

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет»

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

*Учебное текстовое электронное издание
локального распространения*

Омск
Издательство ОмГТУ
2018

Составители: *Ю. К. Машков, В. А. Егорова, О. В. Малий*

Рецензент *Д. А. Негров*, к.т.н., доцент, зав. секцией «МиТКМ»

Нанотехнологии и наноматериалы : метод. указания к практ. занятиям / Минобрнауки России, ОмГТУ ; [сост.: Ю. К. Машков, В. А. Егорова, О. В. Малий]. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2018.

Методические указания разработаны для выполнения работ на практических занятиях по дисциплине «Нанотехнологии и наноматериалы» по определению физических и механических свойств полимерных нанокомпозитов расчетным методом с использованием экспериментальных данных и теоретических соотношений.

Предназначены для обучающихся по направлениям 28.03.02 «Наноинженерия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Омского государственного технического университета*

1 электронный оптический диск

Оригинал-макет издания выполнен в Microsoft Office Word 2007/2010 с использованием возможностей Adobe Acrobat Reader.

Минимальные системные требования:

- процессор Intel Pentium 1,3 ГГц и выше;
- оперативная память 256 Мб и более;
- свободное место на жестком диске 260 Мб и более;
- операционная система Microsoft Windows XP/Vista/7/10;
- разрешение экрана 1024×768 и выше;
- акустическая система не требуется;
- дополнительные программные средства Adobe Acrobat Reader 5.0 и выше.

Редактор *О. В. Маер*
Компьютерная верстка *Е. В. Беспаловой*

Сводный темплан 2018 г.
Подписано к использованию 05.03.18.
Объем 0,55 Мб.

Издательство ОмГТУ.
644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12
Эл. почта: info@omgtu.ru

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные и полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в различных областях современной техники. Обоснованное применение ПКМ и полимерных нанокомпозитов позволяет значительно повысить надежность и увеличить ресурс машин и технологического оборудования. Применение полимерных нанокомпозитов дает возможность также улучшить эксплуатационные, технико-экономические характеристики и технологичность изделий.

Полимерные нанокомпозиты на основе термопластичных полимеров отличаются высокой технологичностью, низкой себестоимостью, хорошими демпфирующими и антифрикционными свойствами и широко применяются в узлах трения машин в разнообразных условиях эксплуатации.

Практическое занятие 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Цель – ознакомиться с принципом действия разрывной машины и овладеть методикой определения характеристик механических свойств нанокompозитов: предела прочности, модуля упругости и относительного удлинения при растяжении образцов.

Краткая теория

Механические свойства твердых тел, используемых в качестве элементов приборов и машин, определяются их строением и структурой. Под строением твердых тел понимают расположение в пространстве и взаимодействие их частиц: атомов, ионов, молекул.

Под структурой понимают совокупность формы, размеров и характера взаимного расположения соответствующих фаз в металлах, сплавах, полимерных материалах. При этом *фазой* называют однородную составную часть системы, имеющую определенный химический состав, строение и свойства и отделенную от остальных составных частей системы поверхностью (границей) раздела.

Различают *макроструктуру* – строение металлов, полимеров, видимое невооруженным глазом или при небольшом увеличении в 10–20 раз, и *микроструктуру* – строение материала, наблюдаемое с помощью микроскопа при больших увеличениях в сотни и тысячи раз. При анализе структуры полимерных материалов применяется термин *надмолекулярная структура*, поскольку свойства полимеров реализуются и оцениваются на уровне надмолекулярной структуры. Фактически макромолекулы являются миниатюрными физическими телами, способными не только к изменению формы и размеров, но и к фазовым переходам. Свойства полимеров существенно зависят от способа упаковки макромолекул в полимерном теле, который и определяет его надмолекулярную структуру.

Рассмотрим кратко *механизм объемной прочности* полимеров. Структура полимеров способствует весьма неравномерному распределению

внутренних напряжений между отдельными макромолекулами. Главную нагрузку несут не более 20 % цепных макромолекул. В основе разрушения нагруженных молекул лежит термофлуктуационный механизм, согласно которому некоторые разрушенные связи восстанавливаются, но с увеличением нагрузки число актов разрушения превышает число восстановлений (рекомбинаций). Поэтому в соответствии с термофлуктуационной концепцией долговечность нагруженного тела как фундаментальная характеристика механической прочности отражает усредненную скорость процесса разрушения, связанного с накоплением повреждений в твердом теле. Основная закономерность, связывающая напряжение, абсолютную температуру и долговечность металлических и полимерных твердых тел, описывается уравнением долговечности Н. С. Журкова:

$$\tau = A \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (1.1)$$

где A – постоянная, зависящая от вида материала (металл, полимер и др.); U_0 – энергия активации процесса разрушения при отсутствии напряжения; σ – напряжение; γ – структурно-чувствительный коэффициент; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Уравнение Н. С. Журкова отражает температурно-временную зависимость прочности твердых тел при одноосном нагружении растяжением. В то же время в условиях трения поверхностные слои трущихся тел испытывают напряжения различного вида и значительные деформации, приводящие к возникновению и накоплению дефектов, а также к структурно-фазовым превращениям, которые сопровождаются изменением внутренней энергии, энтропии и других термодинамических параметров.

Следовательно, в объеме образцов при одноосном и других видах нагружения и деформации, в том числе при фрикционном взаимодействии, в поверхностных слоях твердых тел происходят однотипные структурно-энергетические изменения. Эти изменения приводят к постепенному накоплению микродефектов и разрушению деталей машин, а также к изнашиванию трущихся поверхностей.

Используя разрывную машину, можно проводить испытания образцов материалов при растяжении. При увеличении усилия растяжения, направленного вдоль оси образца, последний деформируется, увеличиваясь в длине. Разрывная машина, например «Zwick/Roell» (рис. 1.1), позволяет получать графические зависимости в координатах «усилие-деформация» при увеличении нагрузки до момента разрушения (разрыва) образца (рис. 1.2).

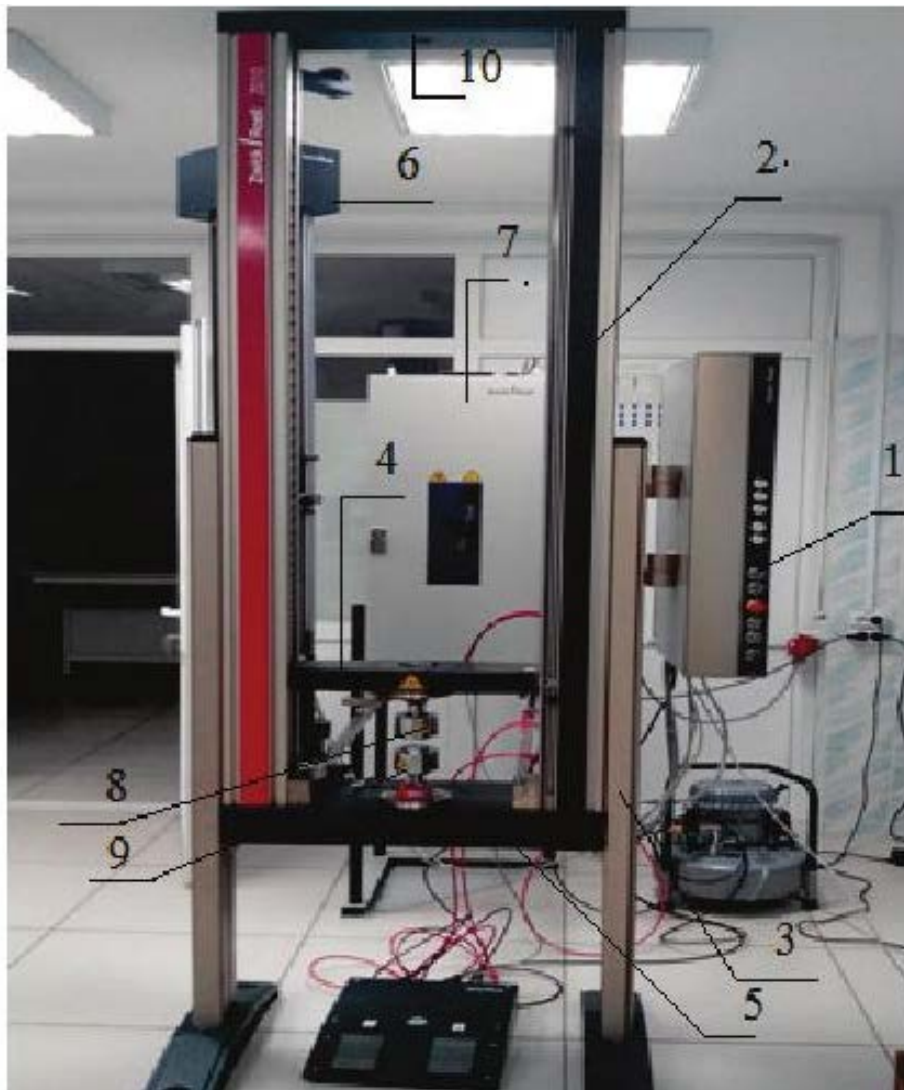


Рис. 1.1. Универсальная разрывная машина «Zwick/Roell»:

- 1 – пульт управления; 2 – станина; 3 – опора;
- 4 – средняя траверса (подвижная); 5 – нижняя траверса (неподвижная);
- 6 – экстензометр; 7 – термокамера; 8 – верхний зажим (подвижный);
- 9 – нижний зажим (неподвижный); 10 – верхняя траверса (неподвижная)

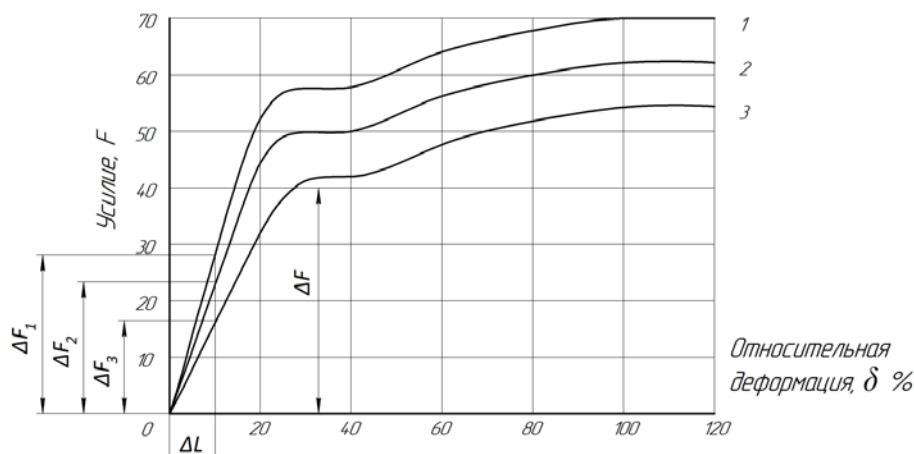


Рис. 1.2. График зависимости усилия от относительной деформации образцов: 1, 2, 3

Экспериментальные зависимости «усилие-деформация» имеют нелинейный характер, отражающий особенности процесса структурно-энергетических изменений в ПКМ при различной степени деформации.

Методика определения характеристик механических свойств

Используя экспериментальные графики зависимости усилия от относительной деформации, можно расчетным путем (по формулам (1.2), (1.3), (1.4)) определить характеристики механических свойств полимерных нанокомпозитов: предел прочности σ_B , модуль упругости E и относительное удлинение δ :

$$\sigma_B = \frac{F_{\max}}{b \cdot h}, \quad (1.2)$$

где F_{\max} – максимальное усилие, предшествующее разрушению образцов, Н; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм (рис. 1.3).

Относительное удлинение при растяжении определяется по формуле

$$\delta = \frac{\Delta L}{L}, \quad (1.3)$$

где L – начальная (расчетная) длина образца ($L = 40$ мм); ΔL – абсолютное увеличение расчетной длины образца при растяжении до разрыва.

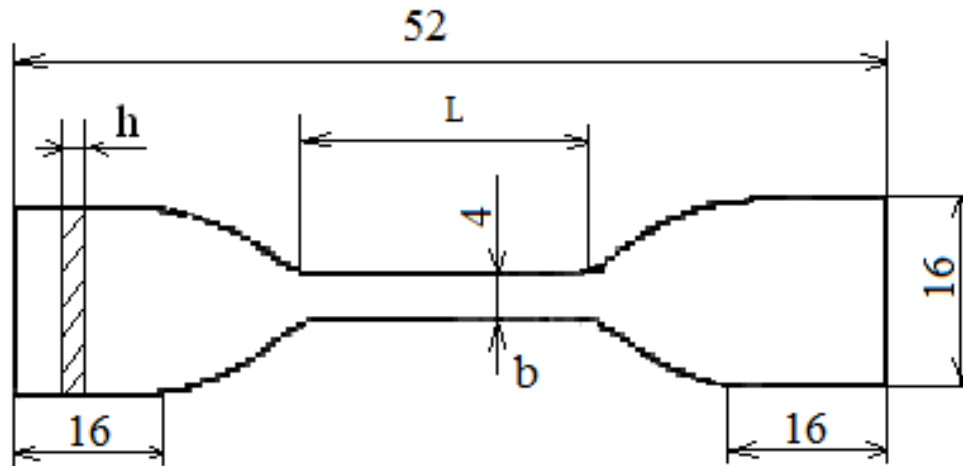


Рис. 1.3. Образец ПКМ для испытания на растяжение:
b – ширина образца; *L* – начальная расчетная длина образца;
h – толщина образца

Модуль упругости *E* определяется производной (градиентом) зависимости напряжения от деформации, то есть тангенсом угла наклона диаграммы «напряжение-деформация» от величины усилия ΔF по формуле

$$E = \frac{\Delta F}{b \cdot h} \cdot \frac{1}{\Delta L}, \quad (1.4)$$

где ΔF – приращение нагрузки при увеличении расчетной длины образца на линейном участке графика; ΔL – увеличение расчетной длины образца при изменении нагрузки на величину ΔF (рис. 1.2).

Задание

1. Используя графики зависимостей *F* от δ для образцов 1, 2, 3, по формулам (1.2)–(1.4) произведите расчет характеристик механических свойств: предела прочности σ_B , модуля упругости *E* и относительного удлинения δ . При расчете модуля упругости величину ΔL в единицах длины определяйте по формуле (1.3).

2. Сделайте выводы о взаимосвязи параметров механических свойств исследуемых нанокompозитов при растяжении образцов.

Контрольные вопросы

1. Уравнение Н. С. Журкова как температурно-временная зависимость прочности твердых тел при различных видах нагружения и деформации.
2. Общая характеристика объекта исследования – полимерного композиционного материала.
3. Методика расчета предела прочности – последовательность расчетных операций.
4. Особенности методики расчета модуля упругости при растяжении.

Практическое занятие 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПТФЭ-КОМПОЗИТОВ С ПОЛИДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Цель – ознакомиться с методами определения плотности материалов (гидростатический, пикнометрический); освоить методику расчетного определения плотности композитов на основе ПТФЭ.

Краткая теория

Истинная плотность – отношение массы тела к объему его компактного непористого скелета. Для частично кристаллических полимеров расчет истинной плотности по данным рентгеноструктурного анализа невозможен, и все методы измерения плотности дают значения, в той или иной степени приближающиеся к истинному. Это связано с наличием пор в любом композиционном материале.

Известные методы определения плотности материалов относятся к косвенным методам, характеризующим структурные изменения, происходящие в материале под влиянием внешних энергетических воздействий. Плотность является структурно-чувствительной характеристикой состояния полимерной матрицы и композиционного материала. Определение

плотности позволяет получить дополнительную информацию о морфологических особенностях надмолекулярной структуры и состоянии матрицы полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Метод гидростатического взвешивания – самый простой и доступный метод определения плотности материалов, позволяющий оценить влияние наполнителя на состояние полимерной матрицы и плотности композита при варьировании содержания наполнителей. При использовании данного метода необходимо провести взвешивание образцов в воздухе и в жидкости. Тогда плотность ρ_{Γ} , определяемую общим объемом твердого остова образца и его пор, можно рассчитать по формуле

$$\rho_{\Gamma} = \rho_{\text{ж}} \cdot \frac{m}{m - m_{\text{ж}}}, \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; m , $m_{\text{ж}}$ – масса образца в воздухе и жидкости соответственно.

Но значительная пористость многих материалов не позволяет считать гидростатическую плотность истинной. Наиболее близкими к истинному значению плотности материала являются значения, полученные пикнометрическим методом. Принцип работы стандартного пикнометра газового вытеснения, предназначенного для определения объема твердых тел, основан на вытеснении из камеры с исследуемым образцом объема газа, равного объему только истинной твердой фазы. При этом определяют так называемую эффективную плотность материала с помощью пикнометрических веществ, заполняющих поровое пространство. Наиболее подходящим пикнометрическим веществом является гелий: атом гелия обладает наименьшим кинетическим размером ($d_{\text{к}} = 0,255$ нм) и способен проникать в мельчайшие поры самых разнообразных материалов. Поведение гелия наиболее близко к поведению идеального газа, а его адсорбируемость как одноатомного газа с малой массой при обычных условиях пренебрежимо мала. Эффективная плотность, измеренная по гелию, для большинства пористых тел (за исключением микропористых структур) может быть

принята с малой долей ошибки за истинную плотность. Применение пикнометрического метода определения плотности материалов позволяет рассчитать значение плотности матрицы, наиболее приближенное к истинному.

Методика определения плотности ПТФЭ-композитов с полидисперсным наполнителем

Для определения плотности ПТФЭ-композитов было проведено взвешивание образцов композитов с разной концентрацией полидисперсного скрытокристаллического графита (СКГ) на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Результаты взвешивания представлены в табл. 2.1 (образцы № 1–6). Здесь m – масса образца материала по результатам взвешивания в воздухе, $m_{ж}$ – масса образца материала по результатам взвешивания в воде; $\rho_{Гсв}$ – гидростатическая плотность ПКМ при свободном спекании; $\rho_{Гз}$ – гидростатическая плотность ПКМ при спекании в зажимах:

Таблица 2.1

№ образца	Материал	Свободное спекание		$\rho_{Гсв}$, г/см ²	Спекание в зажимах		$\rho_{Гз}$, г/см ²
		m , г	$m_{ж}$, г		m , г	$m_{ж}$, г	
1	ПТФЭ	2,4748	1,3477		2,5074	1,3648	
2	ПТФЭ + 3 % СКГ	2,1799	1,1809		2,4629	1,3331	
3	ПТФЭ + 5 % СКГ	2,3820	1,2807		2,4293	1,3082	
4	ПТФЭ + 10 % СКГ	2,0015	1,0413		2,3951	1,2781	
5	ПТФЭ + 15 % СКГ	2,6371	1,3829		2,4956	1,3127	
6	ПТФЭ + 20 % СКГ	2,2104	1,1495		2,2774	1,1875	
7	ПТФЭ + 10 % УВ	1,9134	0,9910		2,4213	1,2670	
8	ПТФЭ + 5 % УВ + + 20 % СКГ	1,9272	1,0122		2,2567	1,1890	
9	ПТФЭ + 10 % УВ + + 20 % СКГ	2,2124	1,0800		2,3252	1,1657	

При синтезе образцов материалов использовалась стандартная технология сухого смешивания композитов с последующим холодным прессованием и свободным спеканием заготовки. Помимо свободного спекания образцов применялся режим спекания образцов в горизонтальных зажимах, ограничивающих тепловое расширение композиционного материала в направлении прессования заготовки.

В табл. 2.1 также приведены результаты взвешивания образцов ПКМ, содержащих 10 масс.% углеродного волокна (УВ) – образец № 7, и ПКМ с разным процентным соотношением УВ и СКГ – образцы № 8, 9.

При измерении массы образцов использовалась тонкая медная проволока, поэтому в формулу (2.1) следует ввести поправки, учитывающие влияние проволоки:

$$\rho_{Г} = \rho_{Ж} \cdot \frac{m - m_{П1}}{(m - m_{П1}) - (m_{Ж} - m_{П2})}, \quad (2.2)$$

где $m_{П1}$ – масса проволоки в воздухе, г ($m_{П1} = 0,0444$); $m_{П2}$ – масса проволоки в воде, г ($m_{П2} = 0,0419$); $\rho_{Ж}$ – плотность дистиллированной воды, г/см³ ($\rho_{Ж} = 1$).

Для определения плотности материалов пикнометрическим методом использован автоматизированный газовый пикнометр AccuPyc-1330 фирмы Micromeritics Instrument Corporation (производство США). Методика проведения эксперимента включала несколько продувок камеры с образцом ПКМ гелием, чтобы удалить загрязнения с поверхности образца и обеспечить проникновение гелия в поры образца ПКМ. Исследуемые образцы перед помещением в камеру предварительно просушивали при 200 °С в течение 1,5–2 часов. Плотность образцов вычислялась автоматически по стандартной программе пикнометра.

Задание 1

1. Используя данные табл. 2.1 для образцов № 1–6 по формуле (2.2) рассчитайте гидростатическую плотность композиционных материалов при свободном спекании $\rho_{Гсв}$ и при спекании в зажимах $\rho_{Гз}$. Результат занесите в табл. 2.1.

2. Используя полученные результаты, постройте графики зависимости гидростатической плотности композитов от концентрации СКГ. Для удоб-

ства сопоставления результатов построение проводите, применяя одну систему координат для образцов, изготовленных с помощью разных технологий спекания.

3. Сопоставьте полученные результаты и сделайте выводы.

4. Используя формулу (2.2), рассчитайте гидростатическую плотность образцов композитов № 7–9. Результат занесите в табл. 2.1.

5. Сопоставьте результаты для образцов № 4 и № 7, сделайте выводы.

6. Сопоставьте результаты для образцов № 6, 8 и № 9, сделайте выводы.

Задание 2

В табл. 2.2 приведены результаты измерений плотности композиционных материалов пикнометрическим методом. Здесь $\rho_{Псв}$ – пикнометрическая плотность при свободном спекании; $\rho_{Пз}$ – пикнометрическая плотность при спекании в зажимах:

Таблица 2.2

№ образца	Материал	$\rho_{Псв}$, г/см ³	$\rho_{Пз}$, г/см ³
1	ПТФЭ	2,198	2,202
2	ПТФЭ + 3 % СКГ	2,189	2,193
3	ПТФЭ + 5 % СКГ	2,186	2,184
4	ПТФЭ + 10 % СКГ	–	2,179
5	ПТФЭ + 15 % СКГ	2,180	2,177
6	ПТФЭ + 20 % СКГ	2,178	2,160

1. По данным табл. 2.2 постройте графики зависимости плотности композитов от концентрации СКГ. Для удобства сопоставления результатов построение проводите, используя одну систему координат для образцов, изготовленных с применением разных технологий спекания.

2. Проанализируйте зависимости, полученные для образцов композиционных материалов, изготовленных по разным технологиям. Сделайте выводы.

3. Сопоставьте полученные концентрационные зависимости для пикнометрической плотности с зависимостями для гидростатической плотности. Сделайте выводы.

Контрольные вопросы

1. Плотность как характеристика материала.
2. Метод гидростатического взвешивания. Недостатки метода.
3. Пикнометрический метод определения плотности.
4. Методика определения плотности композитов в данной работе.

Практическое занятие 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МАТРИЦЫ ПТФЭ-КОМПОЗИТОВ

Цель – ознакомиться с методикой расчетного определения плотности полимерной матрицы ПТФЭ-композитов.

Краткая теория

Основой ПКМ является полимер, называемый в этом случае матрицей. Плотность матрицы ρ_M – это плотность полимера в составе композиционного материала. Введение наполнителей различной химической природы и дисперсности оказывает влияние на плотность полимера в композите и, в конечном счете, на структуру и свойства материала. Зная плотность матрицы, можно оценить влияние наполнителя на подвижность его макромолекул. Взаимодействие полимерных цепочек с поверхностью наполнителя связано с адсорбцией сегментов макромолекул на активных центрах наполнителя, приводящей к уменьшению их подвижности с увеличением концентрации наполнителя вследствие увеличения энергии активации движения сегментов. Такое уменьшение подвижности в слоях, контактирующих с поверхностью наполнителя, изменяет условия кристаллизации и приводит к изменению конформаций цепей макромолекул полимера.

Методика определения плотности матрицы ПТФЭ-композитов

Непосредственное измерение плотности матрицы выполнить невозможно, поэтому ее оценку проводят расчетными методами.

Представим объем V_B , занимаемый веществом, состоящим из объема V_H , занимаемого наполнителем, и объема V_M , занимаемого матрицей:

$$V_B = V_H + V_M. \quad (3.1)$$

При этом

$$V_B = \frac{m}{\rho_H}, \quad (3.2)$$

где m – масса вещества, равная показаниям весов при взвешивании в воздухе; ρ_H – плотность наполнителя;

$$V_M = \frac{m_M}{\rho_M} = \frac{(1 - \varphi) \cdot m}{\rho_M}, \quad (3.3)$$

где m_M – масса матрицы; ρ_M – плотность матрицы;

$$V_H = \frac{m_H}{\rho_H} = \frac{\varphi \cdot m}{\rho_H}, \quad (3.4)$$

где m_H – масса наполнителя; φ – массовое содержание наполнителя; m – масса вещества, равная показаниям весов при взвешивании в воздухе; ρ_H – плотность наполнителя.

Подставив (3.2) и (3.4) в (3.3) и приняв за истинную плотность пикнометрическую, получим выражение для расчета плотности матрицы:

$$\rho_M = \frac{1 - \varphi}{\frac{1}{\rho_{\Pi}} - \frac{\varphi}{\rho_H}}. \quad (3.5)$$

Задание

1. Для образцов материалов № 1–6 по формуле (3.5) рассчитайте плотность матрицы при свободном спекании $\rho_{МСВ}$ и плотность матрицы при спекании в зажимах $\rho_{МЗ}$. Используйте заданные в табл. 3.1 значения:

пикнометрической плотности при свободном спекании $\rho_{Псв}$; пикнометрической плотности при спекании в зажимах $\rho_{Пз}$; массового содержания наполнителя φ . Плотность СКГ $\rho_H = (2,112 \pm 0,002)$ г/см³. Плотность углеродного волокна $\rho_{УВ} = (1,821 \pm 0,002)$ г/см³. Результаты занесите в табл. 3.1:

Таблица 3.1

№ образца	Материал	φ	$\rho_{Псв}$	$\rho_{Пз}$	$\rho_{Мсв}$	$\rho_{Мз}$
			г/см ³			
1	ПТФЭ		2,198	2,202		
2	ПТФЭ + 3 % СКГ		2,189	2,193		
3	ПТФЭ + 5 % СКГ		2,186	2,184		
4	ПТФЭ + 10 % СКГ		–	2,179		
5	ПТФЭ + 15 % СКГ		2,180	2,177		
6	ПТФЭ + 20 % СКГ		2,178	2,160		
7	ПТФЭ + 10 % УВ		2,196	2,193	–	
8	ПТФЭ + 5 % УВ + 20 % СКГ		2,168	2,178	–	
9	ПТФЭ + 10 % УВ + 20 % СКГ		–	2,154	–	

2. С учетом полученных результатов постройте графики зависимости плотности матрицы композитов от концентрации СКГ. Для удобства сопоставления результатов построение проводите, используя одну систему координат для образцов, изготовленных с помощью разных технологий спекания.

3. Сопоставьте полученные результаты и сделайте выводы.

4. Рассчитайте плотности матрицы образцов композитов № 7–9, используя формулу (3.5). Результаты занесите в табл. 3.1.

5. Сопоставьте результаты для образцов № 4 и № 7, сделайте выводы.

6. Сопоставьте результаты для образцов № 6, 8 и № 9, сделайте выводы.

Контрольные вопросы

1. Плотность матрицы и способы ее определения.

2. Методика определения плотности матрицы в данной работе.

Практическое занятие 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ МАТЕРИАЛА

Цель – ознакомиться и освоить методику определения пористости различных материалов.

Краткая теория

Пористость – скалярная величина, численно равная общему объему пор (пустот) в единице объема образца материала:

$$P = \frac{V_P}{V_0}. \quad (4.1)$$

Пористость может принимать значения от 0, что соответствует объему образца материала без пор, до 1 (100 %). Стопроцентная пористость – это абстракция, но существуют материалы, пористость которых приближается к этому значению, например пены, аэрогели.

Пористость материалов обуславливает их газопроницаемость, способность к адсорбции, диффузию реагентов, оказывает влияние на адгезионную способность, теплопроводность, прочностные характеристики образцов.

Принято следующее разделение пор по размерам: макропоры (диаметр свыше 50 нм), мезопоры (диаметр от 2 до 50 нм) и микропоры (диаметр менее 2 нм). По однородности размеров пор материалы подразделяются на однороднопористые и разнороднопористые; по жесткости структуры пор – на жесткие и набухающие. Если поры материала сообщаются между собой, то такие поры считаются открытыми (взаимосвязанными), изолированные поры относятся к закрытым. Общая пористость материала учитывает суммарный объем открытых и закрытых пор.

Условно методы определения пористости подразделяются на экспериментальные и расчетные. К экспериментальным методам относятся жидкостная, ртутная и газовая порометрии, метод проницаемости, газодинамические, методы непосредственного наблюдения пор, капиллярные

и сорбционные. Использование большинства данных методов сопряжено с разрушением материала и требует наличия специализированной аппаратуры и высококвалифицированного персонала. При этом каждый метод имеет существенные ограничения применения к конкретным материалам.

Использование расчетных методов определения пористости позволяет быстро провести ее оценку по имеющимся экспериментальным данным.

Методика определения пористости

Одна из простых методик определения пористости базируется на законах физики.

При гидростатическом взвешивании на образец действуют сила реакции подвеса образца \vec{N} , выталкивающая сила \vec{F}_A и сила тяжести $m\vec{g}$. В соответствии со вторым законом Ньютона условие равновесия образца при взвешивании в жидкости:

$$0 = \vec{N} + \vec{F}_A + m\vec{g}.$$

С учетом направления векторов сил получим

$$N + F_A = mg, \quad (4.2)$$

при этом $N = m'g$, где $m'g$ – вес образца в жидкости; m' – показания весов при гидростатическом взвешивании; mg – модуль силы тяжести, действующей на образец в воздухе; m – масса вещества, равная показаниям весов при взвешивании в воздухе.

По закону Архимеда

$$F_A = \rho_{ж}gV_0,$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения; V_0 – объем, занимаемый образцом вместе с порами.

Примем

$$V_O = V_B + V_{II},$$

где V_B – объем, занимаемый веществом; V_{II} – объем пор, недоступных для жидкости при гидростатическом взвешивании.

Из определения плотности следует

$$V_B = \frac{m}{\rho}, \quad (4.3)$$

где ρ – истинная плотность вещества (плотность непористого скелета).

После подстановки величин в (4.1) получим

$$m'g + \rho_{Ж}g \left(\frac{m}{\rho} + V_{II} \right) = mg. \quad (4.4)$$

Отсюда

$$V_{II} = \frac{1}{\rho_{Ж}} \cdot \left[m \left(1 - \frac{\rho_{Ж}}{\rho} \right) - m' \right] = \frac{m}{\rho_{Ж}} - \frac{m}{\rho} - \frac{m'}{\rho_{Ж}} = \frac{m - m'}{\rho_{Ж}} - \frac{m}{\rho}.$$

Тогда

$$V_{II} = \frac{m}{\rho_{Г}} - \frac{m}{\rho} = m \left(\frac{1}{\rho_{Г}} - \frac{1}{\rho} \right),$$

где $\rho_{Г}$ – плотность вещества, определяемая гидростатическим методом.

Тогда пористость образца

$$\Pi = \frac{V_{II}}{V_O} = \frac{V_{II}}{V_B + V_{II}} = \frac{m \left(\frac{1}{\rho_{Г}} - \frac{1}{\rho} \right)}{\frac{m}{\rho} + m \left(\frac{1}{\rho_{Г}} - \frac{1}{\rho} \right)} = 1 - \frac{\rho_{Г}}{\rho}.$$

Если принять в качестве истинной плотности пикнометрическую плотность ρ_{II} , то получим

$$\Pi = \frac{V_{II}}{V_O} = 1 - \frac{\rho_{Г}}{\rho_{II}}. \quad (4.5)$$

Таким образом, данная методика позволяет оценить пористость материалов по результатам измерений плотности гидростатическим и пикнометрическим методами.

Задание

В табл. 4.1 приведены экспериментальные значения плотности композиционных материалов, изготовленных по разным технологиям. Здесь $\rho_{Псв}$ – пикнометрическая плотность при свободном спекании; $\rho_{Пз}$ – пикнометрическая плотность при спекании в зажимах; $\rho_{Гсв}$ – гидростатическая плотность материала при свободном спекании; $\rho_{Гз}$ – гидростатическая плотность материала при спекании в зажимах; $П_1$ – пористость материала при свободном спекании; $П_2$ – пористость материала при спекании в зажимах:

Таблица 4.1

№ образца	Материал	$\rho_{Псв}$	$\rho_{Пз}$	$\rho_{Гсв}$	$\rho_{Гз}$	$П_1$	$П_2$
		г/см ³				%	
1	ПТФЭ	2,198	2,202				
2	ПТФЭ + 3 % СКГ	2,189	2,193				
3	ПТФЭ + 5 % СКГ	2,186	2,184				
4	ПТФЭ + 10 % СКГ	–	2,179				
5	ПТФЭ + 15 % СКГ	2,180	2,177				
6	ПТФЭ + 20 % СКГ	2,178	2,160				
7	ПТФЭ + 10 % УВ	2,196	2,193				
8	ПТФЭ + 5 % УВ + 20 % СКГ	2,168	2,178				
9	ПТФЭ + 10 % УВ + 20 % СКГ	–	2,154				

1. Внесите в табл. 4.1 значения плотности материалов, определенные гидростатическим методом по формуле (4.1) с использованием результатов измерений, представленных в табл. 4.1.

2. Для образцов № 1–6 по формуле (4.5) рассчитайте пористость композиционных материалов. Результаты занесите в табл. 4.1.

3. С учетом полученных результатов постройте графики зависимости пористости композитов от концентрации СКГ. Для удобства сопоставления результатов построение проводите, используя одну систему координат для образцов, изготовленных с помощью разных технологий спекания. Сопоставьте полученные результаты и сделайте выводы.

4. Рассчитайте пористость образцов композитов № 7–9, используя формулу (4.5). Результат занесите в табл. 4.1.

5. Сопоставьте результаты для образцов № 4 и № 7, а также для образцов № 6, 8 и № 9, сделайте выводы.

Контрольные вопросы

1. Пористость как характеристика материала.
2. Методы определения пористости.
3. Методика определения пористости в данной работе.

Практическое занятие 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Цель – ознакомиться с устройством универсальной машины трения и освоить методику определения характеристик триботехнических свойств наноматериалов.

Краткая теория

Большинство современных технических систем, включающих приборы, машины, технологическое оборудование, имеют в своем составе подвижные сопряжения деталей из металлических и полимерных материалов, а также полимерных нанокомпозитов, образующих узлы трения (трибосистемы) различного типа. Контактное взаимодействие деталей при их относительном передвижении при работе машин сопровождается развитием сложных физико-химических процессов, приводящих к изменению структуры и свойств поверхностного слоя материалов сопряженных деталей. Современная наука о внешнем трении – пограничная область знаний, имеющих фундаментальное и прикладное значение. Ее содержание явля-

ется синтезом соответствующих разделов физики, химии, материаловедения. В 80-х годах XX в. утвердилось новое название науки о трении, изнашивании и смазке деталей машин – трибология. Следовательно, трибология как наука о трении и процессах, сопровождающих трение, охватывает экспериментально-теоретическое исследование физических, химических, биологических и других процессов и явлений, связанных с трением.

При полном анализе трибологических процессов в числе выходных параметров трибосистем одним из основных является такой важный параметр, как коэффициент трения. Он отражает результаты комплекса физико-химических процессов, сопровождающих трение двух тел, поэтому его нельзя относить к одному материалу или к одной детали рассматриваемой трибосистемы. Аналогично нельзя относить к одной детали важнейшую характеристику – износостойкость, определяемую скоростью и интенсивностью изнашивания, поскольку они зависят от всех элементов трибосистемы.

Согласно современным положениям коэффициент трения и интенсивность изнашивания являются нелинейными функциями физико-механических свойств материалов пары трения, условий работы и режимов трения (смазка, свойства и температура окружающей среды, контактное давление, скорость относительного движения).

Методика определения характеристик триботехнических свойств ПКМ (нанокомпозитов)

Определение характеристик триботехнических свойств композиционных материалов (скорости изнашивания и коэффициента трения) проводится по результатам испытаний образцов на универсальной машине трения, например марки «УМТ-2168», основные узлы и механизмы управления которой показаны на рис. 5.1.

Схема трения и рабочий узел машины трения показаны на рис. 5.2 и 5.3 соответственно.

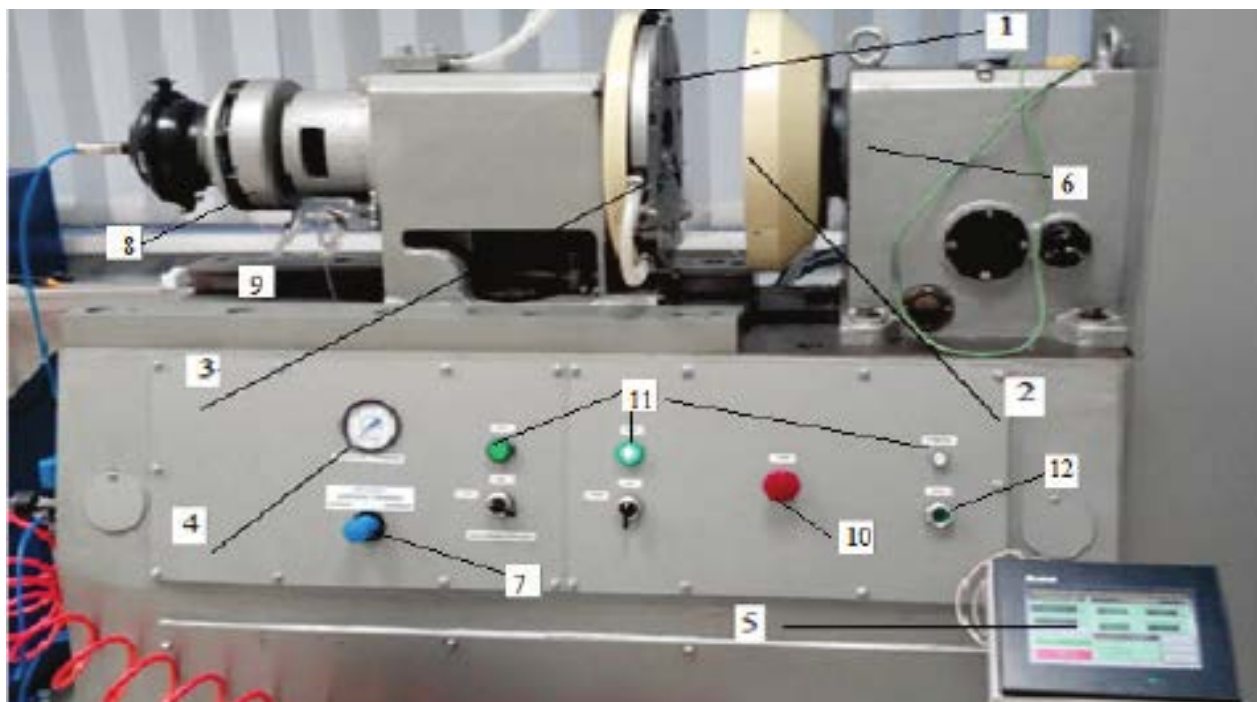


Рис. 5.1. Универсальная машина трения марки «УМТ-2168»:

- 1 – держатель образцов; 2 – кожух привода и контртело;
- 3 – механизм силоизмерителя; 4 – манометр контактного давления;
- 5 – блок электронно-программного комплекса; 6 – привод;
- 7 – регулятор давления; 8 – механизм для создания контактной нагрузки;
- 9 – датчик нагрузки; 10 – кнопка аварийного останова;
- 11 – индикаторы режимов работы; 12 – кнопка «Пуск»

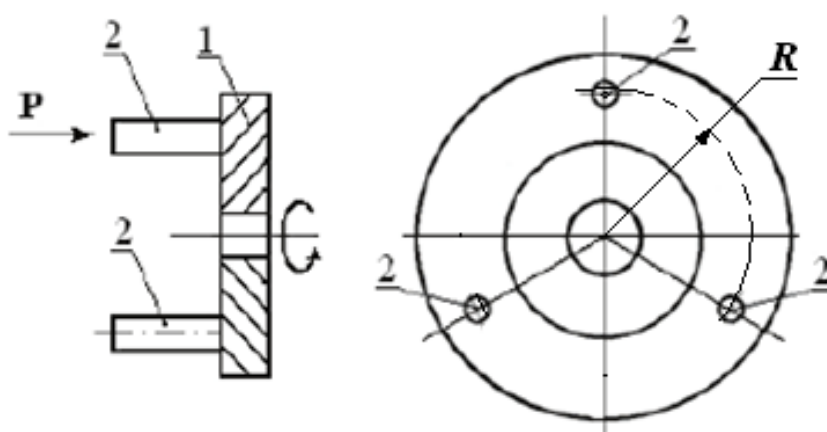


Рис. 5.2. Схема трения и расположения образцов:

- 1 – контртело; 2 – образец

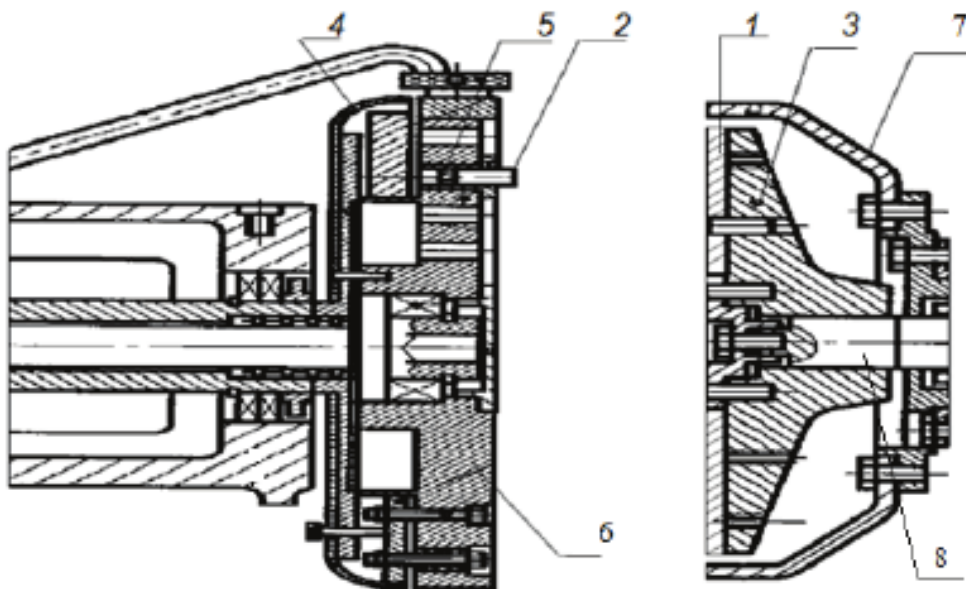


Рис. 5.3. Рабочий узел машины трения:

- 1 – контртело; 2 – образец; 3 – диск крепления контртела;
 4 – кожух силоизмерителя; 5 – зажимное устройство для держателей образцов;
 6 – силоизмеритель; 7 – защитный кожух привода; 8 – приводной вал

Полимерные образцы (нанокомпозиты) диаметром 5 мм перед началом испытания, после приработки и каждого этапа испытаний протираются салфеткой, смоченной в этиловом спирте. Окончание приработки оценивается по фактической площади контакта, которая должна составлять не менее $\frac{2}{3}$ номинальной площади контакта образца. Перед началом испытания образцы взвешивают на микроаналитических весах типа «ВЛР-200Г» с погрешностью не более 0,015 мг.

После приработки и взвешивания образцы устанавливаются в держатели образцов и в блок электронно-программного комплекса вводят параметры испытания:

- частоту вращения контртела;
- силу контактного взаимодействия, рассчитанную для трех образцов;
- схему трения (палец-диск, кольцо-кольцо, колодка-втулка).

Задание

1. Используя результаты измерения массы образцов и моментов трения по ранее проведенным испытаниям, определите среднее значение

момента трения и вычислите по формуле (5.1) массовую скорость изнашивания

$$J = \frac{m_1 - m_2}{\tau}, \quad (5.1)$$

где m_1 и m_2 – масса образца до и после испытания соответственно, г; τ – продолжительность испытания, ч; J – массовая скорость изнашивания, г/ч.

2. По результатам испытания трех образцов ПКМ определите среднее значение скорости изнашивания.

Коэффициент трения рассчитайте по формуле (5.2):

$$f = \frac{M_{тр}}{N \cdot R}, \quad (5.2)$$

где $M_{тр}$ – момент трения по показанию регистрирующего прибора, Н·м; R – радиус трения по средней линии дорожки трения на контртеле, мм; N – осевая нагрузка (сила нормального давления) на три образца, N определяется по формуле (5.3):

$$N = P \cdot 3S, \quad (5.3)$$

где P – контактное давление, МПа; $3S$ – площадь контакта трех образцов, м².

3. Результаты измерений и расчетов оформите в виде таблицы (табл. 5.1):

Таблица 5.1

№ образца	Частота вращения η , об/мин	Скорость скольжения V , м/с	Масса образца, г			J , г/ч	f
			m_1	m_2	Δm		
1							
2							
3							
Среднее значение							

4. Сформулируйте выводы по результатам исследования характеристик триботехнических свойств образцов ПКМ, отражающие характер изменения измеряемых параметров в процессе отклонения их от среднего значения.

Контрольные вопросы

1. Основные физико-химические процессы при фрикционном взаимодействии (трение и изнашивание твердых тел).

2. Технические характеристики универсальной машины трения марки «УМТ-2168».

3. Характеристики триботехнических свойств полимерных композиционных материалов пар трения.

4. Основные виды трения.

5. Методика определения скорости изнашивания и коэффициента трения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

1. В чём заключается междисциплинарность нанотехнологии и каково ее значение для научно-технического прогресса?
2. Перечислите приоритетные направления развития нанотехнологии.
3. Охарактеризуйте основные разновидности наноматериалов.
4. Какими размерами элементов структуры (слоев, частиц, пор) характеризуются наноматериалы?
5. В чём сходство и различие кластеров, наночастиц и нанопорошков?
6. Дайте общую характеристику структуры наноматериалов.
7. Просвечивающая (ПЭМ) и растровая (РЭМ) электронная микроскопия. Достоинства и недостатки методов ПЭМ, РЭМ и рентгеноструктурного анализа.
8. Назовите основные четыре метода получения консолидированных наноматериалов и дайте их характеристики.
9. Назовите основные виды методов порошковых технологий получения консолидированных наноматериалов.
10. Дайте общую характеристику структуры наноматериалов.
11. Дайте характеристику тубулярных и луковичных структур.
12. Основные размерные эффекты в наноматериалах.
13. Основные причины неравновесного состояния наноматериалов.
14. Влияние размера зерна на температуру фазовых переходов.
15. Чем обусловлены трудности изучения размерных эффектов в наноматериалах?
16. Сравните теплоемкость наноматериалов с теплоемкостью крупнокристаллических структур.
17. Тепловое расширение наноматериалов. Зависимость коэффициента объемного теплового расширения от размера кристаллитов.
18. Зависимость температуры плавления от размера наночастиц металлов в полимерах.
19. Зависимость энтальпии плавления от размера наночастиц.

20. Электросопротивление наноматериалов. Зависимость удельного электросопротивления от размера зерен и температуры металлов, нитридов, боридов.

21. Зависимости твердости, предела прочности и относительного удлинения от размера зерна.

22. Зависимости микротвердости и модуля Юнга от относительной плотности нанокристаллических структур.

23. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов.

24. Сравните характеристики механических свойств (предел прочности, модуль упругости, относительное удлинение) обычного и наноструктурного никеля.

25. Механизмы деформации и особенности механических свойств наноматериалов.

26. Порошковые технологии, их преимущества.

27. Виды порошков, используемых для получения наноматериалов.

28. Физические и химические методы получения порошков для производства наноматериалов.

29. Сущность конденсационного метода получения порошков (на примере установки Глейтера).

30. Метод высокоэнергетического измельчения (на примере установки с атритором). Механический синтез.

31. Плазмохимический синтез – метод масштабного получения ультрадисперсных порошков.

32. Методы консолидации ультрадисперсных наноструктур (прессование и спекание, горячее экструдирование и т. д.).

33. Влияние температуры на плотность. Способы уменьшения пористости консолидированных наноматериалов.

34. В чём состоят трудности использования порошковых консолидированных наноматериалов?

35. Опишите основные области применения нанопористых материалов.

36. Каковы преимущества применения наноматериалов для аккумуляторов?
37. Охарактеризуйте перспективы применения наноматериалов в электронике.
38. Приведите примеры применения наноматериалов в хирургии, травматологии, стоматологии.
39. Применение наноматериалов в биологии и медицине.
40. Материаловедческие проблемы в создании микро- и наноэлектромеханических систем.
41. Охарактеризуйте основные пути использования наноматериалов в машиностроении.
42. В чем состоят трудности использования порошковых комбинированных материалов?
43. В чем заключаются особенности применения катализаторов как одного из типовых наноматериалов?
44. Каковы преимущества применения наноматериалов для аккумуляторов?
45. Назовите основные области применения магнитных наноматериалов.
46. Для чего разрабатываются материалы с высокой электропроводностью и прочностью?
47. Охарактеризуйте перспективы применения наноматериалов в электронике.
48. Применение наноматериалов в сельском хозяйстве.
49. Опишите направления развития ДНК-нанотехнологий.
50. Особенности применения наноматериалов в электронной технике.
51. Применение наноматериалов при изготовлении фильтров тонкой очистки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
2. Кабаясин, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кабаясин ; пер. с японск. А. В. Хочояна. – М. : БИНОМ, Лаб. знаний, 2008. – 134 с.
3. Машков, Ю. К. Материалы и методы нанотехнологии : конспект лекций / Ю. К. Машков, О. В. Малий ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2014. – 136 с.
4. Машков, Ю. К. Трибофизика металлов и полимеров : монография / Ю. К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240 с.
5. Медведева, А. В. Классификация методов контроля пористости материалов / А. В. Медведева, Д. М. Мордасов, М. М. Мордасов // Вестн. ТГТУ. – 2012. – Т.18, № 3. – С. 749–754.
6. Наноматериалы и основы нанотехнологий : учеб. пособие / О. В. Кропотин [и др.]. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – 104 с.
7. Охлопкова, А. А. Модификация полимеров ультрадисперсными наполнителями / А. А. Охлопкова, А. А. Андрианова, С. Н. Попов. – Якутск : Изд-во СО РАН, 2003. – 224 с.
8. Плаченков, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченков, С. Д. Колосенцев. – Л. : Химия, 1988. – 176 с.
9. Плошкин, В. В. Материаловедение : учеб. пособие / В. В. Плошкин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во Юрайт, 2011. – 463 с.
10. Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах / Ю. К. Машков [и др.]. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. – 232 с.
11. Volume and Density Determinations for Particle Technologists. Paul A. Webb February 2001. Micromeritics Instrument Corp., World Wide Web www.micromeritics.com. 2/16/01