, что послойный характер разрушения и одновременно высокая прочность на изгиб ККМ могут быть достигнуты за счет создания многослойной структуры материала на макроуровне (десятки-сотни мкм) и анизотропной структуры на микроуровне (единицы мкм).

Авторы выражают благодарность коллегам по лаборатории 613 Осину И. В., Головкину Г. Н., а также сотрудникам ФГУП ВИАМ лабораторий 630, 617, 621 Ерасову В. С., Журавлевой П. Л., Карачевцеву Ф. Н. за помощь в проведении процессов прессования образцов, подготовке и анализе их микроструктуры, проведении рентгеноструктурных исследований, обсуждении результатов и ценные замечания. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1. "Конструкционные керамические композиционные материалы (Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года)" [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Светлов И. Л. // АМиТ. 2017. № 2. С. 3—14.
2. Каблов Е. Н., Бондаренко Ю. А., Ечин А. // АМиТ. 2017. № 5. С. 24—38.
3. Оспенникова О. Г., Подъячев В. Н., Столянков Ю. В. // Труды ВИАМ. 2016. № 10. С. 55—64.

4. **Corman S. G., Luthra K. L.** // Comprehensive Composite Materials II. 2018. V. 5. P. 325—328.
5. **Katoh Y., Snead L.** // J. Nucl. Mater. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151849>.
6. **Porter M. M., Mckittrick J.** // Am. Ceram. Soc. Bull. 2014. V. 93. № 5. P. 18—24.
7. **Clegg W. J., Andrees G., Carlstrom E., Lundberg R., Kristoffersson A., Meistring R., Menessier E., Schoberth A. T.** // Ceram. Eng. & Sci. Proc. 1999. P. 421—426.
8. **Ishikawa T.** SA-Tyrannohex-based composite for high temperature applications // Adv. Sci. Technol. 2010. V. 71. P. 118—126.
9. **Ishikawa T.** Ceramic fibers and their applications. — Singapore: Jenny Stanford Publishing, 2020. — 97 p.
10. **Zhu D., Halbig M., Singh M.** Advanced environmental barrier coating and SA Tyrannohex SiC composites integration for improved thermomechanical and environmental durability: Proc. 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2018). Daytona Beach (Florida). USA. January 21—26. 2018. P. 1—21.
11. **Patterson M. C. L., Fulcher M., Halloran J., Singh R.** Application of Sinboron fibrous monoliths for air breathing engine applications: Proc. 41st Joint Propulsion Conference & Exhibition. 10—13 July 2005. Tucson. Arizona. P. 1—7.
12. **Zimmerman J. W., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G.** // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 1. P. 161—166.
13. **Trice R. W., Halloran J. W. E.** // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 2. P. 311—316.
14. **Самсонов Г. В., Виноцкий И. М.** Тугоплавкие соединения (справочник). Изд. 2. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
15. **Шавнев А. А., Ваганова М. Л., Сорокин О. Ю., Кузнецов Б. Ю., Евдокимов С. А., Житнюк С. В.** // Физическая мезомеханика. 2020. № 23. С. 78—85.
16. **Каблов Е. Н.** // АМиТ. 2015. № 1(34). С. 3—33.

Biomimic design as an approach for fragility diminishing of high-temperature ceramics

O. Yu. SOROKIN, M. L. VAGANOVA, B. Yu. KUZNETSOV, S. V. ZHITNYUK
All-Russian Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russia

Layer Object Manufacturing (LOM) process with the following Spark Plasma Sintering (SPS) was used for the manufacturing of Si-B-Mo-C-based ceramic composite samples. It was shown that a multi-layered structure with carbon fibrous inclusions mimicking biological composites possess more complex failure mode as compared with monolith ceramics.

Keywords: layer object manufacturing, graceful failure mode, biomimic design, ceramic composite material.

Влияние термического состояния твердого сплава на структурное состояние, физико-механические и трибологические свойства $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия

А. Л. КАМЕНЕВА, д-р техн. наук; Н. В. КАМЕНЕВА
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Россия

Изучено влияние структурного состояния твердого сплава WC-Co (размера зоны пластичности и зерен WC) и температуры на его твердость. Для сохранения горячей твердости твердого сплава BK8 максимальная температура его нагрева перед осаждением покрытия не должна превышать 790 К. Выявлены стадии формирования покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ в зависимости от температуры твердого сплава. Интервал температур формирования сплошного наноструктурированного $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия составляет 670–890 К. Повышение температуры структурообразования покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ достигается за счет увеличения напряжения смещения на подложке с 200 до 280 В. Установлена зависимость физико-механических и трибологических свойств покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ от термического состояния твердого сплава. Сохранение горячей твердости твердого сплава и формирование на его поверхности наноструктурированного покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$, обладающего комплексом высоких физико-механических свойств с минимальным коэффициентом трения, повышает эффективность упрочнения твердосплавного инструмента.

Ключевые слова: покрытие $Ti_{1-x}Al_xN$, твердый сплав, термическое состояние, физико-механические свойства, трибологические свойства.

Твердые сплавы WC-Co широко используют в качестве инструментального материала благодаря превосходным механическим свойствам. Для увеличения термомеханической нагрузки на режущий инструмент в процессе резки, продления рабочих циклов резки металла и сплавов требуется определенная комбинация теплофизических и физико-механических свойств материалов.

В работе [1] установлено, что в интервале температур 293–1273 К на теплопроводность твердого сплава в значительной степени влияют содержание Co, размер зерна WC и содержание ингибитора роста Cr_3C_2 . Для высокотемпературных применений выбирают твердые сплавы с учетом содержания Co и размера зерна WC. В интервале температур 293–1273 К теплопроводность

крупнозернистых твердых сплавов (0,4–1,5 мкм) уменьшается на 50–70 %, а у мелкозернистых (WC = 0,1–0,3 мкм) — только на 15–20 % (рис. 1, а).

Разница в теплопроводности крупнозернистых твердых сплавов в интервале 293–1273 К составляет 24–50 % (рис. 1, б). Самая большая разница твердости, коэффициентов температуропроводности и теплопроводности в интервале температур 293–1273 К наблюдается при комнатной температуре. При высоких температурах разница в указанных свойствах значительно меньше (рис. 2) [1].

Размеры зоны пластичности (ЗП) твердых сплавов WC-Co марок А, С и D для диапазона температур 273–1273 К показаны на рис. 3. Зоны пластичности для всех марок WC-Co остаются почти постоянными до 773 К, тогда как при 1073 К значительно увеличиваются для марок С и D. Рост зоны пластичности WC-Co марки А гораздо менее выражен. ЗП всех марок WC-Co от комнатной температуры до 773 К такая же или несколько больше, чем размер зерна WC. Выше 973 К значения ЗП значительно больше среднего размера зерна WC (рис. 3, 4, а) [3].

Каменева Анна Львовна, профессор.

E-mail: annkam789@mail.ru

Каменева Наталья Владимировна, аспирант.

E-mail: knv143@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 августа 2020 г.

© Каменева А. Л., Каменева Н. В., 2020

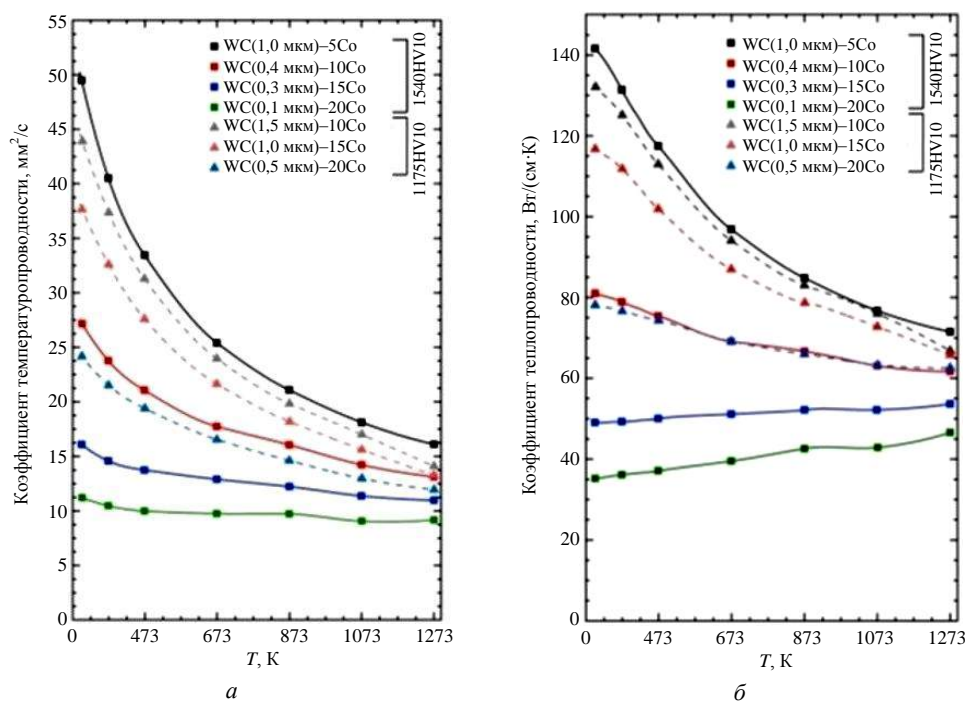


Рис. 1. Зависимость коэффициентов температуропроводности (а) и теплопроводности (б) крупно- и мелкозернистых твердых сплавов WC-Co от температуры [2]

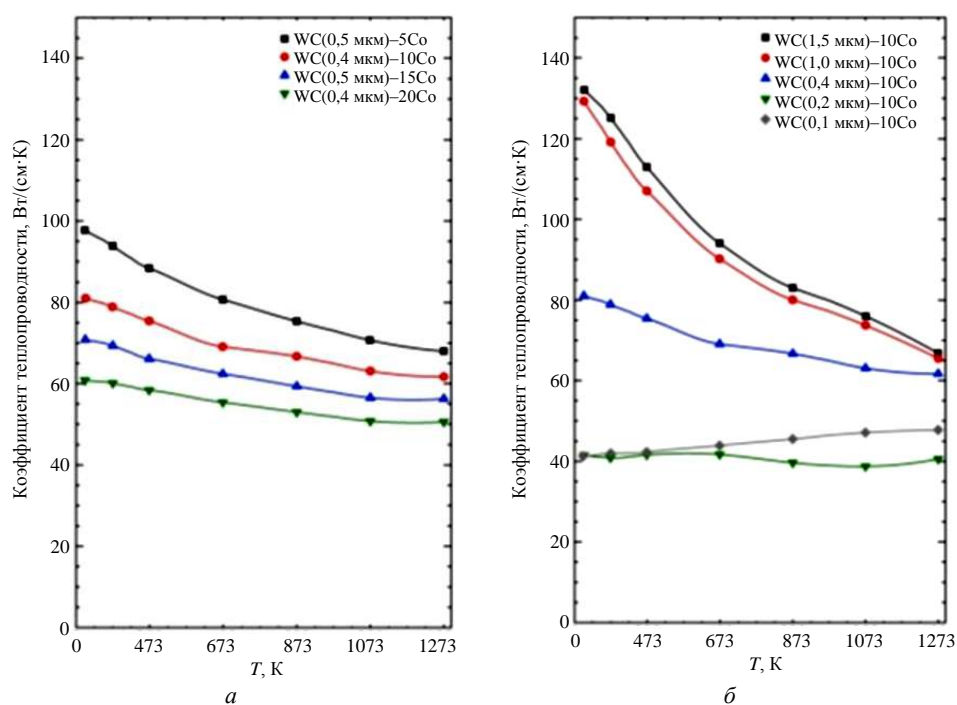


Рис. 2. Зависимость коэффициентов теплопроводности твердых сплавов с постоянным размером зерна WC (а) и постоянным содержанием Co (б) от температуры [2]

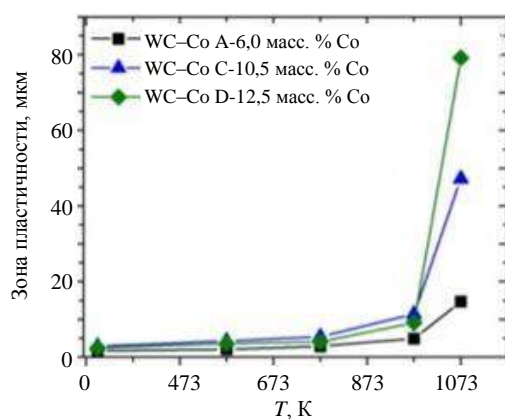


Рис. 3. Размер пластической зоны твердых сплавов WC-Co классов А, С и D в зависимости от температуры [3]

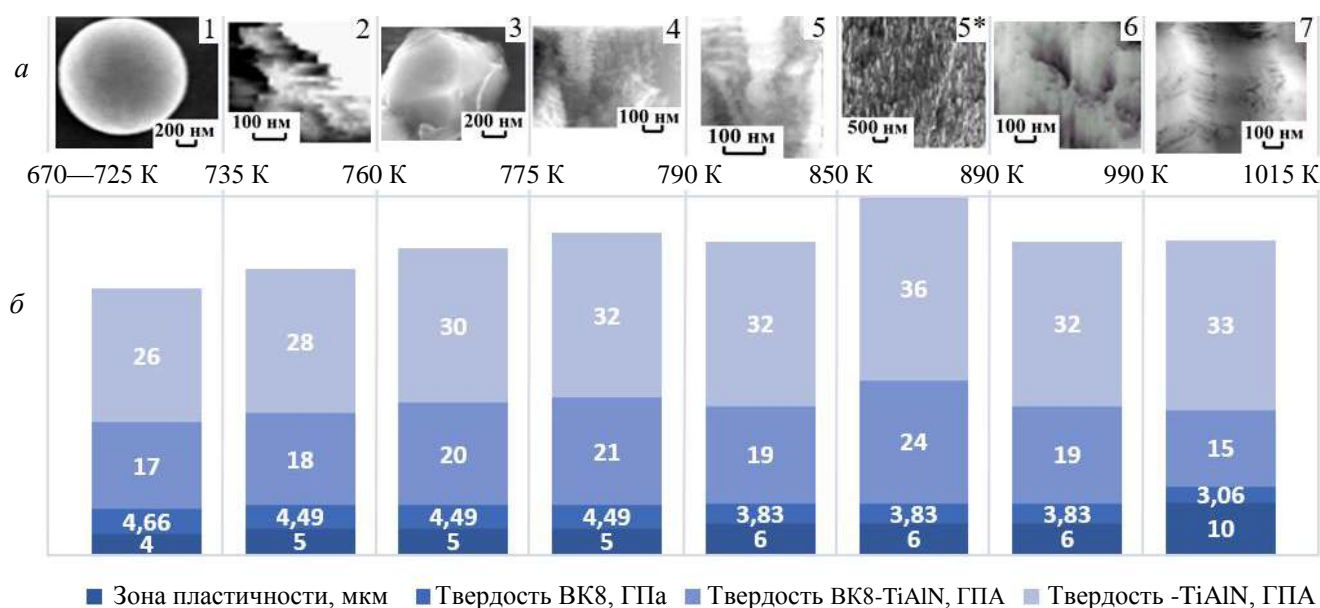


Рис. 4. Стадии структурообразования $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия в зависимости от температуры VK8 [4–7] (а), зона пластичности и твердость VK8 [2], твердость $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия и твердость композиции VK8– $Ti_{1-x}Al_xN$ (б) в зависимости от температуры [8, 9]

Твердый сплав WC–Co сохраняет свою твердость до 873 К, однако обладает невысокой износостойкостью и физико-механическими свойствами. Вне зависимости от размера зерна WC и содержания Co твердость сплавов WC–Co уменьшается с большей скоростью после 873 К (рис. 4, б, рис. 5). К причинам снижения твердости сплавов WC–Co при температуре около 873 К относится снижение горячей твердости фазы WC и уменьшения прочности Co-фазы на границах зерен WC [2].

Покрытия на основе TiN широко используют для повышения режущей способности твердых сплавов благодаря высоким трибологическим и физико-механическим свойствам. Однако они имеют слабую стойкость к окислению при повышенных температурах [10], что ограничивает их применение для высокотемпературной обработки.

Покрытие $Ti_{1-x}Al_xN$ из-за высокого содержания Al имеет улучшенную стойкость к окислению, более высокую твердость [4–9, 11–13] и стойкость при фрезерной обработке по сравнению с другими покрытиями на основе TiN. Однако не установлено влияние термического состояния твердого сплава WC–Co на процесс структурообразования $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия, его износостойкие и физико-механические свойства.

Цель данной работы — изучение влияния температуры подложки (WC–Co) на ее характеристики (твердость WC–Co, размер зоны пластичности и зерна WC), а также на характеристики формируемого покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ (структуру, твердость, износостойкие и физико-механические свойства) для повышения эффективности упрочнения твердого сплава.

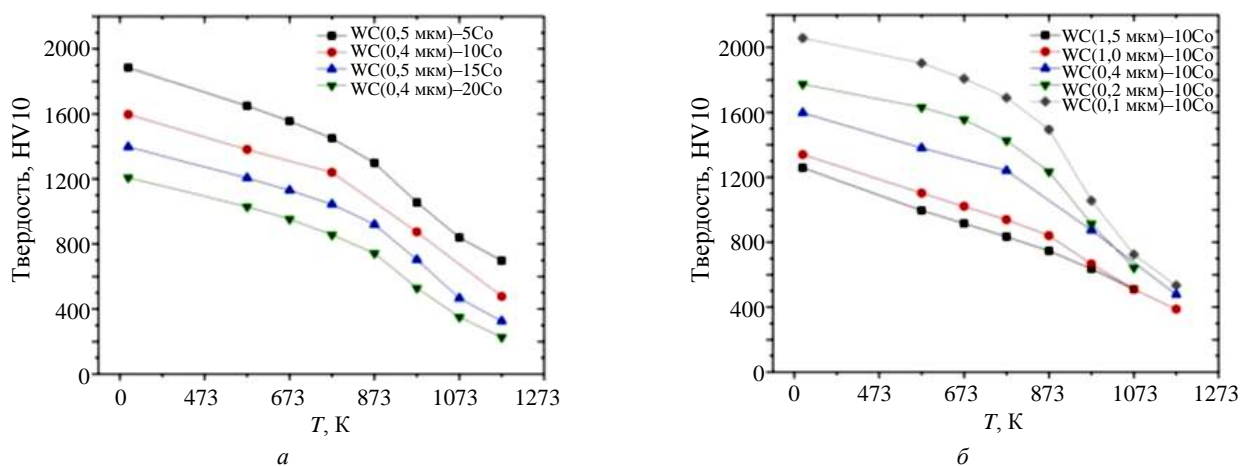


Рис. 5. Твердость твердых сплавов с постоянным размером зерна WC (а) и постоянным содержанием Co (б) в зависимости от температуры [2]

Материалы и методы исследования

В качестве материала подложки использовали твердый сплав WC-Co с 8 % Co — BK8. Для увеличения адгезионной прочности покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ к подложке поверхность тестовых образцов очищали тлеющим разрядом в аргоне и проводили ионную очистку-нагрев электродуговым испарителем в течение 15 мин. Ионную очистку поверхности BK8 осуществляли в течение 10 мин. Покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ получали электродуговым испарением на модернизированной установке ННВ-И1. Элементный состав мишеней: титан марки ВТ-1-00: Ti — 99,42 %, Si — 0,08 %, Fe — 0,2 %, C — 0,05 %, O — 0,1 %, N — 0,04 %, H — 0,008 %, остальное — 0,1 % (ОСТ 1.90013—71); алюминий А99: Al — 99,99 %, Fe — до 0,003 %, Si — до 0,003 %, Ti — до 0,002 %, Cu — до 0,002 %, Zn — до 0,003 %, Mn — до 0,002 %, Mg — до 0,001 %, Ga — до 0,003 %.

Для изучения $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия на различных стадиях его формирования изменяли температуру подложки $T_{под}$, равную начальной температуре покрытия $T_{нач.пок.}$, и скорость его нагрева в процессе осаждения $V_{наг.п.}$. Температуру и скорость нагрева подложки $V_{наг.под}$ изменяли за счет увеличения продолжительности ионной очистки подложки $t_{и.оч}$ (образцы 1—8). Температуру и скорость нагрева покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ ($V_{наг.п.}$) повышали за счет увеличения давления газовой смеси P (образцы 2—5) или напряжения смещения на подложке U_c (образцы 5, 6) (табл. 1).

Технологические параметры (высокое напряжение, подаваемое на подложку в процессе ионной очистки $U_{выс} = 1000$ В, содержание азота в газовой смеси $N_2 = 100$ %, ток дуги $I_d = 75$ А, расстояние катод—подложка $L_{Al} = 310$ мм и $L_{Ti} = 310$ мм) поддерживали постоянными. Температуру поверхности пленки в процессе ее осаждения на неподвижную подложку определяли с помо-

щью инфракрасного бесконтактного пирометра Термикс.

Морфологию поверхности, микроструктуру и толщину покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе Ultra 55 с микроанализатором EDAX. Микротвердость композиции покрытие—подложка определяли на микротвердометре ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 0,5 Н. Физико-механические свойства покрытий, в том числе твердость H , модуль упругости E , стойкость покрытия к упругой деформации разрушения H/E , сопротивление пластической деформации H^3/E^2 и упругое восстановление We , были определены в соответствии со стандартом наноиндентирования DINENISO 14577-1 с использованием системы FISCHERSCOPE H100C [8, 14]. Методика определения коэффициента трения μ покрытий описана в [7, 9, 15].

Результаты исследований и их обсуждение

Изучение зависимости стадий структурообразования $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия от термического состояния подложки. На основании морфологического исследования $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытий, сформированных при различной температуре подложки, установлены стадии формирования наноструктурированного $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия (см. рис. 4, а):

1. Глобулирование (образование и объединение глобул);
2. Образование граней $\{100\}$ на глобулах. На начальных этапах протекания стадии на глобулах зарождаются первичные поликристаллические образования в виде затравочных кристаллитов с гранями $\{100\}$. Затем они покрываются многочисленными мелкими $\{100\}$ -гранями, параллельными поверхности подложки.

Таблица 1

Технологические параметры ионной очистки и процесса осаждения покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$

№ образца	Условия нагрева подложки в процессе ионной очистки			Технологические условия осаждения покрытия		Скорость нагрева покрытия в процессе осаждения $V_{наг.п.}$, К/мин
	$t_{и.оч}$, мин	$V_{наг.под}$, К/мин	$T_{под} = T_{нач.пок.}$, К	P , Па	U_c , В	
1	10	45	640	1,0	200	4,0
2	20	25	670	0,5		1,9
3				0,6		2,2
4				0,8		3,5
5				1,0		4,0
5*				1,0	280	6,0
6	40	15	770	1,0	200	4,0
7	60	10	870	1,0		4,0

3. Зародышеобразование поликристаллической составляющей $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия.

4. Срастание зародышей поликристаллической составляющей $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия. В результате срастания кристаллитов конической формы в виде пирамидок с основаниями псевдогексагональной формы их размер увеличивается с 200 до 700 нм. Данный факт объясняет текстурирование кристаллитов на последующих стадиях формирования $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия.

5. Формирование первичной аксиальной $\langle 100 \rangle$ -текстуры, геометрического отбора. Происходят следующие структурные процессы: изменение плотности активных центров зародышеобразования, ориентационные изменения в $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытии, максимальное увеличение объемной доли трехкомпонентной $Ti_3Al_2N_2$ -фазы. Несмотря на то что относительно высокая энергия двойникования границ в Al исключает образование многократно сдвойникованных кристаллитов при конденсации в вакууме, при понижении энергии двойниковых границ за счет образования трехкомпонентного нитрида Ti и Al на рентгено-аморфных глобулах образуются сдвойникованные кристаллиты, $\{100\}$ -границ которых почти параллельны поверхности подложки.

5*. Уменьшение разориентации кристаллитов, их наноструктурирования и формирования сплошного наноструктурированного $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия с гомогенной структурой в направлении формирования; протекает только при $V_{наг.п} = 6$ К/мин после установленной ранее стадии геометрического отбора.

6. Образование вторичной конической $\langle 110 \rangle$ -текстуры на аксиальной $\langle 100 \rangle$ -текстуре. При определенной толщине $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия заканчивается формирование первичной аксиальной $\langle 100 \rangle$ -текстуры и для поддержания высокой скорости формирования образуются многочисленные входящие углы за счет двойникования на поверхности $\{100\}$ -пластин. Наблюдаемое единичное двойникование на $\{100\}$ -гранях позволяет объяснить образование вторичной конической $\langle 110 \rangle$ -текстуры на аксиальной $\langle 100 \rangle$ -текстуре и многократное (четырёхкратное) двойникование на $\{100\}$ -гранях;

7. Формирование первичного неравновесного поликристаллического $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия с неплотной структурой. Определено, что максимальное увеличение $T_{нач.пок}$ до 900—1000 К, приводящее к стабилизации структуры подложки, не способствует достаточному увеличению подвижности адсорбированных атомов и в начальной стадии перекристаллизации на поверхности $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия образуются лишь первичные неравновесные структуры, характеризующиеся столбчатым строением с неплотной структурой и развитой

тонкой структурой с беспорядочным ориентированием кристаллитов, которые разделены сеткой параллельных микропустот на домены с размером 1—5 нм.

Изучение зависимости физико-механических и износостойких свойств $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытий от эволюции их структуры. Физико-механические и трибологические свойства $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытий, соответствующие различным стадиям их формирования, представлены в табл. 2. Комплекс высоких физико-механических свойств и минимального коэффициента трения соответствует сплошному наноструктурированному $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытию, сформированному в интервале температур 670—890 К.

Таблица 2

Физико-механические и трибологические свойства $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытий на различных стадиях формирования в процессе электродугового испарения

№ об-разца	δ , мкм	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа	W_e , %	f
1	7,0	27	274	0,10	0,36	58	0,14
2	6,0	26	197	0,13	0,42	60	0,17
3	6,5	28	280	0,10	0,43	61	0,18
4	7,0	30	290	0,10	0,58	66	0,15
5	7,0	32	329	0,10	0,70	68	0,13
5*	7,5	36	358	0,10	1,31	76	0,10
6	7,0	32	303	0,11	0,70	68	0,12
7	7,0	33	334	0,10	0,94	69	0,11

Изучение зависимости твердости композиции ВК8— $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия от изменения горячей твердости сплава ВК8. Уменьшение твердости композиции ВК8— $Ti_{1-x}Al_xN$ происходит после увеличения зоны пластичности до 6 мкм и размера зерна WC, снижения горячей твердости ВК8 до 3,83 ГПа. Максимальная температура для формирования покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ и упрочнения твердосплавного инструмента в связи с этим не должна превышать 790 К. Рост твердости композиции ВК8— $Ti_{1-x}Al_xN$ в низкотемпературных условиях формирования покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ может быть достигнут за счет повышения скорости нагрева покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ в процессе его осаждения с 4 до 6 К/мин путем увеличения напряжения смещения на подложке с 200 до 280 В.

Заключение

Твердый сплав WC—Co сохраняет свою твердость до температуры 873 К, при превышении которой растёт размер зоны пластичности и зерна WC. Максимальная температура нагрева в процессе его ионной очистки не должна превышать

790 К. Для повышения эксплуатационной температуры, а также износостойких и физико-механических свойств на поверхность твердосплавных инструментов необходимо наносить тонкопленочные покрытия.

Комплекс высоких физико-механических свойств с минимальным коэффициентом трения соответствует сплошному наноструктурированному $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытию, сформированному в интервале температур 670—890 К.

Температура покрытия 890 К в процессе структурообразования необходима для уменьшения разориентации кристаллитов, их наноструктурирования и формирования сплошного наноструктурированного $Ti_{1-x}Al_xN$ -покрытия с гомогенной структурой в направлении формирования. Данная температура в процессе структурообразования покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ достигается путем повышения напряжения смещения на подложке с 200 до 280 В.

Эффективность упрочнения твердосплавного инструмента достигается за счет сохранения горячей твердости твердого сплава и формирования на его поверхности наноструктурированного покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$, обладающего комплексом высоких физико-механических свойств с минимальным коэффициентом трения.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение фундаментальных научных исследований (тема "Разработка теоретических и технологических основ и цифровых технологий проектирования функциональных композиционных материалов, многофункциональных нанопокровов и диагностирующих информационных систем мониторинга высоконагруженных элементов авиационных конструкций", № FSNM-2020-0026).

ЛИТЕРАТУРА

1. Novikov N. V., Bondarenko V. P., Golovchan V. T. High-temperature mechanical properties of WC-Co hard metals (Review) // J. Superhard Materials. 2007. V. 29. P. 261—280.
2. Vornberger A., Potschke J., Gestrich T., Herrmann M., Michaelis A. Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals // International J. Refractory Metals & Hard Materials. 2020. № 88. P. 105170.
3. Teppernegg T., Klünsner T., Kremsner C., Tritremmel C., Czettl C., Puchegger S., Marsoner S., Pippin R., Ebner R. High temperature mechanical properties of WC-Co hard metals // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2016. № 56. P. 139—144.
4. Каменева А. Л. Установление корреляционной связи процесса формирования пленок на основе Ti-Al-N методом электродугового испарения и процессами, протекающими на поверхности испаряемых катодов // Вестник ПГТУ "Машиностроение, материаловедение". 2010. Т. 12. № 4. С. 138—145.
5. 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. V. 54. № 6. P. 541—547.
6. Kameneva A. L. Models of structural zones for sputtered and evaporated thin films // Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2015. V. 6. № 5. P. 464—474.
7. Kameneva A. L. Evolution of the Film Structure in the Various Evaporation Processes // Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2015. V. 6. № 1. P. 1381—1391.
8. Kameneva A. L., Karmanov V. V., Dombrovsky I. V. Physical and mechanical properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films prepared by different ion-plasma methods // Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2014. V. 5. № 6. P. 762—771.
9. Kameneva A. L. The influence of aluminum on the texture, microstructure, physical, mechanical and tribological properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films // Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2014. T. 5. № 6. P. 965—975.
10. Wang X., Kwon P. Y., Schrock D., Kim D. D.-W. Friction coefficient and sliding wear of AlTiN coating under various lubrication conditions // Wear. 2013. V. 304. № 1–2. P. 67—76.
11. Kameneva A. L., Kichigin V. I., Soshina T. O., Karmanov V. V. Using $Ti_{1-x}Al_xN$ coating to enhance corrosion resistance of tool steel in sodium chloride solution // Research J. Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2014. V. 5. № 5. P. 1148—1156.
12. Kameneva A. L., Guselnikova L. N., Soshina T. O. An influence of a substrate voltage bias and temperature conditions on structure and phase modification in single-component ion-plasmas' films // Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2011. V. 9. P. 34—39.
13. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Александров Д. В., Пашенко П. В., Тимофеев М. А., Каменева А. Л., Талис А. Л. Морфологические особенности рельефа на поверхности мишеней при бомбардировке ионами // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники). — ОАО ЦНИТИ "Техномаш", 2004. С. 302—310.
14. Kameneva A. L., Karmanov V. V. Physical and mechanical properties of the $Ti_xZr_{1-x}N$ thin films // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 546. P. 20—27.
15. Каменева А. Л., Караваев Д. М., Пепельшев А. В., Пименова Н. В. Методики изучения трибологических характеристик пленок // Технология металлов. 2012. № 2. С. 34—37; № 3. С. 48—52.

Influence of the hard alloy thermal state on the structural state, physical-mechanical and tribological properties of the $Ti_{1-x}Al_xN$ coating

A. L. KAMENEVA, N. V. KAMENEVA

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

The structural state effect of the WC-Co hard alloy (the size of plasticity zone and WC grains) and temperature on its hardness has been studied. The maximum heating temperature of the hard alloy VK8 before the coating deposition should not exceed 790 K to maintain its hot hardness. The formation stages of the $Ti_{1-x}Al_xN$ coating depending on the hard alloy temperature are revealed. The formation temperature range of a continuous nanostructured $Ti_{1-x}Al_xN$ coating corresponds to 670–890 K. An increase in the structure formation temperature of the $Ti_{1-x}Al_xN$ coating is achieved by rising the bias voltage on the substrate from 200 to 280 V. The dependence of the physical-mechanical and tribological properties of the $Ti_{1-x}Al_xN$ coating on the thermal state of the hard alloy has been established. The hardening efficiency of carbide tools increases by the hot hardness preservation of the hard alloy and the formation on its surface nanostructured coating $Ti_{1-x}Al_xN$, which has a complex of high physical-mechanical properties with a minimum friction coefficient.

Keywords: $Ti_{1-x}Al_xN$ coating, hard alloy, thermal state, physical-mechanical properties, tribological properties.

УДК 538.9

Влияние усложнения состава на внутреннюю структуру и макроотклики сегнетопьезоэлектрических материалов на основе цирконата-титаната свинца

С. И. ДУДКИНА; Л. А. ШИЛКИНА; И. Н. АНДРЮШИНА, канд. физ.-мат. наук;
К. П. АНДРЮШИН, канд. физ.-мат. наук; А. А. ПАВЕЛКО, канд. физ.-мат. наук;
И. А. ВЕРБЕНКО, д-р физ.-мат. наук; Л. А. РЕЗНИЧЕНКО, д-р физ.-мат. наук
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Памяти
одного из основателей
Ростовской научной школы
"Сегнетоэлектрическое материаловедение"
канд. физ.-мат. наук Клевцова А. Н.

Исследована четырехкомпонентная система $PbTiO_3-PbZrO_3-PbW_{1/2}Ni_{1/2}O_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ с $0,25 \leq x \leq 0,55$, $\Delta x = 0,025-0,05$. Установлено, что твердые растворы принадлежат морфотропной области системы, аппроксимированной плоскостью, построенной на основе данных о морфотропных областях составляющих её более простых систем. Полученные составы с высокими значениями электрофизических параметров, превосходящими известные аналоги, можно эффективно применять в низкочастотных устройствах (микрофонах, гидрофонах, звукозаписывающих устройствах оптических систем, устройствах робототехники и т. д.).

Ключевые слова: твердые растворы, многокомпонентные системы, морфотропная область, электрофизические параметры.

Создание сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ) для различных применений остаётся важной материаловедческой задачей, без решения которой невозможен прогресс практически ни в одной из промышленных отраслей: микро- и наноэлектронике, медицинской технике, атомной энергетике, авиа- и судостроении, космическом машиностроении и т. д., хотя история этого научного направления насчитывает более полувека. За это время в разных странах опробовано множество

составов, из которых лишь небольшая часть нашла применение. Большинство исследователей был выбран чисто эмпирический путь, сводящийся в основном к перебору всех возможных атомомодификаторов и их сочетаний. В качестве основы для модифицирования наиболее часто использовали твердые растворы (ТР) системы цирконата-титаната свинца — $PbTiO_3-PbZrO_3$ (ЦТС), что объясняется их высокими пьезоэлектрическими параметрами, наличием в системе морфотропной области (МО) — области структурного фазового перехода, сопровождающегося экстремумами электрофизических параметров [1–5]. На основе системы ЦТС в 60-х гг. XX в. получены пьезоэлектрические материалы различного назначения. Некоторые из них не утратили своей эффективности и до настоящего времени.

Переход в конце 60-х гг. XX в. прошлого века к более сложным, трехкомпонентным системам, впервые осуществленный японскими исследователями, позволил улучшить параметры известных материалов. Следующий качественный скачок в создании высокоэффективных СПМ относится к началу 70-х гг., когда авторами был осуществлен переход к многокомпонентным (4–6-компонентным) системам на основе ЦТС вида [6]: $PbTiO_3-PbZrO_3-\sum_n PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3$ ($n = 2-4$), где B' — 5- и 6-валентные катионы; B'' — 1-, 2- и 3-валентные катионы; $\alpha = 1/2, 1/3, 1/4$ в зависимости от валентностей B', B'' . На СПМ многих из указанных систем

Дудкина Светлана Ивановна, научный сотрудник.
E-mail: s.i.dudkina@yandex.ru
Шилкина Лидия Александровна, научный сотрудник.
E-mail: lid-shilkina@yandex.ru
Андрюшина Инна Николаевна, старший научный сотрудник.
E-mail: futur6@mail.ru
Андрюшин Константин Петрович, ведущий научный сотрудник.
E-mail: vortexblow@gmail.com
Павелко Алексей Александрович, ведущий научный сотрудник.
E-mail: dipoleglass@gmail.com
Вербенко Илья Александрович, директор.
E-mail: ilich001@yandex.ru
Резниченко Лариса Андреевна, профессор, заведующая отделом "Интеллектуальные материалы и нанотехнологии".
E-mail: lareznichenko@svedu.ru

Статья поступила в редакцию 22 июня 2020 г.

© Дудкина С. И., Шилкина Л. А., Андрюшина И. Н., Андрюшин К. П., Павелко А. А., Вербенко И. А., Резниченко Л. А., 2020

получено около 200 отечественных и зарубежных охраняемых документов.

Установлено, что с ростом числа компонентов расширяются области составов с оптимальными для различных применений сочетаниями параметров, растет разнообразие их свойств, улучшаются важнейшие электрофизические параметры. Все это свидетельствует о значительных преимуществах многокомпонентных систем перед составляющими их более простыми системами, что подтверждает правильность выбранного пути: от простых систем через их усложнение к n -компонентным, более технологичным и эффективным.

В те же годы авторами отмечалось, что пиковые значения основных электрофизических параметров достигаются в 4—5-компонентных системах с последующим их спадом в более сложных средах из-за развития кристаллохимического беспорядка и, как следствие, разупорядочения их внутренней структуры.

В данной работе детально исследована 4-компонентная система, сконструированная на базе бинарных (PbTiO_3 – PbZrO_3) и тройных (PbTiO_3 – PbZrO_3 – $\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3$, где B' — W, Nb; B'' — Mg, Ni; $\alpha = 1/2, 1/3$) систем твердых растворов, и показана возможность использования последних в качестве основ СПМ для низкочастотных (НЧ) применений.

Методы получения и исследования образцов

Объектами исследования выбраны ТР четырехкомпонентной системы $x\text{PbTiO}_3$ – $y\text{PbZrO}_3$ – $z\text{PbW}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_3$ – $t\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$, $0,25 \leq x \leq 0,55$, $\Delta x = 0,025$ – $0,05$, полученные путём двукратного твердофазного синтеза. Для синтеза в качестве реактивов использовали PbCO_3 (чда), TiO_2 (осч), ZrO_2 (ч), Nb_2O_5 (ч), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (чда), WO_3 (чда), NiCO_3 (чда). Предварительный обжиг проводили при температуре 850°C в течение 4 ч, окончательный — при 850°C в течение 10 ч в защитной среде, предохраняющей составы от потерь PbO . Для этого спрессованные таблетки помещали в капсулы, изготовленные из смеси состава 30 масс. % PbO + 70 масс. % ZrO_2 . Из синтезированных пресспорошков изготавливали заготовки диаметром 10,5 мм и толщиной 3 мм, которые спекали методом горячего прессования на установке УГП-1М. Параметры горячего прессования (давление $P_{\text{п}}$ и время выдержки $\tau_{\text{п}}$) всех образцов оставались постоянными и равными $P_{\text{п}} = 200 \text{ кг/см}^2$, $\tau_{\text{п}} = 40 \text{ мин}$. Оптимальную температуру спекания $T_{\text{сп}}$ подбирали на серии проб каждого состава с рентгенографическим контролем и определением экспериментальной $\rho_{\text{эк}}$ плотности образцов. Для определения электрофизических параметров изготавливали образцы диаметром

10 мм и толщиной 1 мм. Электроды наносили двукратным вжиганием серебрясодержащей пасты при температуре 800°C . Поляризацию образцов проводили в силиконовом масле при температуре 80 – 100°C в течение 40–50 мин в поле напряженностью 2,2–3,8 кВ/мм.

Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу–Брентано). Исследовали измельченные керамические образцы, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе изготовления керамик. Расчет структурных параметров проводили по стандартной методике [7]. Определяли параметры a , c , α , объемы V элементарных перовскитных ячеек и однородный параметр деформации δ . Погрешности измерений структурных параметров: линейных $\Delta a = \Delta c = \pm (0,002$ – $0,004) \text{ \AA}$, $\Delta V = \pm 0,05 \text{ \AA}^3$, угловых — $3'$.

Электрофизические параметры (относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, температура Кюри T_K , коэффициент электромеханической связи K_p , динамический ($|d_{31}|$) и статический ($d_{33}^{\text{ст}}$) пьезомодули, механическая добротность Q_m , скорость звука V_r) определяли в соответствии с ОСТ 11 0444-87 [8]. Реориентационную поляризацию P_R и коэрцитивное поле E_c определяли на установке с использованием схемы Сойера–Тауэра и компенсации проводимости [9]. Погрешности измерений параметров: $\Delta\varepsilon/\varepsilon = \pm 1,0 \%$, $\Delta\text{tg}\delta/\text{tg}\delta = \pm 5 \%$, $\Delta K_p/K_p = \pm (1,0$ – $2,0) \%$, $\Delta|d_{31}|/|d_{31}| = \pm 2,0 \%$, $\Delta d_{33}^{\text{ст}}/d_{33}^{\text{ст}} = \pm 5,0 \%$, $\Delta Q_m/Q_m = \pm 10 \%$, $\Delta V_r/V_r = \pm 0,15 \%$, $\Delta T_K/T_K = \pm 2,0 \%$.

Изучение многокомпонентных систем облегчается при знании приближенного положения их морфотропных областей (МО) или зон оптимальных составов на основе данных о составляющих их более простых системах, полученных авторами или взятых из библиографических источников: двухкомпонентных [2, 4, 10–12], трехкомпонентных [13, 14] и более сложных [15–19] композиций. Метод поиска МО в исследуемой системе сводится к следующему. Четырехкомпонентную систему изображают в виде правильного тетраэдра составов. На основании положения МО в двух- и трехкомпонентных системах, составляющих четырехкомпонентную систему, МО вначале аппроксимируют плоскостью, на которой выделяют область составов для исследования. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем — граней тетраэдра — при комнатной температуре показаны на развертке боковых граней тетраэдра составов (рис. 1, а).

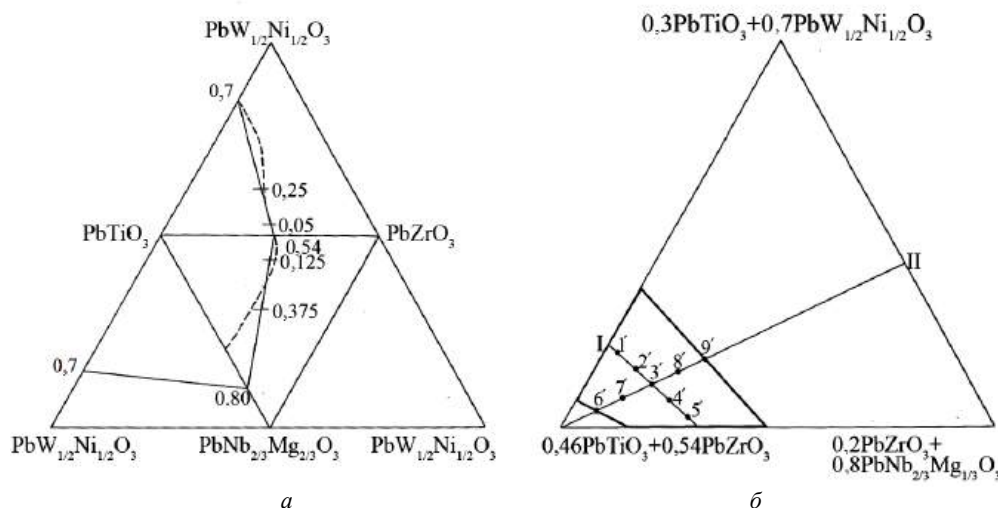


Рис. 1. Развертка боковых граней тетраэдра составов со следами аппроксимирующей плоскости (а); плоскость, аппроксимирующая МО, с выделенным для исследований участком (б)

Пунктирными линиями показаны средние линии МО, на которых штрихами выделены участки составов с лучшими свойствами, прямыми линиями — следы аппроксимирующей плоскости. На основании положения МО в этих системах построена плоскость, аппроксимирующая МО четырехкомпонентной системы в области составов с лучшими пьезоэлектрическими параметрами. Следы этой плоскости приведены на рис. 1, б. Положения секущих разрезов I и II показаны на рис. 2, а. Разрезы I и II изучены девятью лучами (рис. 2, б, в). Лучи пересекают плоскость в точках, указанных на рис. 1, б. На каждом луче синтезировано 6—11 составов с интервалом концентраций PbTiO_3 2,5—5,0 мол. %. Эти составы отмечены на лучах точками (рис. 2, б, в).

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 3 представлена зависимость параметров элементарной ячейки составов по выбранным сечениям и лучам от содержания PbTiO_3 . Характер изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от состава свидетельствует об образовании ТР в исследуемой области четырехкомпонентной системы. При увеличении содержания PbTiO_3 :

- на всех выбранных сечениях вдоль лучей выделяется гетерофазная область (т. е. МО), границы которой определяются точками, расположенными между одно- и гетерофазными составами. Ширина МО колеблется от 2,5 до 5,0 мол. %;
- на разрезе I (рис. 3, а—д) вдоль лучей наблюдается переход от ромбоэдрической к тетрагональной симметрии;
- на разрезе II (рис. 3, е—и) по лучам П6 и П7 наблюдается ромбоэдрически-тетрагональный переход.

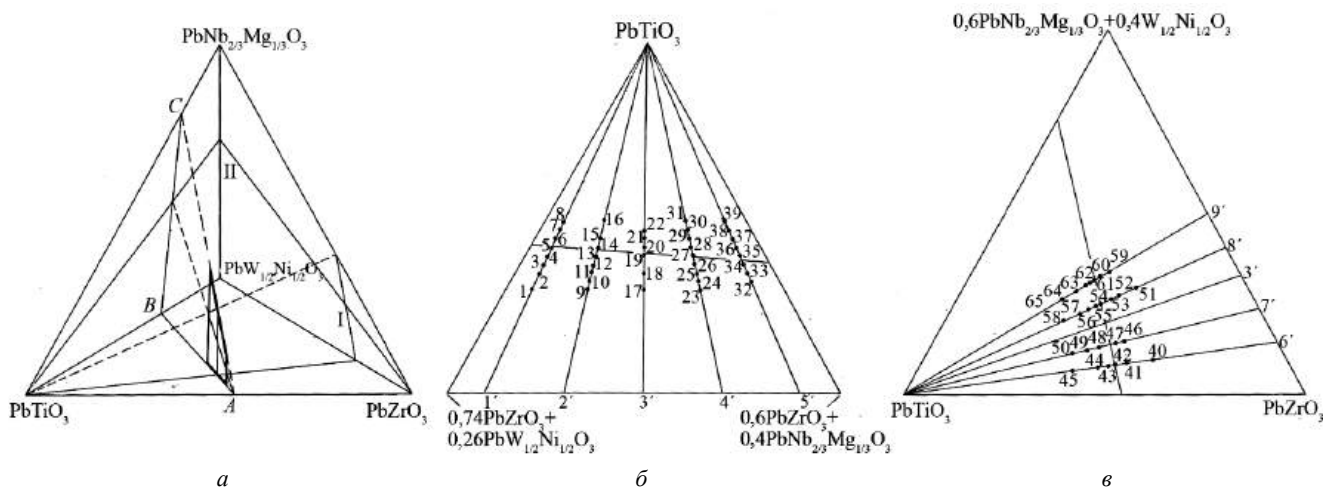


Рис. 2. Положение разрезов I и II в тетраэдре составов (а); разрез I (б) и разрез II (в) с точками, указывающими изученные составы

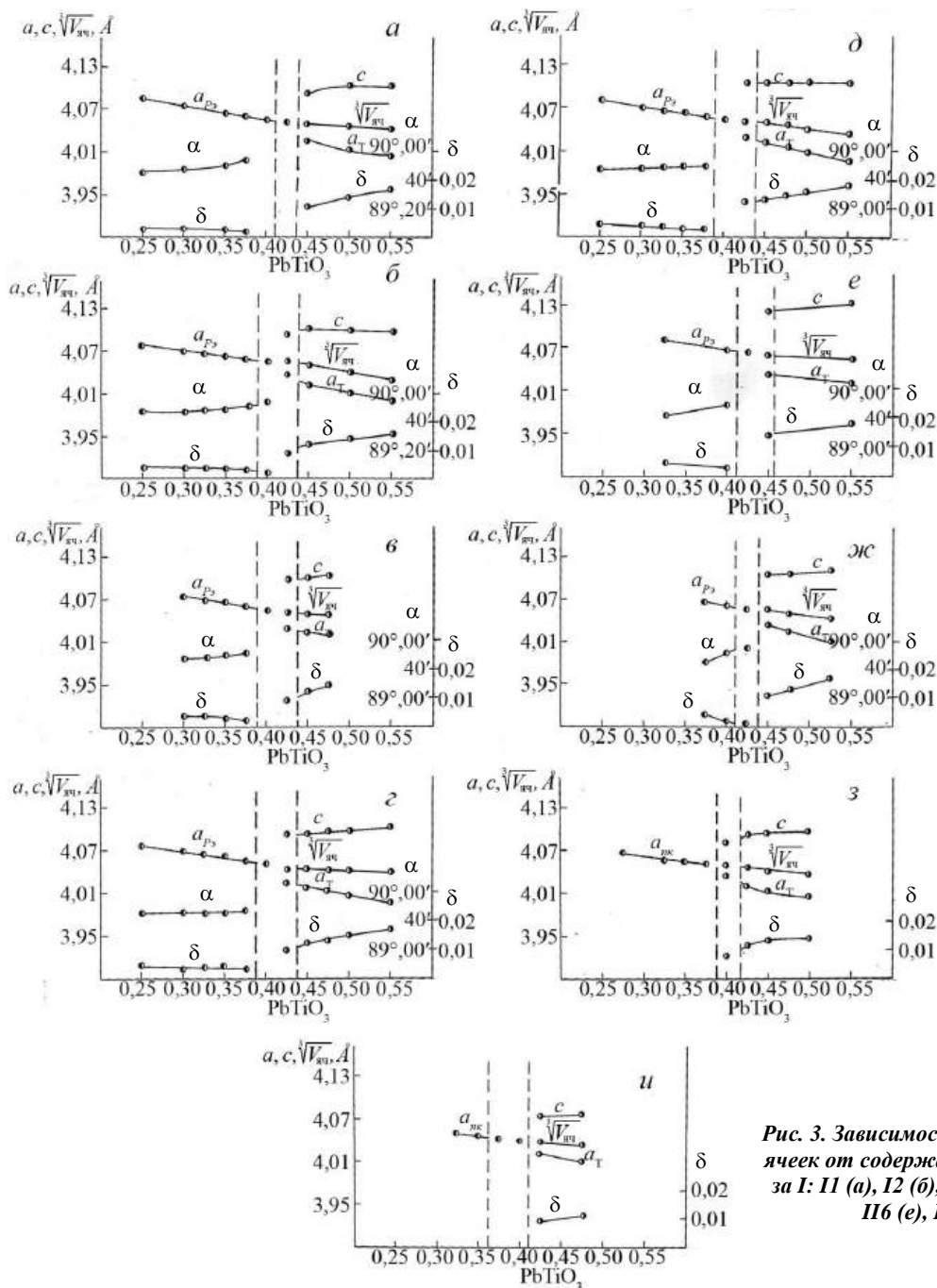


Рис. 3. Зависимость параметров элементарных ячеек от содержания PbTiO_3 вдоль лучей разреза I: I1 (а), I2 (б), I3 (в), I4 (г), I5 (д); разреза II: II6 (е), II7 (ж), II8 (з), II9 (и)

Вдоль лучей II8 и II9 из-за малости деформации приведенной перовскитной ячейки определить симметрию не удалось. Температурные исследования диэлектрических параметров составов показывают, что температура Кюри у них выше комнатной, что позволяет считать симметрию псевдокубической при комнатной температуре. На рис. 3 представлена также зависимость однородного параметра деформации δ , характеризующего величину спонтанной деформации перовскитной ячейки, по выбранным сечениям. Во всех случаях наблюдается снижение значений δ при приближении к МО, особенно резко выраженное при переходе из тетрагональной в гетерофазную

область и менее четко — при подобном переходе из ромбоэдрической области.

Электрофизические параметры исследованы для всех лучей разрезов I и II (для 65 составов). В качестве иллюстрации приведена только зависимость параметров от содержания PbTiO_3 : для лучей разреза I; I3 и I4 (рис. 4, а, б); для лучей разреза II; II8 и II9 (рис. 5, а, б). Пунктирной линией на этих рисунках обозначен предполагаемый центр МО каждой двойной системы, представленной лучом. Экстремальные значения различных параметров занимают некоторую область концентраций. Практически во всех случаях экстремальный характер поведения четко выражен для пара-

метров $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, K_p , $|d_{31}|$, d_{33}^{CT} , Q_M , V_r , значения которых резко увеличиваются или уменьшаются в небольшом (3–5 мол. %) интервале концентраций.

Максимальные значения P_R , как правило, сдвинуты в область ромбоэдрической или псевдокубической фазы. Подобное смещение наблюдается и в системе $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$. Оно обусловлено благоприятными соотношениями между спонтанной

деформацией и спонтанной поляризацией в ромбоэдрической (или псевдокубической) фазе, в которой спонтанная деформация невелика (в отличие от тетрагональной фазы). Следует отметить, что для некоторых лучей (I3, II8) величина P_R вблизи центра МО проходит через минимум. Это можно объяснить резким падением спонтанной деформации в районе морфотропного перехода.

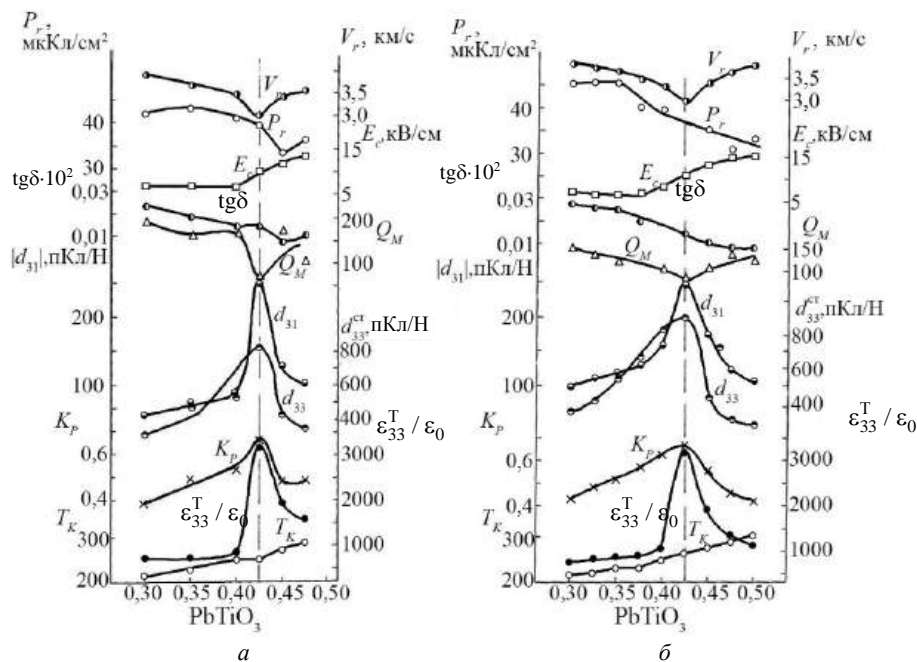


Рис. 4. Зависимость электрофизических параметров от содержания PbTiO_3 вдоль лучей разреза I: I3 (а), I4 (б)

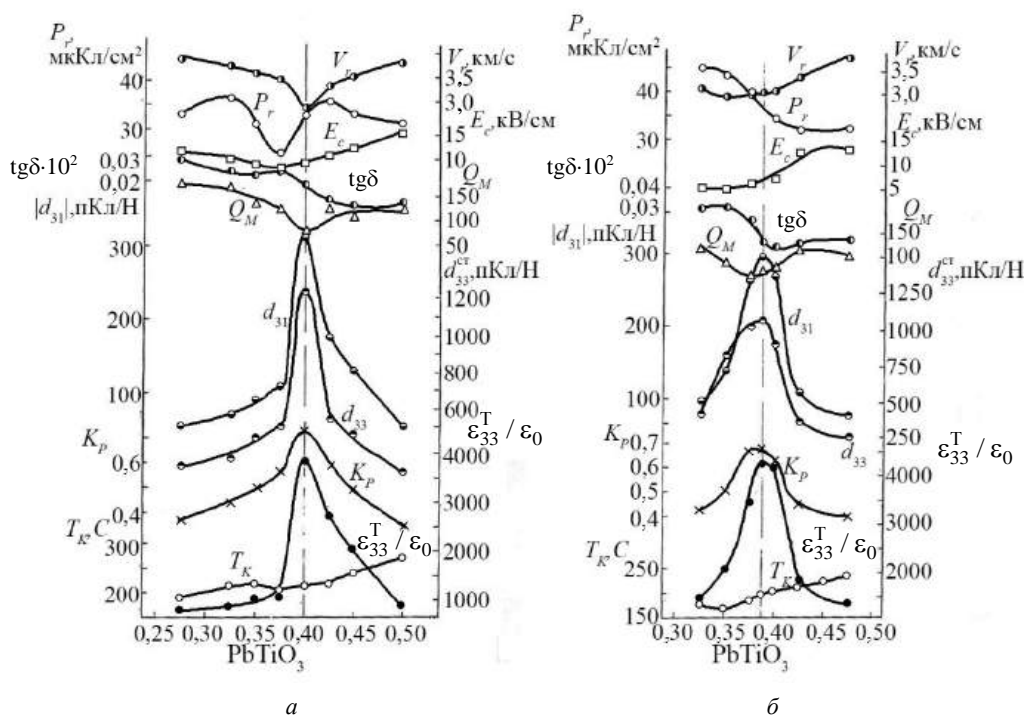


Рис. 5. Зависимость электрофизических параметров от содержания PbTiO_3 вдоль лучей разреза II: II8 (а), II9 (б)

Возрастание $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ в районе МО вызвано тем, что, как следует из термодинамических соотношений, диэлектрическая проницаемость в первом приближении обратно пропорциональна спонтанной деформации [20], которая уменьшается в МО. С уменьшением спонтанной деформации снижаются упругие напряжения, возникающие при переориентации доменов, т. е. уменьшается коэрцитивное поле E_c . При минимальной спонтанной деформации добротность также должна быть наименьшей, так как при этом имеют место наибольшая подвижность доменных стенок и, следовательно, наибольшие механические потери. Коэффициент электромеханической связи K_p и пьезомодули $|d_{31}|$, d_{33}^{CT} зависят в основном от двух величин: диэлектрической проницаемости ε^T и остаточной поляризации P_r , как это следует из соотношений $d \sim \varepsilon^T P_r$, $K \sim \sqrt{\varepsilon^T} P_r$ [20], и их максимальные значения в основном совпадают с максимумом диэлектрической проницаемости.

Лучшие составы, принадлежащие МО исследуемой системы, имеют высокие значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических параметров: $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 2582—4262$, $K_p = 0,613—0,722$, $|d_{31}| = 182—313$ пКл/Н, $d_{33}^{CT} = 571—1230$ пКл/Н. Параметры некоторых из них приведены в табл. 1.

Таблица 1

Электрофизические параметры некоторых составов исследованной системы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbW_{1/2}Ni_{1/2}O_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$

№ состава	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	K_p	$ d_{31} $, пКл/Н	d_{33}^{CT} , пКл/Н	Q_m
14	2582	0,613	207	650	128
22	3167	0,668	250	825	67
30	3217	0,664	251	890	81
63	3468	0,668	258	1020	63
64	4262	0,675	294	1070	70
65	4197	0,633	266	861	78
57	3860	0,722	313	1230	78
58	2710	0,580	182	571	128

Примечание. Номера составов соответствуют приведенным на рис. 2 б, в.

В табл. 2 представлены основные параметры составов, принадлежащие морфотропным областям исследуемой системы и составляющих ее более простых систем. Видно, что в 4-компонентной системе получены более эффективные составы, основные параметры которых ($\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, K_p) превышают значения параметров составляющих систем в 1,5—3,0 раза.

Таблица 2

Основные электрофизические параметры составов исследованной системы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbW_{1/2}Ni_{1/2}O_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ и систем, составляющих её [6]

Система	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	K_p	Q_m
$PbTiO_3-PbZrO_3$	750—850	0,40—0,50	500
$PbTiO_3-PbZrO_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$	1000—1600	0,48—0,50	100
$PbTiO_3-PbZrO_3-PbW_{1/2}Ni_{1/2}O_3$	1090—1800	0,40—0,60	15—80
$PbTiO_3-PbZrO_3-PbW_{1/2}Ni_{1/2}O_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$	3167—4263	0,63—0,72	63—78

Выводы

Изучены твердые растворы 4-компонентной системы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbW_{1/2}Ni_{1/2}O_3-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ с использованием методики аппроксимации морфотропных областей в многокомпонентных системах на основе данных о составляющих их более простых системах.

Установлено, что при переходе к четырехкомпонентной системе составы, принадлежащие МО, имеют более высокие значения основных параметров по сравнению с составами составляющих её простых систем.

Получены составы с высокими значениями электрофизических параметров: диэлектрической проницаемости, коэффициента электромеханической связи K_p и пьезомодулей $|d_{31}|$, d_{33}^{CT} , превосходящими известные аналоги. Указанные составы можно эффективно применять в низкочастотных устройствах, использующих прямой пьезоэффект (микрофоны, гидрофоны, звукозаписывающие устройства). Обратный пьезоэффект рассматриваемых материалов может использоваться в исполнительных устройствах робототехники, дефлекторах оптических систем и т. д.).

Заключение

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при разработке низкочастотных устройств пьезотехники.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации (государственное задание
в области научной деятельности,
Южный федеральный университет, 2020 г.).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Клевцов А. Н. Исследование морфотропных областей в четверных свинцовых системах окислов со структурой типа перовскита: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. — Ростов-на-Дону, 1971. — 102 с.
2. Andryushina I. N., Reznichenko L. A., Shilkina L. A., Andryushin K. P., Dudkina S. I. The PZT system ($\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) // *Ceramics International*. 2013. V. 39. № 2. P. 1285—1292.
3. Andryushina I. N., Reznichenko L. A., Shilkina L. A., Andryushin K. P., Dudkina S. I. The PZT system ($\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature x-ray diffraction studies. Complete x-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) // *Ceramics International*. 2013. V. 39. № 3. P. 2889—2901.
4. Andryushina I. N., Reznichenko L. A., Shilkina L. A., Andryushin K. P., Yurasov Yu. I., Dudkina S. I. The PZT system ($\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The dependences of electrophysical properties of solid solutions on the electric field strength and component concentration (Part 5) // *Ceramics International*. 2013. V. 39. № 7. P. 7635—7640.
5. Andryushin K. P., Andryushina I. N., Shilkina L. A., Nagaenko A. V., Dudkina S. I., Pavelko A. A., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Features of the structure and macro responses in hard ferro piezoceramics based on the PZT system // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 15. P. 18303—18310.
6. Данцигер А. Я., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А., Сахненко В. П., Клевцов А. Н., Дудкина С. И., Шилкина Л. А., Дергунова Н. В., Рыбьянец А. Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. — Ростов-на-Дону: МП "Книга". 2001. Т. 1. — 408 с.
7. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. — М.: Атомиздат, 1972. — 248 с.
8. ОСТ 11 0444-87 Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введ. 01.01.88.
9. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. — М.: Мир, 1974. — 288 с.
10. Sukkha U., Vittayakorn W., Muanghlua R., Niemcharoen S., Karbkaew A., Seeharaj P., Vittayakorn N. Effect of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ on the Phase Transition Behavior of PbZrO_3 Ceramic // *Ferroelectrics*. 2013. V. 451. P. 30—40.
11. Politova E. D., Shvartsman V. V., Kholkin A. L., Kaveleva G. M., Mosunov A. V. Processing, Investigation of Structure, Microstructure, Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ceramics Doped with the $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ Additive // *Ferroelectrics*. 2005. V. 314. P. 27—35.
12. Gao X., Xue J., Wang J., Yu T., Shen Z. X. Unique Dielectric Behavior of $0.6\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - 0.4PbTiO_3 Derived from Mechanical Activation // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 791—794.
13. Upadhyay A., Cha H. A., Jeon J.-H. Stabilities and piezoelectric properties of morphotropic phase boundary composition $0.2\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.38PbZrO_3 - 0.42PbTiO_3 ternary piezoceramics, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 6799—6806. doi: 10.1007/s10853-019-03365-3.
14. Wang L., Liang R., Mao C., Du G., Wang G., Dong X. Effect of PMN content on the phase structure and electrical properties of PMN-PZT ceramics // *Ceramics International*. 2013. V. 39. P. 8571—8574.
15. Talanov M. V., Verbenko I. A., Shilkina L. A., Reznichenko L. A. Effect of sintering temperature on the density, piezodielectric response, and mechanical and elastic properties of materials of different functional groups // *Inorganic Materials*. 2012. T. 48. № 4. C. 386—390.
16. Pavelko A. A., Reznichenko L. A. Piezodielectric properties of PMN-PZT-PT solid solutions under the action of high temperatures // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2014. V. 78. № 8. P. 802—803.
17. Talanov M. V., Shilkina L. A., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Impact of Ba^{2+} on Structure and Piezoelectric Properties of PMN-PZN-PNN-PT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 3. P. 838—847.
18. Dursun S., Mensur- Alkoy E., Unver M. U., Alkoy S. Enhancement of electrical properties in the ternary PMN-PT-PZ through compositional variation, crystallographic texture, and quenching // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 2499—2508.
19. Pavelko A., Shilkina L., Reznichenko L. Phase states and electrophysical properties of multicomponent perovskite solid solutions on the base of PMN-PT and PZT systems // *J. Adv. Dielectr.* 2020. V. 10. P. 2060011-1—2060011-6.
20. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материалы. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1983. — 156 с.

Effect of composition complexity on the internal structure and macroresponses of ferro-piezoelectric materials based on lead zirconate-titanate

S. I. DUDKINA, L. A. SHILKINA, I. N. ANDRYUSHINA, K. P. ANDRYUSHIN,
A. A. PAVELKO, I. A. VERBENKO, L. A. REZNICHENKO
Research Institute of Physics Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

The four-component system PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbW}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ with $0.25 \leq x \leq 0.55$, $\Delta x = 0.025$ — 0.05 was studied. Solid solutions belong to the morphotropic region of the system approximated by a plane, built on the basis of data on the morphotropic regions of its simpler systems. The resulting compositions with high values of electrophysical parameters that exceed known analogues can be effectively used in low-frequency devices (microphones, hydrophones, pickups, deflectors of optical systems, robotics devices, etc.).

Keywords: solid solutions, multicomponent systems, morphotropic region, electrophysical parameters.

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». 2020. Вып. 4 (160). С. 1—68.

Редактор ***О. А. Константинова***
Компьютерная верстка ***Н. В. Ильина, К. В. Трыкина***

Подписано в печать 03.12.2020. Формат 60x84 1/8.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,9, Уч.-изд. л. 8,4.
Тираж 250 экз. Заказ 1962. Свободная цена.
Адрес редакции: 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 77,
ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас».
www.ntckompas.ru E-mail: izdanie@ntckompas.ru
Отпечатано в ООО "РАПИТОГРАФ".
117342, Москва, ул. Бутлерова, д. 17Б.
Индекс 80089.

Правила для авторов по оформлению рукописей статей, предлагаемых к публикации в журналах

Направляя рукопись статьи в редакцию журнала, авторы передают редколлегии и издателю журнала безвозмездное неисключительное право опубликовать ее на русском языке в качестве статьи в печатной и электронной версиях журнала в сети Интернет. При этом за авторами сохраняются их интеллектуальные права на рукопись статьи (в том числе "авторское право"). В связи с этим и с учетом Четвертой части (Раздел VII) Гражданского кодекса РФ авторами должно быть представлено в редакцию письмо в следующей форме:

Лицензионный договор о передаче права на публикацию (издательский лицензионный договор)

Мы, нижеподписавшиеся, авторы рукописи, предоставляем редколлегии журнала и издателю ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»

.....
(название журнала)

безвозмездную простую (неисключительную) лицензию на публикацию рукописи статьи как в печатной, так и в электронной версиях журнала.

Мы подтверждаем, что данная публикация не нарушает интеллектуальных прав других лиц или организаций.

Подписи авторов: (ф.и.о., ученая степень, дата)

Статья должна быть подписана всеми авторами. В случае нескольких авторов указывается фамилия автора, ответственного за переписку с редакцией. Рукопись статьи направляется на адрес редакции журнала: 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 77, ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас», Редакция журнала.

Дополнительная информация может быть получена в редакции при обращении по телефону: 8 (495) 491-43-17 или по E-mail: izdanie@ntckompas.ru.

Каждая статья рецензируется в соответствии с решением редколлегии журнала. Рецензенты выбираются из числа ученых и специалистов, компетентных в вопросах, рассматриваемых в статье, и имеющих собственные публикации в данном направлении. Решение о порядке публикации статьи принимается редколлгией с учетом мнения рецензентов. В случае разногласий среди членов редколлегии окончательное решение принимает главный редактор. При полном отклонении рукописи статьи от публикации редакция журнала направляет авторам мотивированный отказ. По этому факту редакция не вступает в полемику с авторами.

Комплектование статьи (обзора)

Статья должна быть представлена в редакцию в следующем комплекте:

- сопроводительное письмо, подписанное руководством организации;
- экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати и распространения в

Российской Федерации и других государствах. При отсутствии в организации экспертной комиссии вместо экспертного заключения может быть представлено соответствующее заявление на имя главного редактора журнала от имени руководства организации, где работают авторы. В экспертном заключении или заявлении в обязательном порядке должна быть отражена возможность открытой публикации и передачи публикуемых материалов за границу.

- лицензионный договор по приведенному образцу;
- рукопись статьи — объем статьи (без рисунков) не должен превышать 10 страниц формата А4 при 1,5 межстрочных интервалах, а объем статьи обзорного характера — 20 страниц. Рекомендуемая гарнитура — New Times Roman. Размер шрифта — 12;
- Материал статьи представляется в редакцию в печатном виде (на бумажном носителе) и в электронном варианте на CD/DVD-диске с текстом в формате Word.

Оформление статьи:

- статья начинается с указания УДК;
- название статьи набирается строчными буквами (кроме начальной прописной) полужирным шрифтом, размер шрифта 14, для остального текста используется простой шрифт размером 12, причем рекомендуемая гарнитура шрифта — Times New Roman;

- после названия — список авторов, инициалы авторов предшествуют их фамилиям;
- с отступлением в 2 строки представляется аннотация статьи;
- далее приводится список ключевых слов для данной статьи (не более десяти);
- страницы текста нумеруются без пропусков и добавлений литературных обозначений (типа 1а, 2б и т. п.), причем в сквозную нумерацию должны быть включены все элементы статьи;
- внизу первой страницы текста помещается отдельный абзац (с полужирным шрифтом), содержащий контактную информацию об авторе (или авторах) в следующем виде: фамилия, имя, отчество, должность, ученая степень, почтовый адрес предприятия, телефон, E-mail;
- основной текст статьи должен начинаться с четкой постановкой цели и задач работы, сопровождаемой аргументами в пользу ее выполнения на фоне существующего состояния затронутой в статье проблемы. Дальнейший текст статьи также должен иметь смысловые рубрикаторы (разделы и подразделы) без их нумерации. Заканчиваться статья должна отдельным разделом «Заключение» с перечислением основных результатов, следующих из них выводов и, по возможности, предложений по развитию исследований и использованию их результатов.
- после основного текста — список использованных источников "Литература" (не менее 5 источников); Список использованной литературы должен соответствовать всем ссылкам на внешние источники в тексте статьи. Ссылки оформляются в квадратных скобках, например, [1—6], [7, 8]. Внутренние ссылки, т. е. ссылки на формулы, рисунки и таблицы статьи оформляются с использованием круглых скобок, например, формула (1), уравнение (4), (рис. 3), (табл. 2). Любые ссылки в подписях к рисункам и в самих рисунках не рекомендуются;
- далее размещается подробная англоязычная информация о статье: название статьи, фамилия и инициалы авторов (английская транслитерация), предприятие, аннотация, ключевые слова (Keywords).

Оформление рисунков:

- рисунки и графики вставляются непосредственно в нужном месте в статье и в желаемом масштабе.
- рядом с осями графиков указываются отображаемые физические величины только в символьной (буквенной) форме, а через запятую — размерность величины по-русски (прямым шрифтом). Различные кривые на графиках рекомендуется нумеровать, даже если они характеризуются отдельным цветом или типом линии. Графики представляются только на

белом фоне. Вспомогательные сетки на площади графика не допускаются;

- подписи под соответствующими рисунками (полужирный курсивный) представляются в нужных местах текста. Каждая подпись должна быть по возможности лаконичной, но емкой по содержанию.

Оформление формул:

- простые формулы вводить в текст в формате используемого текстового редактора, более сложные формулы — с использованием редактора формул MathType;
- стандартные математические обозначения (например, \max , \log , \sin , \exp и т. д.) должны быть набраны прямо. То же относится к цифрам и числам;
- для символьного обозначения не векторных физических (технических) величин использовать только латинский и греческий алфавиты, при этом в тексте для греческих букв использовать прямой шрифт, для латинских букв — наклонный шрифт (курсив);
- векторы и матрицы обозначать полужирным прямым шрифтом;
- для нижних и верхних индексов применять арабские цифры, латинские или греческие буквы. Если индекс представляет собой сокращенную форму русского слова — характеристики, то допустимо использовать в его обозначении русские буквы (прямой шрифт), например $U_{\text{вх}}$, $I_{\text{вых}}$, $v_{\text{гр}}$ и т. п.
- размерность физических величин обозначается всегда только по-русски прямым шрифтом.

Оформление таблицы:

- содержание таблицы не должно дублировать данные, приводимые на графиках или в тексте;
- графы должны иметь название без сокращения отдельных слов.

Рисунки, формулы и таблицы должны иметь свою отдельную сквозную нумерацию. Если на конкретную формулу нет дополнительных (возвратных) ссылок в тексте или она в единственном числе, то нумерация ее не нужна. Единственные таблица и/или рисунок также не нумеруются.

При публикации в журнале каждая статья (в контактной информации) сопровождается сноской со знаком охраны авторского права ©, поставленным перед фамилией автора (фамилиями авторов) и годом издания.

Авторы (или автор) каждой статьи после выхода журнала в свет имеют право на получение от редакции электронной версии статьи в PDF-формате (редактор Adobe Acrobat).