

УДК 669.018.95

М. Н. ИВАШУРА**ГЕОМЕТРО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БАЗОВЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОБАЛЬТОВОЙ ИЛИ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И КОРУНДОВЫМ ВОЛОКНОМ**

Представлены результаты геометро-топологического анализа трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ та Co – CoO – Al₂O₃, які є основою для отримання композиційних матеріалів з кобальтової або нікелевої металеві матрицею і корундовим волокном. Встановлено субсолідусну будову трикомпонентних фізико-хімічних систем Ni – NiO – Al₂O₃ та Co – CoO – Al₂O₃. Наведено результати розрахунків площ елементарних трикутників, їх ступенів асиметрії, геометро-топологічні характеристики фаз досліджуваних систем. Установлено, що для отримання композиційних матеріалів з металеві нікелевої або кобальтової матрицею і корундовим волокном оптимальними є області трикомпонентних фізико-хімічних систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, розташовані поблизу конод (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄).

Ключові слова: трикомпонентна фізико-хімічна система, перетин, композиційний матеріал, металева матриця, кобальт, нікель, площа трикутника, ступінь асиметрії, ймовірність існування.

Представлены результаты геометро-топологического анализа трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, которые являются основой для получения композиционных материалов с кобальтовой или никелевой металлической матрицей и корундовым волокном. Установлено субсолідусное строение трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃. Приведены результаты расчетов площадей элементарных треугольников, их степеней асимметрии, геометро-топологические характеристики фаз исследуемых систем. Установлено, что для получения композиционных материалов с металлической никелевой или кобальтовой матрицей и корундовым волокном оптимальными являются области трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, расположенные вблизи коннод (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄).

Ключевые слова: трехкомпонентная физико-химическая система, сечение, композиционный материал, металлическая матрица, кобальт, никель, площадь треугольника, степень асимметрии, вероятность существования.

The results of the geometric-topological analysis of physical-chemical ternary systems Ni – NiO – Al₂O₃ and Co – CoO – Al₂O₃, which are the basis for the production of composite materials with a cobalt or nickel metal matrix and fiber corundum. It is found that the fiber metal matrix composites have two major advantages over the more common composite matrix resin they can be used at much higher temperatures and more effective in relatively small highly loaded structural elements. It has been shown that ternary composite materials can be prepared on the basis of corundum fibers for metal matrix service temperatures not higher than 950 °C. To improve service temperatures up to 1000 °C should be chosen compositions, which are located near Ni – NiAl₂O₄ and Co – CoAl₂O₄ conodes, and avoid areas that are rich in oxides of nickel and cobalt, which help to reduce the using temperature. The largest areas of existence in the physical and chemical systems (Ni, Co) – (NiO, CoO) – Al₂O₃ and the lowest degrees of asymmetry have Ni – NiAl₂O₄ – NiO and Co – CoAl₂O₄ – CoO triangles (578.0 and 576.4 % respectively). The highest probability of existence have metal phase of Ni and Co, and spinels NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ (0,3333 rel. units for all phases). These data confirm the results of earlier calculations and rationale for the selection of areas of composite fiber materials compositions with metal matrix near Ni – NiAl₂O₄ and Co – CoAl₂O₄ conodes. Thus, for the production of composite materials with a metal cobalt or nickel matrix and corundum fiber with operating temperature over 1000 °C and stable parameters synthesis is necessary to vary the composition in the immediate vicinity to the tie lines connecting the metal and spinel compound whose quantity should be increased to increase the using temperature.

Keywords: three-component physical-chemical system, cross section, composite, metal matrix, cobalt, nickel, triangle area, the degree of asymmetry, the probability of existence.

Введение. Требования современной техники к повышению прочности и жесткости конструкционных материалов при одновременном снижении их плотности привели к созданию и применению нового класса материалов – композиционных с металлической матрицей.

Анализ состояния вопроса. Разработка современных волокнистых композиционных материалов стала возможной только в середине 60-х годов прошлого столетия после появления армирующих компонентов: высокопрочных, высокомодульных неорганических и органических волокон [1].

Уже в начальный период создания данных конструкционных материалов была выявлена возможность

существенного повышения их эксплуатационных свойств по сравнению с традиционными сплавами. Так, у композиционных материалов с металлической матрицей достигается повышение предела прочности, выносливости, малоциклового усталости и длительной прочности на 50 – 100 %, в 2 – 3 раза увеличивается модуль упругости и коэффициент жесткости, в несколько раз снижается склонность к трещинообразованию и повышается надежность деталей и узлов конструкций [2].

Волокнистые композиты с металлической матрицей имеют два основных преимущества по сравнению с более распространенными композитами с полимерной матрицей: они могут использоваться при значи-

тельно более высоких температурах и более эффективны в относительно малогабаритных сильно нагруженных элементах конструкций. Последний факт определяется возможностью существенно сократить массу стыковочных элементов конструкций благодаря большей прочности металлической матрицы по сравнению, например, с полимерной, и технологичностью обработки композитов с такой матрицей (возможность использования резьбовых соединений и т.д.) [3, 4].

Волокна в композитах с металлической матрицей несут основную нагрузку, при этом длина передачи нагрузки в такого типа композитах много меньше соответствующей длины в композитах с полимерной матрицей в силу больших возможных касательных напряжений в матрице (при условии достаточно прочной связи на границе раздела волокна и матрицы). Это обстоятельство сказывается положительным образом на прочностных свойствах композита в силу масштабной зависимости прочности волокна. Возможны также ситуации, в которых взаимодействие волокна и матрицы существенно повышает эффективную прочность волокна, в результате реальная прочность композита оказывается выше величины, полученной при использовании результатов испытаний отдельных волокон [5]. Такого типа эффекты делают волокнистые композиты с металлической матрицей перспективными материалами. Важной особенностью композитов с пластичной металлической матрицей является возможность конструирования структур с хрупкими волокнами, трещиностойкость которых превышает трещиностойкость неармированной матрицы.

Наиболее перспективными материалами для матриц металлических композиционных материалов являются никель и кобальт, широко применяемые в настоящее время в качестве основного компонента жаропрочных сплавов. Упрочнение никеля, кобальта и их сплавов волокнами В, С, Al_2O_3 повышает стоимость композиционных материалов, но при этом эффективнее улучшаются некоторые свойства: например, при армировании борными волокнами модуль упругости увеличивается в 3 – 4 раза, углеродные волокна способствуют снижению плотности [6 – 8].

Анализ предыдущих исследований. В предыдущей работе было произведено установление температур и составов эвтектик в бинарных и тройных сечениях физико-химических трехкомпонентных металлсодержащих системах $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$. Анализ полученных данных указывает на идентичность построения эвтектических сечений как физико-химических трехкомпонентных систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$, так и в их бинарных и тройных сечениях [9]. При этом в тройных

системах можно получать композиционные материалы на основе корундового волокна с металлической матрице для температур службы не выше $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Для повышения температуры службы свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ следует выбирать составы, располагающиеся вблизи коннод $Ni - NiAl_2O_4$ и $Co - CoAl_2O_4$, причем следует избегать областей, богатых оксидами никеля и кобальта, которые способствуют снижению температуры эксплуатации.

На основании проведенных расчетов установлено, что для получения композиционных материалов с металлической никелевой или кобальтовой матрицей и корундовым волокном оптимальными являются области физико-химических трехкомпонентных систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$, ограниченные соединениями $(Ni, Co) - (NiAl_2O_4, CoAl_2O_4) - Al_2O_3$.

Постановка задачи. Для подтверждения полученных результатов необходимо проведение геометро-топологического анализа физико-химических тройных металл – оксидных систем с установлением оптимальных областей существования композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном.

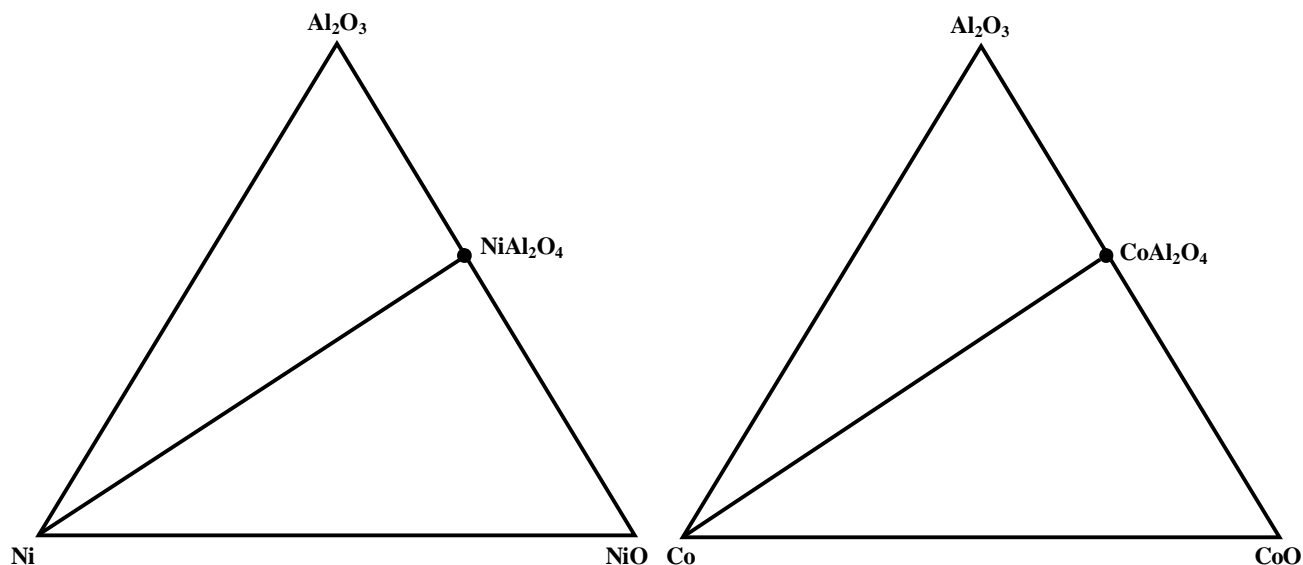
В состав данных систем, кроме образующих их компонентов, входят соединения $NiAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, которые однозначно сосуществует с металлом из геометро-топологических положений.

Исходя из этого строение данных физико-химических трехкомпонентных систем в области субсолидуса представлено на рисунке 1 и характеризуется наличием 1 внутренней конноды и 2 элементарными треугольниками в каждой из исследуемых систем, что согласуется с правилом Курнакова [10].

Результаты проведенных исследований. Результаты геометро-топологического анализа треугольников и фаз физико-химических систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$ приведены в таблицах 1 – 4.

Наибольшими площадями существования в физико-химических системах $(Ni, Co) - (NiO, CoO) - Al_2O_3$ и наименьшими степенями асимметрии обладают треугольники $Ni - NiAl_2O_4 - NiO$ и $Co - CoAl_2O_4 - CoO$ (578,0 и 576,4 %о соответственно).

Наибольшей вероятностью существования обладают металлические фазы Ni и Co , а также никелевые шпинели $NiAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$ (0,3333 отн. ед. для всех фаз). Полученные данные подтверждают результаты проведенных ранее расчетов и обоснование выбора областей составов композиционных волокнистых материалов с металлической матрицей вблизи коннод $Ni - NiAl_2O_4$ и $Co - CoAl_2O_4$.

Рис. 1 – Структура трехкомпонентных систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃ в области субсолидусаТаблица 1 – Площади элементарных треугольников физико-химической системы Ni – NiO – Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии
1	Ni – NiAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃	0,422	2,37
2	Ni – NiAl ₂ O ₄ – NiO	0,578	1,73
Сумма	-	1,000	

Таблица 2 – Геометро-топологическая характеристика фаз физико-химической системы Ni – NiO – Al₂O₃

Соединение	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких треугольниках существует	Площадь существования, S _i , %	Вероятность существования, ω
Ni	3	2	1000,0	0,3333
NiO	2	1	578,0	0,1927
Al ₂ O ₃	2	1	422,0	0,1417
NiAl ₂ O ₄	3	2	1000,0	0,3333
Сумма	-	-	3000,0	1,0000

Таблица 3 – Площади элементарных треугольников физико-химической системы Co – CoO – Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии
1	Co – CoAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃	424,0	2,36
2	Co – CoAl ₂ O ₄ – CoO	576,0	1,74
Сумма	-	1000,0	-

Таблица 4 – Геометро-топологическая характеристика фаз физико-химической системы Co – CoO – Al₂O₃

Соединение	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких треугольниках существует	Площадь существования, S _i , %	Вероятность существования, ω
Co	3	2	1000,0	0,3333
CoO	2	1	576,0	0,1920
Al ₂ O ₃	2	1	424,0	0,1414
CoAl ₂ O ₄	3	2	1000,0	0,3333
Сумма	-	-	3000,0	1,0000

Выводы.

Таким образом, для получения композиционных материалов с металлической кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном с температурой эксплуатации свыше 1000 °С и стабильными параметрами

синтеза необходимо варьировать составы в непосредственной близости к коннодам, соединяющим металл и шпинельное соединение, количество которого следует увеличивать для повышения температуры эксплуатации.

Список литературы

1. Bracke P. Schurmans H., Verhoest J. *Inorganic Fibers and Composite Materials. A Survey of Recent Developments*. Oxford, Pergamon Press Publ., 1984, 170 p.
2. Clyne T. W., Winters P. J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge, Cambridge University Press Publ., 1992, 525 p.
3. Cuppoletti J. *Metal Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. Rijeka, In Tech Publ., 2011, 698 p.
4. Kainer K. U. *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Publ., 2006, 314 p.
5. Peters S. T. *Handbook of Composites*. London, Chapman&Hall Publ., 1998, 1120 p.
6. Аврамов Ю. С. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства / Ю. С. Аврамов, А. Д. Шляпин. – М.: МГИУ, 1999. – 206 с.
7. Портной К. И. Композиционные материалы на никелевой основе / К. И. Портной, Б. Н. Бабич, И. Л. Светлов. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
8. Шориоров М. Х. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей / [М. Х. Шориоров, А. И. Колпашников, В. И. Кос-тиков и др.]. – М.: Машиностроение, 1981. – 272 с.
9. Иващура М. Н. Оценка температур службы композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном / М. Н. Иващура // Вісник «ХП». – 2014. – № 27 (1070). – С. 34 – 40.
10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
2. Clyne T. W., Winters P. J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge, Cambridge University Press Publ., 1992, 525 p.
3. Cuppoletti J. *Metal Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. Rijeka, In Tech Publ., 2011, 698 p.
4. Kainer K. U. *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Publ., 2006, 314 p.
5. Peters S. T. *Handbook of Composites*. London, Chapman&Hall Publ., 1998, 1120 p.
6. Аврамов Ю. С., Шлыпин А. Д. *Novye kompozicionnye materialy na osnove neshmivajushhihsja komponentov: poluchenie, struktura, svojstva* [New Composite Materials Based on Immiscible Components: Obtaining, Structure, Properties]. Moscow, MSU Publ., 1999, 206 p.
7. Портной К. И., Бабич В. Н., Светлов И. Л. *Kompozicionnye materialy na nikel'noj osnove* [Composite materials based on nickel]. Moscow: Metallurgy Publ., 1979, 264 p.
8. Shorshorov M. Kh., Kolpashnikov A. I., Kostikov V. I., Kudinov V. V., Tikhonov A. S. *Voloknistye kompozicionnye materialy s metallicheskoj matricej* [Fibrous composite material with metal matrix]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1981, 272 p.
9. Ivashura M. N. *Ocenka temperatur sluzhby kompozicionnyh materialov s kobal'tovoj ili nikel'noj matricej i korundovym voloknom* [Rating service temperature composites with cobalt or nickel matrix and fiber corundum]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU KhPI Publ., 2014, No 27 (1070), pp. 34 – 40.
10. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [The multi-component oxide systems]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1970, 544 p.

Поступила (received) 30.05.2016

References (transliterated)

1. Bracke P. Schurmans H., Verhoest J. *Inorganic Fibers and Composite Materials. A Survey of Recent Developments*. Oxford, Pergamon Press Publ., 1984, 170 p.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Геометро-топологічний аналіз базових фізико-хімічних систем для отримання композиційних матеріалів з кобальтовою або нікелевою матрицею та корундовим волокном / М.М. Иващура // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 35 (1207). – С. 80 – 84. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Геометро-топологический анализ базовых физико-химических систем для получения композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном / М.Н. Иващура // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 35 (1207). – С. 80 – 84. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Geometric-topological analysis of the basic physical and chemical systems for the production of composite materials with cobalt or nickel matrix and fiber corundum / M.N. Ivashura // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – No. 35 (1207). – P. 80 – 84. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Иващура Марина Миколаївна – кандидат сільськогосподарських наук, доцент, Національний фармацевтичний університет, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії; тел.: (0572) 67-91-91; e-mail: physcollchem@nuph.edu.ua.

Ивашура Марина Николаевна – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, Национальный фармацевтический университет, доцент кафедры физической и коллоидной химии; тел.: (0572) 67-91-91; e-mail: physcollchem@nuph.edu.ua.

Ivashura Marina Nikolaevna – Candidate of Agricultural Sciences (Ph. D.), Docent, National University of Pharmacy, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry; tel.: (0572) 67-91-91; e-mail: physcollchem@nuph.edu.ua.