

УДК 669.018.44:543.42

А.Н. Раевских¹, Е.Б. Чабина¹, Н.В. Петрушин¹, Е.В. Филонова¹**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКОЙ И СПЛАВОМ ЖС32-ВИ, ПОЛУЧЕННЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ, ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И НАПРЯЖЕНИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-3-12

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифракции обратноотраженных электронов (ДОЭ) исследована структура образца в переходной области между монокристаллической подложкой с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$ из сплава ЖС32-ВИ и сплавом ЖС32-ВИ, полученным методом селективного лазерного сплавления на этой же подложке, после испытаний на растяжение при температуре 1100°C. Установлены структурные изменения в участках локальных разориентаций субзерен, вызванные повышенным уровнем микронапряжений.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, γ' -фаза, EBSD-анализ, монокристаллические образцы, кристаллографическая ориентация, микронапряжения.

A.N. Raevskikh¹, E.B. Chabina¹, N.V. Petrushin¹, E.V. Filonova¹**BOUNDARY BETWEEN SINGLE-CRYSTAL SUBSTRATE AND RECEIVED BY SELECTIVE LASER MELTING ALLOY ZhS32-VI STRUCTURAL AND PHASE CHANGES AFTER HIGH TEMPERATURES AND TENSION INFLUENCE INVESTIGATION**

By Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electrons Back Scattering Diffraction (EBSD) means sample structure in transitional area between single-crystal ZhS32-VI alloy substrate with crystallographic orientation $\langle 001 \rangle$ and alloy ZhS32-VI, received on the same substrate by selective laser melting, after traction tests at temperature 1100°C is investigated. Structural changes in local subgrains disorientation sites, caused by microtension raised level are established.

Keywords: selective laser melting, γ' -phase, EBSD-analysis, single-crystal samples, crystallographic orientation, microtension.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В последние годы наблюдается повышенное внимание к аддитивным технологиям (АДТ) – в частности к селективному лазерному сплавлению (СЛС), благодаря возможности производить из металлических сплавов детали сложной формы, которые невозможно изготовить традиционными методами литья и деформации [1, 2]. Это позволяет при минимизации расхода материала создавать элементы различных конструкций, что ведет к снижению стоимости готовых компонентов. Аддитивные технологии также

могут эффективно применяться для ремонтно-восстановительных работ деталей газотурбинных двигателей (ГТД) [3]. Применение жаропрочных никелевых сплавов для производства деталей ответственного назначения методом СЛС вызывает большой интерес [4–7].

Селективное лазерное сплавление – это метод сверхбыстрого лазерного сплавления заданных слоев гранулированного сплава по заданным алгоритмам экспонирования, которые определяют конечную геометрическую форму детали [8].

В авиационной промышленности и в энергетической отрасли использование сплавов на основе никеля обусловлено их свойствами, позволяющими работать при высоких температурах, в условиях переменного нагрева и охлаждения.

Исследования особенностей формирования структуры при СЛС жаропрочных сплавов на никелевой и железоникелевой основах проводятся как в России [9, 10], так и за рубежом [11–14], на ограниченной группе сплавов, распространенных в порошковой металлургии.

В процессе эксплуатации материала продолжительное действие напряжений при высоких температурах приводит к его деформации, а рост напряжений при непрерывной деформации – к разрушению материала детали.

Способность материала противостоять действию нагрузок при высоких температурах является важной характеристикой, которая зависит от структуры материала. Исследования жаропрочных никелевых сплавов с высоким содержанием γ' -фазы показали, что в процессе СЛС формируется градиент температур, который влияет на морфологию, размер и ориентационные параметры не только зерен, но и отдельных частиц образующихся фаз [15, 16]. Например, эпитаксиальный рост столбчатых зерен происходит вдоль направления построения детали, что приводит в процессе кристаллизации к формированию микроструктуры, подобной микроструктуре при направленной кристаллизации [17, 18]. В работе [19] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что на границах ячеек, сформировавшихся в процессе сверхбыстрой кристаллизации, наблюдаются дисперсные карбиды и большое количество дислокаций. В объеме ячейки кристаллизации присутствуют высокодисперсные частицы γ' -фазы.

Метод СЛС позволяет воздействовать на материал в твердой фазе с помощью заданных параметров синтеза (мощность лазера, скорость движения луча, стратегия сканирования и т. д.) для создания структур с уникальными свойствами. Для определения структурно-фазовой стабильности материала, способности к восстановлению деградированной структуры и для повышения надежности контроля степени повреждения и качества восстановления структуры необходимо изучать ее эволюцию [20, 21]. Для этого необходимы методы качественной и количественной оценки структуры, которые позволят установить закономерности структурно-фазовых изменений. Появляются новые измерительные задачи контроля структурно-геометрических характеристик материала.

Одним из методов оценки структуры является метод дифракции обратноотраженных электронов (ДОЭ или EBSD-анализ), позволяющий изучать кристаллографические особенности структуры локально, а не интегрально, т. е. с одного участка при анализе материала в современном растровом электронном микроскопе (РЭМ) можно получить информацию не только о структуре и химическом составе, но и о кристаллографических характеристиках. При этом метод при помощи различных алгоритмов картирования дает возможность определять распределение локальных участков микроструктуры с различным уровнем микронапряжений [22, 23].

В практике проектирования ГТД оценку конструкционной прочности основных деталей проводят на основе анализа напряженно-деформированного состояния [24]. В задачах диагностики конструкции и определения ее «слабых» мест – где в процессе эксплуатации начинается зарождение микро- и макротрещин – при анализе напряженно-деформированного состояния детали необходимо найти области с максимальной величиной упругопластической деформации, которые являются критерием для оценки этого состояния.

Установление связи критерия упругопластической деформации, используемого в теоретических расчетах при диагностировании наиболее нагруженных областей деталей ГТД, со структурно-фазовыми изменениями в микрообъемах материала является актуальной задачей.

Целью данного исследования являлось изучение структуры в переходной зоне между монокристаллической подложкой с КГО <001> из сплава ЖС32-ВИ и сплавом ЖС32-ВИ, полученным СЛС на этой подложке, после испытаний на растяжение при температуре 1100°C.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 10.4. «Технологии получения би- и полиметаллических естественноармированных металлических материалов методом прямого лазерного синтеза из металлических порошков» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [25].

Материалы и методы

Исследован образец после испытания на растяжение при температуре 1100°C в соответствии с ГОСТ 9651–84 из сплава ЖС32-ВИ, синтезированного методом СЛС. Образец для исследования изготовлен из заготовки, полученной методом СЛС, порошковой композиции сплава ЖС32-ВИ на монокристаллической подложке с КГО <001> из сплава ЖС32-ВИ, прошедшей вакуумный гомогенизирующий отжиг и горячее изостатическое прессование (ГИП) [26].

Исследования структуры проводили на оптическом микроскопе GX-51 фирмы Olympus и высокоразрешающем растровом электронном микроскопе 460XHR фирмы FEI Verios с интегрированной системой регистрации и анализа картин дифракции обратноотраженных электронов (HKL Nordlys System). При расшифровке собранных данных использовали программное обеспечение Channel 5. Описанные в работе карты ориентации зерен и микронапряжений построены вдоль направления построения образца.

Ориентация зерен показана на ориентационной карте (карта ориентировок) в соответствии с принятой цветовой кодировкой кристаллографических ориентаций по стереографическому треугольнику: красным обозначены плоскость или направление [001], синим – [111] и зеленым – [101].

Карта распределения микронапряжений (карта локальной разориентации) выделяет области с различным уровнем микронапряжений. На карте синим цветом обозначены области с минимальными микронапряжениями, зеленым – с более высокими, желтым – с самыми высокими в данной области анализа.

Результаты и обсуждение

Исследования структуры образца, полученного методом СЛС (рис. 1), показали, что в поперечном сечении наблюдается трековая структура (рис. 1, а). В продольном сечении треки имеют вид рядов ванн расплава спорадической (нерегулярной) формы (рис. 1, б). Микроструктура в объеме треков разбита на фрагменты, которые, в свою очередь, состоят из отдельных ячеек кристаллизации. По границам фрагментов и ячеек располагаются высокодисперсные (<0,1 мкм) выделения фаз. Следует отметить, что в поперечном сечении ячейки кристаллизации в центре треков равноосные, как и в зонах

перекрытия треков, но меньше по размеру, при этом по краям треков формируются ячейки кристаллизации столбчатой морфологии, направление которых радиально относительно контура треков.

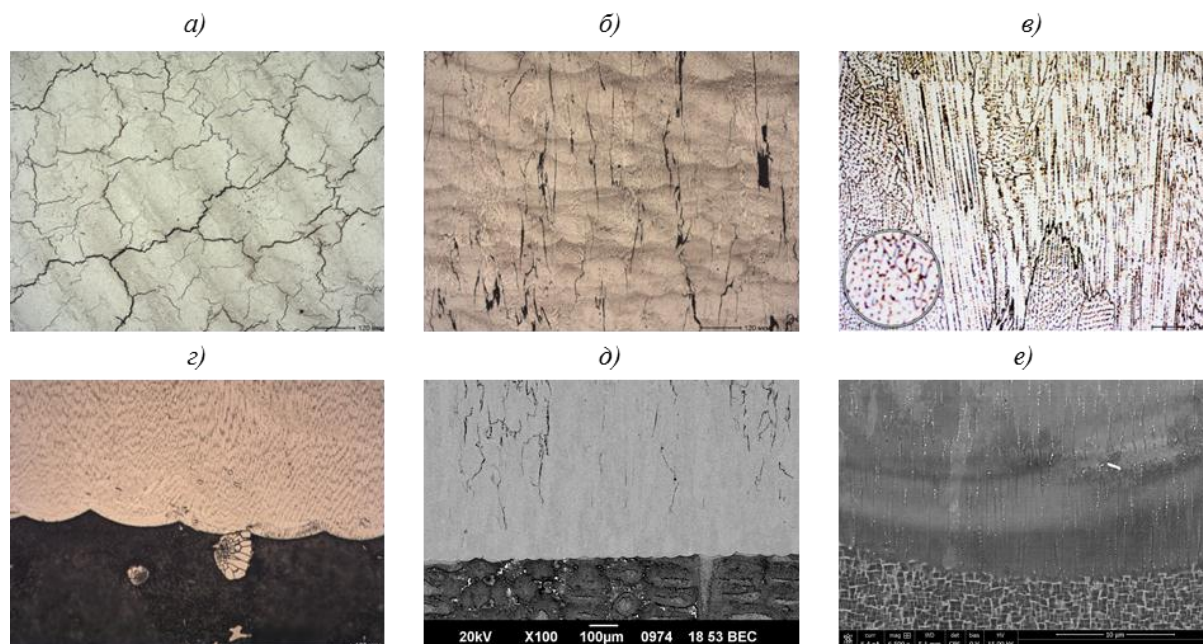


Рис. 1. Микроструктура образца сплава ЖС32-ВИ, синтезированного на монокристаллической подложке с КГО <001> в исходном состоянии:

a – в поперечном сечении; *б*, *в* – в продольном сечении; *г*, *д* – граница «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав»; *е* – микроструктура вблизи границы переходной зоны

В продольном сечении крупные фрагменты вытянуты в направлении построения материала, причем размер фрагментов больше, чем размер ванн расплава, а границы фрагментов не совпадают с границами ванн расплава. Образование сквозных фрагментов через ванны расплава связано с их эпитаксиальным зарождением и ростом. Фрагменты состоят из однонаправленных ячеек кристаллизации, которые вытянуты в направлении построения или имеют небольшое отклонение от направления построения. Выявлено также, что некоторые крупные фрагменты могут состоять из более мелких фрагментов, которые, в свою очередь, состоят из равноосных ячеек кристаллизации, а другие крупные фрагменты состоят исключительно из столбчатых ячеек кристаллизации. Особенно важно отметить, что внутри крупных фрагментов могут присутствовать отдельные ячейки кристаллизации или небольшие фрагменты, ориентация которых существенно отличается от ориентации фрагмента, внутри которого они расположены. Это может явиться одной из причин разориентации зерен, рекристаллизационных процессов или формирования ламеллярной структуры после термического воздействия (рис. 1, *в*).

Количество, размер и морфология выделений фаз по границам фрагментов и ячеек изменяются в зависимости от распределения в закристаллизовавшемся объеме образца: в объеме трека и в межтрековой структуре. Выделения фаз по границам ячеек могут быть как в виде прерывистых частиц, так и представлять собой сплошную сетку. Вероятно, это связано с колебаниями температурно-временных параметров кристаллизации от трека к треку и от слоя к слою в процессе СЛС, что подтверждается спорадичностью формы трека.

В продольном и поперечном сечениях по границам фрагментов различной ориентации наблюдаются микротрещины, отличающиеся траекторией распространения в продольном сечении и различной шириной раскрытия. Оценка трещин в поперечном сечении микрошлифа показала формирование повторяющегося узора. Вдоль контура единичного элемента узора трещины шире, чем внутри него. В продольном сечении также наблюдаются вытянутые зоны, в объеме которых наблюдаются трещины с различной шириной раскрытия, при этом траектория распространения большинства трещин проходит вдоль построения материала, а у остальных, с более «рваными» краями, – почти перпендикулярно направлению построения. Такое распределение и вид трещин могут служить одним из индикаторов распределения внутренних напряжений.

Исследования вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» в исходном состоянии (после СЛС) показали, что эта граница имеет волнообразный вид, который обусловлен прохождением луча и формированием треков в процессе СЛС (рис. 1, з). Вдоль границы наблюдается резкий переход от микроструктуры подложки к микроструктуре синтезированного сплава (рис. 1, д).

Микроструктура подложки вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» характерна для сплава ЖС32-ВИ в литом состоянии: в осях и в межосных пространствах наблюдается γ' -фаза кубической морфологии и разного размера; в межосных пространствах присутствуют карбиды в виде «китайских иероглифов» (рис. 1, д).

Синтезированный материал вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» имеет характерную для процесса СЛС и формирующуюся при быстрой кристаллизации расплава ячеистую микроструктуру. По границам ячеек присутствуют мелкие карбидные выделения. На некоторых участках вдоль границы перехода в синтезированном материале наблюдаются слои (толщиной до 20 мкм), состоящие из ячеек кристаллизации, по границам которых количество и размер карбидных выделений меньше. Данные слои чередуются с областями, в которых количество карбидных выделений резко увеличивается (рис. 1, е). Одной из возможных причин наблюдаемого эффекта могут быть конвективные потоки расплава, формирующиеся при СЛС. При этом в других участках такого слоя не наблюдается, но могут присутствовать единичные карбиды глобулярной морфологии, наличие которых может быть обусловлено наплавлением сплава в междендритной области.

Исследования вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» после термической обработки (ТО) и испытаний на растяжение при температуре 1100°C (рис. 2) показали, что микроструктура подложки характерна для сплава ЖС32-ВИ после ТО, а в объеме синтезированного материала наблюдается разнотекстурированная структура (рис. 2, а).

Граница «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» после ТО и испытаний на растяжение имеет более плавный и вытянутый вид, чем в исходном состоянии, и представляет собой глобулярные карбиды совместно с выделениями зернограничной γ' -фазы. Зернограничные выделения γ' -фазы имеют форму, отличающуюся от кубической, и размер до 2–3 мкм (рис. 2, з).

В материале подложки вдоль всей границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» наблюдаются участки с деградированными частицами γ' -фазы, которые связаны между собой, – ламели. Направление ламелей совпадает с направлением фронта кристаллизации ванн расплава – показано стрелкой (рис. 2, д).

В наплавленном материале зерна вытянуты вдоль направления построения, некоторые из них с небольшим отклонением, что может быть связано с различным строением фрагментов, включая их ориентационные особенности. В объеме зерен наблюдается гетерофазная структура: частицы γ' -фазы одного размера, преимущественно кубической морфологии; дискретные глобулярные карбиды разного размера и карбидные строчки, вытянутые

вдоль построения материала. Границы зерен в основном ортогональны границе переходной зоны, а их строение аналогично границе «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав». В объеме некоторых зерен можно наблюдать участки с деградированными частицами γ' -фазы – тонкие границы (рис. 2, в – показаны стрелками) и двойники (рис. 2, б). Вдоль направления построения по границам зерен присутствуют трещины.

В материале синтезированного сплава вдоль всей границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» периодически наблюдается слой, содержащий только частицы γ' -фазы кубической морфологии, размер которых резко увеличивается, а количество уменьшается при достижении определенной толщины наплавленного объема материала, и при этом появляются карбиды (рис. 2, е). Вдоль всей границы в наплавленных на участки подложки зонах, содержащих карбиды, также выявлено частичное растворение этих карбидов и выделение новых в виде дискретных глобулярных карбидов (рис. 2, ж).

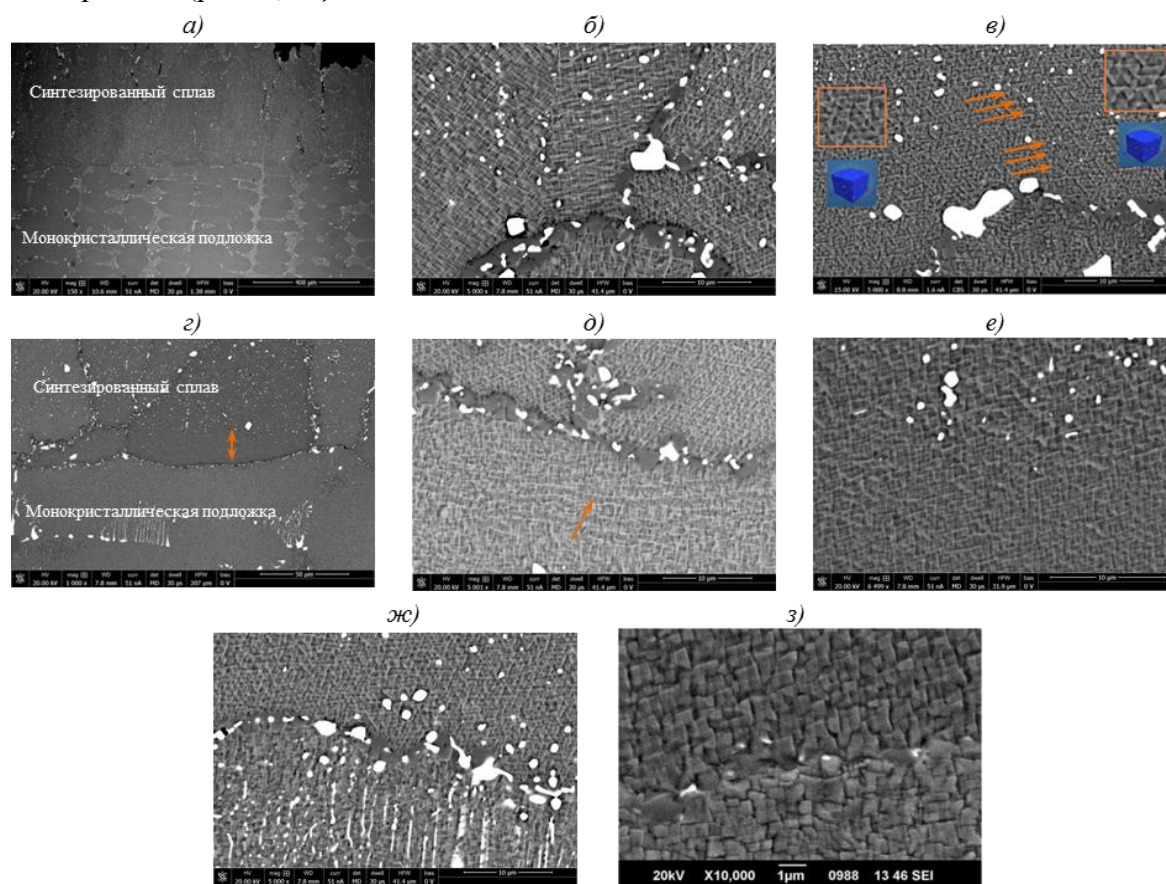


Рис. 2. Микроструктура образца сплава ЖС32-ВИ в зоне границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» после термической обработки и испытаний на растяжение при температуре 1100°C:

а – общий вид; б, в – строение границ зерен; г–з – особенности структуры вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав»

Следует отметить, что вдоль границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» обнаружены единичные узкие участки, где наблюдается автоэпитаксия, т. е. процесс при котором кристаллографическая ориентация наращиваемого слоя наследует кристаллографическую ориентацию подложки, что подтверждается кубической морфологией и схожим размером частиц γ' -фазы с интерметаллидными частицами подложки, а также отсутствием видимой границы между подложкой и синтезированным сплавом (рис. 2, з).

Структура вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» изучена также методом EBSD-анализа (рис. 3). Анализ данных ориентационной карты показал, что зерна синтезированного на монокристаллической подложке материала имеют различную ориентацию. В структуре присутствуют зерна, которые имеют КГО, близкую к $\langle 001 \rangle$, что свидетельствует о наследственной КГО от монокристаллической подложки (1 – на рис. 3, а). При оценке микроструктуры данных зерен установлено, что частицы γ' -фазы ориентированы аналогично интерметаллидным частицам подложки.

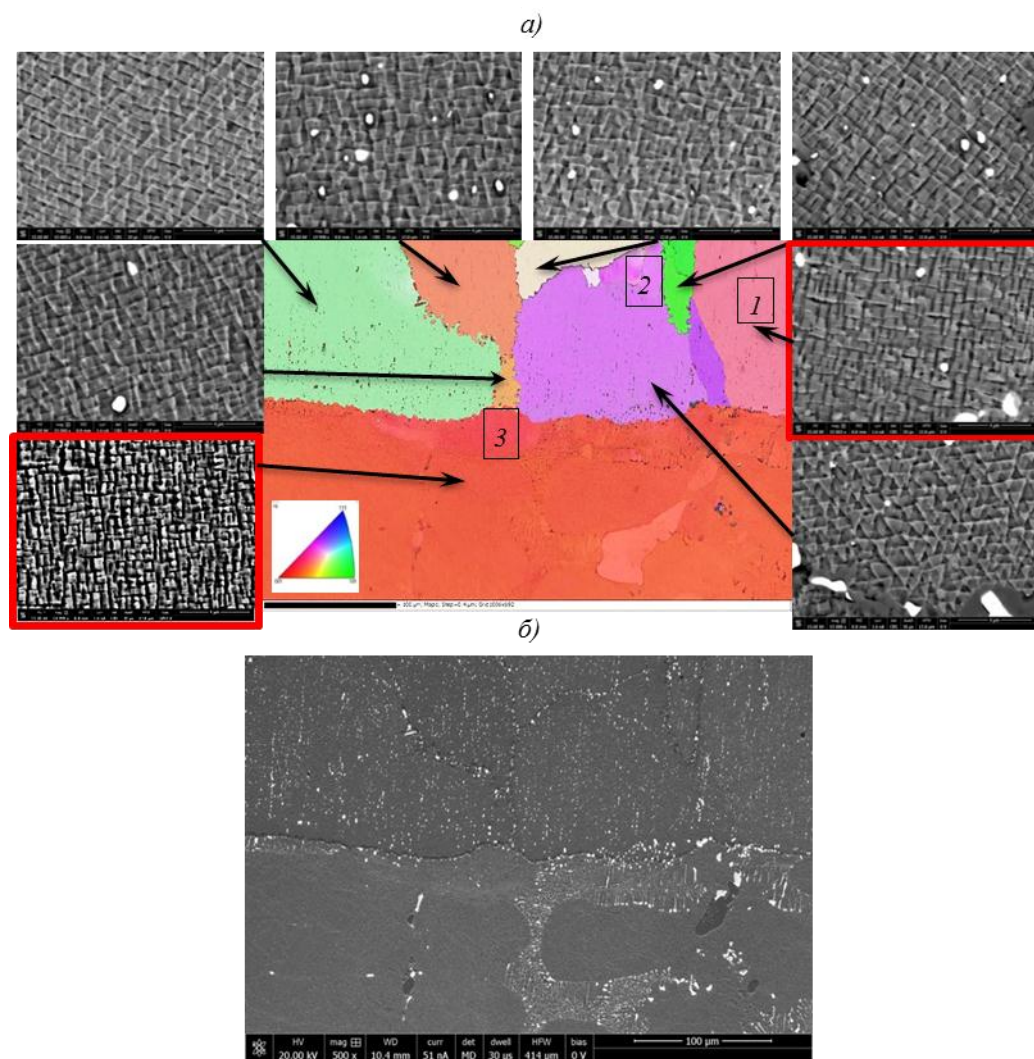


Рис. 3. Микроструктура образца сплава ЖС32-ВИ, исследованная с помощью EBSD-анализа, в зоне границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» после термической обработки и испытаний на растяжение при температуре 1100°C:

а – кристаллографическая ориентация зерен и их строение; б – микроструктура анализируемого участка

Материал подложки вблизи границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» содержит участки с ориентацией, отличающейся (разориентация до 2,8 градусов) от ориентации основного материала (3 – на рис. 3, а). Исследования микроструктуры подложки показали, что в этих участках наблюдаются ламели γ' -фазы (рис. 4, б).

В объеме отдельных зерен синтезированного материала также наблюдаются участки, имеющие небольшую разориентацию с основной кристаллографической ориентацией зерна (2 – на рис. 3, *а*). Микроструктура таких участков характеризуется локальными изменениями в структуре – деградированием частиц γ' -фазы.

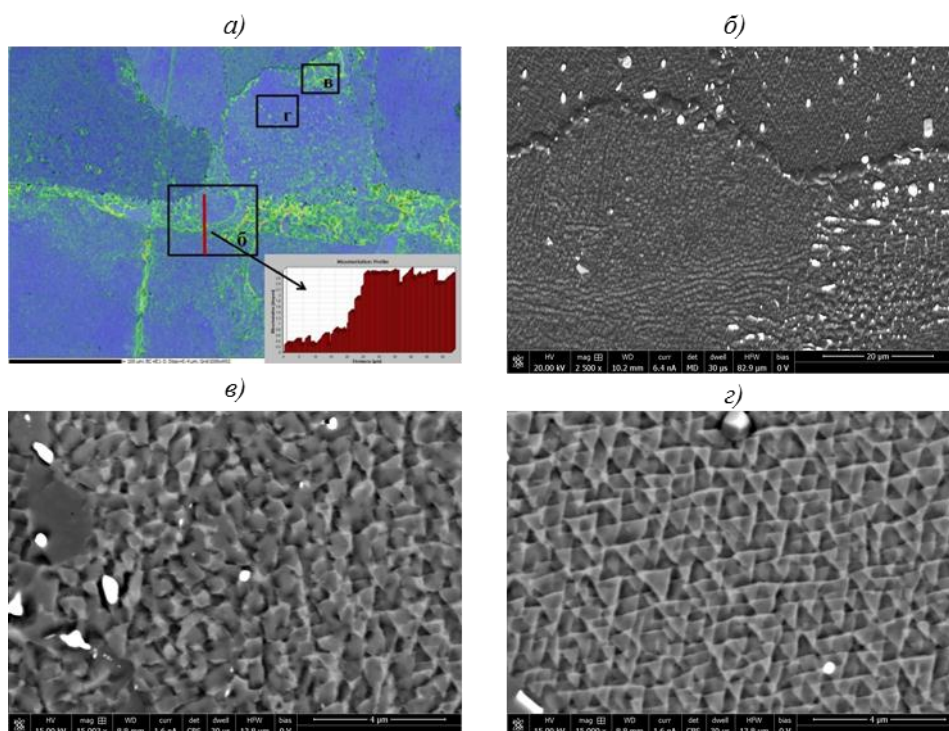


Рис. 4. Микроструктура образца сплава ЖС32-ВИ, исследованная с помощью EBSD-анализа, в зоне границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» после термической обработки и испытаний на растяжение при температуре 1100°C:

а – карта распределения микронапряжений; *б–г* – микроструктура зон с различным уровнем микронапряжений

Анализ карт распределения микронапряжений (рис. 4, *а*) показал, что в областях, в которых присутствуют карбиды и деградированные частицы γ' -фазы, более высокий уровень микронапряжений (рис. 4, *б, в*), чем в зонах со структурой, имеющей частицы γ' -фазы кубической морфологии (рис. 4, *г*).

Заключения

На образцах сплава ЖС32 проведено исследование структурных изменений на границе «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» после воздействия высоких температур и напряжений.

Методом EBSD-анализа установлено, что вдоль границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав» присутствуют участки, где наблюдается автоэпитаксия, т. е. процесс, при котором кристаллографическая ориентация наращиваемого слоя наследует кристаллографическую ориентацию подложки, что подтверждается схожими размерами и морфологией частиц γ' -фазы в наросшем слое, ориентированными идентично частицам γ' -фазы подложки. Установлено отсутствие видимой границы между подложкой и синтезированным сплавом на участках, где наблюдается автоэпитаксия.

Выявлено, что в объеме синтезированного сплава, вдоль всей границы «монокристаллическая подложка–синтезированный сплав», морфология частиц γ' -фазы кубическая.

Методом EBSD-анализа подтверждено, что ориентация частиц γ' -фазы может служить косвенным показателем кристаллографической ориентации зерна.

Методом EBSD-анализа выявлено наличие и расположение зон с различным уровнем микронапряжений, которые характеризуются локальными изменениями в структуре – деградированием частиц γ' -фазы и наличием карбидов.

Анализ данных о наличии и расположении в материале зон с различным уровнем микронапряжений позволит в дальнейшем прогнозировать, в каком месте возможно зарождение микротрещин в ходе эксплуатации детали.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-19-00164).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок // Крылья Родины. 2010. №4. С. 31–33.
2. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. №1. С. 2–6.
3. Acharya R., Das S. Additive manufacturing of IN100 superalloy through scanning laser epitaxy for turbine engine hot-section component repair: process development, modeling, microstructural characterization, and process control // Metallurgical and Materials Transactions A. 2015. Vol. 46. No. 9. P. 3864–3875.
4. Евгенов А.Г., Лукина Е.А., Королев В.А. Особенности процесса селективного лазерного синтеза применительно к литейным сплавам на основе никеля и интерметаллида Ni_3Al // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №5 (23). Ст. 01. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 05.11.2018).
5. Неруш С.В., Евгенов А.Г. Исследование мелкодисперсного металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ применительно к лазерной LMD-наплавке, а также оценка качества наплавки порошкового материала на никелевой основе на рабочие лопатки ТВД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-1-1.
6. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.
7. Basak A., Acharya R., Das S. Additive manufacturing of single-crystal superalloy CMSX-4 through scanning laser epitaxy: computational modeling, experimental process development, and process parameter optimization // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. Vol. 47. No. 8. P. 3845–3859.
8. Gu D. Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials. Springer, 2015. 311 p. URL: https://books.google.ru/books?id=goh9CAAAQBAJ&pg=PA33&hl=ru&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false (дата обращения: 15.10.2018).
9. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2013. 222 с.
10. Суфияров В.Ш., Попович А.А., Борисов Е.В., Полозов И.А. Эволюция структуры и свойств жаропрочного никелевого сплава после селективного лазерного плавления, горячего изостатического прессования и термической обработки // Цветные металлы. 2017. №1. С. 77–82.
11. Magerramova L., Kinzburskiy V., Vasilyev B. Novel designs of turbine blades for additive manufacturing // Proceedings of ASME Turbo Expo 2016: Turbine Technical Conference and Exposition GT2016 (Seoul, South Korea. June 13–17, 2016). 2016. P. 1–7.

12. Strößner J., Terock M., Glatzel U. Mechanical and structural investigation of nickel-based superalloy IN718 manufactured by selective laser melting (SLM) // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17. No. 8. P. 1099–1105.
13. Carter L.N., Martin C., Withers P.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behavior in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. P. 338–347.
14. Mathur H.N., Panwisawas C., Jones C.N. et al. Nucleation of recrystallisation in castings of single crystal Ni-based superalloys // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 129. P. 112–123.
15. Лукина Е.А., Базалеева К.О., Петрушин Н.В., Тренингов И.А., Цветкова Е.В. Влияние параметров селективного лазерного плавления на структурно-фазовое состояние жаропрочного никелевого сплава ЖС6К-ВИ // *Металлы*. 2017. №4. С. 63–70.
16. Раевских А.Н., Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Белова Н.А. Возможности метода дифракции обратноотраженных электронов (ДОЭ/EBSD) для исследования особенностей структуры никелевых жаропрочных сплавов, полученных селективным лазерным сплавлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №12 (60). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-12-12.
17. Петрушин Н.В., Монастырская Е.В. Применение направленной кристаллизации к решению проблем разработки и оптимизации жаропрочных материалов // *Материаловедение*. 1998. №5. С. 2–10.
18. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Бондаренко Ю.А., Базылева О.А. и др. Влияние направленной кристаллизации на структуру и свойства монокристаллов сплава на основе Ni₃Al, легированного W, Mo, Cr и РЗЭ // *Металлы*. 2014. №4. С. 35–40.
19. Заводов А.В., Петрушин Н.В., Зайцев Д.В. Микроструктура и фазовый состав жаропрочного сплава ЖС32 после селективного лазерного сплавления, вакуумной термической обработки и горячего изостатического прессования // *Письма о материалах*. 2017. Т. 7. №2 (26). С. 111–116.
20. Морозова Г.И., Богина Н.Х., Сорокина Л.П. Оценка степени деградации и восстановления γ' -фазы никелевых сплавов методом фазового анализа // *Заводская лаборатория*. 1994. №7. С. 8–11. URL: <https://www.viam.ru/public/files/1993/1993-201270.pdf> (дата обращения: 24.10.2018).
21. Морозова Г.И., Сорокина Л.П., Богина Н.Х. Деградация и восстановление γ' -фазы в жаропрочных никелевых сплавах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1995. №4. С. 29–32.
22. Venables J.A., Harland C.J. Electron back-scattering patterns – A new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope // *Philosophical Magazine*. 1973. Vol. 27 (5). P. 1193–1200.
23. Шварц А., Кумар М., Адамс Б., Филд Д. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. М.: Техносфера, 2004. С. 335–375.
24. Букатый А.С., Букатый С.А. Разработка критериев анализа напряженно-деформированного состояния деталей газотурбинного двигателя в упругопластической области // *Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение*. 2016. Т. 15. №3. С. 46–52.
25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
26. Петрушин Н.В., Евгенов А.Г., Заводов А.В., Тренингов И.А. Структура и прочность жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ, полученного методом селективного лазерного сплавления на монокристаллической подложке // *Материаловедение*. 2017. №11. С. 19–26.

УДК 678.6

Л.А. Прокопова¹, Е.Ю. Головина¹**О СТАБИЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭПОКСИДНО-ДИААНОВЫХ СМОЛ ПОСЛЕ ОКОНЧАНИЯ
ГАРАНТИЙНОГО СРОКА ГОДНОСТИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-13-20

Описаны методы проверки двух важных показателей качества эпоксидно-диановых олигомеров, выпускаемых отечественной промышленностью. Отмечены причины выбора конкретных методов исследования. Определено содержание эпоксидных групп и динамическая вязкость эпоксидно-диановых олигомеров с истекшим гарантийным сроком хранения. Обнаружено, что по истечении гарантийного срока хранения олигомеры высокой степени очистки длительное время сохраняют свои технологические свойства при соблюдении условий хранения.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, содержание эпоксидных групп, динамическая вязкость, срок хранения, технологические свойства, входной контроль сырья.

L.A. Prokopova¹, E.Yu. Golovina¹**ABOUT THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES STABILITY
OF TYPE I EPOXY RESINS AFTER THE WARRANTY
PERIOD EXPIRATION**

Test methods for two important quality properties of type I epoxy resins produced by Russian industry are described. The reasons to select the specific research methods are noticed. The epoxy content and the dynamic viscosity of expired type I epoxy resins are determined. It was found that highly purified expired type I epoxy resins preserve their technological properties for a long time subject to the storage conditions.

Keywords: epoxy resins, epoxy contents, dynamic viscosity, expiry, technological properties, raw materials control.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Полимерные материалы окружают нас повсюду: от удобных пластиковых окон до их рекламы на билборде, от мобильного телефона до космического спутника, – развитие таких технологий требует разработки новых материалов с высокими значениями прочности и модуля упругости, устойчивостью к усталостным нагрузкам и коррозии, при этом эти материалы должны обладать низкой массой, хорошей износостойкостью в экстремальных условиях. Для массового потребления также имеет значение экономически выгодное производство и долговечность. Достижение высоких показателей этих свойств возможно при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) – композитов. Эти материалы, состоящие из двух и более компонентов (связующей полимерной матрицы и твердой армирующей фазы), обладают особыми свойствами, отличными от суммы свойств их частей.

Для армирования ПКМ применяют различные материалы: стеклянные и асбестовые волокна, бумагу (целлюлозу), полиамидные, углеродные, графитовые, борные,

а также стальные волокна. Ведутся исследования по введению в композиции наноразмерного кремнезема Аэросил А300 с целью повышения их термо- и хемостойкости [1], по использованию углеродных наночастиц в связующих [2], полых микросфер [3]. Выбор армирующего наполнителя зависит от требований, предъявляемых к значениям модуля упругости, прочности, погодо- [4], био- и пожаростойкости, электропроводности, хемостойкости и др., а также к технологии получения материала [5]. Эти же требования, а также сочетаемость компонентов, определяют и выбор остальных составляющих композита: типа связующего, замасливателя [6], пластификаторов и пр.

Все связующие для ПКМ можно отнести к одной из двух групп: термопластичные, или термопласты (способные размягчаться и затвердевать при изменении температуры), и термореактивные, или реактопласты (переходят в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании или отверждении их холодным способом). Наибольшее распространение в композитах получили именно реактопласты, создающие при отверждении жесткую структуру, однако и термопласты применяют в композициях как в качестве добавки, модифицирующей их свойства, так и в виде основного связующего в ПКМ [7, 8]. Термореактивные связующие весьма разнообразны по составу: полиэфирные, фенольные, меламиновые, эпоксидные смолы. Для улучшения комплекса технологических и потребительских свойств эпоксидного связующего в его состав также вводят низковязкие олигомеры, эпоксिनволачные олигомеры [9], разбавители, пластификаторы, флексбилизаторы, растворители, красители и другие модификаторы различной природы [10].

Одним из часто используемых компонентов термореактивных связующих для ПКМ являются эпоксидные смолы (или олигомеры), за счет их разнообразия, возможностей модификации, хорошего сродства ко многим подложкам и наполнителям, а также химической стойкости отвержденной композиции [5]. В зависимости от содержания функциональных групп и молекулярной массы олигомеры могут быть жидкими, вязкими или твердыми продуктами. Растворимость олигомеров также обусловлена их молекулярно-массовым распределением [11].

Далее рассмотрим одну из первых полученных разновидностей эпоксидных смол – эпоксидные диановые смолы. Они являются плавкими низкомолекулярными продуктами конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана (бисфенола А) в присутствии щелочи. Изменяя соотношение исходных компонентов, производят смолы различной молекулярной массы [12]. Термореактивны не сами эпоксидные олигомеры, а композиции их с отвердителями и катализаторами – связующие. При взаимодействии смол и реагентов, содержащих подвижный атом водорода, такие композиции отверждаются, образуя неплавкие и нерастворимые продукты [13]. Отверждение обычно не сопровождается выделением побочных продуктов [9], а отверждаемая композиция отличается малой усадкой. Свойства продуктов отверждения эпоксидно-диановых смол зависят от их молекулярной массы: с ее увеличением повышается эластичность отвержденных смол, снижается теплостойкость; при этом применение различных типов отвердителей также по-разному отражается на указанных свойствах смол после перехода в нерастворимое состояние [12, 14].

Одни из самых важных показателей качества эпоксидных смол – это реакционная способность, вязкость и время желатинизации.

Реакционная способность может быть выражена несколькими способами. В русскоязычных научных источниках чаще всего приводится массовое содержание эпоксидных групп в смоле или композиции в процентах. Однако более удобный для расчета соотношения количества смолы и отвердителя показатель – эпоксидный эквивалент или эпоксидэквивалентная масса (в зарубежной научной литературе – weight per epoxide equivalent (WPE)). Это масса смолы (обычно в граммах), содержащая 1 моль эпоксидных групп [15].

Встречаются также такие характеристики, как количество эпоксидных групп (в граммах или молях) в некотором количестве смолы (обычно в 100 г) [15]; эпоксизначение – сколько моль эквивалентов эпоксидного кислорода в 100 г смолы; процентное содержание кислорода эпоксидного кольца в смоле [11].

Еще один способ описать реакционную способность смолы, который, однако, редко нормируется, – ее функциональность f , т. е. сколько функциональных групп имеется в одной молекуле смолы [11]. Для описываемых смол наиболее важна информация о функциональности по эпоксидным группам. Эпоксидные смолы, состоящие из молекул с концевыми эпоксигруппами, считаются бифункциональными ($f=2$), однако в производстве невозможно создать идеальный продукт – функциональность всех молекул продукта не всегда идентична, из-за чего при отверждении могут возникать микродефекты структуры. Распределение по типу функциональности позволяет прогнозировать дефектность структуры эпоксидного материала. С ростом молекулярной массы содержание моно- и бесфункциональных молекул в смоле возрастает. Кроме того, существуют полифункциональные смолы. Описанный параметр в них изменяется в более широких пределах в зависимости от поставленных задач и технологии производства смол [16].

Для того чтобы определить содержание эпоксидных групп в продукте, можно воспользоваться различными приемами химического анализа. Эпоксидные группы легко присоединяют нуклеофильные агенты, и эта реакция идет количественно, поэтому наиболее распространены два метода:

- реакция смолы с бромистоводородной кислотой в среде уксусной кислоты (бромистоводородная кислота в уксусной кислоте проявляет более сильные кислотные свойства, чем хлористоводородная);

- реакция с хлористоводородной кислотой в среде ацетона, абсолютированного диэтилового эфира, диоксана [17], пиридина, изопропилового спирта [11].

Пригодность метода анализа определяется тем, в какой степени протекают нежелательные побочные реакции [18]. Реакции, протекание которых нельзя учесть в расчете результатов, мешают точному определению. Один из первых способов, предложенных для определения эпоксидных групп, был основан на гидрохлорировании эпоксидной группы в растворе пиридина, который затем заменили на раствор пиридинийхлорида в хлороформе [18]. Этот метод считался наиболее точным, однако на производстве нужен еще быстрый и удобный в работе лабораторный метод анализа. В ГОСТ 12497–78 описаны несколько методов: три варианта прямого титрования и два варианта – обратного [19].

Прямой метод – простейший вариант титрования, он состоит в добавлении к раствору определяемого вещества стандартного раствора (титрованного раствора, титранта) из калиброванной бюретки. Такой способ, классифицируемый как метод отдельных навесок, считается наиболее точным титриметрическим методом анализа [20]. Сам процесс титрования может занимать всего несколько минут в случае наличия в лаборатории растворов требуемых реагентов. Зная сколько вещества взято для анализа и количество титранта, содержание функциональных групп в этом веществе легко вычисляется [21]. Однако применение прямого титрования именно для определения массовой доли эпоксидных групп связано с высокой стоимостью реактивов, необходимых для анализа, так как сроки хранения приготовленных растворов коротки. Кроме того, прямой метод титрования неприменим в случае наличия аминного азота в составе эпоксидного соединения.

По вышеуказанным причинам чаще применяется метод обратного титрования – в нем используются более распространенные и простые реактивы, однако требуется некоторое количество времени для полного прохождения реакции присоединения кислоты к эпоксидной смоле. Метод обратного титрования, также называемый титрованием по

остатку, заключается в добавлении к раствору определяемого вещества точно измеренного объема реагента, взятого в избытке. Избыток этого реагента, не пошедший на химическую реакцию, оттитровывают стандартным раствором титранта и при расчете вычитают его из количества титранта, затрачиваемого на реакцию с полным объемом реагента. Таким образом, из количества стандартного раствора, пошедшего на титрование образца и контрольной пробы (растворитель без определяемого вещества), можно вычислить содержание функциональных групп, которые успешно прореагировали [21]. При добавлении пипеткой реагента к раствору смолы возникает незначительная погрешность, поэтому такой метод анализа считается менее точным [20]. Однако при доверительной вероятности $P=0,95$ сходящимися считаются результаты, разница между которыми не превышает 0,25% [19], что достаточно для производственных целей.

Вязкость является важным технологическим параметром, так как определяет режимы синтеза полимерного связующего и последующей пропитки им наполнителя. Рассматриваемые в данной работе эпоксидные олигомеры, в силу отсутствия дополнительных компонентов и фаз, обладают реологическими свойствами ньютоновских жидкостей: их вязкость при любой температуре в рамках технологии производства не зависит от скорости деформации [22]. Однако она заметно коррелирует с молекулярной массой, точнее, молекулярно-массовым распределением, олигомера и температурой испытания. Вязкость возрастает с увеличением молекулярной массы смолы и значительно снижается с повышением температуры [23]. Даже небольшие колебания температуры испытаний могут заметно влиять на вязкость смол.

Динамическая вязкость ньютоновской жидкости может быть рассчитана как произведение плотности и кинематической вязкости. Кинематическая вязкость, как мера сопротивления течению под действием гравитации, прямо пропорциональна времени истечения определенного объема жидкости через капилляр известного диаметра [24]. Капиллярные вискозиметры широко применяются для жидкостей такого типа.

Материалы и методы

В данной работе исследованы эпоксидно-диановые смолы высокой степени очистки марок ЭД-8, ЭД-16, ЭД-20 и ЭД-22 от одного и того же производителя, соответствующие ГОСТ 10587–84 [25]. У всех испытанных смол истек гарантийный срок хранения (табл. 1).

Так, гарантийный срок хранения смол составляет один год, а для марки ЭД-20 – полтора года со дня изготовления [25].

Таблица 1

Основные характеристики исследуемых эпоксидно-диановых смол [25]

Свойства	Значения свойств для смолы марки			
	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-8
Массовая доля эпоксидных групп, %	22,1–23,6	20,0–22,5	16,0–18,0	8,5–10,0
Молекулярная масса	Не более 390	390–430	480–540	860–1100
Эпоксидный эквивалент, г смолы/моль	195–183	216–195	269–239	537–430
Внешний вид смолы	Низковязкая прозрачная	Вязкая прозрачная	Высоковязкая прозрачная	Твердая прозрачная
Фракционный состав*, %:				
n_0	83–88	75–84	39–48	10–16
n_1	9–13	11–18	24–28	15–15
n_2	0–4	2,5–6	11–15	8–12
n_3	0–0	0,5–4	4–6	6–9
n_4	0–0	0–0	4–10	2–5

* n_0 – n_4 – число звеньев мономера в цепи олигомера (степень полимеризации) [26].

Для определения содержания эпоксидных групп использовали методику из ГОСТ 12497–78 – обратный метод, визуальное титрование. Сущность этого метода заключается в титровании раствором щелочи избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после реакции с эпоксидным соединением, конечную точку определяли визуально с помощью индикатора метилового красного [19]. Из каждой емкости со смолой отбирали по две отдельные пробы, из каждой пробы брали по две параллельных навески для проведения анализа.

Массовую долю эпоксидных групп вычисляли по формуле

$$X = \frac{(V_k - V) \cdot K \cdot 0,0043 \cdot 100}{m},$$

где V_k , V – объем 0,1 н раствора натрия гидроксида, пошедший на титрование в контрольном опыте и пробы соответственно; m – масса анализируемой смолы; K – коэффициент поправки для приведения концентрации раствора натрия гидроксида точно к 0,1 н; 0,0043 – масса эпоксидных групп, соответствующая точно 0,1 н раствору натрия гидроксида; 100 – множитель для перевода долей из единиц в проценты [19].

Динамическую вязкость определяли по ГОСТ 10587–84 [25] при помощи капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 4,66 мм), опущенного в водяной термостат, с возможностью поддержания температуры с точностью 0,1°C. Вязкость определяли при следующих температурах: для смол ЭД-22 и ЭД-20 – при 25,0°C; для смолы ЭД-16 – при 50,0°C. Проводили по три определения в соответствии с инструкцией к вискозиметру, для расчета брали среднее значение времени истечения. Для каждой из двух взятых проб олигомера делалось по два параллельных определения.

Динамическую вязкость вычисляли по формуле

$$\eta = K \cdot \tau \cdot \rho \cdot 10^{-3},$$

где K – постоянная вискозиметра, мм²/с²; τ – среднее арифметическое трех измерений времени истечения одной пробы смолы, с; ρ – плотность смолы при соответствующей температуре, г/см³.

Для того чтобы показать точность методов анализа и для учета влияния случайных погрешностей, для обработки результатов использовали методы математической статистики для небольшого числа определений. Рассчитывали: среднее арифметическое всех параллельных определений – $\bar{X}$; стандартное отклонение среднего арифметического (погрешность среднего арифметического) – $S_{\bar{X}}$; доверительный интервал (абсолютная погрешность) – ε . Критерий Стьюдента t_{∞} в расчете был взят для получения доверительного интервала со степенью вероятности 95% при $n=4$ (четыре определения).

Результаты и обсуждение

Внешний вид всех образцов смол соответствует ГОСТ 10587–84.

Таблица 2

Результаты определения динамической вязкости

Марка смолы	Номер партии	Срок хранения, мес	Динамическая вязкость, Па·с		
			Норма по ГОСТ 10587–84	Результаты анализа	
				$\bar{X}$	ε
ЭД-16	1	104	5–20	15,40	0,11
	2	87		19,68	0,03
ЭД-20	1	91	12–25	15,53	0,15
	5	21		18,35	0,14
	6	26		17,98	0,14
	7	26		17,02	0,12
ЭД-22	1	76	7–12	9,15	0,14
	2	69		10,31	0,12

Как видно из данных табл. 2, динамическая вязкость всех восьми перечисленных в ней образцов олигомеров находится в нормативных границах и соответствует структурным особенностям смол: вязкость смолы ЭД-22, имеющей наименьшую молекулярную массу, меньше, чем вязкость смолы ЭД-20. Этот же показатель для смолы ЭД-16 измерялся при более высокой температуре (50,0°C), так как при температуре 25,0°C определить его не представляется возможным. При комнатной температуре более высокомолекулярный олигомер ЭД-16 – почти твердый.

Таблица 3

Результаты определения массовой доли эпоксидных групп

Марка смолы	Номер партии	Срок хранения, мес	Массовая доля эпоксидных групп, %		
			Норма по ГОСТ 10587–84	Результаты анализа	
				$\bar{X}$	ε
ЭД-8	1	68	8,5–10,0	9,15	0,07
	2	53		8,80	0,12
	2	87		8,41	0,03
	3	65		9,08	0,11
	4	35		9,58	0,11
	5	41		8,55	0,06
ЭД-16	1	67	16,0–18,0	17,39	0,11
	1	104		16,76	0,10
	2	87		16,48	0,16
	3	41		16,81	0,07
ЭД-20	1	55	20,0–22,5	22,18	0,13
	1	91		21,89	0,07
	2	43		21,98	0,12
	3	39		21,81	0,10
	4	23		22,18	0,11
	ЭД-22	1		76	22,1–23,6
2		69	23,19	0,05	
3		40	22,84	0,08	
4		15	23,44	0,05	
5		46	22,73	0,06	

Представленные в табл. 2 и 3 данные показывают соответствие эпоксидно-диановых смол нескольким важным для перечисленных олигомеров свойствам.

Во-первых, содержание эпоксидных групп, как и динамическая вязкость, коррелирует с молекулярно-массовым распределением описываемых смол, указанным в табл. 1, – чем выше молекулярная масса смолы, тем ниже содержание эпоксидных групп в ней, так как олигомеры этого ряда считаются бифункциональными.

Во-вторых, на примере смол ЭД-8 (партия 2), ЭД-16 (партия 1) и ЭД-20 (партия 1) видно, что с течением времени содержание эпоксидных групп в смолах медленно снижается, и смола ЭД-8 (партия 2) спустя 87 мес уже непригодна для работы по причине несоответствия этому важному нормативному показателю.

Заключения

По результатам определения массовой доли эпоксидных групп двойной выборки двадцати образцов эпоксидно-диановых смол с истекшим гарантийным сроком хранения только смола ЭД-8, срок хранения которой превысил 84 мес, не прошла испытания.

При этом отмечается, что в случае повторных испытаний через некоторое время наблюдается постепенное снижение содержания указанных функциональных групп.

Показатель динамической вязкости у всех исследованных образцов находится в пределах нормы. Вязкость смолы ЭД-8 не исследовали, так как эта смола является твердой.

Существует мнение, что при длительном хранении эпоксидно-диановые смолы указанного ряда имеют склонность к повышению вязкости, вероятно, вследствие снижения количества эпоксидных групп, которые при распаде образуют дополнительные химические связи. Однако это утверждение требует дополнительных исследований.

Результаты показывают, что эпоксидно-диановые смолы указанного ряда демонстрируют хорошую стабильность свойств при соблюдении режима хранения. Если технология производства позволяет, то в случае истечения гарантийного срока потребитель может использовать смолу, предварительно проконтролировав ее показатели качества. Для того чтобы удостовериться в возможности применения олигомеров в производстве, обязательно требуется проведение дополнительных испытаний на самые важные нормативные показатели: массовая доля эпоксидных групп, динамическая вязкость и время желатинизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старокадомский Д., Сигарева Н., Мисчанчук Б. и др. Анализ зависимостей «концентрация аэросил А300 – свойства эпоксиполимера» // Пластические массы. 2013. №9. С. 42–46.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
3. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
5. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
6. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 29–31.
7. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
8. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 39–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41.
9. Лизунов Д.А., Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П. Влияние эпоксидноволачного олигомера на свойства эпоксифенольного связующего и углепластиков на его основе // Пластические массы. 2013. №9. С. 39–42.
10. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.
11. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Гос. науч.-технич. изд-во хим. лит., 1963. 288 с.
12. Гарбар М.И., Катаев В.М., Акутин М.С. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1969. 520 с.

13. Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии. 2003. №8. С. 170–173.
14. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
15. Standard Specification for Epoxy Resins: ASTM D1763-00. ASTM International, 2013. 4 p.
16. Кочнова З.А., Жаворонков Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 200 с.
17. Козлова В.И. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.
18. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. М.: Изд-во иностранной лит., 1963. Том 1. 592 с.
19. ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения содержания эпоксидных групп. М.: Госстандарт, 1978. 12 с.
20. Алексеев В.Н. Количественный анализ. Издание 4-е изд. М.: Химия, 1972. 504 с.
21. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. Том 2. 456 с.
22. Корохин Р.А., Солодилов В.И., Отегов А.В., Горбаткина Ю.А. Вязкость дисперсно-наполненных эпоксидных композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №2. С. 2–7.
23. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. №5. С. 87–90.
24. ГОСТ 33–2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартиформ, 2017. 39 с.
25. ГОСТ 10587–84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1989. 10 с.
26. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. 1152 с.

УДК 678.4

А.М. Чайкун¹, М.А. Венедиктова¹, Я.А. Брык¹**РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ РЕЗИНЫ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ С ТЕМПЕРАТУРНЫМ ДИАПАЗОНОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОТ -60 ДО +500°C**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30

В ряде случаев для изделий специального назначения необходимо применение уплотнительных деталей на основе эластомеров, способных обеспечить работоспособность при высоких температурах хотя бы короткое время. Выбор для указанных целей резин обусловлен уникальными высокоэластичными свойствами эластомеров, позволяющими обеспечивать плотный контакт поверхностей при небольшом прижимном усилии. Кроме того, в этом случае значительно упрощается процесс сборки и формирования уплотнительного узла в изделиях сложной конфигурации. Применение для данных целей более термостойких металлов или фторопластов связано со значительными технологическими трудностями. Решение указанной проблемы невозможно без разработки рецептуры резины, способной обеспечивать необходимые технические характеристики в расширенном температурном диапазоне. Кроме того, особенности построения рецептуры и свойства указанной резины во многом определяют и подходы к разработке и выбору оптимальных вариантов технологии изготовления изделий из нее. Заявленные подходы позволят не только разработать резину со значительно улучшенным комплексом свойств, но и в максимальной степени сохранить их при переходе к изготовлению конкретных изделий.

Ключевые слова: резина, кремнийорганический каучук, антипирен, горючесть, уплотнительные детали.

А.М. Chaikun¹, М.А. Venediktova¹, Ya.A. Bryk¹**DEVELOPMENT OF THE COMPOUNDING OF RUBBER EXTREMELY HIGH HEAT RESISTANCE WITH TEMPERATURE RANGE OF EXPLOITATION FROM THE -60 TO +500°C**

In some cases, products of special purpose require application of sealing details on the basis of the elastomer, capable to provide working capacity at high temperatures at least short time. The choice for the specified purposes of rubbers is caused by unique highly elastic properties of the elastomer, allowing providing the hard contact of surfaces at small pressing effort. Besides, in this case process of assembly and forming of seal assembly in products of difficult configuration considerably becomes simpler. Application for these purposes of more heat-resistant metals or fluoroplastic is connected with considerable technological difficulties. The solution of the specified problem is impossible without development of compounding of rubber, ability to provide necessary technical characteristics in the expanded temperature range. Besides, features of creation of compounding and property of the specified rubber in many respects define both approaches to development and choice of optimum options of manufacturing techniques of products from it. The declared approaches will allow not only developing rubber with considerably improved complex of properties, but also in the maximum degree to keep them upon transition to manufacturing of specific products.

Keywords: rubber, organic silicon rubber, flame retardants, combustibility, sealing details.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В различных отраслях машиностроения требуется использование уплотнительных деталей для разделения сред с различными свойствами или параметрами. Наиболее часто для изготовления таких деталей используются резины [1–4].

Механизм герметизации данного типа уплотнительных деталей, прежде всего, связан с высокоэластичными свойствами резины, позволяющими обеспечивать плотный контакт поверхностей при небольшом прижимном усилии. Использование уникальных свойств и широкий выбор резин, а также простота формирования деталей и узлов позволили создать большой ассортимент уплотнений. Важно отметить, что эластомеры технически просто установить в зазор между частями формируемого узла, даже если они имеют неровности (шероховатость). В результате упрощается процесс сборки деталей и оптимизируется размер уплотнительного узла [5, 6].

Применение резин упрощает процесс сборки изделий и обеспечивает большую степень герметичности конструкции по сравнению с другими материалами для уплотнений. Уплотнительные детали, изготовленные из резин, работают преимущественно в условиях деформации сжатия и обеспечивают герметичность соединения как подвижных, так и стационарных частей конструкций. Самые универсальные из них – уплотнительные кольца круглого сечения, широко применяемые во многих областях техники. Они эксплуатируются на воздухе, в топливах, гидрожидкостях, минеральных и синтетических маслах при высоких и низких температурах [7].

Для создания ряда перспективных изделий, работающих в экстремальных условиях, имеется потребность в эластомерных материалах, сохраняющих свои характеристики на воздухе при 350°C – длительно, при 500°C – кратковременно.

Серийно выпускаемые резины не отвечают требованию по термостойкости. Кроме того, для обеспечения высоких огнезащитных характеристик в композицию необходимо дополнительно вводить антипирены, которые могут привести к снижению упругодеформационных характеристик резин [8–10]. В связи с этим высокую актуальность представляла разработка состава, технологии смешения и вулканизации термостойкой резины, работоспособной до 500°C – кратковременно, а также оптимальной технологии формования уплотнительных деталей из нее.

Целью данной статьи является обобщение результатов комплексных исследований рецептуры резины на основе лестничного высокомолекулярного силоксанового блок-сополимера и оптимизация технологии изготовления уплотнительных изделий на этой основе.

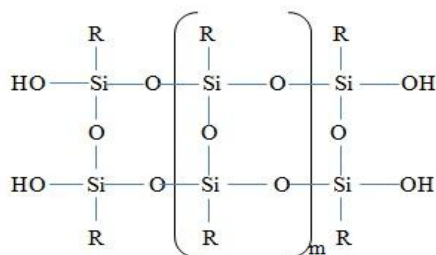
Работа проводилась в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

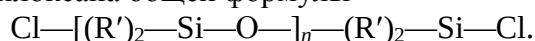
Особый интерес в качестве полимерной основы для разработки резин высокой термостойкости представляют силоксаны. Однако каучуки массового ассортимента работоспособны на воздухе до температур 250–300°C. С учетом развития современных представлений полимерной науки известно, что повышенной термостойкостью обладают так называемые сверхконструкционные полимеры. Их структура представляет собой макромолекулы в виде блок-сополимеров лестничного строения [12]. Кроме того, синтез силоксановых каучуков лестничного строения типа Лестосил приводит к некоторому повышению термостойкости.

Таким образом, по результатам проведенного анализа научных литературных данных по свойствам полимеров, предназначенных для работы в условиях экстремально высоких температур, установлено, что для их выпуска необходимо синтезировать полисилоксаны со специально формируемой лестничной структурой. Единственным эластомером, удовлетворяющим заявленным условиям эксплуатации, является отечественный каучук,

специально синтезированный во ФГУП «НИИСК» кремнийорганический лестничный высокомолекулярный блок-сополимер, который является продуктом реакции гетерофункциональной поликонденсации полифенилсилескквиоксана общей формулы



и дихлорполидиорганосилоксана общей формулы



Полифенилсилескквиоксан получается в результате гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана (PhSiCl_3). Он является не полностью сконденсированным олигомером, который содержит до 5% (по массе) гидроксильных групп. Полученный кремнийорганический лестничный высокомолекулярный блок-сополимер представляет собой комбинацию главным образом двух фракций. Высокомолекулярная фракция (40%) состоит из макромолекул, в которых гибкие и жесткие блоки соединены химическими связями, и имеет широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) – $M_n=(1,0\div 7,0)\cdot 10^{14}$. Низкомолекулярная фракция (60%) содержит олигомерные блоки полифенилсилескквиоксана с концевыми ОН-группами [8, 13].

Способы смешения и последующей вулканизации эластомеров из кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера отличаются от изготовления типичных технических резин. Указанный процесс достаточно сложный, энергоемкий и продолжительный. Он включает дополнительные технологические операции.

Для исследования характеристик полученных резин использовали следующие методы.

Упруго-деформационные характеристики оценивали по ГОСТ 270–75. Определение твердости по Шору А – по ГОСТ 263–75. Горючесть резины на воздухе определяли по АП-25, Приложение F, Часть I (Авиационный стандарт пожарной безопасности материалов) и ОСТ 1 90094–79 [14–19]. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению резин (K_v) определяли по ГОСТ 13808–79. Определение относительной остаточной деформации сжатия (ОДС) образцов резин после выдержки при повышенных температурах проводили по ГОСТ 9.029–74 [20, 21].

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов резин проводили в соответствии с методами А и В (в инертной среде и в среде с наличием кислорода) по ГОСТ 29127–91 на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449F3 при скорости нагрева образца, равной 20°C/мин. Термическую стабильность материала оценивали по степени и скорости потери или увеличения массы, определяемой как функция от температуры.

Результаты и обсуждение

Проведены исследования по разработке оптимальной рецептуры резины на основе лестничного высокомолекулярного силоксанового блок-сополимера – выбраны основные классы ингредиентов (дисперсные наполнители, антиструктурирующая добавка, вулканизирующие вещества) для достижения сбалансированного сочетания оптимальных условий изготовления и переработки смеси, вулканизационных и эксплуатационных характеристик.

В процессе разработки рецептуры резиновой смеси на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера в качестве наполнителей

опробованы производные диоксида кремния (аэросил и белая сажа) и диоксид титана пигментный. Их выбор объясняется как рекомендациями производителя каучука, так и результатами их применения в составе резин на основе силоксановых каучуков для повышения упругодеформационных свойств. Типы и дозировки дисперсных наполнителей представлены в табл. 1, свойства экспериментальных образцов резин с наполнителями различных типов в табл. 2 [22, 23].

Таблица 1

Типы и дозировка наполнителей для образцов резин на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера

Наполнитель	Размер частиц наполнителя, нм	Содержание наполнителей, мас. ч., для рецептуры						
		1	2	3	4	5	6	7
Аэросил	5–20	20	30	40	–	20	–	20
Белая сажа	25–40	–	–	–	40	20	–	–
TiO ₂ пигментный	200–500	–	–	–	–	–	50	30

Таблица 2

Свойства экспериментальных образцов резин на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера

Свойства	Значения свойств для рецептуры						
	1	2	3	4	5	6	7
Условная прочность при растяжении, МПа	3,8	4,3	4,4	3,9	4,0	2,8	3,4
Относительное удлинение при разрыве, %	150	140	110	120	120	160	130
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	4	3	3	4	4	5	5
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	65	68	67	68	60	63
Время остаточного горения образца, с	15	14	13	14	13	13	14
Время остаточного тления образца, с	0						
Классификация образца по ОСТ1 90094–79	Самозатухающий						

Из анализа данных табл. 1–2 следует, что наилучшими упругодеформационными свойствами обладают композиции, содержащие в качестве наполнителя аэросил. Белая сажа и диоксид титана дают меньший усиливающий эффект, чем аэросил. Это, вероятно, объясняется дисперсным составом и структурой наполнителей, что определяет характер образованных ими связей с каучуком.

В качестве вулканизующего агента применялся дифенилгуанидин вместо органических пероксидов, традиционно используемых для основных типов силоксановых эластомеров. Выбор вулканизующего вещества сделан в связи с наличием большого количества гидроксильных групп в основной цепи кремнийорганического блок-сополимера.

Следует отметить, что процессы смешения и вулканизации резин на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера имеют ряд принципиальных отличий от соответствующих технологий для резин на основе каучуков специального назначения, в том числе силоксановых.

Так, при проведении смешения после введения в каучук дисперсных наполнителей и антиструктурирующей добавки, необходимо проведение дополнительной термообработки. Вулканизующий агент можно вводить только после охлаждения смеси и ее длительного выдерживания при комнатной температуре. Это позволяет сформировать оптимальную для данного типа полимера структуру вулканизационной сетки.

Помимо обычного процесса вулканизации, следует выдерживать полуфабрикат резиновой смеси в свободном состоянии при температуре >200°C в течение 2–3 сут. Таким образом, вторая стадия вулканизации (термостатирование) проводится в другом температурно-временном интервале в отличие от серийных технических резин, в том числе из высокомолекулярных силоксановых каучуков.

Наряду с комплексом испытаний по определению упругодеформационных характеристик резин на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера, проведены испытания на горючесть с целью сравнить огнестойкость разрабатываемой резины с резинами на основе силоксановых каучуков массового ассортимента.

Проведенные испытания на горючесть показали, что все исследованные образцы резин обладают пониженной горючестью. Резины на основе кремнийорганического блок-сополимера являются самозатухающими материалами по классификации АП-25. Важно указать, что это достигается без добавления в композицию модифицирующих добавок (антипиренов). Пониженная горючесть резин на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера связана, вероятнее всего, с химическим строением, конфигурацией и конформацией макромолекул. За счет указанных факторов формируется сложная разветвленная макроструктура блок-сополимера. Подобные явления выявлены при исследовании лестничных полимеров других химических классов, таких как жидкокристаллические полимеры и полиэфирэфиркетоны [12]. По-видимому, при горении эластомеров из силоксанового лестничного высокомолекулярного блок-сополимера имеет место интенсивное образование коксообразующих веществ. Образование при горении кокса способствует предотвращению последующего распространения пламени.

Структуру резин изучали методом электронной микроскопии – исследован микроснимок поверхности среза образца резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера при увеличении $\times 1000$ (рис. 1). Видно, что структура резины однородная, компоненты распределены равномерно и отсутствуют агломераты частиц дисперсного наполнителя в эластомерной матрице.

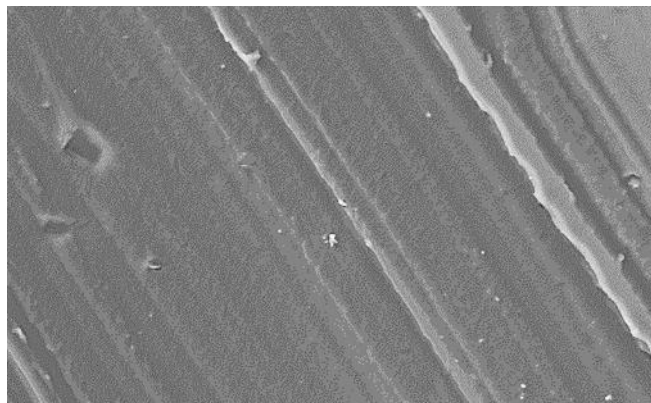


Рис.1. Микроструктура ($\times 1000$) среза резины на основе кремнийорганического блок-сополимера (полосы на срезе – следы от ножа)

В табл. 3 приведены свойства резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера после длительной выдержки при высоких температурах.

Из данных табл. 3 следует, что резина не теряет свои упругодеформационные характеристики после длительной выдержки при высоких температурах: в течение 2 недель (336 ч) при температуре 300°C ; в течение 3 сут (72 ч) при температуре 350°C . Полученные результаты подтверждают ее работоспособность в указанных условиях. Рост прочностных показателей при одновременном снижении относительного удлинения, вероятно, связан с проходящими в процессе термического старения процессами структурирования эластомера. При этом тепловое старение сопровождается ростом показателя твердости резины.

Результаты испытаний образцов резины (рецептура 3) на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера после ускоренного теплового старения

Условия ускоренного теплового старения на воздухе		Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
температура, °С	продолжительность, ч			
300	168	5,6	160	60
	336	5,0	90	71
350	24	5,8	110	64
	48	5,0	60	82
	72	4,6	30	93

На рис. 2 показаны результаты ТГА резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера при нагревании в среде воздуха и аргона. Тип газа выбирали с целью моделирования условий окисления с учетом возможного характера работы деталей из резины на основе кремнийорганического блок-сополимера.

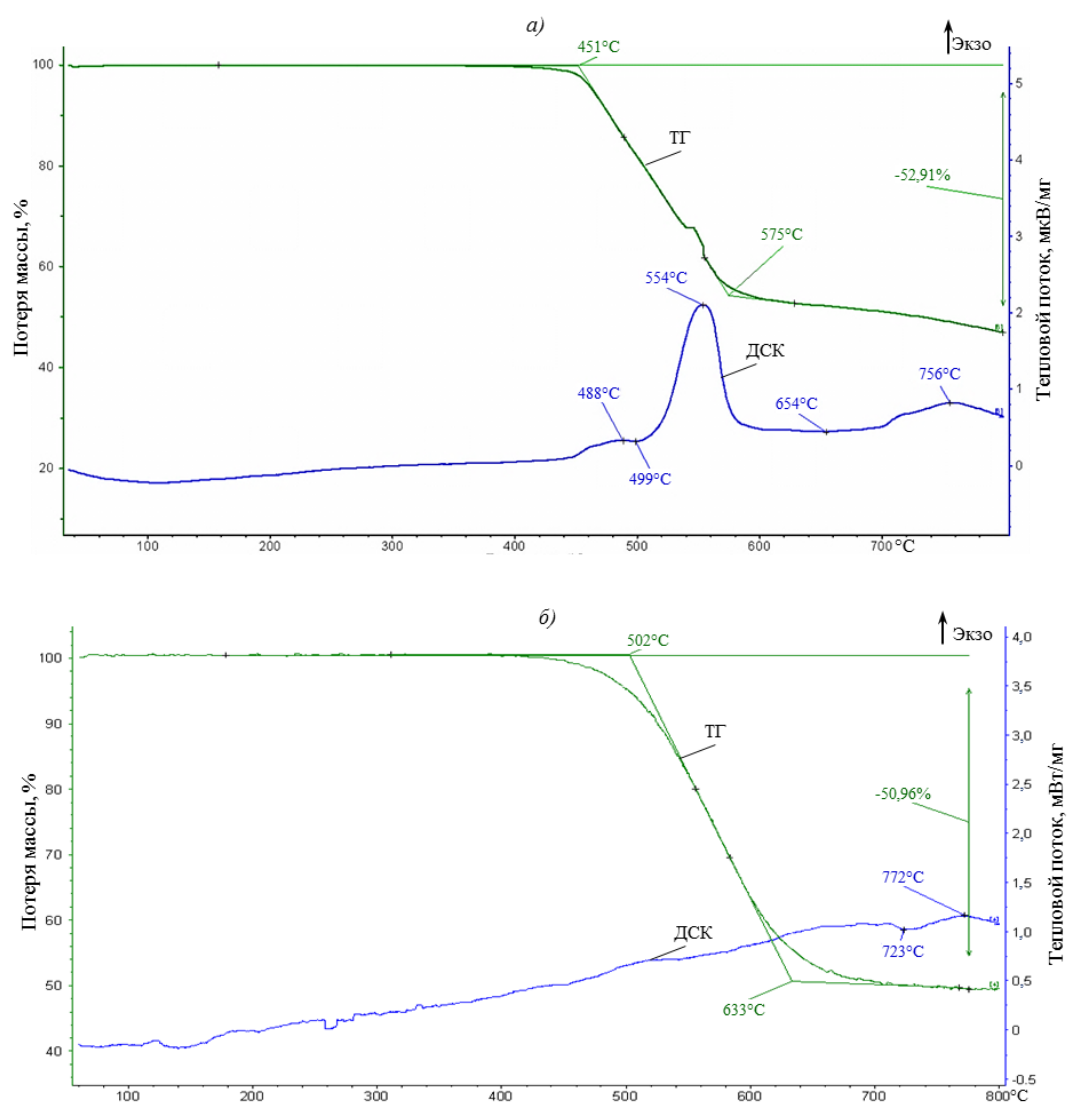


Рис. 2. ТГ-кривая резины в среде воздуха (а) и инертного газа аргона (б)

Из анализа ТГ-кривых резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера видно, что:

– при нагревании как на воздухе, так и в инертной среде начало разложения резин имеет место при температурах $>400^{\circ}\text{C}$ ($400\text{--}420^{\circ}\text{C}$);

– в среде аргона процесс деструкции образца резины протекает плавно; благодаря этому экстраполированное начало падения кривой в среде аргона имеет более высокие значения температуры – порядка 500°C . Это можно объяснить отсутствием окисления резины в инертной среде.

По результатам проведенных комплексных исследований резине на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера оптимальной рецептуры присвоена марка ВР-38М. Дополнительно проведено сопоставление свойств резины ВР-38М с отечественными и зарубежными аналогами. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Квоты превосходства резины марки ВР-38М

Свойства	Значения свойств для резины			Квоты превосходства, %, перед резиной	
	ВР-38М	5ф-13 (Россия)	SE (США)	5ф-13	SE
Условная прочность при растяжении, МПа	4,3	3,5	5,0	23	–
Относительное удлинение при разрыве, %	140	100	70	40	100
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при -50°C	0,41	0,20	0,20	105	105
Остаточная деформация после 20%-ного сжатия после выдержки при 250°C в течение 24 ч, %	62	45	50	–	–
Группа горючести	2	3	–	На 1	–
Грибостойкость, балл (по шестибальной шкале)	1	4	–	На 3	–

Из данных табл. 4 видно, что резина ВР-38М не уступает аналогам, обладает улучшенным комплексом свойств, прежде всего морозостойкостью и теплостойкостью.

На основании проведенных исследований структуры и свойств резины ВР-38М и для изыскания путей ее использования в конкретных изделиях проведен анализ типов уплотнителей с целью определения областей применения резины ВР-38М с учетом выявленных уникальных технических характеристик, а также разработанной и усовершенствованной технологии изготовления. Поэтому представляется целесообразным использовать резину ВР-38М для изготовления уплотнительных деталей простой конфигурации, таких как кольца (ГОСТ 9833–73), прокладки, манжеты уплотнительные (ГОСТ 14896–84; ГОСТ 24811–81). Разработана технология уплотнительных изделий простой конфигурации из резины ВР-38М с учетом исследованных особенностей ее структуры и свойств. Установлено, что для обеспечения необходимого качества поверхности изделий их выгрузку из пресс-формы после первой стадии вулканизации необходимо производить после охлаждения формы под давлением в вулканизационном прессе. В зависимости от структуры поверхности формуемой уплотнительной детали температура выгрузки находится в интервале $30\text{--}70^{\circ}\text{C}$.

Для подтверждения работоспособности деталей из резины ВР-38М проведены сравнительные испытания резин на основе каучуков различного химического строения. Образцы резин в виде пластин помещали между двумя металлическими плитами, что соответствовало типичному уплотнительному узлу. Указанную конструкцию выдерживали в муфельной печи при различных температурах. Затем образцы выгружали из печи и производили разборку конструкции. Работоспособность резины оценивали по наличию видимых деструктивных изменений или по наличию горения после контакта с кислородом воздуха. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5

Температурные пределы работоспособности резин на основе каучуков различных типов после термического воздействия

Резина	Химическая природа полимерной матрицы	Предельная температура работоспособности после термического воздействия, °С
ИРП-1078	Бутадиен-нитрильный каучук	170
ИРП-1287	Фторкаучук	275
ИРП-1338	Силоксановый каучук	290
ВР-38М	Сополимер полифенилсилсесквиоксана	500

В результате проведенных экспериментов выявлено, что резина ВР-38М сохраняет свою целостность при нагреве и последующей выдержке при 500°С в течение 2 мин. Из данных табл. 5 видно, что резина ВР-38М превосходит по термостойкости все основные технические резины на основе каучуков специального назначения различного химического строения.

Заключения

Установлено, что в качестве полимерной основы высокотемпературной резины ВР-38М следует применять высокомолекулярный кремнийорганический блок-сополимер лестничного строения. Высокомолекулярное соединение указанной молекулярной структуры впервые синтезировано в РФ во ФГУП «НИИСК».

Высокотемпературная резина ВР-38М наряду с улучшенным комплексом упругодеформационных характеристик дополнительно является самозатухающей. При этом результат достигается без добавления в композицию специальных модификаторов (антипиренов). Это объясняется лестничной структурой полимерной матрицы и активным образованием кокса при воздействии высоких температур. При этом продукты горения в виде кокса предотвращают последующее распространение пламени в объеме эластомера.

Выявлены основные принципы создания оптимального состава резины на основе высокомолекулярного кремнийорганического блок-сополимера лестничного строения. В состав резины данного типа входят каучук, дисперсные наполнители, антиструктурирующая добавка, вулканизирующее вещество. Каучук обеспечивает термостойкость, а оптимальное сочетание выбранных ингредиентов и технологии переработки смеси – необходимую структуру формируемой вулканизационной сетки.

Проведены комплексные исследования, доказавшие возможность эксплуатации резины ВР-38М на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера при высоких температурах. Эксперименты подтвердили возможность эксплуатации деталей из резины при температурах 350°С – длительно и при 500°С – кратковременно.

Проведен анализ различных типов уплотнительных деталей и выбраны возможные варианты использования резины ВР-38М в уплотнительной технике. Разработана технология формования уплотнительных изделий простой конфигурации из резины ВР-38М с учетом выявленных и описанных характеристик ее структуры и свойств.

Подтверждена возможность применения деталей из резины ВР-38М при одновременном воздействии воздуха и нагрева до температуры 500°C с последующей выдержкой в течение 2 мин, что выражается в сохранении целостности структуры модельных образцов резины после проведенных испытаний в указанных условиях.

Выработанные подходы к разработке рецептуры резины экстремальной теплоустойчивости на основе высокомолекулярного кремнийорганического блок-сополимера лестничного строения и технологии формования изделий из нее позволят в максимальной степени реализовать ценные технические характеристики резины ВР-38М и в будущем расширить ассортимент изделий из технических резин на основе каучуков специального назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
3. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
6. Уплотнения и уплотнительная техника: справочник / под общ. ред. А.И. Голубева, Л.А. Кондакова. М.: Машиностроение, 1986. 464 с.
7. Наумов И.С., Петрова А.П., Чайкун А.М. Резины уплотнительного назначения и снижение их горючести // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №5. С. 28–35.
8. Наумов И.С. Уплотнительные резины пониженной горючести: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 118 с.
9. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Наумов И.С. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55.
10. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 269 с.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34) С. 3–33. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2016. 820 с.
13. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.12.2018).
14. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 422 с.
15. Clough R.L. Aging Effects on Fire-Retardant Additives in Polymers // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1983. Vol. 21. P. 767–780.
16. Горючесть и дымообразующая способность полимерных материалов авиационного назначения / под ред. Р.Е. Шалина, Б.И. Паншина. М.: ВИАМ, 1986. 104 с.

17. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Скрылёв Н.С. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов для внешнего контура авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 56–59.
18. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. М.: Авиаиздат, 2009. 274 с.
19. ГОСТ Р 57924–2017. Композиты полимерные. Метод определения горючести полимерных материалов для авиационной техники. М.: Стандартиформ, 2017. 19 с.
20. Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Российские и международные стандарты на методы испытаний резин, сырых резиновых смесей и высокомолекулярных каучуков // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2014. №11. С. 4–13.
21. *Технология резины: рецептуростроение и испытания*. Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 632 с.
22. Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А. Способы получения нанодисперсных наполнителей // Тез. докл. XII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». Казань, 2008. С. 120.
23. *Большой справочник резинщика в 2 ч*. М.: Техинформ, 2012. 1385 с.

УДК 678.072, 678.078

А.Н. Кудрявцева¹, А.И. Ткачук¹, К.Н. Григорьева¹, Я.М. Гуревич¹**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО МАРКИ ВСЭ-30,
ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО ПО ИНФУЗИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ,
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИЗКО- И СРЕДНЕНАГРУЖЕННЫХ
ДЕТАЛЕЙ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39

Рассмотрены основные физико-химические, термомеханические и упруго-прочностные характеристики разработанного во ФГУП «ВИАМ» двухкомпонентного связующего марки ВСЭ-30, перерабатываемого по инфузионной технологии. Приведены результаты сравнения с отечественными и импортными аналогами. Методом ДСК исследованы кинетические параметры процесса отверждения для изучения влияния конечной температуры и режима отверждения на уровень механических и термомеханических свойств отвержденного связующего ВСЭ-30. Установлено, что снижение температуры отверждения незначительно влияет на суммарный тепловой эффект реакции. Выбран оптимальный режим отверждения связующего ВСЭ-30 при пониженной температуре, позволяющий получать материалы с небольшим снижением их температуры стеклования и прочностных свойств.

Ключевые слова: *эпоксидное связующее, «зеленая химия», энергоэффективный режим отверждения, температура стеклования, вакуумная инфузионная технология, угле- и стеклопластики.*

А.Н. Kudryavtseva¹, А.И. Tkachuk¹, К.Н. Grigoreva¹, Ya.M. Gurevich¹**THE USE OF EPOXY RESIN SYSTEM VSE-30,
PROCESSED BY THE INFUSION TECHNOLOGY,
FOR THE MANUFACTURE OF LOW AND MEDIUM LOADED
STRUCTURAL POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

In the present work, the main physicochemical and thermomechanical characteristics of a two-component epoxy resin system VSE-30, processed by infusion technology and developed at the FSUE «VIAM», are considered. The DSC method is used to study the kinetic parameters of the curing process and to study the effect of the final curing temperature on the level of mechanical and thermomechanical properties of the cured binder VSE-30. The comparison of obtained data with domestic and foreign analogues are given. It has been established that lowering the curing temperature has little effect on the total thermal effect of the reaction. The optimum curing mode of the epoxy resin system VSE-30 at a low temperature is chosen, which allows to obtain materials with a slight decrease in their glass transition temperature and strength properties.

Keywords: *epoxy resin, «green chemistry», energy-efficient curing mode, glass transition temperature, vacuum infusion technology, carbon and fiberglass.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Изготовление изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей мировой промышленности. В настоящее время в мировой промышленности широко используются разнообразные технологии для переработки реактопластичных связующих в ПКМ, среди которых следует отметить такие основные методы переработки, как [1–3]:

- автоклавное формование;
- контактное формование;
- намотка;
- безавтоклавные методы (RTM, VaRTM, RFI и др.);
- прессование в формах (применяется большое количество технологий изготовления полимерной оснастки из ПКМ на основе теплостойких термореактивных связующих).

Применимость перечисленных или иных методов и выбор конкретного метода в каждом случае определяется множеством факторов, в том числе формой и габаритами изделий, их количеством, физическими параметрами процесса, требованиями, предъявляемыми к изделию (прочность, точность размеров и т. д.), а также в большой степени на выбор влияет стоимость процесса [4–6]. Для того чтобы при производстве обеспечить заданные характеристики ПКМ, необходимо создать определенные условия для отверждения связующего, в том числе длительную выдержку при повышенной температуре. В каждом случае режим отверждения должен обеспечивать условия для полного протекания реакции полимеризации.

Технологии автоклавного изготовления изделий из ПКМ – несмотря на совершенствование автоматизированных систем проектирования программ, лазерных технологий автоматизированной выкладки образцов, позволяющих сократить технологический цикл при производстве и минимизировать трудозатраты, – вследствие необходимости использовать дорогостоящий автоклав, расходные материалы и характеризующиеся высоким энергопотреблением, стали уступать свое место на рынке конструкционных пластиков более экономичным безавтоклавным процессам переработки полимерных связующих [7–9].

Перспективными безавтоклавными технологиями в настоящее время являются пропитка под давлением (Resin Transfer Moulding – RTM) и ее разновидность – вакуумная инфузия (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding – VaRTM). Инжекционные способы переработки имеют несколько преимуществ [10–12]:

- отсутствие необходимости на производстве в дорогостоящем оборудовании;
- повышение стабильности и культуры производственного процесса;
- широкие возможности при конструировании деталей сложной формы с жестко фиксированными геометрическими параметрами угле- и стеклопластика;
- снижение затрат на оснастку и расходные материалы;
- снижение отходов производства;
- снижение трудоемкости при изготовлении ПКМ;
- улучшение экологической составляющей на производстве.

Использование пластиков, изготовленных по инжекционным технологиям, интенсивно увеличивается в авиационных конструкциях. Например, в настоящее время в России завод АО «Аэрокомпозит» одним из первых в мире применил метод вакуумной инфузии для изготовления из углепластика крыла самолета МС-21 [13]. Кроме того, данные технологии стали активно использоваться не только в авиационной технике для изготовления ответственных и сложных изделий, но и в других отраслях – в первую очередь в энергетике (лопасти ветрогенератора, опоры ЛЭП [14]), строительстве (трубы, шпунтовые ограждения, сосуды под давлением [15–18]) и др.

Для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения, в том числе и авиационного назначения, из ПКМ методом вакуумной инфузии во ФГУП «ВИАМ» разработано связующее марки ВСЭ-30 (ТУ1-595-12-1451–2015), которое характеризуется сочетанием высоких показателей прочностных, термомеханических и технологических свойств. Одним из основных преимуществ связующего является энергоэффективный режим отверждения – до 120°C, в то время как формообразование происходит уже при температурах 15–30°C.

Разработанное связующее ВСЭ-30 представляет собой двухкомпонентную систему: эпоксидная составляющая – компонент А, отверждающая система – компонент Б. Использование двухкомпонентной системы позволяет значительно повысить срок хранения связующего и снизить затраты на его транспортирование и хранение до момента использования за счет исключения затрат на использование холодильной техники.

В составе отверждающей системы связующего ВСЭ-30 подобрано оптимальное соотношение аминных отвердителей, которое способствует активному процессу нарастания вязкости композиции после совмещения исходных компонентов связующего и контролируемому процессу гелеобразования при комнатной температуре, что обеспечивает возможность полноценной пропитки пакета из углеродного или стеклянного наполнителя при изготовлении даже крупногабаритных толстостенных изделий, а также кратковременный процесс формования полимерной матрицы при создании ПКМ (формообразование длится в течение 24 ч). Процесс отверждения связующего ВСЭ-30 протекает по поликонденсационному механизму и приводит к образованию равномерно сшитой полимерной сетчатой структуры, что обеспечивает создание однородно сшитой полимерной структуры с повышенными упруго-прочностными и термомеханическими характеристиками.

Отсутствие в разработанном эпоксидном связующем марки ВСЭ-30 токсичных легколетучих растворителей и компонентов не только улучшает пожаробезопасность производства и способствует уменьшению выбросов в атмосферу вредных веществ (т. е. процесс изготовления согласуется с принципами «зеленой химии»), но и позволяет получать бездефектную монолитную структуру изделия из ПКМ [19].

В данной работе приводятся технологические и эксплуатационные характеристики двухкомпонентного эпоксидного связующего марки ВСЭ-30, свойства стекло- и углепластиков на его основе, а также исследовано влияние температуры и режима отверждения на уровень его механических и термомеханических свойств.

Материалы и методы

Предмет исследования – связующее марки ВСЭ-30 производства ФГУП «ВИАМ». Температуру и продолжительность отверждения связующего подбирали по разным режимам. Рекомендующим режимом считается выдержка до формообразования при комнатной температуре, а затем отверждение при 120°C до достижения нужных качественных характеристик.

Температуру стеклования отвержденных образцов измеряли в соответствии с ASTM E1640 при скорости нагрева 10°C/мин. Проводили испытания образцов размером 50×10×4 мм на термоанализаторе динамическо-механической модификации DMA 242C фирмы Netzsch.

Тепловой эффект реакции определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре марки Netzsch (Германия) с интервалом рабочих температур от -100 до +400°C и диапазоном скоростей нагрева от 1 до 20°C/мин. Испытания проводили в соответствии с ISO 11357-5.

Вязкость образцов связующего ВСЭ-30 измеряли в соответствии с ГОСТ 25271–93 на вискозиметре Брукфильда марки DV2TLV при комнатной температуре в термоячейке (использовали шпindel №31).

Прочность при изгибе определяли на испытательной машине ИР5282-50 по ГОСТ 4648–2014 при комнатной температуре. Испытание проводили при скорости 5 мм/мин на образцах размером 80×10×4 мм, расстояние между опорами составляло 60 мм.

Результаты и обсуждение

В России на рынке эпоксидных материалов представлено несколько аналогов связующего ВСЭ-30 производства компаний ЗАО «Инумит», ООО «Суперпласт» и международного концерна Hexion. В табл. 1 приведены характеристики двухкомпонентных эпоксидных связующих. Данные связующие предназначены для получения композиционных материалов на основе различных волокнистых наполнителей методом инфузии, а также намотки, ручного формования и другими способами, которые применяются в авиационной промышленности, малом судостроении, строительной сфере и др. После смешения компонентов смоляной составляющей и отвердителя формообразование при комнатной температуре для этих связующих достигается в течение 24 ч, однако для повышения их термомеханических и прочностных свойств необходима дополнительная термообработка, которая является индивидуальной для каждой марки связующего.

Таблица 1

Характеристики связующего ВСЭ-30 и его аналогов

Свойства	Значения свойств для связующих				
	ВСЭ-30 (ФГУП «ВИАМ»)	Т-32 (ЗАО «Инумит»)	ООО «Суперпласт»		Epikote LR285 MGS Aero/ LH286 (Hexion)
Температура стеклования, °С	115	116	70	110	85–90
Вязкость при 25°С, Па·с	0,45	0,85	0,5	1,5	0,06–0,10
Температура формообразования, °С	15–30	15–30	15–30	15–30	15–30
Жизнеспособность при 25±5°С, мин	100	240*	480	300	40
Температура доотверждения (продолжительность)	120°С (4 ч)	140°С (3 ч)	90–100°С (до 6 ч)	150°С (4 ч)	80°С (15 ч)

* При температуре 50°С.

Как видно из данных табл. 1, связующее ВСЭ-30 по сравнению с отечественными аналогами имеет более низкую вязкость при комнатной температуре, что способствует легкому инжектированию в технологический пакет и проникновению через волокнистый наполнитель, а жизнеспособность позволяет вакуумировать связующее и проводить процесс пропитки даже крупногабаритных изделий без существенного увеличения вязкости, в то же время продолжительность формообразования связующего не превышает 6,5 ч, т. е. за одну рабочую смену можно провести пропитку, отверждение детали и доотверждение ее в термошкафу. Следует отметить, что в отличие от российских связующих импортный аналог имеет более узкое технологическое окно по переработке в ПКМ, что может создавать определенные трудности при изготовлении больших изделий. Как отмечалось ранее, для придания заявленных эксплуатационных характеристик данные связующие необходимо подвергать дополнительной термообработке, и хотя температура отверждения (120°С) связующего ВСЭ-30 находится в интервале температур отверждения аналогов (80–150°С), температура стеклования при этом равна 115°С, т. е. на уровне аналогичной температуры для связующего Т-32, отвержденного при температуре 140°С в течение 3 ч.

Снижение температуры отверждения позволяет в некоторых случаях получить композиционный материал с незначительным снижением теплостойкости и прочностных

характеристик, снизить затраты на производство сложных конструкционных деталей, а также сократить цикл изготовления, исключив необходимость длительной выдержки технологической оснастки и оборудования при комнатной температуре. С этой целью в данной работе проведено исследование влияния режима и температуры отверждения связующего марки ВСЭ-30 на эксплуатационные характеристики полученного материала.

В табл. 2 приведены данные реакции полимеризации связующего ВСЭ-30, полученные методом ДСК, сразу после смешения компонентов и при выдержке связующего до его формообразования при комнатной температуре [20].

Таблица 2

Параметры отверждения связующего ВСЭ-30, полученные методом ДСК

Параметры		Значения параметров	
		сразу после смешения	после формообразования
Температурный интервал пика экзотермической реакции, °С	Температура начала экзотермической реакции, °С	22,7	60,0
	Температура начала активной экзотермической реакции, °С	51,0	80,0
	Температура максимальной скорости экзотермической реакции, °С	77,7	119,5
	Температура конца экзотермической реакции, °С	160,0	200,0
Тепловой эффект реакции отверждения связующего ΔH , Дж/г		469,3	100,9

Из данных табл. 2 видно, что начало процесса полимеризации свежеприготовленного связующего происходит уже при комнатной температуре и заканчивается при 160°C при этом максимальная скорость отверждения наблюдается при 77,7°C. Параметры отверждения образца связующего после его предварительного формообразования показали, что температурный интервал экзотермической реакции (начало, пик и окончание) сместился на ~40°C, а степень доотверждения составила 78%.

На рис. 1 показан характер изменения кажущейся вязкости связующего ВСЭ-30 при изотермической выдержке при температуре 25°C. Как видно из реологической кривой связующего, она имеет достаточно пологий характер – вязкость нарастает постепенно, достигая значения >1 Па·с через ~1,5 ч после совмещения компонентов. Экстремального увеличения скорости отверждения за счет теплового эффекта экзотермической реакции «эпоксидная смола–аминный отвердитель» не наблюдается.



Рис. 1. Зависимость вязкости эпоксидного связующего марки ВСЭ-30 от продолжительности изотермической выдержки при температуре 25°C

Проведены испытания по комплексу механических характеристик связующего ВСЭ-30. Как видно из данных табл. 3, механические характеристики инфузионного связующего находятся на высоком уровне.

Таблица 3

Механические характеристики связующего ВСЭ-30

Свойства	Значения свойств
Относительное удлинение при растяжении, %, при температуре, °С:	
20	2,9
80	2,2
Сохранение значений свойств, %	76
Прочность при статическом изгибе, МПа, при температуре, °С:	
20	145
80	92
Сохранение значений свойств, %	64

Однако у производителя не всегда есть возможность проведения отверждения изделий из ПКМ при высоких температурах – в первую очередь из-за отсутствия необходимого нагревательного оборудования, или когда требуется изготовление деталей в так называемых «полевых» условиях. В таких случаях технологи могут создать лишь тепловую завесу, не превышающую температуру 80–100°С. В состав некоторых сложных деталей в качестве наполнителей также могут входить и другие материалы – например, пенопласты или сферопластики, которые теряют свои свойства при нагревании до высоких температур.

В связи с этим в данной работе проведено дополнительное исследование влияния температуры и режима доотверждения на качественные характеристики отвержденного связующего. Проведенное исследование направлено на сокращение продолжительности цикла производства ПКМ, а также на проверку возможности использования данного связующего в условиях, где невозможно применить рекомендуемый режим отверждения.

Для исследования разработаны два режима, при которых образцы связующего отверждались после формообразования (табл. 4) и сразу после смешения (табл. 5). В качестве конечных температур доотверждения выбраны: 80, 100 и 120°С.

Таблица 4

Свойства отвержденных образцов связующего ВСЭ-30 после формообразования

Конечная температура, °С	Степень доотверждения по ДСК, %	Температура стеклования, °С	Прочность при статическом изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа
120	99,9	115	145	2,9
100	99,9	115	120	3,0
80	99,9	107	105	3,2

Таблица 5

Свойства отвержденных образцов связующего ВСЭ-30 сразу после смешения

Конечная температура, °С	Степень доотверждения по ДСК, %	Температура стеклования, °С	Прочность при статическом изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа
120	99,9	116	140	2,9
100	99,9	117	135	3,1
80	98,5	108	130	3,3

Как видно из данных табл. 4, ДСК-исследования показали – при снижении конечной температуры доотверждения не изменяется полнота протекания химической реакции, что, по-видимому, может объясняться тем, что незначительные оставшиеся реакционноспособные группы находятся в очень низкой концентрации и на значительном расстоянии друг от друга, в связи с чем чувствительность метода ДСК не позволяет уловить оставшийся тепловой эффект. Установлено также, что понижение температуры отверждения оказывает незначительное влияние на температуру стеклования – происходит снижение на $\sim 8^{\circ}\text{C}$, однако для образцов доотвержденных при 80°C наблюдается снижение прочности при статическом изгибе до 28%.

В табл. 5 приведены полученные данные отвержденных образцов ВСЭ-30 без предварительного формообразования. Видно, что при изменении режима отверждения удается избежать значительного снижения прочностных характеристик связующего при его доотверждении при 80°C (табл. 4) и добиться значения 130 МПа (уменьшение прочности – всего на 8,5%). Это вызвано особенностями состава аминного отвердителя в связующем ВСЭ-30. При предварительном формообразовании при комнатной температуре происходит постепенное расходование до 80% активных функциональных групп и, как следствие, экзотермического эффекта не наблюдается, последующее доотверждение при 80°C не позволяет получить равномерно отвержденную структуру. Однако при проведении полимеризации сразу после смешения в системе (вследствие экзотермической реакции) происходит саморазогрев связующего, который позволяет достичь данных характеристик. В отвержденных по такому режиму образцах отсутствует коробление, растрескивание или почернение, которое могло быть вызвано процессами деструкции полимера при горении при экзотермической реакции.

Следует отметить, что данный режим позволяет получать при доотверждении при 80°C температуру стеклования выше, чем у импортного аналога связующего Epikote LR285 MGS Aero/LH286 (табл. 1).

Во ФГУП «ВИАМ» по инфузионной технологии изготовлены образцы ПКМ на основе связующего ВСЭ-30 и исследованы их физико-механические и термомеханические свойства (табл. 6). Пример изготовления плиты углепластика на основе связующего ВСЭ-30 методом вакуумной инфузии приведен на рис. 2. После формообразования при комнатной температуре плиту углепластика доотверждали в термощкафу при температуре 120°C в течение 3 ч.

Таблица 6

Свойства образцов ПКМ на основе связующего ВСЭ-30		
Свойства	Значения свойств	
	стеклопластика ВСЭ-30/Т-10-80 ВМП	углепластика ВСЭ-30/Porcher 4510
Прочность при статическом изгибе, МПа, при температуре, $^{\circ}\text{C}$:		
20	585	738
80	450	468
Сохранение значений свойств, %	77	64
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	118	124

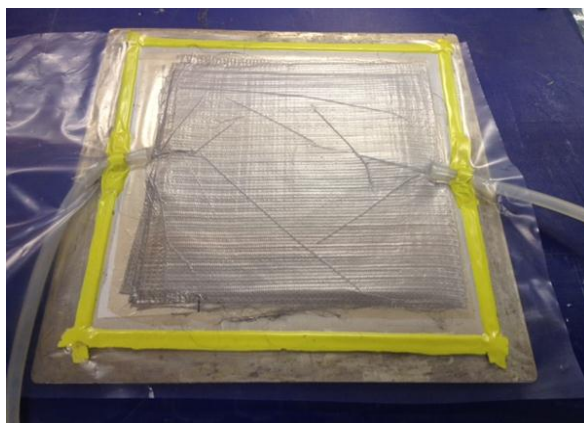


Рис. 2. Пример изготовления плиты пластика на основе связующего ВСЭ-30 методом вакуумной инфузии

Температура стеклования образцов стеклопластика на основе связующего ВСЭ-30 составила 118°C, углепластика: 124°C. Данные значения температуры стеклования выше, чем у исходного материала. Сохранение прочностных характеристик ПКМ при температуре 80°C также составляет не менее 64–77% от исходных значений (при 20°C). Полученные данные показывают, что связующее ВСЭ-30 для изготовления ПКМ конструкционного назначения может использоваться при температурах до 80°C.

Заключения

В работе представлены технологические и термомеханические свойства связующего ВСЭ-30 в сравнении с отечественными и импортными аналогами. Показано, что разработанное связующее по температуре стеклования превосходит аналоги и может быть рекомендовано для изготовления методом вакуумной инфузии низко- и средненагруженных деталей из ПКМ конструкционного назначения, в том числе и авиационного назначения. Исследование влияния температуры и режима отверждения на уровень механических и термомеханических свойств отвержденного связующего ВСЭ-30 показало, что оптимальным режимом отверждения являются формообразование при комнатной температуре и доотверждение при 120°C; в случае необходимости возможно уменьшение температуры отверждения связующего до 80°C, но уже без стадии формообразования при комнатной температуре. Полученные результаты позволяют значительно сократить время переработки, что в свою очередь способствует экономии энергоресурсов, а также соответствует принципам «зеленой химии». При понижении конечной температуры отверждения, связующее применимо в ненагруженных деталях, а также когда не требуется высокая рабочая температура материалов. Связующее ВСЭ-30 удобно в применении при выполнении различных технологических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2. С. 16–22.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.

4. Вешкин Е.А. Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 146 с.
5. Григорьев М.М., Хрульков А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксигидридного связующего и полупроницаемой мембраны // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4.
6. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
7. Dry fibrous material for subsequent resin infusion: pat. WO 2013096377; filed 20.12.11; publ. 27.06.13.
8. Michelsa J., Widmann R., Czaderski C., Allahvirdizadeh R., Motavalli M. Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications // Composites Part B: Engineering 2015. Vol. 77. P. 484–493. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.03.053.
9. Ricciardi M.R., Antonucci V., Durante M. et al. A new cost-saving vacuum infusion process for fiber-reinforced composites: Pulsed infusion // Journal of Composite Materials. 2014. Vol. 48 (11). P. 1365–1373.
10. Компания «КОРСИЛ ТРЕЙД» Lamborghini выбирает Araldite® // Композитный мир. 2013. №4. С. 34–36.
11. Щепотова А., Райхлин Л., Яценко С. Некоторые аспекты инфузии крупногабаритных конструкций // Композитный мир. 2013. №4. С. 44–51.
12. Arulappan C., Duraisamy A., Adhikari D., Gururaja S. Investigations on pressure and thickness profiles in carbon fiber-reinforced polymers during vacuum assisted resin transfer molding // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2015. Vol. 34. Is. 1. P. 3–18.
13. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. №4 (2). С. 686–693.
14. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 40–47.
15. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №8. С. 13–17.
16. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
17. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Панина Н.Н. Свойства угле- и стеклопластиков на основе плетеных преформ // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 54–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-54-59.
18. Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Панина Н.Н., Ткачук А.И., Терехов И.В. Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №6 (42). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-4-4.
19. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 24–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28.
20. Антюфеева Н.В., Алексакин В.М., Столянков Ю.В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа // Авиационные материалы и технологии. 2015. №3 (36). С. 79–83.

УДК 669.715

*В.В. Антипов¹, А.Н. Коновалов¹, Н.Ю. Серебренникова¹,
А.В. Сомов¹, Ю.Н. Неведова¹*

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ И ОГНЕНЕПРОНИЦАЕМОСТЬ АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКОВ КЛАССА СИАЛ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В АВИАСТРОЕНИИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-40-46

Разработана методика проведения испытаний на огнестойкость и огнестойкость с учетом требований зарубежных и отечественных нормативных документов к материалам, предназначенным для пожароопасных зон в авиационной технике. Проведены испытания на огнестойкость и огнестойкость алюминостеклопластиков различных экспериментальных составов на базе листов Al–Li сплава марки 1441. Приведены рекомендации по формированию алюминостеклопластиков с целью повышения их огнестойкости и огнестойкости. Показана возможность применения материалов класса СИАЛ для изготовления авиационных деталей, имеющих требования по огнестойкости и огнестойкости, на примере получения прототипа капота двигателя летательного аппарата.

Ключевые слова: алюминий-литиевый сплав, огнестойкость, огнестойкость, прогорание, гибридный материал, формирование алюминостеклопластиков.

*V.V. Antipov¹, A.N. Konovalov¹, N.Yu. Serebrennikova¹,
A.V. Somov¹, Yu.N. Nefedova¹*

INFLUENCE OF STRUCTURE ON FIRE RESISTANCE AND FIREPROOF FMLS SIAL-TYPE AND POSSIBILITY OF APPLICATION OF DATA OF MATERIALS IN AIRCRAFT INDUSTRY

A method of fire resistance testing subject to foreign and national regulations of materials made for fire dangerous areas in aircraft engineering was developed. Different compositions of aluminum fiber-glass materials based on 1441 Al–Li alloy sheets were tested to determine a fire-resistance value. Recommendations of forming an aluminum fiber-glass material to enhance a fire resistance level are stated. Technological process of manufacturing of aviation details with requirements of fire resistance is described through the example aircraft engine cowling prototype manufacture.

Keywords: Al–Li alloy, fire resistance, fireproof, burn-through, hybrid material, forming an aluminum fiber-glass material.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Разработка новых авиационных конструкционных материалов ведется непрерывно практически с момента зарождения авиакосмической отрасли [1]. Одной из групп материалов, которую можно рассматривать в качестве альтернативы по отношению к традиционным металлическим сплавам, являются гибридные материалы –

в частности, слоистые алюмостеклопластики. В отечественной практике за подобными материалами закрепилось наименование СИАЛ (Стеклопластик **И** **А**люминий), в зарубежной – более широко распространено обозначение GLARE (**GL** – стекло, **A** – алюминий, **RE** – армирование). Алюмостеклопластики обладают рядом преимуществ по сравнению с монолитными сплавами. Прежде всего, это высокое сопротивление развитию трещин усталости, обеспечиваемое благодаря многослойной структуре СИАЛов – чередованию металлических слоев и прослоек стеклопластика, армированных стекловолокном, которые тормозят развитие усталостных трещин. Кроме того, СИАЛы имеют высокий уровень удельных прочностных свойств в силу своей пониженной плотности, достигаемой за счет сочетания листов из алюминий-литиевого сплава и стеклопластиков [2, 3]. При этом довольно широко изучен уровень механических и эксплуатационных свойств алюмостеклопластиков [4–15]. Однако имеется еще ряд особенностей данных слоистых материалов, выгодно отличающих их от традиционных. В частности, ранее специалистами ФГУП «ВИАМ» получены результаты, свидетельствующие о высокой пожаростойкости алюмостеклопластиков [16]. Предложена теория, объясняющая механизм сопротивления алюмостеклопластиков распространению пламени, суть которой состоит в следующем. Проведенный анализ характера разрушения при воздействии открытого пламени на слоистый алюмостеклопластик показал, что внешний алюминиевый лист, имеющий толщину не более 0,4 мм, прогорает в течение 20–25 с, после чего действию пламени подвергается слой стеклопластика, который создает барьер воздействию пламени на последующие слои алюмостеклопластика. Эпоксидная (клеевая) матрица не выдерживает температуру открытого пламени (~1000°C) и происходит ее термодеструкция ($T_{\text{кок}}=350\text{--}400^\circ\text{C}$). Образование газообразных продуктов вызывает расслаивание слоистого материала, т. е. разделение слоев алюмостеклопластика. Это разделение позволяет воздуху проходить через промежуточные слои, действуя как дополнительный изолятор [17–19]. Таким образом, для сквозного прогорания СИАЛа требуется существенно большее время по сравнению с монолитными металлическими сплавами, поскольку распространению пламени противодействуют два фактора – наличие стекловолокон и абляционный эффект, формирующийся за счет образующихся продуктов горения и термодеструкции полимера.

В данной работе проведены исследования с целью выявления основных структурных факторов, влияющих на огнестойкость и огнестойкость слоистых алюмостеклопластиков на базе металлических листов алюминиевого сплава марки 1441, и разработки рекомендаций по повышению сопротивления распространению горения для данного типа материалов. Дополнительно показана возможность применения огнестойких СИАЛов на примере изготовления прототипа капота двигателя летательного аппарата.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 6.2. «Слоистые трещиностойкие, высокопрочные металлополимерные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

Материалы и методы

В рамках формирования СИАЛов имеется возможность изменять как металлическую, так и стеклопластиковую составляющую. Согласно предложенной схеме формирования пожаростойкости основное влияние на этот показатель оказывает неметаллическая составляющая. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния структуры стеклопластика на сопротивление распространению горения.

В настоящее время широкое распространение получили композиционные препреги на основе ровинга или стеклоткани. При этом содержание связующего компонента в этих материалах может варьироваться. Кроме того, имеется возможность применения стеклоткани различной ориентации – однонаправленной и равнопрочной. В данной работе использовались ровинг РВМПН-10-600-14 с содержанием связующего ВСК-14-2мР в количестве 24 и 30% (по массе), а также стеклоткани КМКС-2.120.Т60 (однонаправленная) и КМКС-2м.120.Т64 (равнопрочная) с содержанием связующего ВСК-14-2 в количестве 37 и 55% (по массе) соответственно. Листы из алюминий-литиевого сплава марки 1441 перед сборкой пакетов обезжиривали и подвергали анодированию в хромовокислотном электролите. Сборку пакетов СИАЛа осуществляли послойной выкладкой клеевых препрегов. Соединение препрега в монослоях производилось «встык», без нахлестов. Формование алюмостеклопластиков проводили в автоклаве при температуре отверждения клеевого препрега с последующей выдержкой под давлением. Охлаждение заготовок алюмостеклопластиков до температуры 40°C после процесса формования проводили с низкой скоростью в автоклаве без снятия давления.

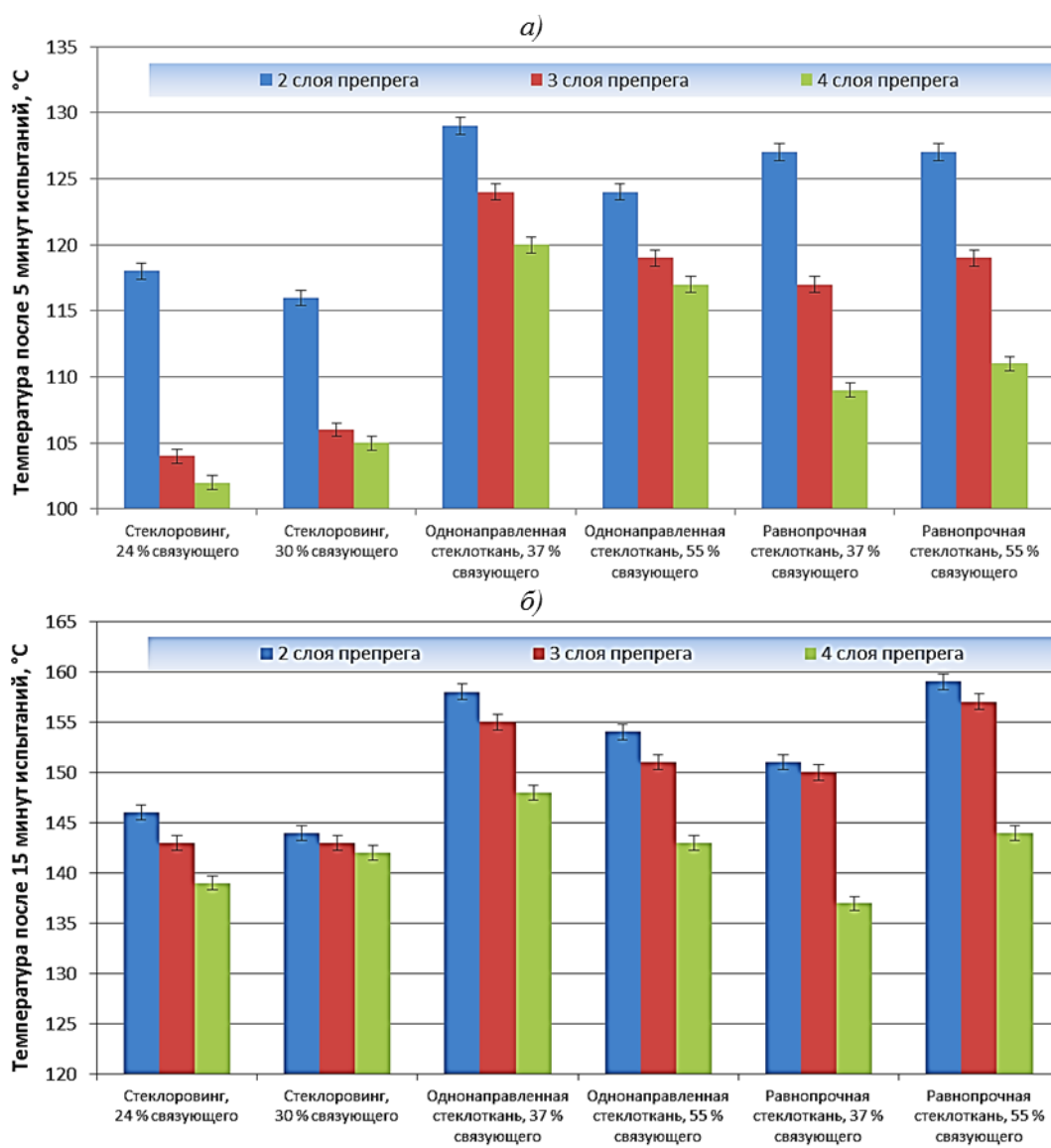
Таким образом, на базе металлической составляющей, представленной алюминий-литиевым сплавом марки 1441, и стеклопластиковой составляющей, сформированной из препрегов на основе стеклоровинга РВМПН-10-600-14, а также однонаправленной (КМКС-2.120.Т60) и равнопрочной (КМКС-2м.120.Т64) стеклотканей, изготовлены алюмостеклопластики для проведения испытаний на огнестойкость и огнестойкость. Дополнительно при формировании алюмостеклопластиков менялось количество слоев препрега (от двух до четырех) с целью оценки влияния толщины СИАЛа на показатели сопротивления распространению горения.

Отдельного упоминания заслуживает методика проведения испытаний, примененная при проведении данной работы. Нормативные документы, регламентирующие обеспечение безопасности при эксплуатации авиационной техники, предъявляют требования по огнестойкости и огнестойкости к ряду конструктивных элементов летательных аппаратов. Указанные требования приводятся как в Американских Федеральных авиационных нормах (FAR) и Европейских сертификационных правилах (CS), так и в отечественных авиационных правилах. В частности, в АП-23, АП-25, АП-27, АП-29, АП-33 и АП-ВД имеются требования по огнестойкости и огнестойкости материалов, используемых при изготовлении летательных аппаратов. Однако в указанных авиационных правилах не приводится методика проведения испытаний. При этом АП-29 дает определение терминов «огнестойкость» и «огнестойкость». Согласно этому документу, применительно к материалам и деталям, *огнестойкость* – способность противостоять в используемой конфигурации нагреву, возникающему вследствие пожара, в соответствии с целью их использования, по крайней мере, не хуже, чем алюминевый сплав; *огнестойкость* – способность противостоять в используемой конфигурации нагреву в зоне сильного продолжительного горения в соответствии с целью их использования, по крайней мере, не хуже, чем сталь. Зарубежный стандарт ISO 2685 содержит подробное описание методики проведения испытаний на огнестойкость и огнестойкость. С учетом требований данного стандарта сотрудниками ФГУП «ВИАМ» разработана методика для оценки огнестойкости и огнестойкости материалов, предназначенных для пожароопасных зон в авиационной технике, согласно которой огнестойким признается материал или конструктивный элемент, способный выдерживать стандартное пламя как минимум в течение 5 мин при выполнении своих функций, а огнестойким – в течение 15 мин. Дополнительно фиксируется время достижения температуры 200°C на расстоянии 100 мм от необогреваемой поверхности.

Для проведения испытаний изготовлены образцы с размером рабочей зоны 200×200 мм, толщина образцов составляла от 1 до 1,7 мм в зависимости от количества слоев препрега при выкладке. Температуру пламени устанавливали, равной 1100°C. Результаты измерений температуры фиксировали на протяжении всего времени проведения испытаний с помощью термопар, установленных с тыльной стороны образцов. Контроль испытываемых образцов на наличие прогара осуществляли визуальным способом.

Результаты и обсуждение

Испытаниям подвергали образцы, изготовленные с использованием листов алюминий-литиевого сплава марки 1441 и препрегов (ткань или ровинг) с различным содержанием связующего. Следует отметить, что по результатам испытаний воспламенение тыльной стороны и сквозное проникновение пламени отсутствовало для всех образцов как спустя 5 мин, так и после 15 мин воздействия пламени. Результаты измерений температуры представлены в графическом виде на рисунке.



Температура на расстоянии 100 мм от тыльной стороны испытываемых образцов СИАЛов различной структуры при воздействии пламени в течение 5 (а) и 15 мин (б)

Результаты, полученные спустя 5 мин испытаний, позволяют сделать следующие выводы. Все образцы, независимо от типа стеклопластикового наполнителя и количества связующего, являются огнестойкими, поскольку в течение указанного времени проведения испытаний не наблюдалось ни воспламенения тыльной стороны образца, ни сквозного проникновения пламени сквозь испытуемый образец. Температура на расстоянии 100 мм от тыльной стороны образцов на протяжении данного этапа испытаний не превышала 130°C. При этом для каждого из испытанных алюмостеклопластиков наибольшую температуру с тыльной стороны имели образцы, изготовленные с применением двуслойного препрега. Наименьшая температура наблюдалась при испытаниях СИАЛов, полученных с использованием четырехслойных препрегов. В целом, на тыльной стороне образцов, полученных с применением ровинга, температура на 10–15°C ниже, чем на тыльной стороне образцов, изготовленных с использованием стеклотканей.

Спустя 15 мин испытаний для всех образцов также не наблюдалось ни воспламенения тыльной стороны образца, ни сквозного проникновения пламени, т. е. все испытанные типы слоистых алюмостеклопластиков являются огнестойкими. Температура на расстоянии 100 мм от тыльной стороны образцов на протяжении данного этапа испытаний не превышала 160°C. Как и ранее, наименьшая температура наблюдалась при испытаниях СИАЛов, полученных с использованием четырехслойных препрегов. Образцы на двуслойных и трехслойных препрегах на данном этапе испытаний продемонстрировали близкие показатели по ограничению распространения температуры. Образцы, изготовленные с использованием стеклоровинга, спустя 15 мин испытаний также имеют некоторое преимущество перед образцами на базе стеклотканей.

Таким образом, согласно полученным результатам, испытанные образцы СИАЛов являются как огнестойкими, так и огнестойкими. Очевидно, что для данного типа материалов имеется значительный запас относительно регламентированного текущими нормативными документами времени сохранения огнестойкости. С целью проведения оценки величины данного запаса проведены дополнительные испытания, в которых образцы подвергались воздействию пламени вплоть до прогорания. Ранее установлено, что основной вклад в формирование огнестойкости СИАЛов вносит неметаллическая составляющая. В связи с этим, с целью упрощения и удешевления процесса изготовления образцов, испытаниям на полное прогорание подвергали образцы стеклопластиков без металлической составляющей. Результаты приведены в таблице.

Результаты испытаний на прогар стеклопластиков различной структуры

Компоненты стеклопластика		Количество слоев препрега	Время прогорания, мин
Стекловолокно	Количество связующего, %		
Ровинг	24	3	18
		4	32
	30	3	19
		4	28
Однонаправленная ткань	37	3	13
		4	25
	55	3	15
		4	28
Равнопрочная ткань	37	3	13
		4	27
	55	3	25
		4	35

Таким образом, наибольшее время сопротивления прогару демонстрируют образцы, изготовленные из четырехслойного препрега. В среднем описанные структуры стеклопластиков прогорают спустя около получаса воздействия открытого пламени, что вдвое превышает требования действующих стандартов по огнестойкости. Исходя из

полученных результатов можно сделать следующие выводы. Поскольку испытанные СИАЛы являются как огнестойкими, так и огнестойкими, то в будущем для данного типа материалов целесообразно проводить испытания только на огнестойкость, поскольку в случае их успешного проведения материал можно считать и огнестойким. В целом наилучшим сопротивлением распространению огня обладают СИАЛы на базе стеклоровинга. Значительную роль при формировании огнестойкости алюмостеклопластиков играет количество слоев препрега. Наибольшую стойкость, как и следовало ожидать, проявляют материалы с четырехслойной укладкой препрега, наименьшую – с укладкой в два слоя. Направление армирования в стеклоткани не оказывает существенного влияния на огнестойкость гибридного материала, поскольку образцы с однонаправленными и равнопрочными тканями, при прочих равных условиях, показали близкие результаты. При этом содержание связующего также не оказывает существенного влияния на огнестойкость СИАЛов.

На базе одной из исследованных в данной работе структур СИАЛов был изготовлен алюмостеклопластиковый прототип капота двигателя летательного аппарата. Данный прототип удовлетворяет требованиям авиационных правил по огнестойкости с существенным запасом по времени сквозного прогорания. При этом по уровню прочностных характеристик изделие не уступает изготовленным из среднепрочных алюминиевых сплавов ($\sigma_b > 750$ МПа, $\sigma_{0,2} > 340$ МПа, $\delta > 6,5\%$), имея существенно меньшую плотность (до $2,4$ г/см³).

Отдельно следует отметить, что полученное изделие является довольно сложным с точки зрения конфигурации, поскольку содержит элементы, имеющие двойную кривизну. Изготовление данного прототипа дополнительно демонстрирует высокие технологические возможности автоклавного формообразования, позволяющего получать изделия за одну операцию, совмещая процессы спекания связующего, деформации и искусственного старения металлических листов.

Заключения

1. Независимо от укладки стекловолокон, содержания связующего и количества слоев при выкладке препрега все испытанные образцы из СИАЛов, изготовленные на базе листов из алюминиевого сплава марки 1441, удовлетворяют критериям как огнестойкости, так и огнестойкости. Кроме того, для ряда исследованных структур прогорание наступало не ранее 30 мин воздействия пламени, что свидетельствует о более чем двукратном превосходстве над требованиями современных нормативных документов в части огнестойкости материалов, используемых в авиационной.

2. Огнестойкость СИАЛа зависит от типа стекловолокна (ровинг или ткань) и количества слоев препрега. Наилучшую способность ограничивать распространение огня имеют алюмостеклопластики, изготовленные с применением препрегов со стеклоровингом РВМПН-10-600-14, обеспечивающие с тыльной стороны образца температуру не более 150°C . Увеличение количества слоев препрега с двух до четырех повышает огнестойкость алюмостеклопластиков. Образцы, изготовленные с четырьмя слоями препрега, также обеспечивают температуру не более 150°C , независимо от типа используемого стеклонеполнителя в препрегах.

3. В случае применения для изготовления препрега стеклоткани (однонаправленная КМКС-2.120.Т60 и равнопрочная КМКС-2м.120.Т64) огнестойкость алюмостеклопластиков несколько снижается, но продолжает соответствовать требованиям нормативной документации. Для равнопрочной стеклоткани прослеживается зависимость огнестойкости от количества связующего. Уменьшение доли связующего с 55 до 37% (по массе) приводит к снижению температуры на тыльной стороне образца на $7-8^\circ\text{C}$.

4. С учетом полученных результатов испытаний был изготовлен огнестойкий прототип капота двигателя летательного аппарата, имеющий высокие механические

свойства ($\sigma_b > 750$ МПа, $\sigma_{0,2} > 340$ МПа, $\delta > 6,5\%$) и низкую плотность (до 2,4 г/см³). Получение данного прототипа свидетельствует о широких возможностях применения материалов класса СИАЛ, в том числе для изготовления деталей с повышенными требованиями по огнестойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридляндер И.Н. Воспоминания о создании авиакосмической и атомной техники из алюминиевых сплавов. М.: Наука, 2005. 275 с.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №2. С. 41–46.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
4. Каблов Е.Н. О настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения: интервью // Российская академия наук. 2015. 19 января. С. 10–15.
5. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Roebroeks G.H.J.J. GLARE: a structural material for fire resistant fuselages // AGARD Conference Proceedings. October, 1996. P. 26–1; 26–13.
8. Characterisation of Fibre Metal Laminates under Thermo-mechanical Loadings / ed. M. Hagenbeek. Netherlands, 2005. P. 17–22.
9. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Аниховская Л.И. Структура и свойства конструкционных алюмокомпозитов марки СИАЛ // Слоистые композиционные материалы – 98: сб. тр. Междунар. конф. Волгоград, 1998. С. 131–133.
10. Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Методы создания алюминиевых композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 35–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-35-42.
11. Фридляндер И.Н., Аниховская Л.И., Сенаторова О.Г. Клееные металлические и слоистые композиты. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. М.: Машиностроение, 2001. Т. II–3. С. 814–832.
12. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // Перспективные материалы. 2016. №10. С. 5–19.
13. Шестов В.В., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В. Конструкционные слоистые алюмокомпозиты 1441-СИАЛ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. №9. С. 28–32.
14. Лещинер Л.Н., Латушкина Л.В., Федоренко Т.П. Сплав 1441 системы Al–Cu–Mg–Li // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. Металловедение сплавов алюминия с литием. М.: ВИЛС, 1991. С. 76–77.
15. Сенаторова О.Г., Антипов В.В., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металлополимерные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 226–230.
16. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В. Исследование пожаростойкости слоистых гибридных алюмокомпозитов класса СИАЛ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 36–41.
17. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 56–63.
18. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
19. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.

УДК 678.8

А.С. Колобков¹, С.С. Малаховский¹

САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-47-54

Рассмотрены методы модификации полимерных композиций для повышения их ударо- и трещиностойкости с преобладанием модификации с помощью капсулированных агентов и соединений, способных вступать в реакцию Дильса–Альдера. Описаны подходы, повышающие ресурс и работоспособность полимерных композиционных материалов на основе реактопластов, содержащих лечащие агенты, раскрывающиеся при росте трещины или при иных повреждениях в отвержденной полимерной матрице, а также обратимых саморегулирующихся химических связях в реакциях Дильса–Альдера.

Ключевые слова: самозалечивающиеся композиционные материалы, микрокапсулирование, самовосстановление, лечащие агенты, ударо- и трещиностойкость, реакция Дильса–Альдера.

A.S. Kolobkov¹, S.S. Malakhovskiy¹

SELF-HEALING COMPOSITE MATERIALS (review)

Examined methods of modification polymer matrix for increasing their impact and crack resistance with domination modification via encapsulated agents and compounds, that able to react in Diels–Alder reaction. Described approaches for increasing service life and efficiency thermoset composite materials, containing healing agents and releasing through growth the crack or another damages in cured polymer matrix and reversible self-regulation chemical bonds in Diels–Alder reaction.

Keywords: self-healing composite materials, microencapsulation, self-healing, healing agents, impact and crack resistance, Diels–Alder reaction.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Одним из уязвимых мест для полимерных композиционных материалов (ПКМ) является полимерная матрица, поскольку именно в ней образуются трещины при нагрузках на протяжении срока эксплуатации изделия. Такие образования повреждений происходят на микроуровне и не видны невооруженным глазом, а значит их восстановление затруднено.

Диссипативные свойства полимерной матрицы можно регулировать посредством модификации химического строения и микроструктуры полимерной композиции, введением в олигомерную систему различных модификаторов, таких как термопласты, эластомеры и наномодификаторы, что позволяет повысить сопротивляемость к ударным нагрузкам и трещиностойкость [1–5], однако данный подход не обеспечивает залечивания микроповреждений.

В дополнение к этим методам, повышающим износ ПКМ вводят компоненты для самозалечивания. Применение таких компонентов может увеличить продолжительность эксплуатации изделия с ограничением вмешательства извне. Некоторые

самовосстанавливающиеся композиционные материалы способны автоматически регенерировать свою структуру и уменьшать размеры микротрещин. Данный подход вызывает все больший интерес с начала 2000-х годов – в частности, для авиастроения.

Это связано с тем, что любой материал имеет определенный ресурс, даже самый прочный, и, как правило, изделие из такого материала стоит достаточно дорого, в связи с этим всегда возникает закономерный вопрос – можно ли отремонтировать изделие и восстановить основные характеристики материала. Причем такое восстановление желательно проводить достаточно быстро и с минимальным набором оборудования и материалов, а в идеальном случае – автоматически.

Так, лучшее восстановление материалов происходит в природе у живых организмов, поэтому идеальным решением для описанной проблемы будет материал, который сможет после повреждений возвращаться в практически исходное состояние с сопоставимыми характеристиками.

В настоящее время уже разработаны различные подходы к восстановлению поврежденной полимерной матрицы и ПКМ внутри материала, о чем свидетельствует достаточно большой объем научной литературы, представленной в работе [6]. Но при этом необходимо понимание того, какой способ восстановления материала обладает лучшими показателями и позволяет получать лучшие результаты при соизмеримых затратах.

Важно также и то, при каких условиях возможно проведение процесса самозалечивания, так как изделия из ПКМ могут иметь достаточно большие габариты или находиться в составе какой-либо неразборной конструкции. Все это будет накладывать ограничения при выборе самозалечивающихся материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [7].

Классификация самозалечивающихся систем

Основываясь на общем механизме восстановления, самозалечивающиеся системы можно поделить на две большие группы – внешнюю и внутреннюю. Главное различие для самовосстановления между этими двумя типами материалов заключается в химической природе данного механизма.

Внешнее самозалечивание происходит под действием внедренных лечащих агентов, как правило, это термопласты или реактопласты в виде закрытых капсул, открывающихся при формировании трещины.

Внутренний саморемонт материала основан на нековалентных и ковалентных химических связях – например, к нековалентным химическим связям относят π - π -связь. Наибольший интерес представляет так называемая реакция Дильса–Альдера. При таком механизме происходит обратимое образование связей, а значит – частичное восстановление структуры материала. Повторное образование химических сшивок протекает под действием внешних условий: изменение pH; воздействие света, температуры, давления или кислорода.

Другая форма классификации самозалечивающихся материалов, которую можно встретить в научной литературе, – это деление на автономные и неавтономные системы. К *автономным* системам относится капсулирование, где специальные агенты автоматически высвобождаются в ответ на повреждение материала. В *неавтономных* системах необходимо сообщение энергии извне посредством нагрева (для участвующих ковалентных (реакция Дильса–Альдера) и водородных связей) или ультрафиолетового излучения [8].

Самозалечивающиеся материалы с микрокапсулами

По аналогии с полимерными матрицами, содержащими микрочастицы термопластичного полимера, разработан способ получения полимерных связующих, содержащих микрокапсулы с веществом, выполняющим роль лечащего агента при разрушении микрокапсулы.

Капсулирование лечащих агентов может применяться не только в индустрии ПКМ, но и для защитных покрытий металлов, где верхний слой, состоящий из волокон, действует так же, как и лечебные капсулы в полимерной матрице [9].

В данном случае самозалечивание происходит следующим образом: при повреждении на пути роста трещин микрогранулы с лечащим агентом раскрываются, при этом происходит заполнение начавшей расти трещины и разрушение останавливается. Внешнее восстановление материала происходит за счет специальных самозалечивающихся агентов, введенных в полимерную матрицу [10], которые инкапсулируются и диспергируются в матричной среде. При повреждении капсулы разрываются, высвобождая их содержимое в поврежденную область изделия.

Так, в работе [11] задействованы микрокапсулы, наполненные поли(бета-аминоэфиром) в растворителе этилфенилацетате, который придает устойчивость к высоким температурам – до 180°C при отверждении. Микрокапсулы покрывали тонким слоем полидопамина и вводили в эпоксидную матрицу. Авторы работы [11] добились увеличения прочности на разрыв первичной трещины на 26% в образце с микрокапсулами (содержание 5% (по массе)) по сравнению с эталонным образцом, не содержащим лечащих агентов. Восстановление вязкости разрушения до 67% достигнуто благодаря нагреву контрольного образца до 180°C и выдержки в течение 1 ч. При нагреве контрольного образца до 130°C эффект самовосстановления не был реализован. Добавим, что самозалечивающаяся функция ограничена количеством встроенного агента, при этом процесс восстановления возможно провести только один раз. Необходимо также отметить другой недостаток – образование пустот после раскрытия капсул в матрице, что негативно влияет на дальнейшую эксплуатацию материала.

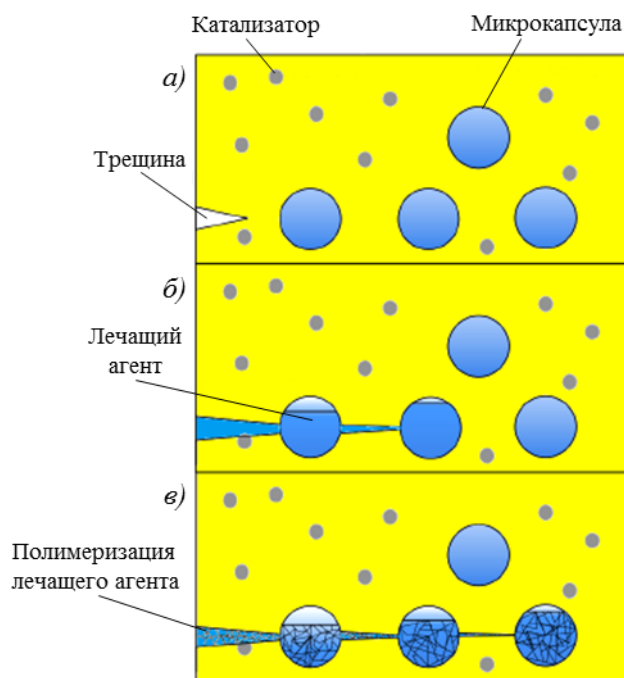


Рис. 1. Процесс заживления магистральной трещины:
 а – инициирование трещины; б – высвобождение лечащего агента; в – отверждение

Для лучшего понимания механизма самовосстанавливающихся систем следует рассмотреть рост трещины в отвержденных связующих и последующее ее заживление в матрице (рис. 1) [6]. В случае с использованием инкапсулированных агентов возможны три стадии процесса: инициирование трещины (начало роста), высвобождение лечаше-го агента и его отверждение с помощью катализатора. На первой стадии процесса происходит зарождение трещины в полимерной матрице и дальнейший ее рост. Далее магистральная трещина разрывает две микрокапсулы и освобождает лечаший агент в плоскость повреждения. Поскольку в системе находится катализатор, то заживляющий мономер непосредственно реагирует с последним в поврежденной области. Происходит химическое взаимодействие между освободившимся мономером и диспергированным катализатором. Прореагировавший лечаший агент восстанавливает повреждения – рост трещины прекращается и преждевременное разрушение замедляется [6].

В случае модификации каучуками (эластомерами) в процессе распространения трещины наблюдается иная картина. Коэффициент интенсивности приложенного напряжения в вершине трещины снижается при подходе трещины к пластической зоне каучука. Частицы каучука увеличивают размер пластической зоны перед вершиной трещины и тем самым повышают ударную прочность [12]. Однако, в отличие от лечащих агентов, каучук способен заставить магистральную трещину разветвляться на множество вторичных трещин (рис. 2). Введение лечащих капсул в матрицу позволяет устранить те недостатки, которые возможны при модификации эластомерами.

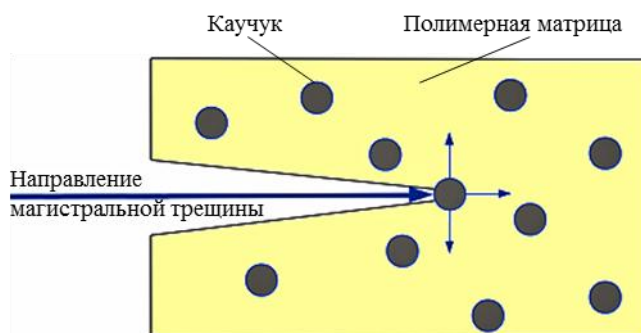


Рис. 2. Направление и разветвление трещины в полимерной матрице

Кроме капсул с лечащим агентом также разработаны полимерные нановолокна, которые содержат внутри лечащие компоненты и таким образом способствуют заживлению поврежденной матрицы [13].

Самозалечивающиеся полимеры с водородными связями

Большое количество исследований ведется в области создания полимерных материалов со способностью восстанавливаться после повреждений не только таких, как расслоение, но и разрыв. При исследовании и разработке подобных материалов акцент делается на акриловых сополимерах.

Так, авторы работы [14] описывают синтезированные акриловые сополимеры с введенными углеродными нанотрубками. Введение наномодификаторов позволяет увеличить модуль упругости и прочность сополимера, что подтверждается механическими испытаниями:

Показатель	Без модификатора	Наполненный сополимер
Прочность при растяжении, кПа	60	364
Модуль упругости, кПа	1	12,5

Затем проводятся наглядные эксперименты, при которых целые куски образцов разрезаются пополам и через 3 мин при плотном соприкосновении восстанавливают целостность. Этот восстановившийся образец материала демонстрирует прочность при растяжении 360,4 кПа, что сопоставимо с исходным состоянием и составляет 98,9% от исходной прочности.

Механизм самозалечивания обусловлен водородными связями (рис. 3) [15], которые приводят к взаимодействию макромолекул сополимера и способствуют восстановлению полимерной матрицы. Как показано в экспериментах этот процесс происходит даже при значительных повреждениях.

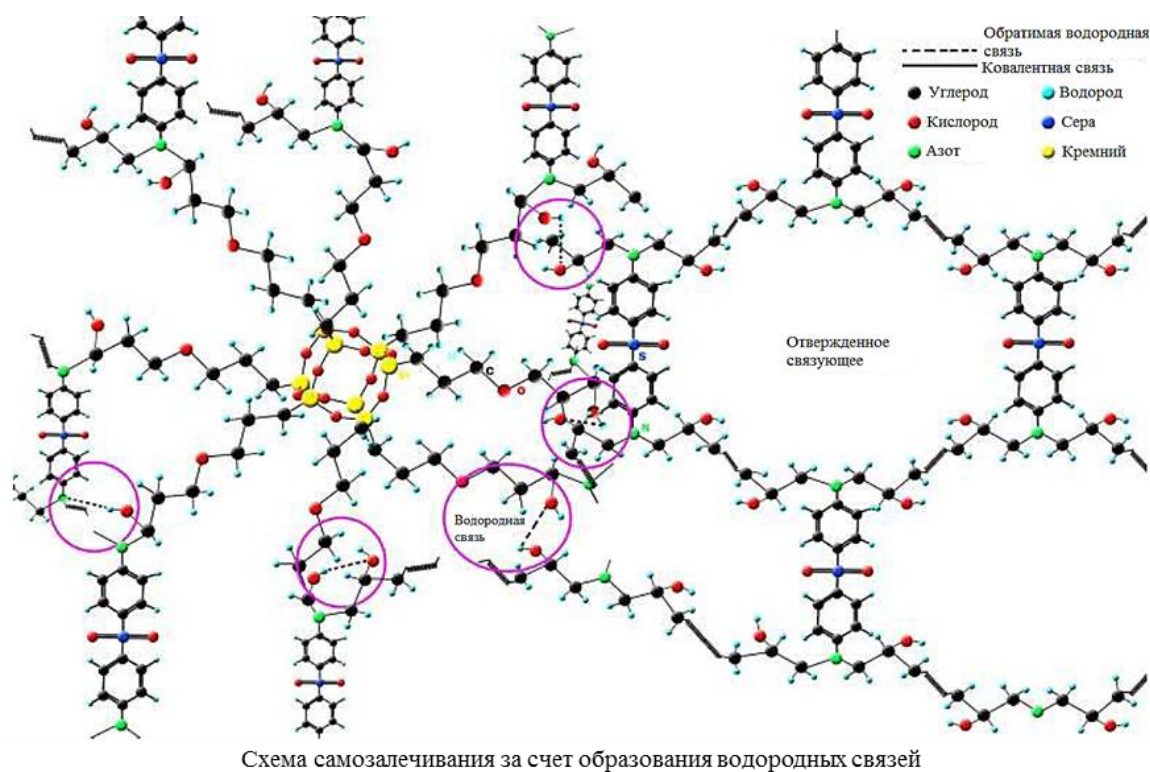


Рис. 3. Схема взаимодействия водородных связей

Однако представленные материалы, как правило, имеют достаточно низкую температуру стеклования, низкие прочность и модуль упругости, что не позволяет применять их при создании конструкционных ПКМ.

Самозалечивающиеся материалы с термопластами

Самым простым способом получения самозалечивающегося ПКМ является введение в полимерную матрицу термопласта, который находится внутри полимерной матрицы в виде отдельной фазы и при необходимости, т. е. при внешнем воздействии, залечивает внутренние повреждения. Предполагается, что термопласт при плавлении будет заполнять образовавшиеся микрополости.

Авторы статьи [16] на примере сополимера полиэфира, полученного из винил-7,7-диметилсектана, дивинилбензена и сополимера бутадиена с добавлением термопласта на основе терефталевой, изофталевой кислот и 1,4-бутандиола, показывают осуществление данного механизма самозалечивания. Получающийся термопластичный полимер диспергируется, а затем при нагреве диффундирует в микротрещины и залечивает матрицу. Авторы работы [17] показывают работоспособность такого подхода, при этом

они используют в качестве термопластичного лечащего агента сополимеры метилакрилата. Принципиальная схема работы механизма залечивания с помощью термопластичных лечащих агентов представлена на рис. 4 [16].

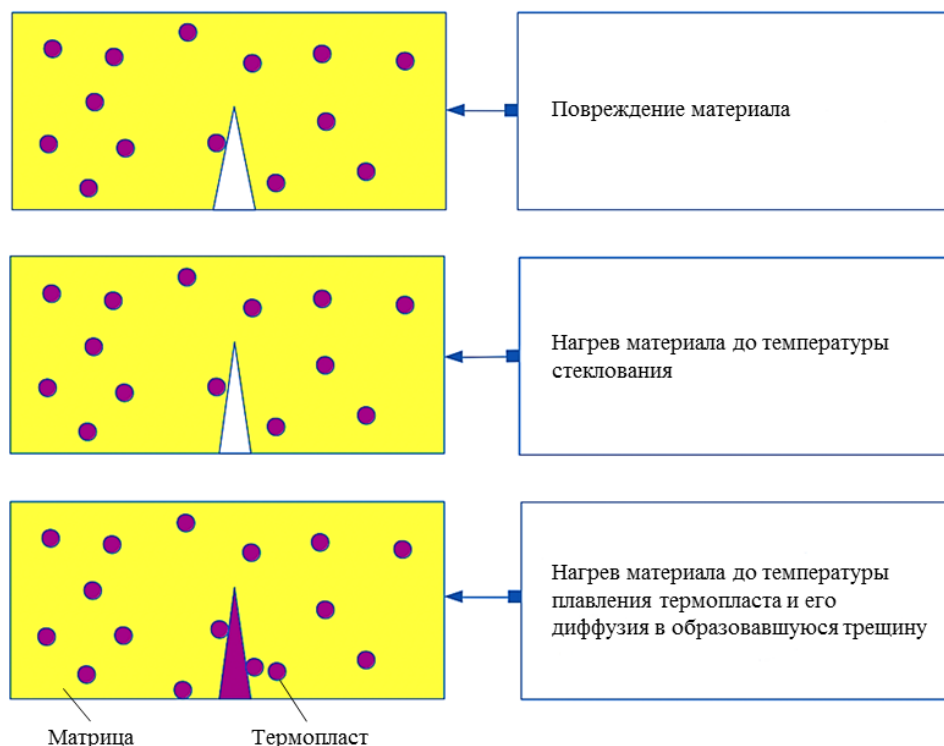


Рис. 4. Схема работы термопластичных лечащих компонентов

Данный способ выглядит простым для реализации, однако возникает много вопросов, связанных с созданием полимерной матрицы и процессом самозалечивания. Поскольку при самозалечивании движущей силой может быть и поверхностное натяжение, и сила тяжести, а так как частицы полимера уже находятся в объеме полимерной матрицы и создать избыточное давление будет проблематично, то процесс самозалечивания будет обусловлен в первую очередь диффузией, что для высокомолекулярных материалов является энергозатратным и продолжительным процессом. Но при данном способе нет необходимости контролировать полноту протекания реакции и лечащие агенты не будут иметь срока годности.

Самозалечивающиеся материалы на основе реакции Дильса–Альдера

Достаточно интересным механизмом самозалечивания является возможность использования обратимой реакции Дильса–Альдера, так как на нее компоненты не расходуются и, таким образом, предположительно процесс самозалечивания может быть проведен многократно. Другим преимуществом данного способа является отсутствие пустот, как при залечивании дефектов с помощью микрокапсул. Схема протекания обратимой реакции Дильса–Альдера представлена на рис. 5 [18].

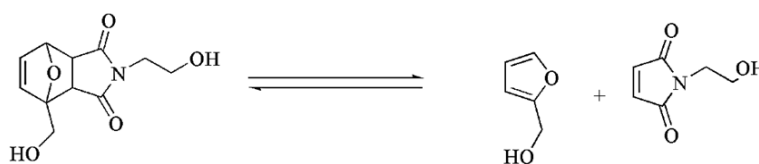


Рис. 5. Механизм протекания реакции Дильса–Альдера

В работе [19] приводится описание получения полимерной матрицы, содержащей функциональные группы, обеспечивающие протекание обратимой реакции Дильса–Альдера, однако авторы не указывают точного механизма образования новых связей в полученном сополимере. При этом приведенный для наглядности тест по самозалечиванию материала указывает на положительный результат, так как непрозрачный образец стеклопластика, в котором произошла деламинация, после восстановления вновь становится прозрачным. К сожалению, каких-либо физико-механических характеристик в работе [19] не приведено, но представлены данные по ИК-спектру полученного полимера, по результатам изучения которого можно сделать предположение о приблизительном составе полученного материала.

Авторами работы [18] приведено описание получения углепластика с применением полимерной матрицы, способной к самозалечиванию. Описано также проведение механических испытаний и влияние залечивания на механические характеристики образцов в сравнении с исходным состоянием. По полученным результатам сделано заключение о том, что свойства восстановленного материала сохраняются на уровне 85–96%.

В другой работе [20] приводят в качестве примера циклоприсоединение 1,1,1-трициннамоилоксиметил этана (ТЦЭ), в котором ненасыщенные молекулы объединяются и вновь образуют кольцо под действием приложенного излучения. В процессе роста трещины связь «углерод–углерод» в циклобутановом кольце разрушается и образуются циннамоильные группы. Затем под действием УФ-излучения (280 нм) происходит циклоприсоединение. Часть молекулы, а именно кольцо циклобутана, восстанавливается.

Данный подход позволит проводить восстановление ПКМ неоднократно и не допускать образования пустот, как если бы это были микрокапсулы с лечащим агентом. При этом для протекания реакции Дильса–Альдера, как показано ранее, необходимо подведение энергии – как правило, тепловой.

Заключения

На основе рассмотренного материала можно заключить, что каждый механизм самозалечивания имеет ряд уникальных особенностей – как при создании полимерной матрицы, так и при инициировании самозалечивания. Поэтому необходимо понимание того, как эксплуатируется изделие, для которого будет выбираться механизм самозалечивания. Так, если при эксплуатации необходимо устранить начальное расслоение ПКМ и есть возможность использовать оборудование для нагрева, то в данном случае применение полимерной матрицы, обеспечивающей протекание реакции Дильса–Альдера, будет вполне обосновано.

В другом случае при создании изделий, которые при возникновении дефектов не могут быть отремонтированы в короткие сроки, но должны удовлетворять предъявляемым требованиям, можно рассмотреть применение полимерных матриц с инкапсулированными лечащими агентами, что поможет сохранить прочностные показатели ПКМ на необходимом уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
2. Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Григорьев М.М., Косарина Е.И. Исследование повышения сопротивляемости ударным нагрузкам полицианурата с модификатором на основе линейных термостойких полимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 26–28.

3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
4. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 31–37.
5. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. I. Создание полимерных материалов с дополнительными механизмами диссипации механической энергии при низких температурах // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55.
6. Das R., Melchior C., Karumbaiah K.M. Self-healing composites for aerospace applications // Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering. Elsevier, 2016. P. 333–364.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Benight S.J., Wang C., Tok J., Bao Z. Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin // Progress in Polymer Science. 2013. Vol. 38. P. 1961–1977.
9. Doan T.Q., Leslie S., Kim S.Y. et al. Characterization of core-shell microstructure and self-healing performance of electrospun fiber coatings // Polymer. 2016. Vol. 107. P. 1–42.
10. Thakur V.K., Kessler M.R. Self-healing polymer nanocomposite materials: a review // Polymer. 2015. Vol. 69. P. 369–383.
11. Jones A.R., Watkins C.A., White S.R., Sottos N.R. Self-healing thermoplastic-toughened epoxy // Polymer. 2015. Vol. 74. P. 254–260.
12. Упрочнение эпоксидных смол каучуком [Электронный ресурс]. URL: <http://stilin.ru/polimernye-smesi/449-uprochnenie-epoksidnyh-smol-kauchukom.html> (дата обращения: 28.10.2018).
13. Neisianya R.E., Leeb J.K.Y., Khorasania S.N. et al. Facile strategy toward fabrication of highly responsive self-healing carbon/epoxy composites via incorporation of healing agents encapsulated in poly(methylmethacrylate) nanofiber shell // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. Vol. 59. 456–466.
14. Rehman H.U., Chen Y., Guo Y. et al. Stretchable, strong and self-healing hydrogel by oxidized CNT-polymer composite, Self-healing polymer nanocomposite materials: a review // Composites: Part A. 2016. Vol. 90. P. 250–260.
15. Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M. et al. Development of Self-Healing Multifunctional Materials // Composites: Part B. 2017. Vol. 128. P. 30–38.
16. Champagne J., Su-Seng Pang, Guoqiang Li. Effect of Confinement Level and Local Heating on Healing Efficiency of Self-healing Particulate Composites // Composites: Part B. 2016. Vol. 97. P. 344–352.
17. Lee J., Bhattacharyya D., Zhang M.Q., Yuan Y.C. Mechanical properties of mendable composites containing self-healing thermoplastic agents // Composites: Part B. 2014. Vol. 62. P. 10–18.
18. Turkenburg D.H., Fischer H.R. Diels-Alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites // Polymer. 2015. Vol. 79. P. 187–194.
19. Heo Y., Sodano H.A. Thermally Responsive Self-Healing Composites with Continuous Carbon Fiber Reinforcement // Composites Science and Technology. 2015. Vol. 118. P. 244–250.
20. Scheiner M., Dickens T.J., Okoli O. Progress towards self-healing polymers for composite structural applications // Polymer. 2015. Vol. 83. P. 260–282.

УДК 678.8

*К.И. Донецкий¹, Р.Ю. Караваев¹, А.Е. Раскутин¹, В.А. Дун²***УГЛЕПЛАСТИК НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНО-АРМИРУЮЩЕЙ ТРИАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕТЕНОЙ ПРЕФОРМЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-55-63

Рассматривается углепластик на основе объемно-армирующей триаксиальной плетеной преформы, изготавливаемый способом вакуумной инфузии с использованием расплавленного эпоксидного связующего. Приведены возможные сферы применения такого материала и его физико-механические свойства. Показано, что при изготовлении конструкций, работающих при воздействии наружного гидростатического давления, важной задачей является снижение их массогабаритных характеристик. Применение углепластика на основе объемно-армирующей плетеной преформы позволит улучшить весовые характеристики, что приведет в свою очередь к повышению технических характеристик изготавливаемых конструкций.

Ключевые слова: армирующие плетеные преформы, углепластик, эпоксидное связующее, вакуумная инфузия, угол армирования, физико-механические свойства, наружное гидростатическое давление.

*K.I. Donetskiy¹, R.Yu. Karavaev¹, A.E. Raskytin¹, V.A. Dun²***CARBON FIBERS COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF VOLUME REINFORCING TRIAX BRAIDING PREFORMES**

In work it is considered carbon fibers composite on the basis of volume reinforcing triax braiding preformes, made in the way of vacuum infusion with use of the molten epoxy binding. Possible scopes of such material and its physicommechanical properties are given. It is shown that when manufacturing the designs working at influence of outside hydrostatic pressure, important task is decrease in their weight and dimensional characteristics. Application carbon fibers composite on the basis of volume reinforcing braiding preformes will allow to improve weight characteristics that will lead in turn to increase of technical characteristics of made designs.

Keywords: reinforcing braided preforms, carbon fibers composite material, epoxy binding, vacuum infusion, reinforcing corner, physicommechanical properties, outside hydrostatic pressure.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Акционерное общество «Концерн «Морское подводное оружие – Гидроприбор» [Joint Stock Company «Concern Sea Underwater Wearons – Gidropribor»]; e-mail: info@gidropribor.ru

Введение

Одним из самых быстро развивающихся в мире направлений промышленности является производство полимерных композиционных материалов (ПКМ). Достоинством композиционного материала является то, что материал, технология и конструкция создаются одновременно. Этим определяется высокая степень инноваций на всех этапах жизненного цикла материала – от получения исходного сырья и проектирования до создания и эксплуатации изделий.

Применение современных ПКМ в настоящее время определяет уровень развития как в аэрокосмической, так и в гражданской отраслях промышленности [1–3]. На смену преобладающим в технологии изготовления конструкционных ПКМ методам препрегово-автоклавного и горячего прессования препрегов, которые обеспечивают высокий уровень физико-механических свойств и низкую пористость получаемых пластиков, но характеризуются повышенной энергоемкостью и стоимостью из-за использования дорогостоящих автоклава, оснастки и технологических материалов, появились безавтоклавные процессы пропитки, позволяющие создавать разнообразные материалы, используемые в широком температурном диапазоне и климатических условиях [4, 5].

Один из них – перспективный метод изготовления ПКМ с использованием объемно-армирующих плетеных преформ, который является возможной альтернативой такому уже давно используемому в промышленности технологическому процессу, как намотка. Обеспечение изготовления низкопористых материалов с устойчивостью к деформационным разнонаправленным нагрузкам, снижение массы при сохранении высоких эксплуатационных свойств [6, 7], сокращение трудоемкости технологических процессов – все это серьезные преимущества указанного процесса. Использование армирующих плетеных преформ с высокой подвижностью нитей и способностью оплести криволинейные поверхности позволяет решать задачу изготовления изделий сложной формы достаточно просто, обеспечивая при этом возможность автоматизации процесса [8]. Возможность оплести оправки сложной формы приводит к значительному разнообразию изготавливаемых материалов и позволяет применять при создании изделий экономически эффективные безавтоклавные технологии пропитки – в первую очередь вакуумную инфузию и пропитку под давлением (рис. 1) [9].

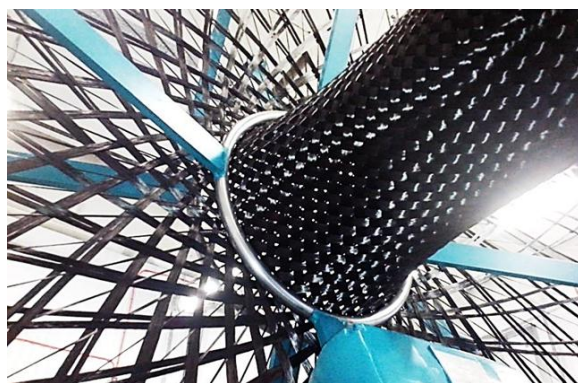


Рис. 1. Изготовление объемно-армирующих плетеных преформ из углеволокна

Современные технологии плетения позволяют изготавливать преформы из разнообразных волокон – например, углеродных, стеклянных или органических, а также проектировать изделия с широким спектром свойств и различным ценовым диапазоном. В отечественном производстве данные технологии получили развитие только в последнее время, что связано в первую очередь с обновлением парка используемого оборудования. В последние годы в РФ появились современные плетельные машины как российского, так и зарубежного производства для производства преформ, предназначенных для изготовления изделий из ПКМ.

Объемно-армирующие плетеные преформы широко применяются лидерами зарубежного авиастроения, такими как фирмы General Electric Aircraft Engines, Snecma, Boeing, Airbus, для производства элементов мотогондолы авиадвигателя и его вентиляторных лопаток, стрингеров, лонжеронов, шпангоутов, лопастей винтов, различных корпусных элементов и многого другого [10–14].

Возможной областью применения материалов на основе объемно-армирующей плетеной преформы также являются изделия, работающие при воздействии повышенного наружного гидростатического давления. В этом случае важной задачей проектирования таких объектов является снижение их массогабаритных характеристик. Возможности использования легких алюминиевых сплавов в отношении рассматриваемой проблемы в настоящее время практически исчерпаны, а применение стеклопластика при конструировании также не дает требуемой весовой эффективности. Реальной возможностью существенного снижения массогабаритных характеристик является применение углепластика, который по теоретическим прогнозам должен обеспечить снижение массы конструкций на 20–30% относительно изготавливаемых в настоящее время из металла, что приведет к существенному повышению технических характеристик изделий [15, 16]. Использование метода «мокрой» намотки дает ряд преимуществ для изготовления материалов, эксплуатирующихся в таких условиях, – в первую очередь это широкое распространение намоточного оборудования, процесс изготовления деталей цилиндрической формы на котором хорошо отработан. Кроме того, ввиду более высокого натяжения нити при изготовлении материала, конструкции, выполненные намоткой, имеют несколько более высокие механические свойства. В данном случае использование объемно-армирующих плетеных преформ является конкурентным способом изготовления цилиндрических деталей и конструкций, имеющим как достоинства, так и недостатки. Необходимо отметить, что конструкции из углепластика, получаемого по технологии «мокрой» намотки, обладают рядом недостатков (относительно «плетеных» материалов): более низкой межслоевой прочностью и негерметичностью, что является важным при использовании данного материала в условиях наружного гидростатического давления. Недостаточная межслоевая прочность не позволяет проводить механическую обработку поверхностей с достаточной точностью и чистотой. Низкая герметичность материала требует подмотки дополнительных несущих слоев в конструкцию изделия для обеспечения герметичности, что существенно снижает эффекты от использования ПКМ в части массогабаритных характеристик, а также существенно усложняет технологический процесс изготовления изделий в целом. Пластики, изготавливаемые на основе плетеных преформ безавтоклавным формованием, в большей степени лишены перечисленных недостатков.

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» по комплексной научной проблеме 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В качестве используемых материалов для изготовления плетеных преформ выбран углеродный ровинг российского производства номиналом 12К, доступный в продаже.

В качестве схемы армирования плетеной преформы выбрана триаксиальная с укладкой волокна $[0^\circ, \pm 45^\circ]$. В отличие от биаксиальной объемно-армирующей преформы, где происходит взаимное переплетение двух волокон в продольном направлении без участия третьей составляющей, в триаксиальном армировании в преформу вводится третья нить. Использование такой схемы позволяет увеличить механическую прочность ПКМ на основе плетеной преформы к осевым нагрузкам и повысить драпируемость, однако снижает возможности оплетки (и соответственно изготовления изделий) с переменным сечением [17].

От выбранного связующего зависят многие свойства полимерного материала, в том числе такие, как тепло- и влагостойкость, прочность, стойкость к воздействию агрессивных сред, при этом именно матрица обеспечивает связь волокон друг с другом,

создавая монолитный конструкционный материал. Для изготовления углепластика на основе объемно-армирующих плетеных преформ по низкотемпературной вакуумной инфузионной технологии, обычно используется расплавленное связующее с пониженной температурой и небольшой продолжительностью отверждения (не более 4 ч), что позволяет снизить энергозатраты на формование деталей на его основе, а также минимизировать образование пор по причине отсутствия легкокипящего растворителя (по сравнению с растворным связующим) [18].

В качестве такого связующего выбрано эпоксидное связующее марки ВСЭ-30 (производства ФГУП «ВИАМ»), некоторые свойства которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства эпоксидного связующего марки ВСЭ-30

Свойства	Значения свойств
Температура стеклования отвержденного связующего, °C (не менее)	117,3
Время гелеобразования при температуре $60 \pm 1,0^\circ\text{C}$, мин	45
Кажущаяся вязкость по Брукфильду при температуре $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, Па·с	0,45

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, технологические свойства связующего вполне достаточны для изготовления ПКМ способом вакуумной инфузии. В процессе проведения пропитки показано, что по своим вязкостным и реологическим свойствам связующее ВСЭ-30 является достаточно технологичным для пропитки преформ.

Вакуумной инфузией изготовлены образцы углепластика на основе объемно-армирующих плетеных преформ и полимерного связующего ВСЭ-30 (рис. 2). Следует отметить, что армирующие плетеные преформы необходимо пропитывать несколько дольше, чем углеткани, выполненные из волокна схожего номинала. Вероятно, это объясняется более плотной «укладкой» волокна в преформе, которая получается при более сильном натяжении нитей в плетельной машине при изготовлении материала.

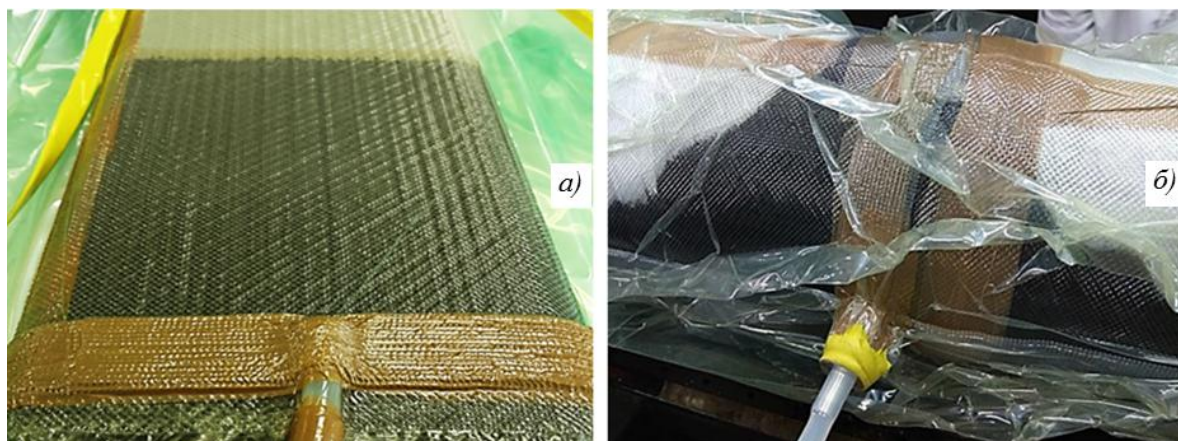


Рис. 2. Изготовление плоского (а) и цилиндрического (б) образцов из углепластика на основе объемно-армирующей плетеной преформы

Микроструктурный анализ полученных образцов ПКМ проведен на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов (SE). Поверхность разрушения углепластика на основе эпоксидного связующего ВСЭ-30 и объемно-армирующей плетеной преформы после испытания на растяжение представлена на рис. 3.

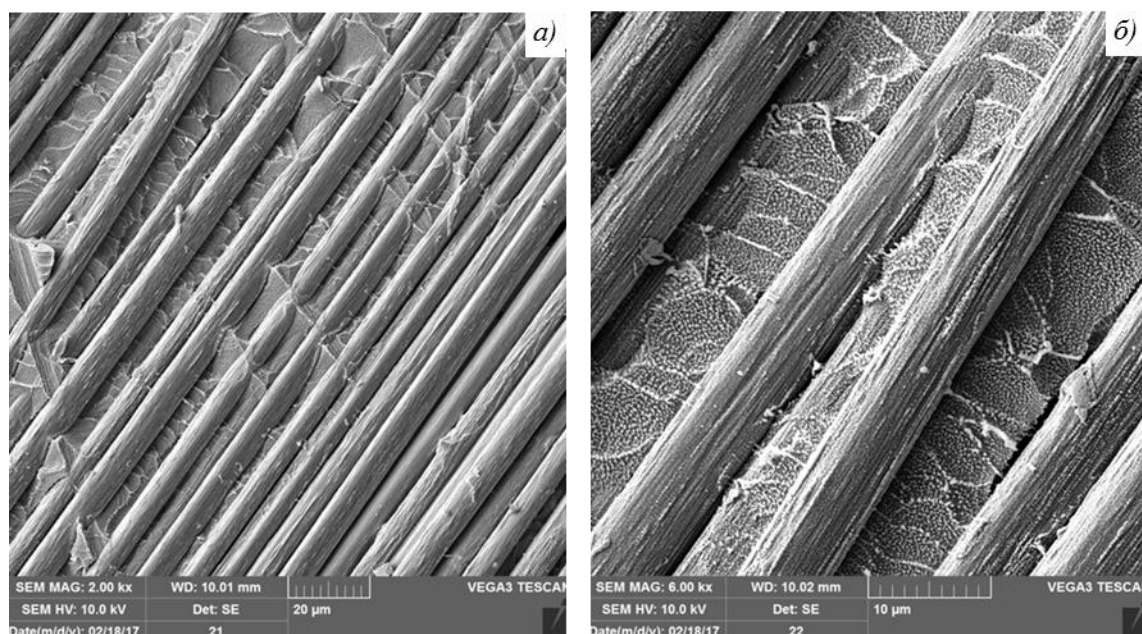


Рис. 3. Микроструктура (*a* – $\times 2000$; *б* – $\times 6000$) поверхности расслоения по границе между слоями углепластика на основе эпоксидного связующего ВСЭ-30 и объемно-армирующей плетеной преформы

Видно, что в объеме образца пространство между волокнами полностью заполнено связующим. На поверхности углеродных волокон наблюдается тонкая пленка матрицы, что указывает на хорошую адгезию между волокном и матрицей, микрофазовая структура матрицы однородна. Проведенные испытания подтвердили, что при разрушении образца не происходит отрыва связующего от волокна, что свидетельствует о правильности выбранного связующего для изготовления углепластика.

Результаты и обсуждение

В данной работе, методом вакуумной инфузии получены образцы углепластика с использованием триаксиальной преформы и эпоксидного связующего. Проведенный ультразвуковой контроль показал отсутствие каких-либо дефектов и расслоений углепластика. В табл. 2 приведены свойства полученного углепластика.

Таблица 2

Свойства (средние значения) углепластика на основе триаксиальной плетеной преформы (с укладкой волокна $[0^\circ, \pm 45^\circ]$) и эпоксидного связующего

Свойства	Значения свойств
Прочность при растяжении (по основе), МПа	535
Модуль упругости при растяжении (по основе), ГПа	69
Остаточная прочность после удара, МПа	265
Изгибающее напряжение, МПа	870
Прочность при межслойном сдвиге, МПа	46
Ударная вязкость (образец без надреза), Дж/м ²	130
Прочность при сжатии, МПа	390
Пористость, %	1,0

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что полученные значения свойств при физико-механических испытаниях (с учетом угла армирования) являются достаточно высокими для этого класса материала – особенно для испытаний на изгиб и остаточную прочность после удара. Значения пористости материала, полученные методом гидростатического взвешивания, не превышают 1,0%, что является хорошим показателем для ПКМ, изготовленного способом вакуумной инфузии.

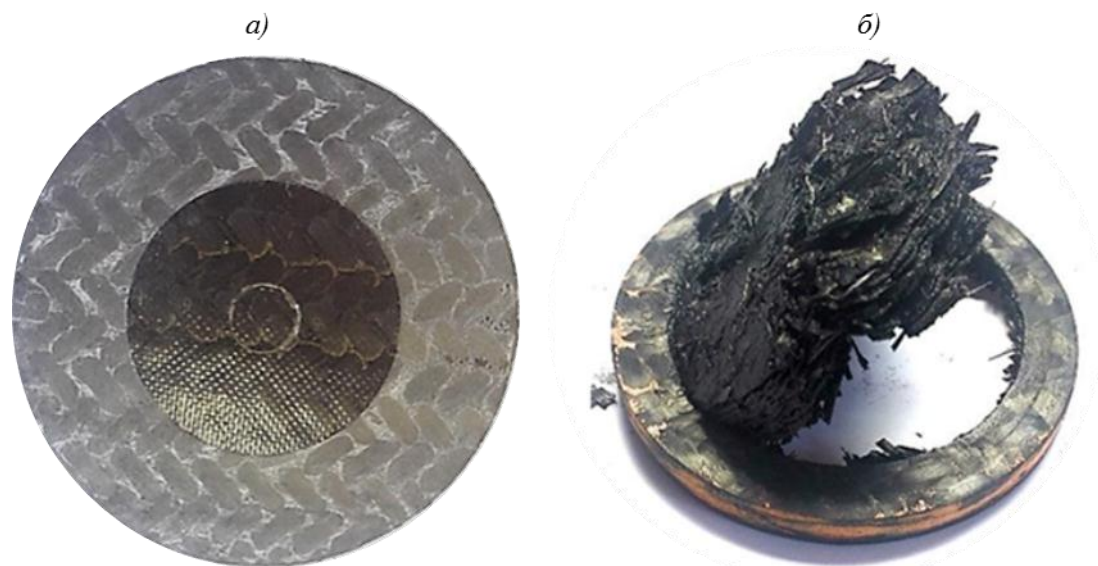


Рис. 4. Образцы из углепластика на основе триаксиальной плетеной преформы и эпоксидного связующего, разрушенные под действием одностороннего гидростатического давления (*а* – образец перед испытанием; *б* – образец после испытания)

Важным результатом проведенной работы являются полученные данные при проведении испытаний углепластика на внешнее гидростатическое давление – как плоских образцов, так и образцов цилиндрической формы. При исследовании разрушающего воздействия одностороннего гидростатического давления на плоские образцы (рис. 4) получены величины давлений, при которых происходило резкое падение испытательного давления, что свидетельствовало о полном разрушении образца или о существенном нарушении его структуры с последующей потерей герметичности. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Средние значения величины разрушающего одностороннего гидростатического давления в зависимости от толщины углепластика

Толщина образца, мм	Разрушающее давление, МПа
4,5	21,0
6,5	30,2
8,7	47,0

В результате разрушения образцов наблюдались масштабные повреждения по всей рабочей поверхности и характерный кольцевой срез в виде расслоений, а разрушение происходило с характерным хлопком и существенным падением давления в гидробарокамере – на ~70%.

Для цилиндрических образцов углепластика (рис. 5), также проведены испытания на внешнее гидростатическое давление – как кратковременное, так и длительное. В случае кратковременных испытаний все поступившие на испытания образцы предварительно проверяли на герметичность внутренним воздушным давлением, негерметичные – доработаны с целью получения герметичности, а затем сборку помещали в автоклав. Определен следующий режим испытаний: давление в автоклаве поднимали ступенями через 100 Н/см^2 с выдержкой по 2 мин на каждой ступени. Давление поднимали до разрушения, о котором судили по скачку давления на манометре, либо до принятия решения о потере герметичности сборки (по существенному превышению фактического давления в автоклаве относительно ожидаемого давления разрушения образца).

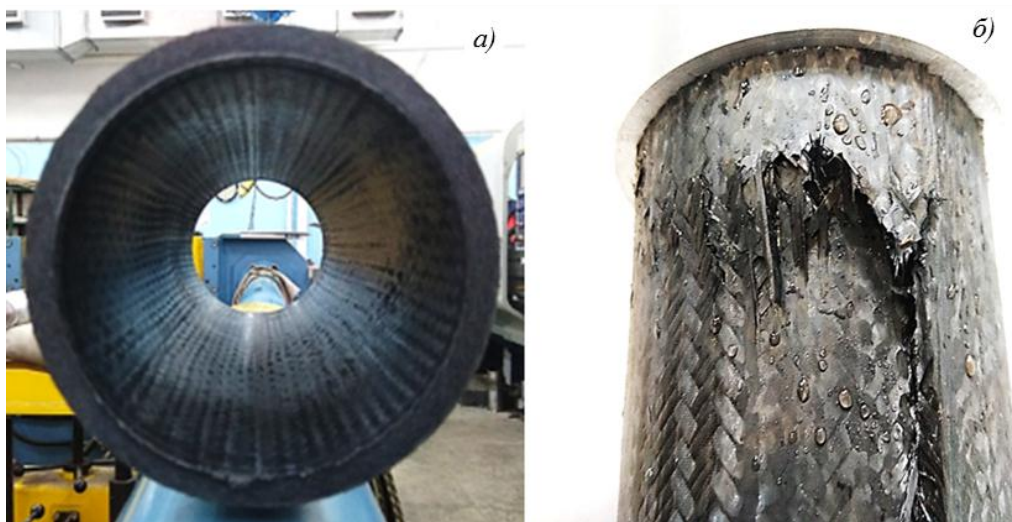


Рис. 5. Цилиндрический образец углепластика на основе плетеной преформы после механической обработки поверхности (а) и после гидростатических испытаний в автоклаве (б)

Длительные испытания проводили по схожей схеме. Перед постановкой в автоклав каждую сборку проверяли на герметичность внутренним воздушным давлением; давление в автоклаве до испытательного значения поднимали ступенями по 100 Н/см^2 с выдержкой по 2 мин на каждой ступени, затем каждый образец выдерживали под действием испытательного давления в течение 7 сут. Регулярно (дважды в сутки) проводили проверку фактического давления и по истечении 7 сут сборку извлекали из автоклава. Далее образцы испытывали при воздействии гидростатического давления до разрушения.

Результаты проведенных в автоклаве гидростатических испытаний (кратковременных и длительных) показали, что:

- материал образцов герметичен при воздействии внутреннего воздушного давления 3 Н/см^2 , а также кратковременного воздействия интенсивностью до 2950 Н/см^2 и длительно действующего (до 7 сут) наружного гидростатического давления интенсивностью до 1450 Н/см^2 ;
- механическая обработка образцов по наружной поверхности и торцам не нарушает герметичности материала;
- качество материала достаточно для использования стандартных уплотнительных узлов без дополнительной механической обработки, т. е. качество обеспечивалось на этапе изготовления заготовок;
- технология обеспечивает возможность получения герметичного материала.

Заключения

Использование углепластика, изготавливаемого вакуумной инфузией на основе триаксиальной объемно-армирующей плетеной преформы, является эффективным способом изготовления как материалов, так и элементов конструкций на его основе. Применение расплавленного связующего с пониженной температурой отверждения позволит снизить затраты на формование изделий на его основе и получить низкопористый материал.

Данный материал является перспективным для конструкций, работающих в том числе и при воздействии наружного гидростатического давления. Реализация всех достоинств этого метода напрямую связана с пониманием особенностей как самого процесса изготовления преформы, так и способа формования самого изделия под его практическое использование. Представляется несомненно важным знание закономерностей процесса и технологии изготовления ПКМ на основе армирующих плетеных преформ с целью получения материала именно с теми свойствами, которые от него ожидаются. Развитие и применение данных решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности позволит придать дополнительный импульс для изготовления новых образцов техники различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Борщев А.В., Гусев Ю.А. Полимерные композиционные материалы в автомобильной промышленности // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 34–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-34-38.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2. С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
6. Braided reinforcement for aircraft fuselage frames and method of producing the same: pat. 8210086B2 US; publ. 03.07.12.
7. Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю. Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №6 (42). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8.
8. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 35–39.
9. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских отраслях промышленности (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5.
10. Erber A., Birkefeld K., Drechsler K. The influence of braiding configuration on damage tolerance of drive shafts // *SAMPE EUROPE: 30th International Jubilee Conference and Forum*. 2010. P. 364–371.
11. Branscomb D., Beale D., Broughton R. New directions in braiding // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2013. No. 8 (2). P. 11–24.

12. Донецкий К.И., Коган Д.И., Хрульков А.В. Свойства полимерных композиционных материалов, изготовленных на основе плетеных преформ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №3. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-5-5.
13. Lebel L.L., Nakai A. Design and manufacturing of an L-shaped thermoplastic composite beam by braid-trusion // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012. No. 43 (10). P. 1717–1729.
14. Kohlman L.W., Bail J.L., Roberts G.D. et al. A notched coupon approach for tensile testing of braided composites // NASA Publications. 2012. No. 65. P. 1–9.
15. Дун В.А., Петровский О.Л., Румянцев А.Ф., Ушаков П.Г. Результаты применения углепластика для изготовления малогабаритных корпусов // Судостроительная промышленность, серия ПВМО. 1986. Вып. 2. С. 70–75.
16. Композитный корпус глубоководного технического средства: пат. 2453464 Рос. Федерация; заявл. 17.08.10; опубл. 20.06.12.
17. Carey J.P. Handbook of Advances in Braided Composite Materials. Woodhead Publishing is an Imprint of Elsevier, 2017. No. 72. P. 3–6.
18. Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Панина Н.Н., Ткачук А.И., Терехов И.В. Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №6 (42). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-4-4.

УДК 66.017

А.Г. Загора¹, С.В. Кондрашов¹, Н.В. Антюфеева¹, А.А. Пыхтин¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА ИХ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73

В работе выбран температурно-временной режим отверждения исследуемых эпоксидных композиций, который обеспечил практически полное его протекание. Следовательно, изменение температуры стеклования в результате проведенных исследований объясняется исключительно модифицирующим действием углеродных нанотрубок.

Показано, что трехвалковый смеситель играет ключевую роль в технологических режимах изготовления эпоксинаноккомпозитов. Нефункционализированные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с его помощью значительно повышают теплостойкость эпоксидных композиций.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, эпоксинаноккомпозит, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), термоанализ, трехвалковый смеситель.

A.G. Zagora¹, S.V. Kondrashov¹, N.V. Antyufeeva¹, A.A. Pykhtin¹

RESEARCH OF INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODES OF PRODUCTION OF EPOXY NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES ON THEIR HEAT RESISTANCE

In work the temperature and time mode of hardening of the studied epoxy compositions which provided its almost full course was chosen. Therefore, temperature change of vitrification as a result of the conducted researches is explained by exclusively modifying action of carbon nanotubes.

It is shown that the three-roll mixer plays a key role in the technological modes of production of epoxy nanocomposites. Non-functional multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) with its help considerably increase heat resistance of epoxy compositions.

Keywords: epoxy oligomer, epoxy nanocomposite, multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), thermal analysis, three-roll mixer.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Неметаллические материалы активно используют в качестве элементов конструкций. Они дополняют различные металлические сплавы, в ряде случаев успешно заменяют их. Благодаря развитию химии полимеров и совершенствованию технологий их переработки, объемы производства и потребления полимерных композиционных материалов (ПКМ) в мире стремительно растут [1–6]. Заметно расширяется также диапазон областей их применения – от спортивного инвентаря до летательных аппаратов. Одним из способов изменения свойств полимеров и ПКМ является использование нанонаполнителей [7]. В полимерную матрицу вводят различные наноразмерные добавки, которые влияют на формирование структуры материала. Модификация ПКМ на основе эпоксидиановых олигомеров малыми количествами наночастиц приводит

к повышению их физико-механических характеристик [8]. Применение углеродных наночастиц позволяет получать гибридные полимерные композиционные материалы (ГПКМ) с повышенными, относительно исходных ПКМ, свойствами: энергией межслойного разрушения [9] и трансверсальной прочностью [10].

В современной научно-технической литературе имеются работы по исследованию влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на теплостойкость и реакционную способность полимерных композиций. Однако анализ данных, представленных в этих работах, не дает четкого понимания эффекта, оказываемого УНТ на температуру стеклования полученных нанокомпозитов. В работах [11–13] показано, что при введении в эпоксидные композиции УНТ температура стеклования возрастает. В то же время в ряде работ [14–16] зафиксирован обратный эффект. Возможная причина – различные режимы изготовления и отверждения эпоксинанокомпозитов, что может влиять на степень конверсии [17, 18].

Оказывать влияние на температуру стеклования эпоксидной матрицы могут как УНТ, так и полнота отверждения. Последняя мешает выявлению истинного воздействия УНТ. Следовательно, необходимо проводить термомеханические исследования эпоксинанокомпозитов в условиях контролируемой полноты протекания химической сшивки. Однако в настоящее время данный вопрос, как правило, в научно-технической литературе в полном объеме не рассматривается.

Существуют различные технологические способы диспергирования наночастиц в объеме эпоксидного олигомера. Наиболее распространенными из них являются: ультразвуковое диспергирование, высокоскоростное перемешивание, а также каландрирование с использованием трехвалкового смесителя.

Метод ультразвукового (УЗ) диспергирования позволяет распределять УНТ как в различных растворителях, так и в низковязких эпоксидных олигомерах [19]. Авторы работы [20] показали, что высокоскоростное перемешивание УНТ (скорость вращения 10^3 – 10^4 об/мин) дает возможность достаточно равномерно распределить УНТ в эпоксидной смоле. Использование данного метода распределения УНТ позволяет избежать возникновения дефектов и нарушения целостности их структуры.

Диспергировать УНТ в эпоксидном олигомере можно также с помощью трехвалкового смесителя. Крайние валы такого смесителя вращаются в одну сторону, а средний вал в противоположную. Такая конфигурация создает сдвиговые напряжения, благодаря которым первичные агломераты из УНТ эффективно разрушаются [21, 22]. Степень диспергирования можно регулировать, изменяя зазоры между валками. Существует вероятность того, что под воздействием высоких сдвиговых напряжений происходят механохимические взаимодействия, в результате которых могут образовываться ковалентные связи между дефектами на поверхности УНТ и цепями макромолекул [23].

Цель данной работы состоит в исследовании влияния нативных (нефункционализированных) многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на температуру стеклования эпоксинанокомпозитов, полученных различными технологическими способами, в условиях достижения практически полной конверсии.

В статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований, выполненных в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.») [2].

Материалы и методы

Объектами исследования являются термореактивные композиции, содержащие: – эпоксидиановый олигомер D.E.R.-330 – производитель ЗАО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Организация-изготовитель DOW EUROPE GmbH (Швейцария). Олигомер соответствует российскому ГОСТ 10587–84;

– ароматический диаминный отвердитель DETDA80 – диэтилтолуолдиамин. Производитель Lonza Ltd (Швейцария), Specification FG-01224PB.2, CAS number [80125_19_5;68479_98_1];

– нативные углеродные нанотрубки Таунит М – производитель ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов).

Для определения параметров реакции отверждения, а также для исследования степени отверждения образцов по заданному температурно-временному режиму, применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока швейцарской фирмы Mettler Toledo в атмосфере воздуха (без использования продувочного газа) в диапазоне температур – от комнатной до 300°C при скорости нагревания 10°C/мин. Температура начала пика на кривой ДСК определяли как точку пересечения касательных к пику и базовой линии, экстраполированной внутрь пика. Тепловой эффект реакции отверждения определяли как площадь под ДСК-кривой. Проверку полноты отверждения образцов проводили по наличию или отсутствию остаточного теплового эффекта после их отверждения.

Для определения температуры стеклования отвержденных образцов применяли метод динамического механического анализа (ДМА). Измерения проводили на термомеханическом анализаторе фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в атмосфере воздуха (без использования продувочного газа) при скорости нагревания 5°C/мин в диапазоне температур – от комнатной до 250°C, динамическая нагрузка – от 0,3 до 0,8 Н, при частоте нагружения 1 Гц. Температуру стеклования исходной и наномодифицированных полимерных матриц (эпоксинанокмпозитов) определяли по термограмме ДМА как температуру начала деформации, вызванной переходом полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Значение этой температуры определяли в точке пересечения касательной, проведенной к начальному линейному участку экспериментальной кривой ДМА, с касательной, проведенной в точке максимальной скорости деформации.

Для оценки структуры полученных эпоксинанокмпозитов применяли микроструктурные исследования, которые проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU (Чехия) в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 1000$ до $\times 20000$.

На отвержденных образцах были сделаны низкотемпературные сколы в жидком азоте. После чего образцы приклеивали с помощью токопроводящего клея к держателю. Далее их подвергали ионно-плазменному травлению в течение 30 мин. Затем на поверхность травленных образцов наносили в вакуумной установке для ионного напыления JFC-1100 (фирма Jeol) слой золота толщиной 20 нм.

Для изготовления эпоксинанокмпозитов в работе использовали два различных режима диспергирования МУНТ в объеме эпоксидного олигомера.

В *варианте №1* необходимое количество нативных МУНТ добавляли в эпоксидный олигомер и совмещали путем последовательного воздействия высокоскоростного перемешивания (диспергатор ИКА Т 18 basic, скорость перемешивания 3000 об/мин, время перемешивания 5 мин) и ультразвукового диспергирования (погружной УЗ-диспергатор Saporuls HD 3400, импульс 9,5 кДж при времени воздействия 3 мин).

В *варианте №2* вместо нативных МУНТ использовали 10% (по массе) концентрат нативных МУНТ, изготовленный с использованием трехвалкового смесителя ЕХАКТ 80Е производства ЕХАКТ Technologies, Inc. (США) при однократном прогоне с конечным расстоянием между валками 5 мкм. После приготовления концентрат добавляли олигомером до необходимой концентрации, а затем проводили совмещение путем последовательного воздействия высокоскоростного перемешивания и ультразвукового диспергирования по режиму, описанному ранее. Далее к приготовленной

дисперсии добавляли стехиометрическое количество отвердителя. Неотвержденные композиции исследовали методом ДСК для определения параметров реакции отверждения.

Из изготовленных композиций также сделали отливки для ДМА-измерений в виде дисков площадью 28 мм² и толщиной ~2 мм в алюминиевых формах, которые отверждали в термощкафу по следующему температурно-временному режиму: 130°C, 1,5 ч + 150°C, 1 ч + 180°C, 4 ч.

Исходный образец сравнения изготавливали путем смешения олигомера, подвергнутого воздействию высокоскоростного перемешивания, ультразвукового диспергирования и каландрирования по режимам, описанным ранее, со стехиометрическим количеством отвердителя.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена типичная ДСК-термограмма отверждения модифицированной и немодифицированной композиций. Термограммы представляют собой температурную зависимость нормированной величины интенсивности теплового потока.

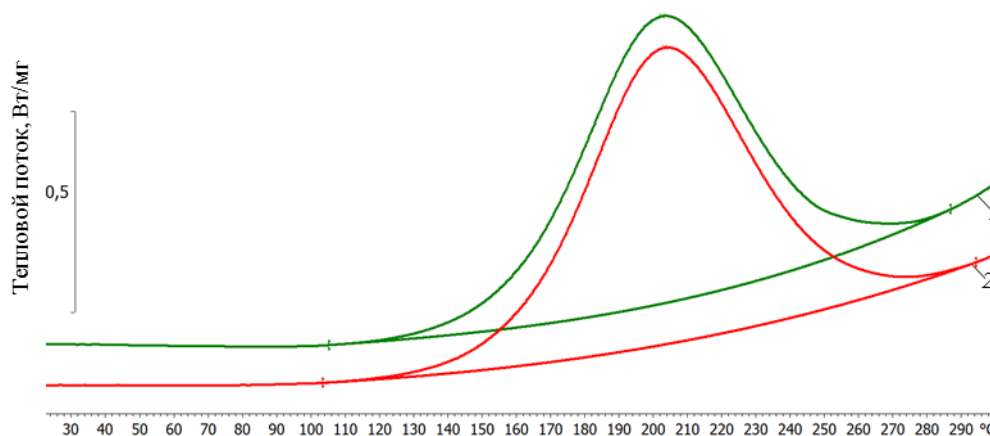


Рис. 1. Типичный вид полученных ДСК-термограмм неотвержденных композиций в исходном состоянии (1) и после модифицирования 0,3% (по массе) МУНТ (2)

В табл. 1 приведены термоаналитические характеристики процесса отверждения (температуры начала и окончания процесса отверждения, величина теплового эффекта) для исходной и модифицированных композиций с различными концентрациями МУНТ, изготовленных различными технологическими способами.

Таблица 1

Исследование влияния режимов изготовления эпоксинанокмпозитов и концентрации МУНТ на термоаналитические характеристики процесса отверждения

Свойства	Значения свойств для эпоксинанокмпозита						
	в исходном состоянии	изготовленного способом					
		№1	№2 (на трехвалковом смесителе)				
Концентрация МУНТ, % (по массе)	0	0,5	0,1	0,3	0,5	0,7	3
Температура начала пика, °C	160	159	158	158	159	159	159
Температура максимума пика, °C	204	204	203	203	203	203	202
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения ΔH , Дж/г	267	288	238	253	264	258	262

Как видно из приведенных на рис. 1 и в табл. 1 данных, характер ДСК-кривых образцов в исходном состоянии и после наномодифицирования идентичен. Химические реакции отверждения, протекающие в образцах, сопровождаются экзотермическим

эффектом. Вне зависимости от способа изготовления, МУНТ не оказывают влияния на протекание реакции – температуры начала процесса отверждения и максимального тепловыделения практически не изменяются. Величина теплового эффекта для эпоксинаноконкомпозита, изготовленного без использования трехвалкового смесителя, оказывается на 8% больше, чем у образца сравнения. Для эпоксинаноконкомпозитов при втором способе диспергирования наблюдается снижение теплового эффекта на 1–11%.

На рис. 2 приведены типичные ДСК-термограммы для определения полноты отверждения по выбранному температурно-временному режиму исходной и наномодифицированных композиций. Термограммы представляют собой температурную зависимость нормированной величины интенсивности теплового потока – ДСК-кривые исходного и наномодифицированного образцов идентичны. Отличие лишь в температуре, при которой происходит характерный перегиб кривой, соответствующий переходу стеклования. Видно, что на термограммах остаточные тепловые эффекты отсутствуют. Следовательно, степень конверсии отвержденных образцов близка к максимальной.

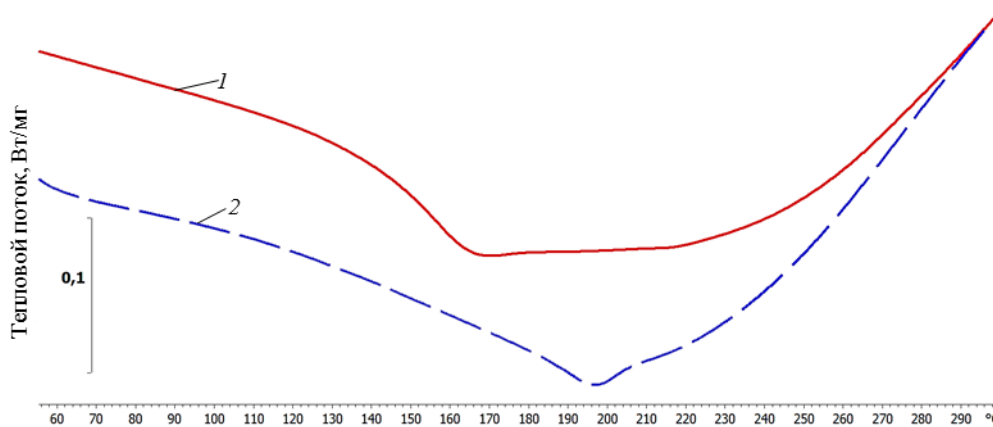


Рис. 2. Типичный вид ДСК-термограмм для определения полноты отверждения отвержденных по температурно-временному режиму композиций в исходном состоянии (1) и после модифицирования 0,7% (по массе) МУНТ (2)

На рис. 3 и 4 приведены типичные ТМА-термограммы отвержденных композиций в исходном состоянии и после модифицирования различными технологическими способами (0,5% (по массе) МУНТ) и концентрациями МУНТ.

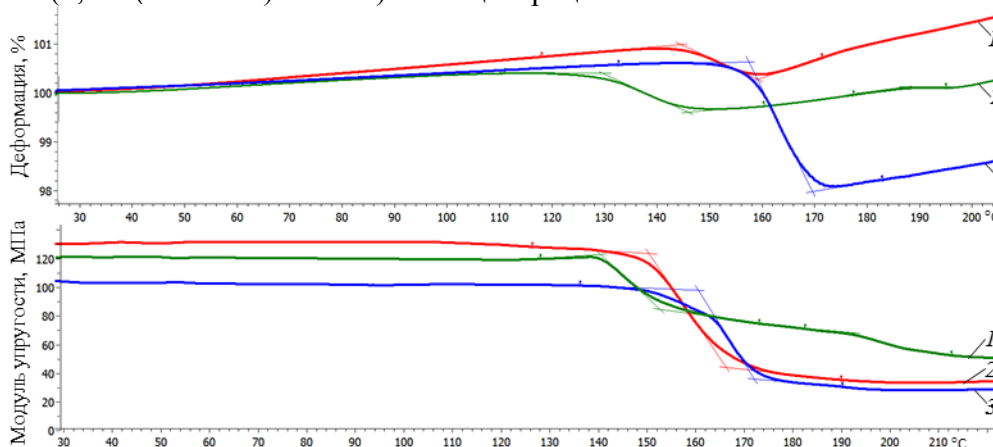


Рис. 3. Типичный вид полученных ТМА-термограмм (температурных зависимостей деформации и модуля упругости) исходной (1) и наномодифицированных композиций (0,5% (по массе) МУНТ), изготовленных диспергированием (2) и на трехвалковом смесителе (3)

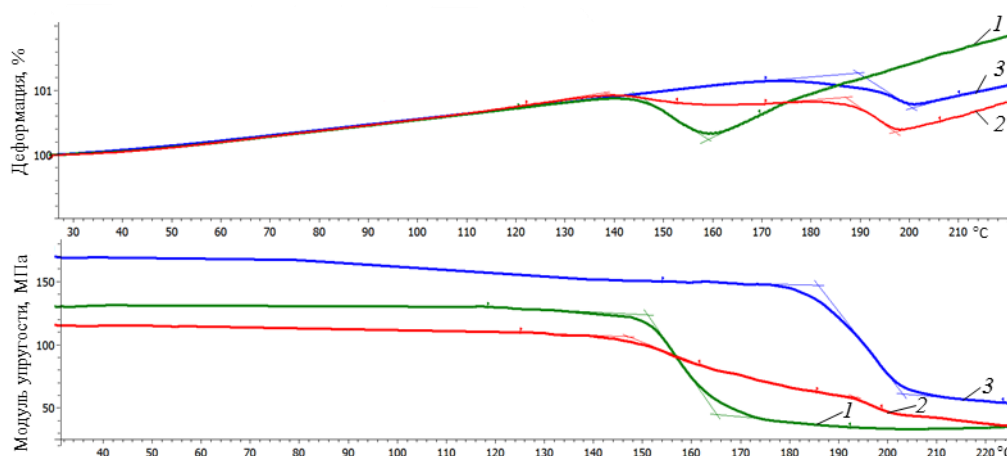


Рис. 4. Типичный вид полученных ТМА-термограмм (температурных зависимостей деформации и модуля упругости) в исходном состоянии (1) и после модифицирования композиций с 0,7 (2) и 3% (по массе) МУНТ (3), изготовленных с использованием трехвалкового смесителя

В табл. 2 приведены температуры стеклования для исходной и модифицированных композиций с различными концентрациями МУНТ, изготовленных различными технологическими способами.

Таблица 2

Исследование влияния режимов изготовления эпоксинанокompозита и концентрации МУНТ на температуру стеклования

Композиция		Концентрация МУНТ, % (по массе)	Температура стеклования, °C			
			по модулю упругости		по деформации	
В исходном состоянии		0	150		144	
Эпоксинано-композит	Способ изготовления №1	0,5	160		157	
	Способ изготовления №2 (с использованием трехвалкового смесителя)	0,1	162		150	
		0,3	158	187	146	178
		0,5	140	193	129	179
		0,7	147	193	138	188
		3	185		189	

Как видно из приведенных на рис. 3, 4 и в табл. 2 данных, температура стеклования эпоксинанокompозита, изготовленного первым способом, на 11°C (по модулю упругости) превышает температуру стеклования исходной композиции. На ТМА-кривой образца, изготовленного по второму способу с использованием трехвалкового смесителя и содержащего 0,5% (по массе) МУНТ, наблюдается два перегиба при температурах 140 и 193°C (по модулю упругости), что свидетельствует о сосуществовании в нанокompозите двух фаз. Аналогичное явление происходит с образцами, изготовленными с помощью каландрирования и содержащими 0,3; 0,5 и 0,7% (по массе) МУНТ. Поэтому в табл. 2 указаны по два значения температуры стеклования для эпоксинанокompозитов с данными концентрациями. Температура стеклования полимеров с наночастицами, изготовленных с использованием трехвалкового смесителя, с концентрациями 3 и 0,3–0,7% (по массе) (по второму перегибу на ТМА-кривой) выше температуры стеклования исходной композиции на 35–43°C. С увеличением концентрации МУНТ до 3 или уменьшении до 0,1% (по массе) система становится однофазной.

На рис. 5 представлена микроструктура исходного и модифицированного образцов, выполненная при различных увеличениях.

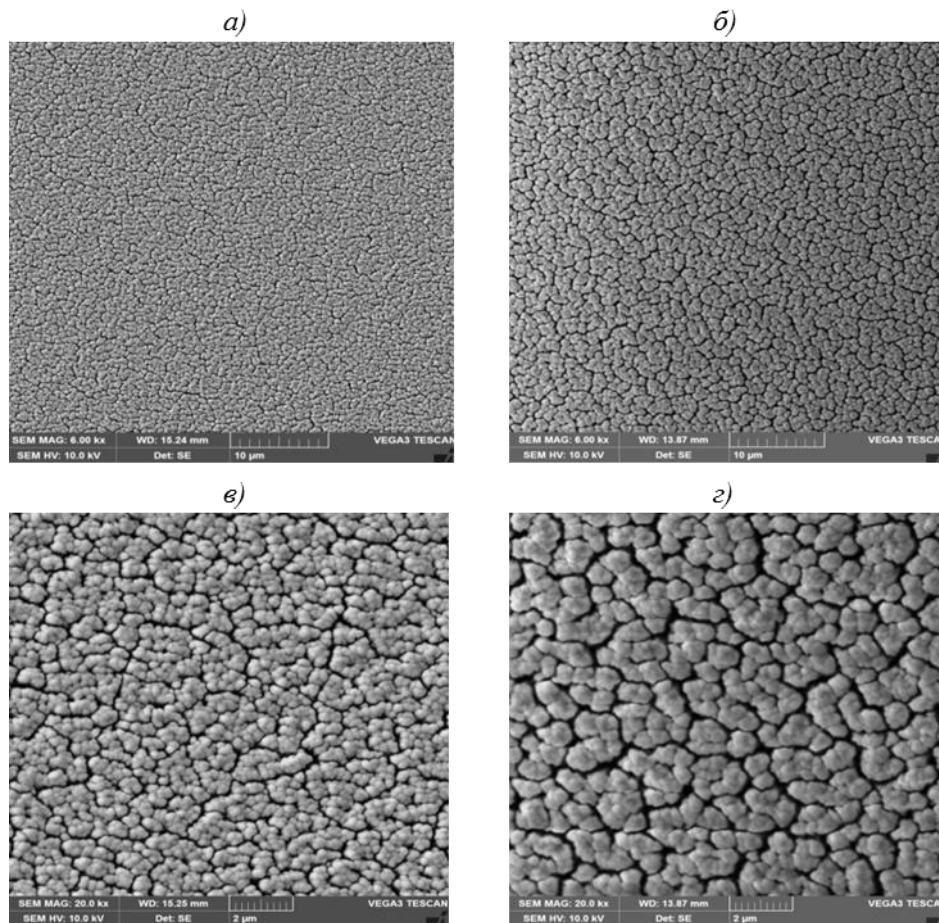


Рис. 5. Микрофазовая структура отвержденных композиций в исходном состоянии ($a - \times 6000$; $в - \times 20000$) и содержащей 0,5% (по массе) МУНТ ($б - \times 6000$; $г - \times 20000$)

Как видно из полученных данных:

- исходная эпоксидная композиция имеет изотропную микрофазовую структуру, которая образована из агрегатов дисперсных частиц (светлые участки) размерами 1–2 мкм, равномерно распределенных в дисперсионной среде (темные участки). Размеры дисперсных частиц составляют 0,1–0,2 мкм;

- в композиции, содержащей 0,5% (по массе) МУНТ, по сравнению с исходным образцом, агрегаты дисперсных частиц микрофазовой структуры матрицы увеличиваются до 3 мкм. Размеры самих дисперсных частиц составляют 0,2–0,35 мкм.

Полученные методом ДСК результаты исследования влияния УНТ на температурные параметры химической реакции отверждения и тепловой эффект не коррелируют с результатами других работ по исследованию влияния УНТ на реакционную способность эпоксидных композиций. Так, авторы работ [24, 25] показали сдвиг температуры, при которой скорость химической реакции достигает своего максимального значения (максимум пика на кривой ДСК), в сторону более низких значений при увеличении концентрации УНТ. Тепловой эффект при этом уменьшается. Авторы считают, что УНТ увеличивают теплопроводность получаемых эпоксинанокмозитов, что и является причиной сдвига. В то же время авторы работы [26] показали обратный

эффект – при увеличении концентрации УНТ температура максимальной скорости химической реакции сдвигается в сторону более высоких температур. Подобный эффект происходит при добавлении к олигомеру меньшего, чем стехиометрическое, количества отвердителя. Вероятнее всего, это связано с частичной адсорбцией молекул отвердителя на поверхности УНТ.

Полученные методом ТМА экспериментальные данные соответствуют результатам подобных работ [11–13], в которых выявлено повышение на 30°C температуры стеклования при модифицировании эпоксидных композиций УНТ. Однако в данном исследовании это повышение значительнее и достигает 43°C. Скорее всего, это связано с механохимическими процессами, протекающими на поверхности нанотрубок, в результате приложения к дисперсии наночастиц в эпоксидной смоле больших сдвиговых напряжений на трехвалковом смесителе. В таком случае происходит формирование не только физических (адсорбционных), но и химических связей между макромолекулами олигомера и углеродными нанотрубками.

Одной из возможных причин повышения температуры стеклования полученных эпоксидных нанокомпозитов могут являться процессы структурообразования, сопровождающиеся увеличением объемной доли межфазного слоя. В результате повышается плотность пространственной сетки химических связей, замедляется колебательное движение атомов в стеклообразном состоянии, снижается термодинамическая и кинетическая гибкость цепей макромолекул в высокоэластическом состоянии. Кроме того, при структурировании, возможно, изменяется взаимное расположение полярных функциональных групп, что увеличивает межмолекулярное взаимодействие и способствует образованию более прочных межцепных узлов, а это, в свою очередь, вызывает повышение температуры стеклования.

Возникновение двух переходов расстекловывания на ТМА-термограммах, вероятнее всего, связано с двухфазной структурой модифицированной УНТ полимерной матрицы. Опираясь на результаты работы [27], можно выдвинуть предположение о том, что процессы фазового разделения связаны с агломерацией углеродных нанотрубок в эпоксидном олигомере. В своем научном исследовании автор работы [27] установил зависимость между концентрацией наночастиц, размерами их агломератов и комплексом технологических и эксплуатационных характеристик эпоксинанокомпозитов. Показано, что формирование оптимальной структуры (соответствующей наилучшим свойствам эпоксиполимера с наночастицами) достигается при образовании агломератов из наночастиц определенного размера: ~ (190–280) нм. Повышение характеристик обусловлено формированием гранично-фазовых структур, состоящих из адсорбированных на поверхности УНТ макромолекул олигомера. Подобная гетерофазная структура полимерной матрицы может оказывать непосредственное влияние на температуру стеклования эпоксинанокомпозита, что выражается в виде двух пиков на ТМА-термограммах (табл. 2). Следует отметить, что при дальнейшем увеличении концентраций и, как следствие, размеров агломератов из нанотрубок происходит ухудшение свойств полимерной матрицы. Данные процессы можно объяснить перестройкой структуры эпоксинанокомпозита. В результате увеличения концентрации УНТ размер их агломератов растет, а удельная поверхность и, как следствие, адсорбционная способность уменьшаются. В связи с этим количество макромолекул олигомера, входящих в состав гранично-фазовых структур, сокращается, что может служить объяснением изменения теплового эффекта при отверждении эпоксиполимеров с различным содержанием нанотрубок (табл. 1).

Заключения

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Разработаны лабораторные способы получения эпоксинанокомполитов, модифицированных нефункционализированными МУНТ.

2. Показано, что нативные МУНТ не оказывают значительного влияния на температурные параметры химической реакции отверждения эпоксидной композиции и величину теплового эффекта.

3. Выбран технологический режим отверждения эпоксинанокомполитов, обеспечивающий практически полное протекание данного процесса.

4. Установлено, что модифицирование эпоксидных композиций нефункционализированными МУНТ при максимальной степени отверждения приводит к повышению температуры стеклования.

5. Определено влияние различных технологических способов получения эпоксинанокомполита на его теплостойкость. Установлено, что использование трехвалкового смесителя играет ключевую роль при изготовлении эпоксинанокомполитов. С его помощью нефункционализированные МУНТ значительно (на 35–43°C) повышают теплостойкость эпоксидных композиций при концентрациях от 0,3 до 3% (по массе).

6. Показано, что эпоксинанокомполиты, изготовленные с использованием трехвалкового смесителя и содержащие от 0,3 до 0,7% (по массе) нефункционализированных МУНТ, разделяются на две фазы после отверждения по температурно-временному режиму. Это происходит, вероятнее всего, вследствие механохимического взаимодействия МУНТ с олигомером при использовании трехвалкового смесителя.

Процессы фазового разделения, сопровождающиеся формированием гетерофазной структуры эпоксинанокомполита, представляют значительный научный интерес и являются объектом дальнейших исследований.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам ВИАМ Е.В. Куршеву и С.Л. Лонскому за проведенные микроструктурные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
4. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4. Ст. 06. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 04.12.2018).
6. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2018).
7. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.

8. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотрова С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №2. С. 2–7.
9. Большаков В.А., Солодилов В.И., Корохин Р.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П. Исследование трещиностойкости полимерных композиционных материалов, изготовленных методом инфузии с использованием различных концентратов на основе модифицированных УНТ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №7 (55). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-9-9.
10. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–11.
11. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116. No. 1. P. 191–202.
12. Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z.-Y. et al. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube // Express Polymer Letters. 2008. Vol. 2. No. 1. P. 40–48.
13. Hernandez-Perrez A., Avilers F., May-Pat A. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. P. 1422–1431.
14. Wang Sh., Liang R., Wang B., Zhang Ch. Covalent Addition of Diethyltoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application // Polymer Composites. 2009. Vol. 30 (8). DOI: 10.1002/pc.20654.
15. Wang Sh., Liang Z., Liu T. et al. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 1551–1557.
16. Shen J., Huang W., Wu L. et al. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. P. 3041–3050.
17. Allaoui A., Bounia N.El. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites?: a review // Express Polymer Letters. 2009. Vol. 3. No. 9. P. 588–594.
18. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В., Алексагин В.М., Аношкин И.В., Мансурова И.А. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2015. №2. С. 118–127.
19. Ma P.-C., Naveed A., Marom G. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. Vol. 41. No. 10. P. 1345–1367.
20. Sandler J., Shaffer M., Prasse T. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties // Polymer. 1999. Vol. 40. No. 21. P. 5967–5971.
21. Gojny F., Wichmann M., Kopke U. et al. Carbon nanotube reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content // Composites science and technology. 2004. Vol. 64. No. 15. P. 2363–2371.
22. Thostenson E.T., Chou T.W. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites // Carbon. 2006. Vol. 44. No. 14. P. 3022–3029.
23. Li Y., Shimizu H. High-shear melt processing of polymer-carbon nanotube composites // Polymer-Carbon Nanotube Composites. 2011. No. 5. P. 133–154.
24. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 2003. Vol. 88. P. 452–458.
25. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 323–329.
26. Bae J., Jang J., Yoon S.-H. Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction // Macromolecular Chemistry Physics. 2002. Vol. 203. P. 2196–2204.
27. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 125 с.

УДК 677.523

А.М. Шестаков¹, М.А. Хасков¹, О.Ю. Сорокин¹**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91

Рассмотрены основные типы неорганических волокон, производящихся за рубежом, на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов различной природы. Кратко описаны способы получения прекурсоров и волокон на их основе, а также показано влияние природы исходного полимера и способа получения волокон на их физико-механические свойства, фазовый состав и термоокислительную устойчивость. Показаны перспективы применения волокон в качестве армирующего наполнителя для высокотермостойких композитов.

Ключевые слова: карбид кремния, неорганические волокна, полимерные прекурсоры, поликарбосилан, полисилазан, термоокислительная устойчивость, фазовый состав, физико-механические свойства.

А.М. Shestakov¹, М.А. Khaskov¹, О.Ю. Sorokin¹**ORGANOSILICON POLYMER COMPOUNDS BASED INORGANIC FIBERS FOR HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE MATERIALS (review)**

This article discusses the main types of organosilicon polymer compounds based inorganic fibers, produced abroad, for high-temperature composite materials of various nature. The methods for producing organosilicon polymer compounds and fibers are briefly described. Also, the effect of the nature of the organosilicon polymer and the method of producing fibers on their physical and mechanical properties, phase composition and thermal-oxidative stability is shown. The prospects for the use of fibers as reinforcing filler for high-temperature composites are shown.

Keywords: silicon carbide, inorganic fibers, organosilicon polymer compounds, polycarbosilane, polysilazane, thermal-oxidative stability, phase composition, physical and mechanical properties.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Среди огромного многообразия композиционных материалов, разработанных к настоящему времени, следует выделить класс материалов, состоящих (в общем случае) из керамической матрицы, армированной высокопрочными (непрерывными или дискретными) неорганическими волокнами. Такие материалы, сочетая комплекс свойств – низкие плотность и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), высокая твердость, высокие химическая стойкость и теплостойкость, высокая коррозионная стойкость, трещиностойкость, стойкость к механическим и температурным ударным воздействиям – могут найти (и уже находят за рубежом!) применение в качестве конструкционных материалов для теплонагруженных деталей авиационной техники. В частности, из материалов такого типа могут быть изготовлены детали (камера сгорания, створки сопла с управляемым вектором тяги) авиационных газотурбинных (ГТД) и жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), при этом в 3–4 раза снижается масса

конструкций и повышаются летно-технические характеристики летательных аппаратов. Основной вклад в прочность и трещиностойкость таких материалов вносят применяемые при их изготовлении армирующие волокна [1–13].

Данный обзор посвящен неорганическим волокнам, полученным с использованием в качестве прекурсоров органических полимеров, содержащих такие элементы, как Si, C, N. Как известно, углеродные волокна получают путем пиролиза органических полимеров на основе углерода – например, каменноугольной смолы, полиакрилонитрила и др. Однако в 1975 году сотрудники Университета Тохоку (г. Сендай, Япония) показали, что путем формования, отверждения и пиролиза из поликарбосилана (ПКС), содержащего Si, C и H, могут быть получены карбидокремниевые волокна состава SiC. Позже разработанный метод был усовершенствован, что позволило повысить характеристики получаемых SiC-волокон, и в настоящее время такие волокна находят все большее применение. Например, SiC-волокна используются как высокотермостойкий армирующий материал в полимерных композиционных материалах (ПКМ) и в композитах с керамической матрицей (ККМ). Войлок на основе SiC-волокон используется в порошковых дизельных фильтрах автомобилей. Полимерные композиты, армированные SiC-волокнами, используются в конструкциях летательных аппаратов, таких как элементы фюзеляжа и крыльев, а ККМ, содержащие SiC-волокна, – в теплонагруженных деталях нового реактивного двигателя GE LEAP для пассажирских самолетов [14–17].

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Неорганические волокна на основе поликарбосилана

Существует несколько различных методов синтеза ПКС: термообработка тетраметилсилана при температуре $>650^{\circ}\text{C}$ в системе рециркуляции; пиролиз полидиметилсилана при атмосферном давлении и температуре $>450^{\circ}\text{C}$; направленная реакция винилсиланов или хлорметилсиланов с использованием в качестве катализатора металлического натрия или калия для образования Si–C-связи.

Сотрудники Университета Тохоку разработали способ получения SiC-волокон из ПКС. Первоначально использовался додекаметилциклогексасилан как исходный материал, полученный из диметилдихлорсилана в присутствии металлического лития в тетрагидрофуране. Этот прекурсор в дальнейшем превращали в ПКС путем пиролиза в автоклаве при температуре $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Впоследствии этот процесс был модифицирован и включал синтез полидиметилсилана (ПДМС) из диметилдихлорсилана в присутствии металлического натрия в ксилоле, что позволило исключить металлический литий и снизить стоимость конечного продукта. В настоящее время японская компания Nippon Carbon (NC), производящая коммерческие SiC-волокна, получает ПКС путем пиролиза ПДМС при низком давлении.

Поликарбосилан представляет собой кремнийорганический полимер, основная цепь молекул которого состоит из Si–C-связей. Физико-химические свойства ПКС следующие: плотность $\sim 1,116\text{ г/см}^3$, температура плавления $\sim 194^{\circ}\text{C}$, среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса ~ 1470 и $\sim 2980\text{ г/моль}$ соответственно. В общем случае молекулярная масса ПКС находится в интервале значений – от 500 до 30000 г/моль, а молекулярно-массовое распределение изменяется в зависимости от условий синтеза ПКС: температуры проведения реакции и условий вакуумной перегонки [18–22].

Первоначально сотрудники Университета Тохоку получали волокна путем прямого формования из ПКС, позже было предложено растворять ПКС в бензоле и проводить вытяжку волокна с поверхности вязкого концентрированного раствора. Полученные волокна имели диаметр 10–30 мкм. В итоге волокна из ПКС стали получать

методом формования из расплава с использованием прядильной машины. Далее сформованные волокна подвергали окислению на воздухе при температуре 150–200°C для получения волокон, имеющих сшитую молекулярную структуру. Керамические волокна получали в атмосфере азота из волокон сшитого ПКС путем медленного нагревания до температуры 1300°C. Проведенный рентгенофазовый анализ (РФА) волокон, термообработанных в интервале температур 1200–1500°C, показал, что они состоят из частиц β -SiC. Размер кристаллитов для волокон, термообработанных при температурах 1200, 1300 и 1500°C, рассчитанный на основе данных РФА, составлял 3,3; 3,3 и 6,9 нм соответственно. Предел прочности при растяжении волокон, обработанных при температурах 1200 и 1300°C был достаточно высокий (2–3 ГПа), однако тот же показатель для волокон, обработанных при температуре 1500°C, был значительно ниже (<1 ГПа). Сообщалось также, что предел прочности при растяжении SiC-волокон существенно зависит от их диаметра, а различия волокон по диаметру и, соответственно, по пределу прочности при растяжении были достаточно велики.

Основной недостаток волокон заключался в наличии кислорода в их молекулярной структуре, который был включен в ее состав на стадии окисления ПКС и оставался после проведения процесса пиролиза. Следовательно, хотя керамические волокна состояли в основном из SiC, они также содержали свободный углерод и кремний, связанный с атомом кислорода.

Такие Si–C–O-волокна коммерчески производятся компанией NC под торговой маркой Nicalon. Волокно, сформованное из расплава ПКС, состоит из 500 непрерывных филаментов. Многофиламентное сформованное волокно отверждается на воздухе при температуре 200°C и затем обрабатывается в атмосфере азота при температуре >1000°C. Сформованное из ПКС волокно имеет очень низкий предел прочности при растяжении (5 МПа) и легко ломается при прикосновении. Для преодоления этих ограничений компания NC разработала новый способ формования, отверждения и пиролиза волокон из ПКС без участия оператора и создала промышленную технологию для массового производства волокон марки Nicalon длиной >1000 м.

Молекулярная структура волокна марки Nicalon содержит тройные соединения кремния, углерода и кислорода (Si–C–O) и может быть представлена формулой $\text{Si}_3\text{C}_4\text{O}$. Существующий избыток углерода относительно кремния определяется структурой исходного ПКС, а наличие кислорода – проведением процесса отверждения ПКС на воздухе. Диаграмма РФА волокна Nicalon имеет пики, соответствующие β -SiC, причем размер кристаллитов β -SiC составляет ~1 нм. Следовательно, волокно Nicalon состоит из ультратонких частиц β -SiC, равномерно распределенных с аморфным SiO_2 и свободным углеродом. Одна из моделей структуры волокна предполагает, что оно состоит из микрокристаллического чистого β -SiC, включенного в непрерывный тетраэдр SiC_xO_y ($x+y=4$) [14, 23–27].

В табл. 1 представлены свойства коммерческих волокон марки Nicalon, имеющих диаметр 14 мкм и содержащих 500 филаментов в нити. Волокна производятся четырех типов:

- NL-200 – рекомендован для использования в качестве армирующего наполнителя в ПКМ, композитах с металлической матрицей и КМК;

- NL-400 – имеет высокое удельное электрическое сопротивление, а NL-500 – низкое удельное электрическое сопротивление (ПКМ, содержащие в качестве армирующего наполнителя волокна типа NL-400, могут быть использованы как конструкционный материал для куполов радаров, так как обладают высокой радиопрозрачностью; ПКМ на основе волокон NL-500 обладают высокими радиопоглощающими свойствами);

- NL-607 – специальный тип SiC-волокон, представляющий собой волокна типа NL-200, поверхность которых покрыта слоем углерода.

В условиях воздействия высоких температур и кислорода воздуха основным параметром, определяющим возможность применения волокон в конструкциях из КМК, является их предел прочности при растяжении.

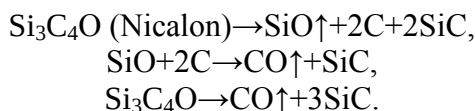
Таблица 1

Физико-механические свойства волокон марки Nicalon

Свойства	Значения свойств для волокна типа			
	NL-200	NL-400	NL-500	NL-607
Диаметр, мкм	14	14	14	14
Предел прочности при растяжении, МПа	3000	2800	3000	3000
Модуль упругости, ГПа	220	180	220	220
Относительное удлинение, %	1,4	1,6	1,4	1,4
Плотность, кг/м ³	2550	2300	2500	2550
Удельное сопротивление, Ом·см	10 ³ –10 ⁴	10 ⁶ –10 ⁷	0,5–5,0	0,8
Диэлектрическая проницаемость при 10 ГГц	9	6,5	20–30	–
Применение	Композиты с керамической, металлической и полимерной матрицей	Композиты с полимерной матрицей		Композиты с керамической матрицей

Волокна марки Nicalon сохраняют предел прочности при растяжении 2 ГПа после экспозиции в течение 1000 ч при температуре 1000°C, однако прочность волокна заметно снижается уже после короткой выдержки его на воздухе при температуре 1400°C. В связи с этим исследована деструкция волокон в процессе термообработки в различных условиях. Снижение предела прочности волокон, наблюдающееся в процессе их экспозиции при температурах >1200°C, связано с удалением СО из их молекулярной структуры наряду с ростом зерен β-SiC [14, 28–30].

Как отмечено ранее, структура волокон марки Nicalon деградирует при температурах >1200°C. Процесс деструкции волокон в атмосфере аргона может быть описан следующими уравнениями:



Процесс деструкции начинается с удаления газообразного SiO, который в дальнейшем реагирует с углеродом, образуя газообразный СО и SiC. В связи с этим компанией NC совместно с Японским исследовательским институтом атомной энергии (JAERI) разработан процесс отверждения ПКС в инертной среде с использованием электронно-лучевого облучения. Процесс отверждения волокон ПКС осуществляют в токе гелия под воздействием электронного луча (10–15 МГр), инициирующего протекание химических реакций между реакционноспособными группами молекул ПКС (SiH-, CH₂- и CH₃-группы), приводящих к образованию сшитой молекулярной структуры.

На рис. 1 представлены фотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, волокон марки Nicalon, содержащих 11,2 и 0,4% (по массе) кислорода. После экспозиции волокон в атмосфере аргона при температурах 1800 и 2000°C на их поверхности виден рост кристаллов SiC. Волокна SiC, полученные с использованием электронно-лучевого облучения и содержащие 0,4% (по массе) кислорода, имеют гладкую однородную поверхность. Такие SiC-волокна коммерчески производятся под торговой маркой Hi-Nicalon, имеют повышенные модуль упругости, сопротивление

ползучести и термостойкость по сравнению с волокнами марки Nicalon. Структура волокон Hi-Nicalon гораздо менее подвержена деградации в температурном диапазоне 1200–1400°C, а именно – отсутствуют заметный рост зерен SiC и структурные изменения фазы свободного углерода, а увеличение скорости деформации наблюдается лишь при температурах >1300°C. Волокна, термообработанные при 1400–1600°C, имеют высокое сопротивление ползучести благодаря их улучшенной молекулярной структуре [14, 31–37].

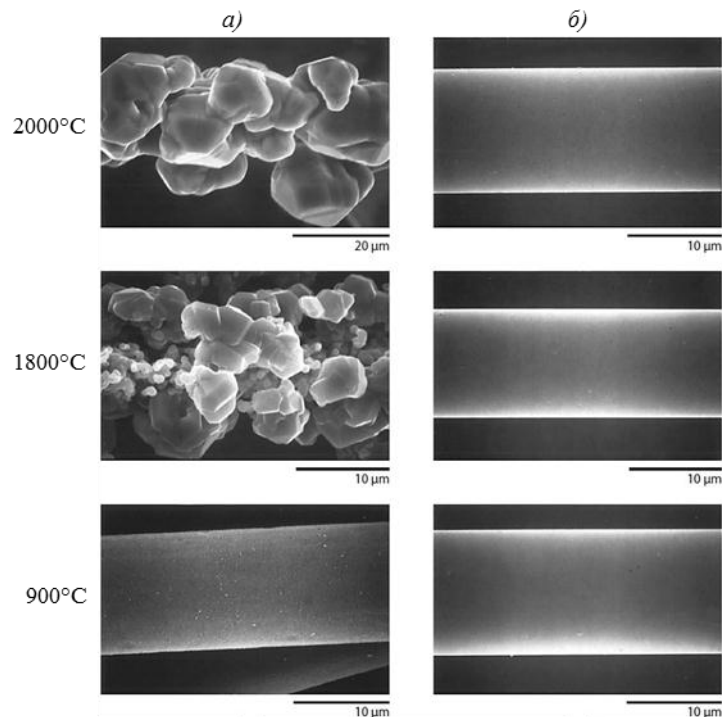


Рис. 1. Волокна SiC (СЭМ), содержащие 11,2 (а) и 0,4% (по массе) (б) кислорода после их термообработки при различных температурах в среде аргона [14]

Волокна марки Hi-Nicalon состоят главным образом из микрокристаллического SiC и аморфного углерода, имеют атомное соотношение C/Si, равное 1,39, и хотя обладают достаточно высокой прочностью, наличие избытка углерода оказывает определенное негативное влияние на их термоокислительную устойчивость. По этой причине SiC-волокна стехиометрического состава с высокой степенью кристалличности являются более предпочтительными для использования в качестве армирующих наполнителей для ККМ.

Волокна с различным соотношением C/Si получены путем пиролиза в атмосфере водорода волокон из ПКС, отвержденных электронно-лучевым облучением. Отвержденные волокна из ПКС пиролизуются в токе водорода при температурах от 25°C до T_H и далее в токе аргона – при температурах от T_H до 1300°C со скоростью нагрева 10°C/мин (T_H – конечная температура пиролиза волокон в токе водорода). Атомное соотношение C/Si в структуре волокна изменяется в зависимости от значения T_H в диапазоне от 0,84 до 1,56. Так, повышение T_H приводит к снижению соотношения C/Si, однако при $T_H > 950^\circ\text{C}$ соотношение C/Si остается постоянным и равным 0,83. Соотношение C/Si резко меняется при температуре ~800°C. Таким образом, волокна SiC стехиометрического состава могут быть получены при T_H немного >800°C.

Определены также плотность, прочность и модуль упругости SiC-волокон с различным соотношением C/Si и установлено, что плотность волокон, пиролизированных

при 1300°C, является функцией соотношения C/Si. Уменьшение содержания свободного углерода приводит к увеличению плотности волокна, а волокно стехиометрического состава имеет наибольшую плотность, равную 3,02 г/см³. Модуль упругости также является функцией соотношения C/Si – он увеличивается с уменьшением содержания свободного углерода. Волокно состава, близкого к стехиометрическому, имеет наибольший модуль, равный 400 ГПа. Волокна всего исследованного диапазона соотношений C/Si имеют предел прочности при растяжении >2,5 ГПа. На основе исследования термомеханических характеристик волокон различного состава и структуры, волокна с атомным соотношением C/Si, равным 1,05, выбраны в качестве нового типа волокон Hi-Nicalon – Type S.

Предел прочности при растяжении волокон Type S составляет 2,6 ГПа, что позволяет использовать их в качестве армирующего наполнителя для ККМ. Кроме того, волокна данного типа обладают наибольшим модулем упругости (420 ГПа) и наибольшей плотностью (3,1 г/см³) среди всех исследованных SiC-волокон. Удельное сопротивление волокон Type S намного меньше, чем у SiC-волокон других типов, и определяется наличием слоя углерода на их поверхности. Методом электронной Оже-спектроскопии подтвержден стехиометрический состав волокон, а также наличие на их поверхности слоя углерода толщиной ~150 нм. На диаграммах РФА наблюдаются пики, характерные для кристаллов β-SiC. Размер кристаллитов в структуре волокон Type S больше, чем у волокон марок Nicalon или Hi-Nicalon и составляет 10,9 нм. На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры волокон различного типа, полученные методом рассеивающей электронной микроскопии. Видно, что размер зерен в структуре волокон Nicalon (а), Hi-Nicalon (б) и Type S (в) составляет 5; 10 и 100 нм соответственно.

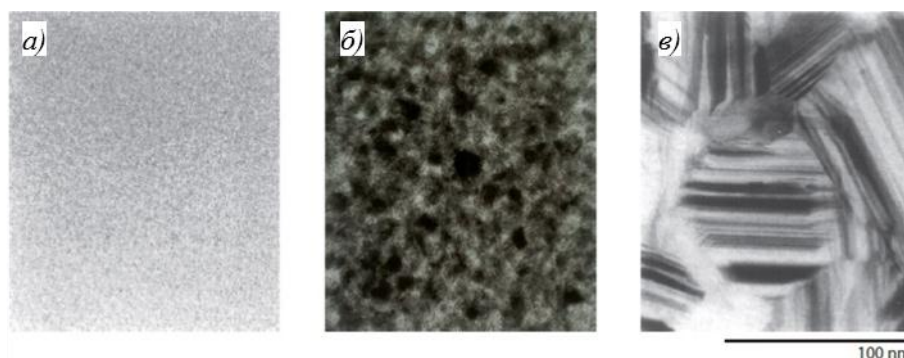


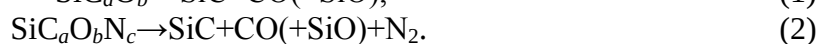
Рис. 2. Микроструктура волокон Si–C–O (а), SiC (б) и SiC стехиометрического состава (в) на основе поликарбосилана, полученные методом рассеивающей электронной микроскопии [14]

Волокна Hi-Nicalon и Type S показывают превосходную прочность по сравнению с волокнами Nicalon даже после 10-ти часовой экспозиции в среде аргона при температуре 1600°C. Прочность волокон Type S составляет при этом 1,8 ГПа. После экспозиции в течение 1 ч в среде аргона при 2000°C волокна Hi-Nicalon сохраняют свой внешний вид и гибкость, а средняя прочность составляет 1,3 ГПа. Волокна Type S после экспозиции в течение 1 ч в среде аргона при 1800°C сохраняют свою химическую и фазовую структуру и прочность 1,9 ГПа. Все три типа SiC-волокон выдерживали на воздухе при температуре 1000–1400°C в течение 100 ч. Прочность волокон при этом снижалась наряду с увеличением толщины оксидного слоя. Тем не менее волокна Type S обладают наилучшей термоокислительной устойчивостью при их экспозиции на воздухе в течение 10 ч при 1400°C, сохраняют высокую прочность и высокий модуль упругости [38–42].

Сотрудники Университета Флориды [43, 44] разработали SiC-волокна с низким содержанием кислорода, полученные методом формования из раствора, на основе ПКС высокой молекулярной массы. Поликарбосилан синтезирован путем пиролиза ПДМС под высоким давлением. Большая молекулярная масса ПКС является ключевым фактором для успешного получения волокон путем формования из раствора. Волокна формовали из ПКС со средней молекулярной массой $\sim(5000-10000)$ г/моль, которая позволяла приготовить достаточно концентрированный раствор ($\sim 70\%$ (по массе)), не допуская плавления ПКС в процессе пиролиза сформованных из него волокон. Разработаны специальные модифицирующие добавки, необходимые для улучшения формования волокон и снижения хрупкости сформованных волокон. Эти добавки включали винилполисилазан и полиизобутилен с молекулярной массой ~ 50000 г/моль каждого. Волокна формовали при комнатной температуре путем экструдирования раствора полимера через стальные фильеры (диаметр отверстий ~ 70 или ~ 120 мкм) под давлением азота с последующей намоткой полученного полимерного волокна на вращающийся барабан. В дальнейшем волокна подвергали термообработке в среде азота, аргона или небольших количеств водорода (1–2%) до температуры 1000°C , при этом скорость подъема температуры составляла $\sim(1-150)^\circ\text{C}/\text{мин}$. Волокна UF, полученные после пиролиза (без проведения процесса отверждения), имели диаметр в диапазоне 8–50 мкм. Особенностью предложенной технологии является отсутствие этапа предварительного отверждения сформованных полимерных волокон, что обусловлено использованием ПКС высокой молекулярной массы – не плавящегося в процессе термообработки. Волокна UF содержат в своей молекулярной структуре кислород в количестве 1,1–2,6% (по массе) и некоторое количество свободного углерода. Средние предел прочности при растяжении и модуль упругости волокон марки UF-127 составляли 3,1 и 220 ГПа соответственно.

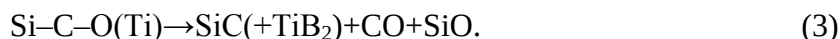
Введение специальных модификаторов в процессе производства UF-волокон позволило получить SiC-волокна стехиометрического состава (UF-НМ-волокна), которые имели диаметр 10–15 мкм, круглое поперечное сечение, гладкую внешнюю поверхность и минимальную остаточную пористость. Волокна UF-НМ имеют средний предел прочности при растяжении 2,1–3,4 ГПа и низкое содержание кислорода в молекулярной структуре. Типичные значения плотности волокон лежат в диапазоне $3,1-3,2$ г/см³, что соответствует их стехиометрическому составу. Рентгенофазовый анализ показал, что волокна состоят в основном из кристаллов β -SiC и небольших количеств α -SiC с размером зерен от 0,05 до 0,2 мкм. Волокна UF-НМ сохраняют 93% исходной прочности после термообработки при температуре 1800°C , однако при температурах $>1800^\circ\text{C}$ их предел прочности при растяжении значительно уменьшается. Тем не менее средняя прочность волокон после термообработки при 1950°C остается достаточно высокой: 2,2 ГПа [43, 44].

Сотрудники из компании Dow Corning исследовали стехиометрические поликристаллические SiC-волокна. Керамические волокна, полученные из полимерных прекурсоров и содержащие большое количество свободного углерода, превращали в поликристаллические SiC-волокна путем нагревания до $\sim 1600^\circ\text{C}$ и выше в инертной атмосфере. Кислород, содержащийся в структуре исходных волокон, удалялся в процессе термообработки главным образом в виде CO (некоторое количество в виде SiO), а азот – в виде N₂, что можно описать уравнениями



Удаление газов из структуры волокон в процессе термодеструкции приводит к образованию крупных пористых частиц SiC, что, в свою очередь, ведет к снижению предела прочности волокон при растяжении. Волокна, полученные из ПКС, отвержденные в присутствии NO₂ и содержащие несколько массовых процентов бора, распределенного по их объему, теряли CO при температуре >1400°C и кристаллизировались в стехиометрические поликристаллические SiC-волокна. Такие волокна сохраняли прочность после превращения аморфной Si–C–O-структуры в поликристаллический SiC. Поликристаллические SiC-волокна получали следующим способом: сформованные из расплава ПКС волокна отверждали путем окисления в присутствии NO₂ с добавлением газообразного BCl₃ и пиролизировали при температуре >1600°C в атмосфере аргона. Контролируя количество вводимого кислорода в процессе отверждения ПКС, можно получить SiC-волокна стехиометрического состава, предел прочности при растяжении которых при температуре 25°C составляет 2,6 ГПа. Такие волокна хорошо сохраняют прочностные свойства и после теплового старения. Модуль упругости волокон составляет 400 ГПа. Методом электронной Оже-спектроскопии установлено, что волокна имеют стехиометрический состав и тонкий (~50 нм) поверхностный слой, обогащенный углеродом, наличие которого, вероятно, определяется испарением кремния с поверхности волокон. Содержание кислорода и азота составляет <0,1% (по массе), средний размер кристаллитов β-SiC, по данным РФА, составляет 30–40 нм.

Стехиометрические SiC-волокна (Sylramic) получали с использованием в качестве прекурсора готовых керамических волокон состава Si–Ti–C–O, полученных, в свою очередь, из полимерного керамообразующего прекурсора. Подвергая Si–Ti–C–O-волокна термообработке при температуре >1600°C в присутствии BCl₃, получали прочные высокомодульные кристаллические SiC-волокна:



В отсутствие бора реакция карботермического восстановления приводит к формированию больших кристаллитов SiC и потере прочности волокна. Рассчитанный на основе элементного анализа термодинамический состав волокон Sylramic следующий, в % (по массе): 95 SiC, 3 TiB₂, 1,3 B₄C и 0,7 BN. Соотношение атомов C/Si составляет 1,0.

Исследования, проведенные NASA, показали, что бор может быть удален как с поверхности волокон, так и из их объема в результате дополнительной термообработки в атмосфере азота. Такая технология позволила получить волокна марки Sylramic-iBN с тонким слоем аморфного нитрида бора (iBN) на поверхности волокон. Такие волокна имеют большую жесткость, термоокислительную стойкость и сопротивление ползучести. Волокна марки Sylramic изначально производились компанией Dow Corning, однако с 2003 года, после передачи технологии производства волокон из Dow Corning, компания COI Ceramics производит и поставляет как волокна Sylramic, так и волокна Sylramic-iBN [14, 45–50].

Неорганические волокна на основе поли(металло)карбосилана

Поли(металло)карбосиланы, которые являются прекурсорами волокон марки Tuganpo, получают из ПКС. Как установлено, ПКС с достаточно высоким выходом может быть получен по реакции ПДМС с небольшим количеством полибордифенилсилоксана при температуре <350°C.

Поли(титан)карбосилан (ПТКС) получен путем смешения ПДМС и полиборсилоксана с тетраизопропоксидом титана с последующей выдержкой смеси при температуре 340°C в атмосфере азота в течение 12 ч. Проведенная отгонка летучих продуктов

реакции при 320°C в течение 2 ч в токе азота привела к получению ПТКС со средней молекулярной массой 1600 г/моль. Из расплава ПТКС при ~270°C сформовали непрерывные полимерные волокна, отверждение которых проводили в дальнейшем при ~160–220°C в течение 3 ч при скорости нагревания 10°C/ч. Отвержденные волокна термообрабатывали в температурном диапазоне 800–1500°C в токе азота с целью получения непрерывных волокон состава Si–Ti–C–O. Процесс получения таких волокон представлен на рис. 3. Непрерывные Si–Ti–C–O-волокна представлены на рынке под маркой Tyranno, имеют несколько категорий и производятся компанией Ube Industries (Япония).

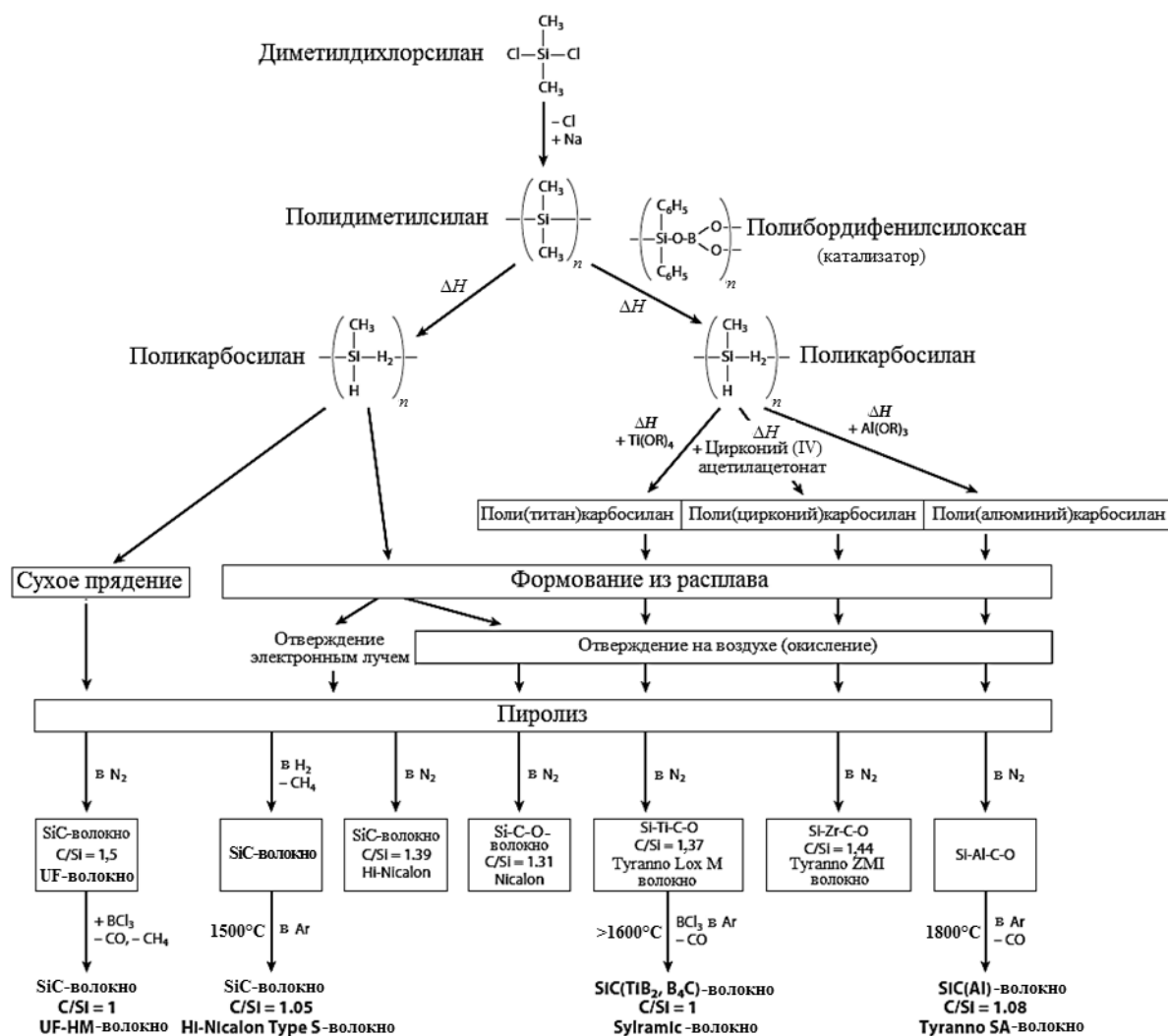


Рис. 3. Получение SiC-волокон различных марок на основе поликарбосилана [14]

В табл. 2 представлены физико-механические свойства Si–Ti–C–O-волокон, которые, кроме того, могут иметь удельное сопротивление в диапазоне 1–10⁶ Ом·см. Такие волокна можно получать, изменяя состав полимерного прекурсора, условия отверждения и обжига, что оказывает влияние на содержание кислорода в волокне, размер кристаллитов, плотность и градиент состава по объему волокна (содержание углерода на поверхности). Волокна с низким удельным сопротивлением (категории F и G) имеют повышенную концентрацию углерода на поверхности. Категории Lox M и Lox E

модифицированы в направлении снижения содержания кислорода и увеличения термостойкости. Волокна состава Si–Ti–C–O имеют термостойкость – до 1300°C.

Повышение температуры приводит к деградации волокна за счет выделения CO и SiO и роста кристаллитов, которая может быть снижена путем уменьшения содержания кислорода в молекулярной структуре волокна. Волокна Si–Ti–C–O с низким содержанием кислорода (категория Lox E) получены с применением электронно-лучевого облучения в процессе отверждения исходных полимерных волокон и обладают относительно высокой термостойкостью по сравнению с волокнами, полученными из прекурсоров, отвержденных на воздухе [14, 51, 52].

Таблица 2

Физико-механические свойства Si–Ti–C–O-волокон

Свойства	Значения свойств для волокна типа						
	A	D(S)	E	F	G	Lox M	Lox E
Диаметр, мкм	8,7	15,0; 11,0; 8,5					
Содержание кислорода, % (по массе)	15–18					12	5
Предел прочности при растяжении, ГПа	3,0	3,3	3,3	3,3	3,3	3,5	3,5
Модуль упругости, ГПа	170	180	180	180	180	200	220
Удлинение при разрыве, %	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,5
Плотность, кг/м ³	2290	2350	2350	2400	2400	2500	2550
Удельное сопротивление, Ом·см	10 ⁶	10 ³	10 ²	10	1	30	1,7

Поли(цирконий)карбосилан (ПЦКС), являющийся прекурсором волокон состава Si–Zr–C–O, может быть получен по реакции ПКС с ацетилацетонатом циркония (IV) при 300°C в токе азота. Методом формования из расплава получены непрерывные волокна из ПЦКС, которые отверждали в дальнейшем на воздухе при нагревании со скоростью 10–20°C/ч до температуры ~200°C. Пиролиз отвержденных волокон при температуре >1000°C привел к получению неорганических волокон состава Si–Zr–C–O. На основе гипотезы об образовании наиболее вероятных химических связей, кислород в составе Si–Zr–C–O-волокон должен быть связан с атомом Zr и/или Si. Цирконий способен формировать устойчивые молекулярные структуры, в которых один атом Zr связан с восемью атомами кислорода, а также образует термодинамически устойчивые твердые растворы с оксидами кремния – например, циркон (ZrSiO₄). В этом соединении атом циркония с координационным числом 8 связан с кислородом и расположен среди четырех SiO₂-структур. Таким образом, Si–Zr–C–O-волокна содержат прочно связанный кислород и имеют термически устойчивую молекулярную структуру. На диаграммах РФА волокон составов Si–Ti–C–O и Si–Zr–C–O присутствуют только широкие пики.

Физико-механические свойства волокон различных составов представлены в табл. 3. Измерения потери массы волокон при нагревании в течение 1 ч в температурном диапазоне 1300–1900°C показали, что для волокон состава Si–Ti–C–O значительные потери массы наблюдаются при температуре >1300°C и достигают максимума при 1500°C. Волокна состава Si–Zr–C–O сохраняют свою массу при температурах <1500°C, однако значительные потери массы наблюдаются при 1600°C. Как отмечено ранее, Zr в структуре волокон формирует устойчивые соединения путем образования прочных химических связей с атомом кислорода или SiO₂, что затрудняет процесс образования SiC по реакции (4) в Si–Zr–C–O-волокнах:



Сравнение волокон составов Si–Zr–C–O и Si–Ti–C–O после их термообработки в течение 1 ч при 1600°C в аргоне показало, что Si–Zr–C–O-волокна сохраняют свою

исходную однородную структуру поверхности в отличие от волокон состава Si–Ti–C–O, на поверхности которых наблюдается формирование крупных частиц β -SiC. Полученные результаты свидетельствуют о превосходящей термостойкости волокон состава Si–Zr–C–O над Si–Ti–C–O-волокнами.

Карбидокремниевые волокна и матрицы, покрытые солями щелочных металлов, легко подвергаются окислению при высоких температурах на воздухе, что может создавать трудности при их эксплуатации в условиях морского климата либо в среде продуктов сгорания топлива, содержащих щелочные элементы. В таких условиях Si–Zr–C–O-волокна более устойчивы по сравнению с Si–Ti–C–O-волокнами. Волокна этих двух составов нагревали до 1000°C на воздухе в течение 2 ч после предварительного их погружения в водный раствор NaCl (2% (по массе)). В результате заметных изменений поверхности волокон состава Si–Zr–C–O не наблюдалось, в то время как поверхность Si–Ti–C–O-волокон существенно окислилась с образованием множества трещин. Таким образом, наличие небольших количеств циркония в структуре волокон необходимо для придания им хорошей окислительной стойкости в присутствии щелочных элементов [14, 53–55].

Волокна состава Si–Al–C–O получали из поли(алюминий)карбосилана (ПАКС), синтезированного по реакции ПКС с ацетилацетонатом алюминия (III). Данная реакция протекает при 300°C в атмосфере азота и включает реакцию конденсации Si–H-связей в ПКС и ацетилацетоната алюминия (III), сопровождающуюся выделением ацетилацетона. Молекулярная масса продукта возрастает после протекания реакции сшивки с образованием связей Si–Al–Si. Из ПАКС методом формования из расплава при 220°C получали волокна, которые затем отверждали на воздухе при 160°C. Отвержденные волокна отжигали в инертной среде при температуре 1300°C с целью получения аморфных Si–Al–C–O-волокон. Полученные волокна имели нестехиометрический состав, содержали избыток углерода и 12% (по массе) кислорода. Впоследствии такие волокна путем нагревания в интервале температур 1500–1700°C подвергали карботермическому восстановлению с удалением CO.

Таблица 3

Физико-механические свойства и состав неорганических волокон различных марок

Свойства	Значения свойств для волокон марок			
	Si–Zr–C–O (Tyranno ZMI)	SiC (Tyranno SA)	SiC (Sylramic)	SiC/BN (Sylramic- iBN)
Производитель	Ube Industries		COI Ceramics	
Диаметр волокна, мкм	11	10/7,5	10	10
Предел прочности при растяжении, ГПа	3,4	2,4	3,0	3,0
Модуль упругости, ГПа	195	380	386	400
Размер зерна, нм	2	200	100	100
Плотность, г/см ³	2,48	3,1	3,1	3,1
Химический состав, % (по массе):				
Si	56	67	67	SiC: 96
C	34	31	29	TiB ₂ : 3,0
O	7,6	<1	0,3	B ₄ C: 1,0
N	–	–	0,4	O: 0,3
Ti, Zr, Al, B	Zr: 1	Al<2	B: 2, 3; Ti: 2, 1	–
C/Si	1,44	1,08	1,0	1,0

Продолжение таблицы

Свойства	Значения свойств для волокон марок				
	SiC (UF-HM)	Si-N-C-O	Si-N	Si-N-C-O (SiNC-1400X)	Si-B-N-C (SiBN ₃ C)
Производитель	University of Florida	Dow Corning	Tonen	MATECH	Fraunhofer Institute
Диаметр волокна, мкм	10–15	8,4/14,4 (продолговатое)	10	12–14	8–14
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,1–3,5	2,8	2,5	2,8	2,0–4,0
Модуль упругости, ГПа	–	180	250	200	180–350
Размер зерна, нм	50–300	–	Аморфное		
Плотность, г/см ³	3,1–3,2	2,4	2,5	2,48	1,8
Химический состав, % (по массе):					
Si	67–70	59	59,3	–	29
C	30–33	10	0	–	13
O	0,2	3	1,2	–	0,8–3,4
N	–	28	39,5	–	44
B	0–3,0	–	–	–	11
C/Si	1,04	–	–	–	3 (N/Si)

Таким образом, аморфные Si–Al–C–O-волокна превращали в волокна состава SiC, которые в дальнейшем спекали при температуре >1800°C, алюминий при этом выступал в качестве агента спекания. Однако для получения достаточно сильно спеченных SiC-волокон содержание алюминия в них должно быть не более 1% (по массе). Спеченные SiC-волокна (SA) имеют состав, близкий к стехиометрическому (β -SiC), который подтвержден РФА.

Волокна SA имеют предел прочности при растяжении >2,5 ГПа и модуль упругости >300 ГПа, сохраняют прочностные свойства до температуры 1900°C и 80% исходной прочности после термообработки при 2000°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Относительная прочность волокон SA после их экспозиции на воздухе при температурах 1000 и 1300°C в течение 100 ч составляла 100 и 55% соответственно. Волокна SA, кроме того, имеют низкую величину ползучести при 1300°C и высокую стойкость к щелочам [14, 56–58].

Неорганические волокна на основе полисилазана (Si–N–C–O-волокна)

Гидридполисилазан (ГПЗ), полученный по реакции трихлорсилана (HSiCl_3) с гексаметилдисилазаном $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}]$, представляет собой прозрачный бесцветный твердый продукт, чувствительный к влаге и кислороду. Неорганические волокна получали путем пропускания расплава полимера (ГПЗ) через фильеру (диаметр 500 мкм) в инертной среде. Полученные волокна диаметром 15–20 мкм отверждали при температуре 70°C в течение 15 мин в парах трихлорсилана. Обработанные таким образом волокна нерастворимы в толуоле, что подтверждает образование сшитой молекулярной структуры в исходном полимере под воздействием паров трихлорсилана. Отвержденные волокна пиролизовали при температуре 1200°C в среде азота высокой чистоты. Полученные неорганические волокна имели аморфную структуру и типичный элементный состав, в % (по массе): 57 Si, 28 N, 10 C и 4 O. Кроме того, волокна имели продолговатое поперечное сечение со средними большим и малым диаметрами 14,4 и 8,4 мкм соответственно. Типичные физико-механические свойства волокон следующие: плотность

2700 кг/м³, предел прочности при растяжении 2,0 ГПа, модуль упругости 150 ГПа. Компания Dow Corning разрабатывала и поставляла Si–N–C–O-волокна, полученные на основе полисилазана, однако в 1998 году прекратила их производство [14, 59–64].

Волокна Si–N (Tonen) получали с использованием пергидрополисилазана в качестве полимерного керамообразующего прекурсора. Полимерные непрерывные волокна формовали в среде сухого воздуха из раствора исходного полимера в органическом растворителе, обжигали в среде NH₃ при температуре 1000°C и пиролизовали в атмосфере азота при температуре 1400°C. Полученные таким образом неорганические волокна имели стехиометрический состав Si₃N₄ и аморфную структуру (типичные свойства волокон представлены в табл. 3). Компания Tonen производила SiN-волокна, а также ККМ на основе полисилазана, но остановила производство в 2000 году [14, 65, 66].

Волокна марки SiNC-1400X разработаны компанией MATECH при финансовой поддержке US Navy. Волокна сформованы из расплава в непрерывные жгуты по 500 филаментов и имеют аморфную структуру состава SiN и SiC, с содержанием кислорода <2% (по массе), стабильную до температуры 1350°C (табл. 3). Данные волокна коммерчески доступны в ограниченном объеме с 2011 года [67].

Прекурсор Si–B–N–C-волокон получают по реакции Cl₃–Si–NH–B–Cl₂ с алифатическими аминами общей формулы R–NH₂. Так, реакция Cl₃–Si–NH–B–Cl₂ с H₃C–NH₂ приводит к получению термореактивного олигомера, который растворим в н-гексане, о-ксилоле или дихлорметане. Полимеризация олигомера приводит к получению полиборсилазана (PBS–Me), предполагаемая химическая структура которого показана на рис. 4. Степень сшивки полимера можно варьировать, изменяя температуру и продолжительность реакции полимеризации. В зависимости от степени сшивки керамообразующего прекурсора волокна могут быть сформованы из расплава полимера при температуре 150–200°C. Воздействие температуры на полимерный прекурсор в процессе формования волокон инициирует протекание в нем реакций межмолекулярной сшивки, что обеспечивает отверждение полимерных волокон. Пиролиз при температуре 1500°C, в зависимости от среды протекания процесса (N₂ или NH₃) и условий нагревания, приводит к получению черных, гладких волокон состава SiBN₃C либо бесцветных, прозрачных волокон состава Si₃B₃N₇.

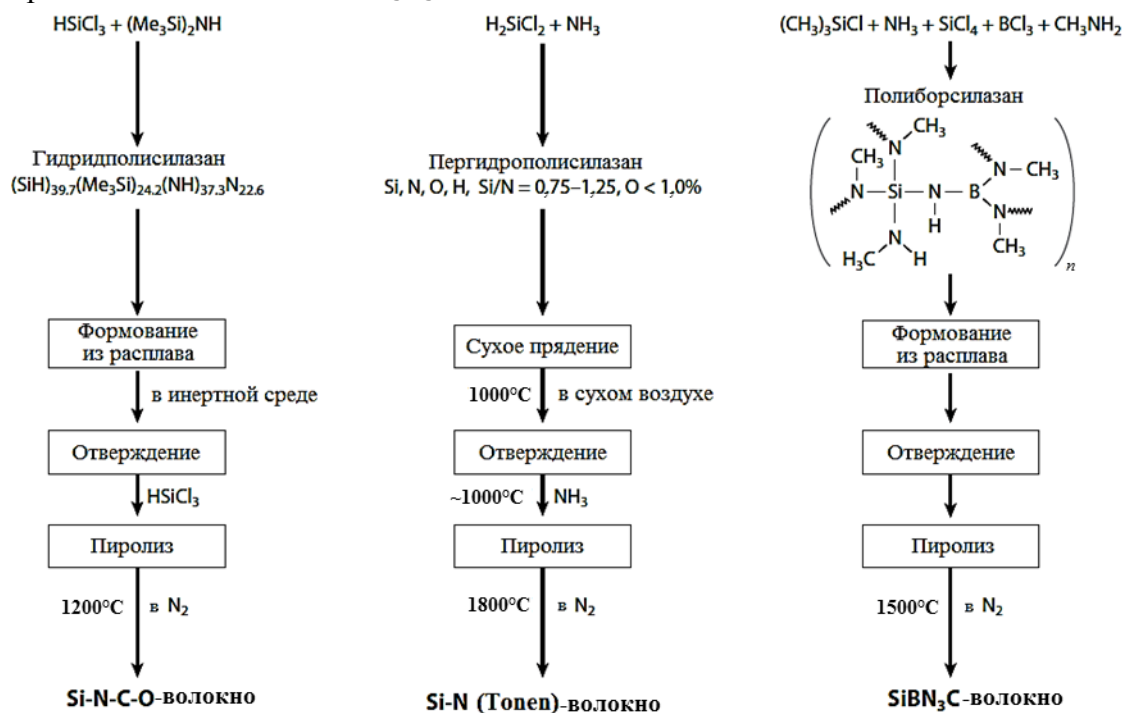


Рис. 4. Получение неорганических волокон на основе полисилазанов

Механические свойства Si–B–N–C-волокон представлены в табл. 3. Предел прочности при растяжении волокон варьируется в интервале 2–4 ГПа, в то время как модуль упругости – в интервале 180–360 ГПа. Широкий разброс механических свойств, наблюдаемый для Si–B–N–C-волокон, объясняется, вероятно, различными условиями их получения, которые требуют некоторого улучшения, – в частности, содержание остаточного кислорода в молекулярной структуре волокон должно быть минимальным. Значение модуля упругости зависит от химического состава волокон, который, в свою очередь, определяется содержанием кислорода в них.

В настоящее время неорганические волокна, полученные на основе полимерных прекурсоров, имеют аморфную структуру состава SiNC или SiC(O), которая, как правило, начинает кристаллизоваться в интервале температур 1000–1400°C в зависимости от содержания в ней кислорода. В отличие от этих составов, аморфная структура состава SiBN₃C сохраняется до температуры 1800°C в атмосфере азота. В атмосфере аргона процесс кристаллизации начинается при немного более низкой температуре (1700°C). В связи с этим в неорганических волокнах состава SiBN₃C отсутствуют явно выраженные границы и рост зерен кристаллитов до температуры 1800°C. Стабильность аморфной микроструктуры волокон состава Si–B–N–C объясняет их превосходное сопротивление ползучести при высоких температурах.

Волокна состава Si–B–N–C разрабатывали в Германии и изготавливали их на опытной установке, однако коммерческое производство волокон такого типа так и не началось [14, 68, 69].

Заключения

В настоящее время почти все карбидокремниевые волокна получают на основе поликарбосилана, используя различные способы его переработки (рис. 3). В табл. 3 представлены физико-механические свойства таких волокон и их химический состав. Весь ассортимент SiC-волокон можно разделить на три основные группы согласно содержанию в них кислорода и соотношению атомов C/Si. Волокна первой группы – Si–C–O-волокна (Nicalon) и Si–Ti–C–O-волокна (Tugano Lox M) – разработаны в 1980-х годах, содержат до 11% (по массе) кислорода и существенно теряют свою прочность при температурах >1300°C. Максимальная температура эксплуатации таких волокон 1100°C. Волокна второй группы – это волокна марок Hi-Nicalon и UF-волокна. Содержание кислорода в таких волокнах составляет <1% (по массе), они сохраняют прочность до температуры 1500°C, однако сопротивление ползучести таких волокон снижается уже при температуре 1150°C из-за наличия в их структуре избытка углерода. К третьей группе относятся стехиометрические SiC-волокна, такие как Type S, Tugano SA, Sylramic, Sylramic-iBN и UF-HM. Термостойкость и сопротивление ползучести этих волокон значительно улучшены. Такие волокна сохраняют высокое сопротивление ползучести вплоть до температуры 1400°C. По своим физико-механическим свойствам стехиометрические SiC-волокна соответствуют основным требованиям, необходимым для их использования в высокотермостойких ККМ конструкционного назначения. Однако, по сообщениям NASA, верхний предел рабочей температуры по результатам испытаний волокон в течение 1000 ч, составляет 1150°C, т. е. остается достаточно низким и требует повышения для возможного использования волокон в условиях длительного воздействия высоких температур. Перспективы в области разработки SiC-волокон связаны с дальнейшим снижением содержания кислорода в их структуре, сохранением соотношения C/Si по объему волокна и модификацией поверхности волокон.

В настоящее время коммерчески доступные волокна на основе полисилазанов отсутствуют, за исключением волокон типа SiBN₃C, которые производятся на опытной

установке в Германии. Эти волокна сохраняют свою аморфную структуру до температуры 1800°C, обладают высоким сопротивлением ползучести и, как ожидается, будут коммерчески доступны в ближайшем будущем [14, 51].

Работа выполнена в рамках научного проекта РФФИ №17-03-01163.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. №6. С. 70–81.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Щеголева Н.Е., Орлова Л.А., Суздальцев Е.И. Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2016. №6. С. 31–37.
8. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
9. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 373–380.
10. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
11. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2018).
12. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
13. Сидоров Д.В., Щербак Г.И. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения // *Химическая технология*. 2016. Т. 17. №4. С. 183–192.
14. Ichikawa H. Polymer-Derived Ceramic Fibers // *Annual Review of Materials Research*. 2016. Vol. 46. P. 6.1–6.22.

15. Fritz G., Grofe J. Carbosilanes // *Advanced Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1965. Vol. 7. P. 349.
16. Yajima S., Okamura K., Hayashi J. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength // *Chemistry Letters*. 1975. Vol. 9. P. 931–934.
17. Bansal N.P., Lamon J. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*. New York. Wiley & Sons, 2014. P. 217–220.
18. Schilling C.L., Wesson J.P., Williams T.C. Polycarbosilane precursors for silicon carbide // *American Ceramic Society Bulletin*. 1983. Vol. 62. P. 912–915.
19. Ishikawa T. Recent developments of the SiC fibers NICALON and its composites, including properties of the SiC fiber HI-NICALON for ultra-high temperature // *Composites Science Technology*. 1994. Vol. 51. P. 135–144.
20. Kyushin S., Ichikawa K. Study on the detailed structure of poly(dimethylsilylene) // *Organometallics*. 2014. Vol. 33. P. 6298–6303.
21. Okamura K. *Preparation of Preceramics from Polysilane*. Tokyo: CMC, 1985. 179 p.
22. Ichikawa H., Machino F., Teranishi H., Ishikawa T. Oxidation reaction of polycarbosilane // *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*. Washington, DC: American Chemical Society, 1990. P. 619–637.
23. Simon G., Bunsell A.R. Mechanical and structural characterization of the Nicalon silicon carbide fibre // *Journal of Materials Science*. 1984. Vol. 19. P. 3649–3657.
24. Wynne K.J., Rice R.W. Ceramics via polymer pyrolysis // *Annual Reviews of Materials Science*. 1984. Vol. 14. P. 325–334.
25. Yajima S. Tensile strength of SiC fibers as a function of fiber diameter // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 1980. Vol. 294. P. 419–425.
26. Ichikawa H. Effect of curing conditions on mechanical properties of SiC fibre (Nicalon) // *Journal of Materials Science Letters*. 1987. Vol. 6. P. 420–422.
27. Laffon C., Flank A.M., Lagarde P. et al. Study of Nicalon-based ceramic fibers and powders by XAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods // *Journal of Materials Science*. 1989. Vol. 24. P. 1503–1512.
28. Ishikawa T., Ichikawa H. Strength and structure of SiC fiber after exposure to high temperature // *Proceedings of the Symposium on High Temperature Materials Chemistry*. 1987. Vol. 4. P. 205–217.
29. Mah T. Thermal stability of SiC fibres (Nicalon) // *Journal of Materials Science*. 1984. Vol. 19. P. 1191–1201.
30. Pysher D.J. Strength of ceramic fibers at elevated temperatures // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. Vol. 72. No. 2. P. 284–288.
31. Shimoo T., Hayatsu T., Narisawa M. et al. Mechanism of ceramization of electron-irradiation cured polycarbosilane fiber // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1993. Vol. 101. No. 7. P. 809–813.
32. Okamura K., Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers Chemistry*. 1992. Vol. 2. No. 1. P. 171–179.
33. Sugimoto M., Shimoo T., Okamura K., Seguchi T. Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation. 1. Evolved gas analysis // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 4. P. 1013–1017.
34. Bodet R., Bourrat X., Lamon J., Nslain R. Tensile creep behavior of a silicon carbide-based fibre with a low oxygen content // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. P. 661–667.
35. Chollon G., Bodet R., Pailler R., Bourrat X. Structure and thermal evolution of SiC-based fibers with low oxygen content // *Ceramic Transactions*. 1995. Vol. 58. P. 305–310.
36. Berger M.H., Bunsell A.R. Microstructure and thermal-mechanical stability of a low-oxygen Nicalon fibre // *Journal of Microscopy*. 1995. Vol. 177. No. 3. P. 230–241.
37. Takeda M., Saeki A., Sakamoto J. et al. Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. No. 5. P. 1063–1069.

38. Takeda T., Sakamoto J., Imai Y. et al. Properties of stoichiometric silicon carbide fiber derived from polycarbosilane // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1994. Vol. 15. No. 4. P. 133–141.
39. Ichikawa H., Okamura K., Seguchi T. Oxygen-free ceramic fibers from organosilicon precursors and E-beam curing // *Ceramic Transactions*. 1995. Vol. 58. P. 63–74.
40. Takeda M., Sakamoto J., Saeki A. et al. High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995. Vol. 16. No. 4–5. P. 37–44.
41. Takeda M., Sakamoto J., Saeki A., Ichikawa H. Mechanical and structural analysis of silicon carbide fiber Hi-Nicalon Type S // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1996. Vol. 17. No. 4. P. 35–42.
42. Takeda M., Urano A., Sakamoto J., Imai Y. Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. No. 5. P. 1171–1176.
43. Toreki W., Sacks M.D. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content and improved thermomechanical stability // *Composites Science Technology*. 1994. Vol. 51. P. 145–159.
44. Sacks M.D., Morrone A.A., Scheffele G.W., Saleem M. Characterization of polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content, near-stoichiometric composition, and improved thermomechanical stability // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995. Vol. 16. No. 4. P. 25–35.
45. Lipowitz J., Rabe J.A., Zank G.A. Polycrystalline SiC fibers from organosilicon polymers // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1991. Vol. 12. No. 9–10. P. 1819–1831.
46. Xu Y., Zangvil A., Lipowitz J. et al. Microstructure and microchemistry of polymer-derived crystalline SiC fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. No. 12. P. 3034–3040.
47. Lipowitz J., Barnard T., Bujaski D. et al. Fine-diameter polycrystalline SiC fibers // *Composites Science Technology*. 1994. Vol. 51. P. 167–171.
48. Lipowitz J., Rabe J.A., Orr L.D., Androl R.R. Polymer derived stoichiometric SiC fibers // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1994. Vol. 350. P. 99–104.
49. Lipowitz J., Rabe J.A., Ngyuen K.T., Orr L.D., Androl R.R. Structure and properties of polymer-derived stoichiometric SiC fiber // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995. Vol. 16. No. 4. P. 55–62.
50. Lipowitz J., Rabe J.A., Zangvil A., Xu Y. Structure and properties of SYLRAMIC silicon carbide fiber: a polycrystalline, stoichiometric β -SiC composition // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1997. Vol. 18. No. 3. P. 147–157.
51. DiCarlo J.A., Yun H.M. Non-oxide (silicon carbide) fibers // *Handbook of Ceramic Composites*. Editor N.P. Bansal. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2005. P. 33–52.
52. Yamamura T., Ishikawa T., Shibuya M. et al. Development of a new continuous Si–Ti–C–O fiber using an organometallic polymer precursor // *Journal of Materials Science*. 1988. Vol. 23. P. 2589–2594.
53. Ichikawa H. Silicon carbide fibers (organometallic pyrolysis) // *Comprehensive Composite Materials*. Oxford: Elsevier Science, 2000. Vol. 1. P. 126–145.
54. Fischbach D.B., Lemoine P.M., Yen G.V. Mechanical properties and structure of a new commercial SiC-type fibers (Tyranno) // *Journal of Materials Science*. 1988. Vol. 23. P. 987–993.
55. Yajima S., Hasegawa Y., Okamura K., Matsuzawa T. Development of high tensile strength silicon carbide fibers using organosilicon precursor // *Nature*. 1978. Vol. 273. P. 525–527.
56. Kumagawa K., Yamaoka H., Shibuya M., Yamamura T. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si–Zr–C–O Tyranno fiber // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1997. Vol. 18. No. 3. P. 113–118.
57. Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K. et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fiber stable to 2200°C // *Nature*. 1998. Vol. 391. No. 6669. P. 773–775.
58. Parthasarathy T.A., Mah T.I., Folsom C.A., Katz A.P. Microstructure stability of Nicalon at 1000°C in air after exposure to salt (NaCl) water // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 7. P. 1992–1996.

59. Legrow G.E., Lim T.F., Lipowitz J., Reaoch R.S. Ceramics from hydridopolysilazane // Journal of the American Ceramic Society Bulletin. 1987. Vol. 66. No. 2. P. 363–367.
60. Silicon nitride-containing ceramics: pat. US 4535007; publ. 13.08.85.
61. Hydrosilazane polymers from $(R_3Si)_2NH$ and $HSiCl_3$: pat. US 4540803; publ. 10.09.85.
62. Cannady J.P. Silicon nitride-containing ceramic material prepared by pyrolysis hydrosilazane polymers from $(R_3Si)_2NH$ and $HSiCl_3$: pat. US 4543344; publ. 24.09.85.
63. Sawyer L.C., Jameleson M., Brikowski D., Haider M.I. Strength, structure and fracture properties of ceramic fibers produced from polymeric precursors // Journal of the American Ceramic Society. 1987. Vol. 70. No. 11. P. 798–810.
64. Bunsell A.R. Inorganic fibers for composite materials // Composites Science Technology. 1994. Vol. 51. P. 127–133.
65. Isoda T. Preparation of silicon nitride fibers // Development of Organosilicon Polymer. Tokyo: CMC, 1989. P. 210–231.
66. Grisaffe S.J. Reinforcements: the key to high performance composites materials // NASA Technical Memorandum. 1990. No. 103230.
67. Introducing SiNC-1400X ceramic fiber // Brochure. MATECH. URL: <http://www.matechgsm.com/brochures/SiNC1400X.pdf> (дата обращения: 29.11.2018).
68. Baldus H.P., Passing G., Scholz H. et al. Properties of amorphous SiBNC ceramic fibers // Key Engineering Materials. 1997. No. 127. P. 177–184.
69. Baldus H.P., Passing G. Si–B–(N, C): a new ceramic material for high performance applications // Advanced Structural Fiber Composites. Faenza: Techna, 1995. P. 125–132.

УДК 678.067.5

Д.А. Мельников¹, А.П. Петрова¹, А.А. Громова¹, И.И. Соколов¹, А.Е. Раскутин¹**РАСЧЕТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРЕПРЕГА
МАРКИ ВПС-53/120, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛОПЛАСТИКА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-92-104

Описан процесс подбора соотношения компонентов препрега. Приведены сведения по электрохимической коррозии в зоне контакта «металл–углепластик» и описан способ защиты от контактной коррозии путем изолирования углепластика от металла слоем препрега стеклопластика. Подобраны исходные компоненты препрега стеклопластика марки ВПС-53/120, предназначенного для предотвращения контактной коррозии между металлом и углепластиком. Описаны два метода расчета поверхностной плотности связующего и препрега. Рассчитаны диапазоны допустимых разбросов поверхностных плотностей пленки связующего и препрега с учетом разброса поверхностной плотности стеклоткани и выбранного диапазона содержания связующего в препреге. Определены фактические значения характеристик препрега марки ВПС-53/120 и проведен их статистический анализ, показана высокая сходимость фактических значений с расчетными. Определены физико-механические и эксплуатационные характеристики стеклопластика марки ВПС-53/120.

Ключевые слова: стеклопластик, контактная коррозия, препрег, ПКМ, физико-механические и эксплуатационные характеристики.

D.A. Melnikov¹, A.P. Petrova¹, A.A. Gromova¹, I.I. Sokolov¹, A.E. Raskutin¹**THE CALCULATION OF THE RATIO OF THE COMPONENTS
OF THE PREPREG STAMPS VPS-53/120, DETERMINATION
OF PHYSICO-MECHANICAL AND OPERATIONAL
CHARACTERISTICS OF GRP**

Process of selection of ratio of components of prepreg is described. The data on electrochemical corrosion in the contact zone of «metal–carbon» fiber and describes a method of protection against contact corrosion by isolating the carbon-plastic metal layer prepreg GRP. The initial components of prepreg GRP VPS-53/120, designed to prevent contact corrosion between metal and carbon fiber, were selected. Two methods for calculating the surface density of the binder and prepreg are described. The ranges of permissible dispersion of the surface densities of the binder and prepreg film are calculated taking into account the dispersion of the surface density of GRP and the selected range of the binder content in the prepreg. The actual values of the prepreg characteristics of the VPS-53/120 brand are determined and their statistical analysis is carried out, the high convergence of the actual values with the calculated ones is shown. Physical-mechanical and operational characteristics of GRP of the VPS-53/120 brand are defined.

Keywords: GRP, contact corrosion, prepreg, PCM, physical and mechanical, performance characteristics.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Начиная с 30-х годов прошлого века полимерные композиционные материалы (ПКМ) начали применять для производства деталей авиационной техники. В настоящее время объемы и области их применения увеличились многократно и продолжают расти. Существенный вклад в этот процесс внесли работы ФГУП «ВИАМ» [1–4].

В качестве армирующих наполнителей в ПКМ широкое применение нашли стеклянные волокна, материалы на их основе получили общее название – стеклопластики. Высокая механическая прочность, хорошие электро- и теплоизоляционные свойства, стойкость к воздействию агрессивных сред в различных климатических условиях, возможность конструирования изделий с учетом действующих нагрузок путем выбора рациональной структуры армирования, разнообразие и простота технологических методов изготовления изделий, доступность и относительно низкая стоимость стеклянных наполнителей – все это позволило широко применять стеклопластики для деталей и агрегатов летательных аппаратов, создавать изделия с необходимыми летно-техническими характеристиками [5]. Стеклопластик является эффективным решением одной из распространенных проблем, связанных с прямым контактом металлических материалов и углепластика [6].

Коррозионное поведение алюминиевых сплавов в значительной мере может осложняться при их взаимодействии с различными материалами. Наиболее опасным является контакт с материалами, катодными по отношению к алюминиевым сплавам. Значительный гальванический эффект может давать взаимодействие алюминия со всеми сплавами на основе меди, никеля, олова и т. д. К группе опасных контактных материалов относится также графит [7]. При прямом контакте углеродных волокон с металлом возникает электрохимическая коррозия – типичный случай представлен на рис. 1.

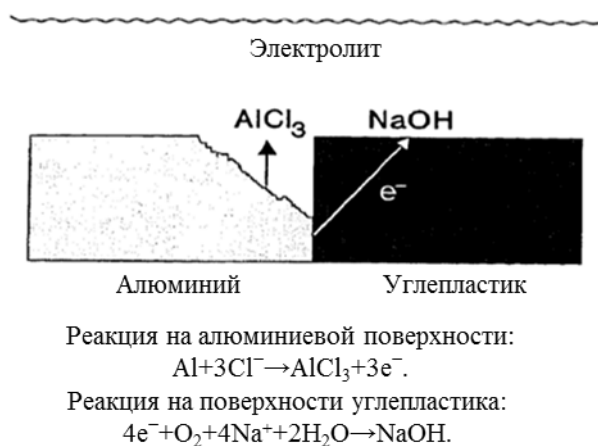


Рис. 1. Электрохимическая коррозия при контакте алюминия и углепластика в среде электролита [8]

Существует пять необходимых условий, при одновременном выполнении которых возникает электрохимическая коррозия соединения «композиционный материал–металл»: 1) наличие активного металла; 2) взаимодействие с электропроводящим композиционным материалом (углепластиком); 3) электрический контакт между активным металлом и электропроводящим композиционным материалом; 4) присутствие электролита (растворы солей, кислот и оснований, морская вода, влага атмосферы и т. д.); 5) воздействие кислорода. Однако, если одно из этих условий не выполняется, электрохимическая коррозия не происходит [8]. Наиболее уязвимыми к такому типу коррозии являются алюминиевые и магниевые сплавы, оцинкованные и кадмированные стали

[6]. В ряде случаев эффективным способом предотвращения контактной коррозии является изоляция углепластика от металла путем помещения дополнительного слоя стеклопластика. Распространенным примером применения стеклопластика в качестве разделительного слоя является изоляция сотового заполнителя из алюминиевого сплава от углепластиковых обшивок в сотовых конструкциях. Данный способ защиты может быть реализован путем применения препрегов стеклопластиков. Материалы такого типа способны обеспечить высокую степень защиты от коррозии, а также, что немаловажно, защитить углеродное волокно в составе обшивки от механического воздействия острых кромок сотовых ячеек в случае одновременного формования трехслойных панелей под давлением.

С целью импортозамещения материалов зарубежных фирм Hexcel и Cusom (США) перед ФГУП «ВИАМ» была поставлена задача разработать линейку препрегов для изготовления элементов механизации самолета на основе альтернативных углеродных и стеклянных наполнителей и полимерного связующего с температурой отверждения до 140°C, с возможностью обеспечения совместного формования препрегов за единый технологический цикл. В том числе было необходимо разработать стеклопластик с толщиной монослоя (толщина одного слоя) не более 0,1 мм для защиты углепластика в местах контакта с металлическими элементами конструкций (кронштейны, накладки, упоры и др.), а также алюминиевым сотовым заполнителем. Одновременно с этим разрабатываемый стеклопластик должен быть пригоден для изготовления криволинейных монолитных панелей и обеспечивать прочность при растяжении по основе при 20°C не менее 400 МПа (среднее значение). Препрег стеклопластика должен перерабатываться автоклавным методом.

Для разработки стеклопластика, соответствующего поставленным требованиям, необходимо было подобрать стеклоткань, связующее, определить их оптимальное соотношение, отработать технологию изготовления и режимы формования стеклопластика.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В качестве связующего выбрано современное расплавное эпоксидное связующее марки ВСЭ-34 (ТУ1-595-12-1424–2014) с максимальной температурой отверждения 140°C. Основные свойства отвержденного связующего приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-механические свойства (средние значения)
отвержденного связующего ВСЭ-34**

Свойства	Значения свойств	Стандарт испытания
Прочность при растяжении, МПа	75	ГОСТ 11262–80
Относительное удлинение при разрыве, %	2,9	
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,4	ГОСТ 9550–81
Температура стеклования (ДМА), °C	145	ASTM E1640–09
Плотность, г/см ³	1,22	ГОСТ 15139–69

Степень наполнения ПКМ может быть задана в массовых или объемных долях, чаще всего степень наполнения представляют в виде массовой доли связующего/матрицы (M_m) или объемной доли наполнителя (V_n). Массовыми частями удобнее пользоваться при разработке и проведении технологических процессов, а объемными – при теоретических расчетах и моделировании свойств ПКМ. Связь между массовым и объемным содержанием компонентов (без учета пористости) выражается соотношениями

$$M_H = \frac{V_H \cdot \rho_H}{V_H \cdot \rho_H + V_M \cdot \rho_M}; \quad V_H = \frac{M_H \cdot \rho_M}{M_H \cdot \rho_M + M_M \cdot \rho_H}; \quad M_M = 1 - M_H; \quad V_M = 1 - V_H, \quad (1)-(4)$$

где V_H – объемное содержание наполнителя; V_M – объемное содержание связующего; M_H – массовое содержание наполнителя; M_M – массовое содержание матрицы; ρ_H – плотность наполнителя; ρ_M – плотность матрицы.

Зависимости M_M и V_H от толщины монослоя (δ), без учета пористости, могут быть рассчитаны по формулам

$$M_M = \frac{\delta - \frac{S_H}{\rho_H}}{\left(\delta - \frac{S_H}{\rho_H}\right) + \frac{S_H}{\rho_M}}; \quad V_H = \frac{S_H}{\rho_H \cdot \delta}; \quad \delta = \frac{\rho_H \cdot M_M \cdot S_H - M_M \cdot \rho_M \cdot S_H + \rho_M \cdot S_H}{\rho_H \cdot \rho_M - \rho_H \cdot M_M \cdot \rho_M}; \quad \delta = \frac{S_H}{\rho_H \cdot V_H}, \quad (5)-(8)$$

где S_H – поверхностная плотность наполнителя.

Для учета пористости ПКМ при расчете толщины монослоя можно использовать формулу

$$\delta = \frac{S_H}{(1 - V_H) \cdot (\rho_H \cdot V_H)}, \quad (9)$$

где V_H – объемная доля пор.

Для подбора стеклоткани рассмотрим зависимости поверхностной плотности тканого наполнителя от толщины монослоя в ПКМ, рассчитанную на 20, 30, 40, 50 и 60% массового содержания связующего ВСЭ-34 без учета пористости, так как ее ожидаемые значения находятся в диапазоне от 0,5 до 1,5% объемной доли, что незначительно повлияет на толщину монослоя.

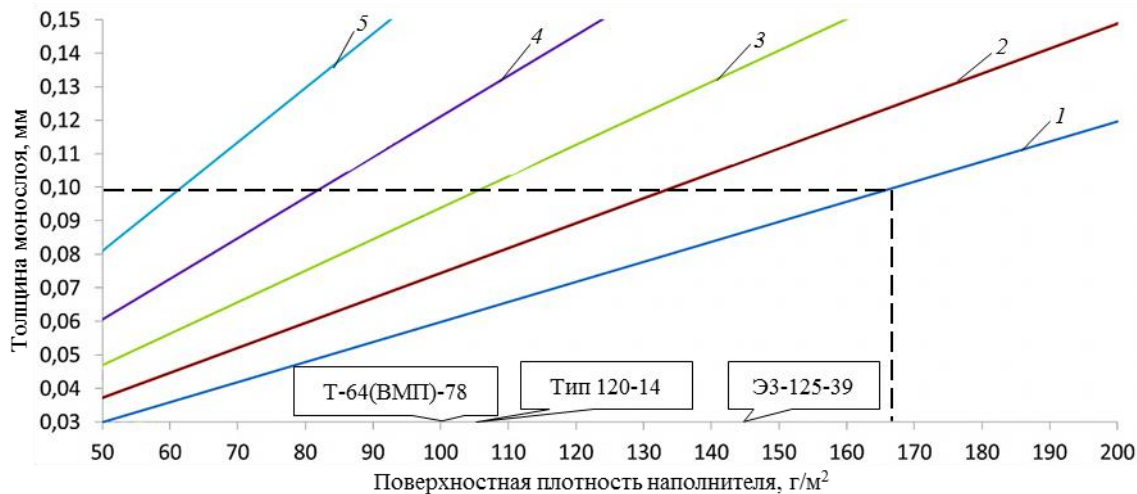


Рис. 2. Зависимости толщины монослоя от поверхностной плотности наполнителя для 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60% массовой доли (5) связующего в ПКМ (пунктиром отмечена область, где монослой удовлетворяет требованиям – менее 0,1 мм)

Как видно из данных рис. 2, для каждого массового содержания связующего диапазон допустимой поверхностной плотности наполнителя значительно отличается, если при наполнении $M_M=60\%$ для выполнения требований по толщине монослоя необходимо применить наполнитель с S_H – не более 60 г/м², то для $M_M=30\%$ – не более 135 г/м². Для нахождения оптимального решения при подборе стеклоткани необходимо

также учесть ряд факторов, влияющих на конечную стоимость препрега: цену стеклоткани, содержание стеклоткани, поверхностную плотность стеклоткани. Ориентируясь на требования заказчика и учитывая фактор стоимости конечного препрега, отобраны три стеклоткани: Тип 120-14 (ТУ ВУ 300059047.010–2017); Э3-125-39 (ГОСТ 19907–2015); Т-64(ВМП)-78 (ТУ5952-009-1631666–98), характеристики которых указаны в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики стеклотканей Тип 120-14, Э3-125-39 и Т-64(ВМП)-78

Стеклоткань	Поверхностная плотность, г/м ²	Доля волокон в направлении основы	Тип переплетения	Тип нитей		Ориентировочная стоимость, руб./м ²
				основа	уток	
Тип 120-14	105±10	0,51	Четырех-ремизный сатин	EC5 11×2 Z 100-14 или EC5 11×2 S 100-14	EC5 11×2 Z 100-14 или EC5 11×2 S 100-14	250
Э3-125-39	145±12	0,50	Плотняное	EC7 22×1×2	EC7 22×1×2	65
Т-64(ВМП)-78	100±5	0,65	Четырех-ремизный сатин или саржа 2/2	ВМПС6 14,4×2 Z 100-78 или ВМПС6 14,4×1 S 50-78	ВМПС6 14,4×1 S 50-78 или ВМПС6 7,2×2 Z 100-78	800

Для предварительной оценки возможности выполнения требований к стеклопластику по параметру прочности при растяжении для каждой из выбранных стеклотканей произведен теоретический расчет. Подробно метод теоретического расчета прочности при растяжении [9–16] описан на примере стеклоткани Тип 120-14 и связующего ВСЭ-34 в работе [17]. По результатам расчетов построены зависимости теоретической прочности стеклопластиков при растяжении от массовой доли связующего в диапазоне 20–60% (рис. 3). Видно, что стеклопластики на основе связующего ВСЭ-34 и выбранных стеклотканей позволяют достичь требуемой прочности при растяжении при широком диапазоне содержания связующего.

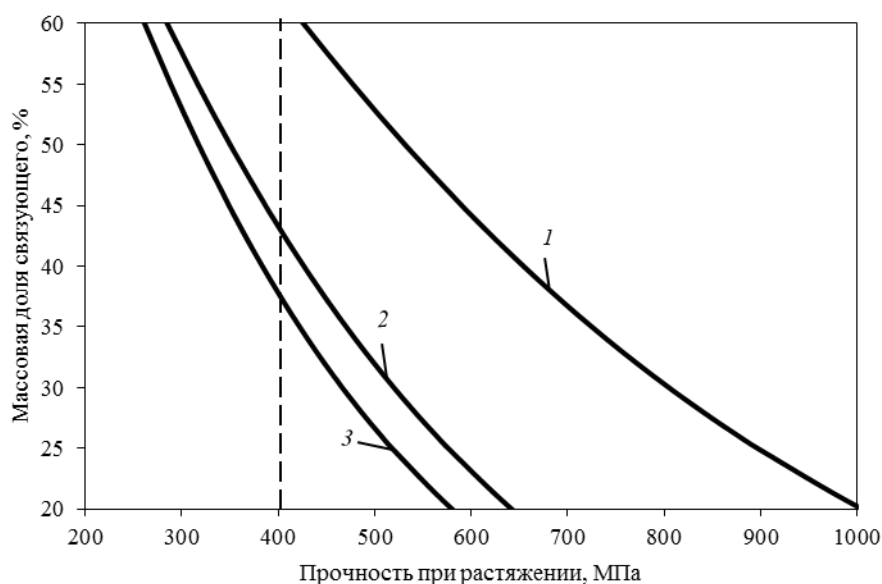


Рис. 3. Зависимости теоретически рассчитанной прочности от массовой доли связующего для стеклопластиков на стеклотканях Т-64(ВМП)-78 (1), Тип 120-14 (2) и Э3-125-39 (3)

Таким образом, наиболее критичным параметром при выборе содержания связующего в препреге будет толщина монослоя. Так, для стеклоткани Т-64(ВМП)-78 массовая доля связующего не должна превышать 42%, для стеклоткани Тип 120-14: 40%, для ЭЗ-125-39: 27%.

На основании выполненных расчетов и по совокупности приведенных данных для дальнейшей разработки препрега стеклопластика выбрана стеклоткань Тип 120-14 производства ОАО «Полоцк-Стекловолокно». Стеклоткань марки Тип 120-14 является равнопрочной, имеет более высокую драпируемость по сравнению со стеклотканью ЭЗ-125-39 и стоит более чем в 3 раза дешевле стеклоткани Т-64(ВМП)-78. Препрегу и стеклопластику на основе связующего ВСЭ-34 и стеклоткани Тип 120-14 присвоена марка ВПС-53/120.

Результаты

Для создания современных так называемых «калиброванных» препрегов, имеющих минимальное отклонение по весовому составу (на уровне $\pm(1-3)\%$), необходимо применение современных прецизионных пропиточных машин. Именно такое оборудование установлено во ФГУП «ВИАМ» – это современные пропиточные машины, разработанные по техническому заданию ФГУП «ВИАМ». Эти установки уникальны – они позволяют применять в различные режимы пропитки, обладают высокой производительностью, позволяют работать с ткаными и жгутовыми наполнителями. Принцип их работы заключается в предварительном равномерном нанесении расплавленного связующего на подложку с последующим совмещением с наполнителем [18–20].

Для разработки препрега такого типа необходимо предварительно рассчитать диапазоны допустимых разбросов поверхностных плотностей пленки связующего (S_c) и препрега (S_n) с учетом разброса поверхностной плотности стеклоткани (по ТУ) и выбранного диапазона содержания связующего в препреге. В настоящее время можно выделить два принципиальных подхода к способу расчета допустимых разбросов поверхностной плотности связующего и препрега.

Первый метод основан на усреднении параметра поверхностной плотности препрега за счет массового содержания связующего, что ведет к получению более стабильных весовых характеристик препрегов, однако соотношение «наполнитель/связующее» может быть менее точным. Данный метод является весьма эффективным в тех случаях, когда к препрегу и ПКМ на его основе предъявляют высокие требования по конечной массе – например, для соблюдения баланса лопастей. Для расчета необходимо определить предельно допустимые значения S_c для выбранного диапазона M_m с учетом среднего значения S_n по ТУ и определить предельно допустимые значения S_n с учетом разброса значений S_n по ТУ по формулам

$$S_n = \frac{S_n}{1 - M_m}; \quad S_c = S_n - S_n. \quad (10)-(11)$$

Разброс по содержанию связующего в препреге устанавливается в зависимости от точности нанесения связующего на подложку (разброс поверхностной плотности пленки связующего) и поверхностной плотности наполнителя. Поскольку точность нанесения связующего на конкретном оборудовании обычно является константой, то ширина разброса по содержанию связующего будет в прямой зависимости от поверхностной плотности наполнителя: чем меньше поверхностная плотность наполнителя, тем больше необходимо установить разброс по содержанию связующего в процентном соотношении.

Результаты расчетов по данному методу для препрега марки ВПС-53/120 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные диапазоны значений характеристик препрега по первому методу

Содержание связующего в препреге M_m , %	Поверхностная плотность S_n стеклоткани Тип 120-14, г/м ²	Поверхностная плотность пленки связующего S_c , г/м ²	Поверхностная плотность препрега $S_{пз}$, г/м ²
От 34 до 40	От 95 до 115	От 54 до 70	От 149 до 185

В результате, в случае использования стеклоткани со значением поверхностной плотности меньше, чем среднее по ТУ, на нее будет нанесено больше связующего и наоборот, а поверхностная плотность препрега всегда будет стремиться к среднему значению. На рис. 4 представлена зависимость допустимой по ТУ поверхностной плотности стеклоткани Тип 120-14 от поверхностной плотности препрега ВПС-53/120 в диапазоне массового содержания связующего от 34 до 40%, заштрихованные участки исключены из диапазона возможных значений S_n из-за рассчитанного диапазона S_c .

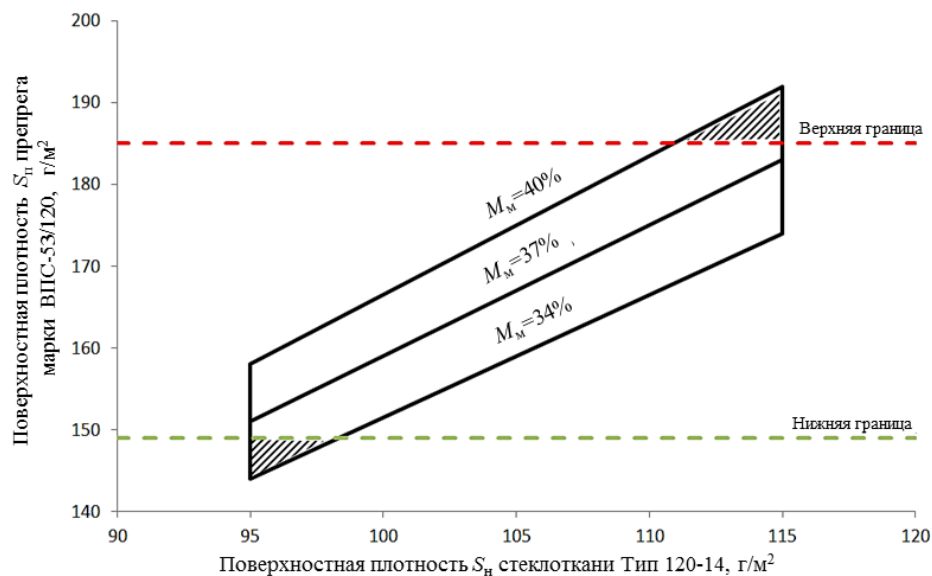


Рис. 4. Зависимость поверхностной плотности стеклоткани Тип 120-14 от поверхностной плотности препрега ВПС-53/120 в диапазоне массового содержания связующего от 34 до 40%

Второй метод расчета допустимых разбросов при пропитке препрегов направлен на усреднение массового содержания связующего за счет поверхностной плотности препрега, что позволяет достичь более точного соотношения «наполнитель/связующее», вне зависимости от того, насколько поверхностная плотность стеклоткани отличалась от среднего значения по ТУ. По формулам (10) и (11) необходимо провести расчет для каждого целого значения поверхностной плотности наполнителя из диапазона допустимых значений по ТУ. Результаты расчетов диапазонов значений характеристик препрега приведены в табл. 4.

Таблица 4

Расчетные диапазоны значений характеристик препрега по второму методу

Содержание связующего в препреге M_m , %	Поверхностная плотность S_n стеклоткани Тип 120-14, г/м ²	Поверхностная плотность пленки связующего S_c , г/м ²	Поверхностная плотность препрега $S_{пз}$, г/м ²
От 34 до 40	От 95 до 115	От 49 до 77	От 144 до 192

Перед пропиткой необходимо определить S_n стеклоткани в рулоне и на его основе по формулам (10) и (11) рассчитать диапазоны S_c и $S_{пз}$. Например, в случае если S_n

в рулоне стеклоткани составит 109 г/м^2 , диапазон S_c составит от 56 до 73 г/м^2 , а S_n – от 165 до 182 г/м^2 .

Поскольку основное назначение стеклопластика ВПС-53/120 связано с протекторной защитой углепластиков от контактной коррозии, приоритетной задачей при разработке препрега выбран второй метод, обеспечивающий более точное соотношение компонентов «связующее/наполнитель».

После расчета допустимых разбросов разработаны режимы пропитки препрега ВПС-53/120 и изготовлена партия препрега в количестве 125 м^2 . Описание подходов к процессу разработки режимов пропитки при изготовлении препрега будет рассмотрено в отдельной работе.

В табл. 5 приведены результаты анализа изготовленной партии препрега методом выжигания по ГОСТ Р 56796–2015.

Таблица 5

Характеристики препрега марки ВПС-53/120

Расстояние от начала рулона, м	Содержание связующего, % (по массе)			Поверхностная плотность, г/м^2					
				препрега			стеклоткани		
	Левый край	Сере-ре-дина	Правый край	Левый край	Сере-ре-дина	Правый край	Левый край	Сере-ре-дина	Правый край
1	37,29	37,30	38,16	169	168	169	106	105	105
25	36,76	38,76	38,40	166	171	170	105	105	105
50	37,23	37,18	37,04	165	164	165	104	103	104
75	36,33	38,42	38,20	165	171	170	105	105	105
100	35,85	37,71	37,26	161	165	164	104	103	103
125	36,16	38,47	37,97	164	169	172	105	104	106
Минимальное значение	35,85			161			103		
Максимальное значение	38,76			172			106		
Среднее значение	37,47			167			105		
Стандартное отклонение	0,85			3,03			0,97		
Коэффициент вариации, %	2,27			1,81			0,93		
Допустимый диапазон*	<u>34–40</u> 37			<u>144–191</u> 167,5			<u>95–115</u> 105		

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Отдельно необходимо отметить важность определения параметра поверхностной плотности наполнителя в препреге. Данный параметр может характеризовать точность определения содержания связующего в препреге и впоследствии его необходимо взять за основу при построении зависимостей содержания связующего от толщины монослоя стеклопластика.

Полученные значения показателей препрега из табл. 5 и их статистический анализ позволяют сделать выводы об успешной верификации расчетов, после чего разработаны и выпущены технические условия на препрег стеклопластика марки ВПС-53/120 – ТУ1-595-10-1642–2016, а также изготовлены дополнительные партии препрега со значениями массового содержания связующего, близкими к верхней и нижней границам ТУ.

Для определения физико-механических и эксплуатационных характеристик стеклопластика ВПС-53/120 изготовлены плиты из трех партий препрега с различным содержанием связующего. Из этих плит выборочно методом выжигания определено массовое содержание связующего по ГОСТ Р 56682–2015. Полученные данные приведены на рис. 5 – показана линия тренда по фактическим результатам в сравнении с теоретически рассчитанными значениями массового содержания связующего от толщины монослоя.

Значения показали высокую сходимость и в дальнейшем при определении массового содержания связующего из стеклопластика на основе изготовленного препрега можно использовать полученную зависимость 1 (рис. 5). С достаточной для инженерных расчетов точностью можно использовать также теоретически рассчитанную по формуле (5) зависимость, однако следует учесть, что для ее расчета необходимо определять S_n с высокой степенью достоверности.

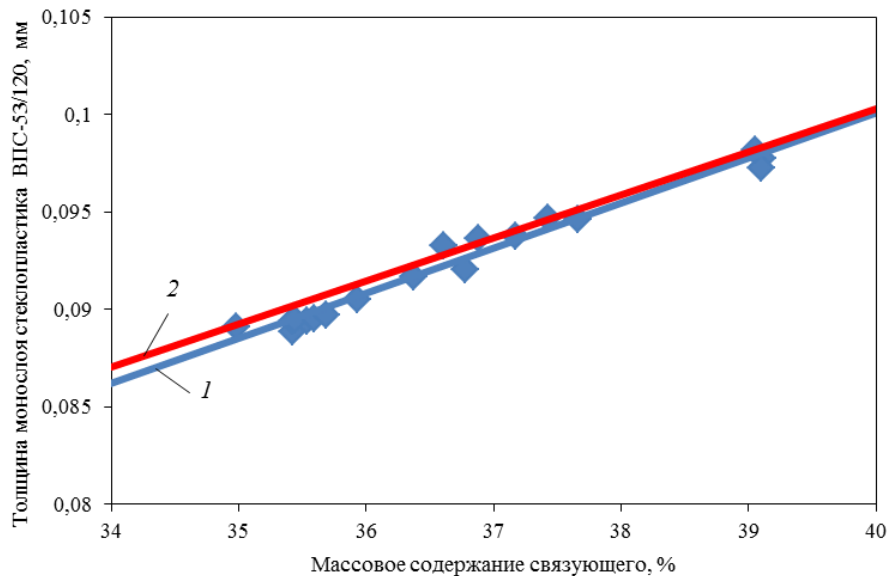


Рис. 5. Зависимость толщины монослоя от содержания связующего стеклопластика марки ВПС-53/120 по фактическим значениям (1) и теоретически рассчитанным (2)

Как указано во введении, одним из планируемых применений стеклопластика является изоляция углепластика от контакта с алюминиевым сотовым заполнителем при совместном формовании трехслойных панелей. Для оценки прочности соединения углепластиковых обшивок с протекторным слоем стеклопластика с сотовым заполнителем, проведены испытания на определение прочности при растяжении (нормальном отрыве) образцов трехслойной панели по ГОСТ Р 56783–2015. Для испытаний изготовлены образцы двух типов (рис. 6), результаты испытаний приведены в табл. 6.

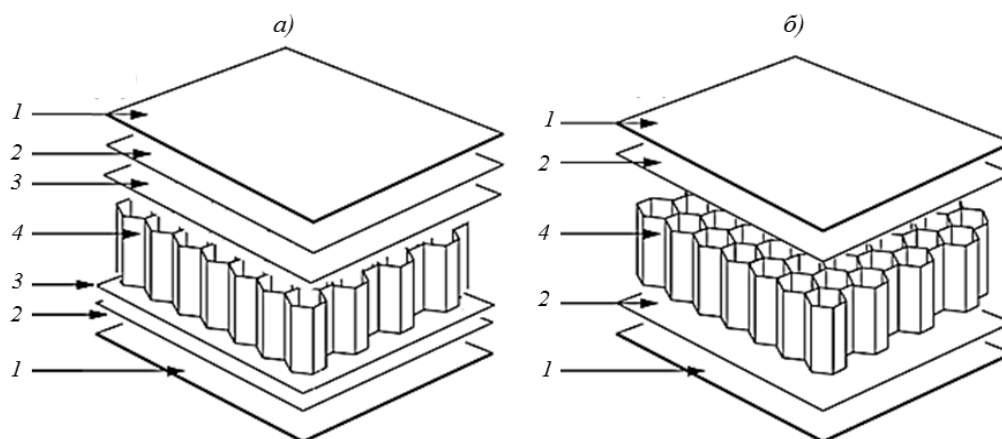


Рис. 6. Схема сборки образцов трехслойных панелей двух типов – с клеевой пленкой (а) и без клеевой пленки (б):

1 – обшивка из препрега углепластика марки ВКУ-45/УМТ-3К.РТН; 2 – слой препрега стеклопластика марки ВПС-53/120; 3 – слой клеевой пленки на основе клеевого связующего ВСК-48; 4 – сотовый заполнитель АМг2-Н-2.5-30 (высота 20 мм)

Таблица 6

**Результаты испытаний по ГОСТ Р 56783–2015 на определение прочности
при растяжении трехслойных панелей**

Свойства		Температура испытания, °С	Значения свойств для образцов	
			с клеевой пленкой	без клеевой пленки
Прочность при растяжении, МПа	$\bar{x}$	20	6,3	3,8
	$i_{\min}-i_{\max}$		6,0–6,8	3,2–4,4
	CV		5,2	12,0
	$\bar{x}$	80	5,8	3,7
	$i_{\min}-i_{\max}$		5,7–5,9	3,3–4,5
	CV		1,7	12,8
Характер разрушения образцов			Разрушение по сотовому заполнителю	Адгезионное разрушение между обшивкой и сотовым заполнителем

* Примечание: $\bar{x}$ – среднее арифметическое значение; $i_{\min}-i_{\max}$ – минимальное и максимальное значения; CV – коэффициент вариации, %.

Наличие клеевой пленки увеличивает прочность при нормальном отрыве обшивки от сотового заполнителя до уровня, превосходящего прочность сотового заполнителя АМг2-Н-2.5-30 высотой 20 мм.

Для определения механических характеристик на растяжение, сжатие, изгиб и сдвиг в направлении основы и утка изготовлены образцы и проведены испытания на трех партиях стеклопластика. Полученные характеристики одной партии стеклопластика в направлении основы приведены в табл. 7.

Таблица 7

Механические свойства партии стеклопластика ВПС-53/120 в направлении основы

Свойства		Значения свойств при температуре испытания, °C			
		-60	20	80	100
Прочность при растяжении, МПа (ГОСТ Р 56785–2015)	$\bar{x}$	560	450	430	400
	$i_{\min}-i_{\max}$	530–580	425–470	420–435	380–420
	CV	3,9	4,1	1,5	4,4
	M_M	36,9	36,9	36,9	36,9
Модуль упругости при растяжении, ГПа (ГОСТ Р 56785–2015)	$\bar{x}$	28	25	23	22
	$i_{\min}-i_{\max}$	27–30	24–26	23–23	22–23
	CV	4,6	3,3	–	2,0
	M_M	36,9	36,9	36,9	36,9
Прочность при сжатии, МПа (ГОСТ Р 56812–2015)	$\bar{x}$	480	500	420	360
	$i_{\min}-i_{\max}$	440–515	485–510	395–445	340–380
	CV	6,9	1,8	4,3	4,8
	M_M	36,0	37,6	37,6	36,0
Прочность при изгибе, МПа (ГОСТ Р 56805–2015)	$\bar{x}$	840	690	580	530
	$i_{\min}-i_{\max}$	780–860	680–700	560–590	415–590
	CV	3,9	1,6	2,0	12,6
	M_M	38,0	37,5	37,5	38,0
Прочность при межслойном сдвиге (короткая балка), МПа (РД 50-675–88)	$\bar{x}$	79	63	57	50
	$i_{\min}-i_{\max}$	77–81	61–64	55–58	49–51
	CV	2,1	1,9	2,1	1,7
	M_M	36,9	36,9	36,9	36,9
Предел прочности при сдвиге в плоскости армирования, МПа, при деформации сдвига 5% (ГОСТ 32658–2014)	$\bar{x}$	–	71	56	–
	$i_{\min}-i_{\max}$	–	69–74	55–57	–
	CV	–	2,7	1,5	–
	M_M	–	36,5	36,5	–

Примечание: $\bar{x}$ – среднее арифметическое значение; $i_{\min}-i_{\max}$ – минимальное и максимальное значения; CV – коэффициент вариации, %; M_M – массовое содержание связующего, %.

Для оценки влияния эксплуатационных факторов на механические свойства стеклопластика проведены ускоренные испытания на воздействие агрессивных сред: воды, влаги, топлива и масла. Результаты испытаний на определение прочности при сжатии после выдержки в различных средах в сравнении с исходными образцами приведены на рис. 7. Для повышения сходимости результатов и снижения возможной ошибки исходные образцы и образцы для экспонирования в различных средах изготавливали из одной плиты стеклопластика. Образцы выдерживали в агрессивных средах в соответствии с ГОСТ 12020–72 в течение 90 сут. Испытания на сжатие проводили в соответствии с ГОСТ Р 56812–2015.

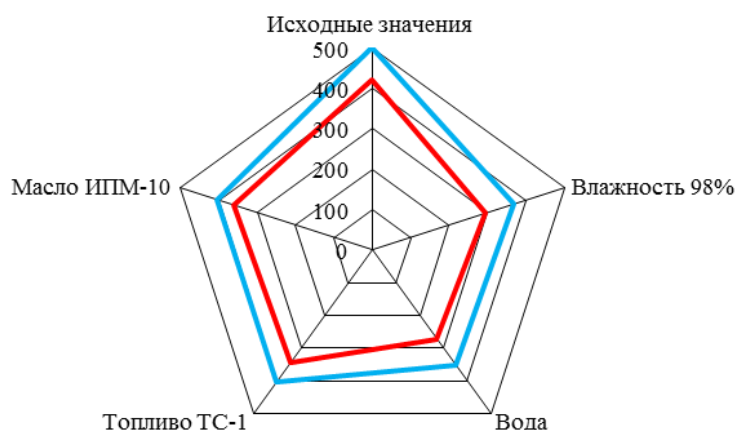


Рис. 7. Прочность при сжатии (средние значения) при 20 (—) и 80°C (—) образцов из стеклопластика ВПС-53/120 после экспонирования в течение 90 сут в агрессивных средах в сравнении с исходными значениями

Помимо приведенных характеристик, для стеклопластика марки ВПС-53/120 проведены исследования свойств в объеме общей квалификации (паспортизации). Физические, механические, диэлектрические, эксплуатационные и другие свойства могут быть предоставлены по запросу в виде выписки из дополнения №3 к паспорту №1910.

Обсуждение и заключения

В результате проведенной работы осуществлен выбор параметров и рассчитаны соотношения компонентов препрега стеклопластика марки ВПС-53/120. Изготовлены и исследованы партии препрега и образцы стеклопластика марки ВПС-53/120. В табл. 8 приведены основные сравнительные свойства стеклопластика марки ВПС-53/120 и аналогов иностранного производства в направлении основы, значения характеристик упруго-прочностных свойств нормализованы по ГОСТ Р 57865–2017 на $V_n=45\%$.

Таблица 8

Сравнительные свойства стеклопластиков на основе эпоксидных связующих и стеклянной ткани тип (арт.) 120

Свойства	Значения свойств стеклопластика								
	ВПС-53/120		на основе эпоксидных связующих фирмы Hexcel (США)						
			F155		F161		F185	F263	913
Температура испытания, °C	20	80	20	93	20	177	20	20	20
Прочность при растяжении, МПа	450	430	465	380	460	405	385	435	485
Модуль упругости при растяжении, ГПа	25	23	25	21	21	18	26	28	21
Прочность при сжатии, МПа	510	430	525	360	490	300	350	—	—

Стеклопластик марки ВПС-53/120 предназначен для создания слабо- и средненагруженных конструкций летательных аппаратов, в том числе в качестве изолирующего слоя в зоне контакта «металл–углепластик» при изготовлении агрегатов механизации самолета. Материал может эксплуатироваться при температурах от -60 до +80°C.

Во ФГУП «ВИАМ» изготавливают и поставляют препрег стеклопластика марки ВПС-53/120 по ТУ1-595-10-1642–2016.

Благодарности

Авторский коллектив выражает благодарность за консультации ведущему инженеру ФГУП «ВИАМ» Л.И. Авдюшкиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н., Сорокин К.В., Федотов М.Ю., Гончаров В.А. Методы исследования конструкционных композиционных материалов с интегрированной электромеханической системой // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №4. С. 17–20.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4. С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
4. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. №4. С. 36–46.
5. Мельников Д.А., Ильичев А.В., Вавилова М.И. Сравнение стандартов для проведения механических испытаний стеклопластиков на сжатие // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №3 (51). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-6-6.
6. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Чесноков Д.В., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 54. №1. С. 110–116.
7. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
8. Bosze E., Nutt S. Potential for Galvanic Corrosion between Carbon Fibers and Al Wires in ACCC/TW Conductor // Gill Foundation Composites Center University of Southern California. 2008. URL: https://www.ctcglobal.com/ftp/Reports/Galvanic_Corrosion_Test.pdf (дата обращения: 20.09.2018).
9. Киселев Б.А. Стеклопластики. М.: Гос. науч.-технич. изд-во хим. лит. 1961. 240 с.
10. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. 232 с.
11. Скудра А.М., Булаве Ф.Я. Прочность армированных пластиков. М.: Химия, 1982. 216 с.
12. Тарнопольский Ю.М., Жигун И.Г., Поляков В.А. Пространственно-армированные композитные материалы: справочник. М.: Машиностроение, 1987. 224 с.
13. Тарнопольский Ю.М., Скудра А.М. Конструкционная прочность и деформативность стеклопластиков. Рига: Издательство Зинатне, 1966. 260 с.
14. Немец Я., Серенсен С.В., Стреляев В.С. Прочность пластмасс. М.: Машиностроение, 1970. 335 с.
15. Кучер Н.К., Двейрин А.З., Земцов М.П., Анкянец О.К. Характеристики упругости слоистых тканых стеклопластиков // *Проблемы прочности*. 2004. №6. С. 26–32.
16. Кучер Н.К., Двейрин А.З., Заразовский М.Н., Земцов М.П. Деформирование слоистых стеклопластиков, армированных тканью сатиновой структуры при комнатной и низких температурах // *Механика композитных материалов*. 2004. №3. С. 341–354.

17. Мельников Д.А., Громова А.А., Раскутин А.Е., Курносов А.О. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1 (49). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-8-8.
18. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.09.2018).
19. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
20. Курносов А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 64–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70.

УДК 678.8

М.И. Минибаев¹, А.Е. Раскутин¹, В.А. Гончаров¹**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПКМ НА СТАНКАХ С ЧПУ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-105-114

Индустрия полимерных композиционных материалов находится в постоянном развитии, вместе с тем должны развиваться технологии обработки ПКМ, проводятся исследования влияния механической обработки на свойства материала. Производители инструмента предлагают специальные фрезы, отличающиеся по материалам, из которых они изготовлены, геометрической форме, углам заточки и т. д. Необходимо проводить исследования для каждой марки материала, для того чтобы назначать оптимальный режим резания. Конструкция оборудования должна обеспечивать надежную защиту персонала и учитывать свойства, образующейся при обработке стружки.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы (ПКМ), изготовление образцов из ПКМ, режущий инструмент для ПКМ, фрезерование композитов, износ инструмента, станок с ЧПУ, вакуумный стол, алмазоподобное покрытие.

M.I. Minibaev¹, A.E. Raskutin¹, V.A. Goncharov¹**PECULIARITIES OF TECHNOLOGY PRODUCTION SPECIMENS OF PCM ON CNC MACHINES (review)**

The polymer composite materials industry is in constant development, however, PCM processing technologies must be developed, and the effects of mechanical processing on the properties of the material after processing should be investigated. Manufacturers of tools offer special cutters, differing in the materials from which they are made, geometry, grinding angles, etc. It is necessary to conduct research for each brand of material in order to designate the optimal cutting mode. The design of the equipment should provide reliable protection of personnel and take into account the properties formed during the processing of chips.

Keywords: polymer composite materials (PCM), production of samples from PCM, cutting tools for PCM, milling of composites, tool wear, CNC machine, vacuum table, diamond-like coating.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Без развития материаловедения и в частности индустрии полимерных композиционных материалов (ПКМ) невозможен переход на новый технологический уровень. Необходимо использовать передовые полимерные связующие, разработанные с применением современных тенденций в области материаловедения, для обеспечения соответствия повышенным техническим требованиям, предъявляемым к изделиям из ПКМ [1, 2]. Современные полимерные связующие должны максимально обеспечить реализацию прочностных свойств армирующих материалов и теплостойкости, сочетать в себе комплекс технологических характеристик, иногда на первый взгляд совершенно несовместимых с химической точки зрения, но без соответствия которым становится невозможным получение изделия [3–5].

Комплектующие из ПКМ успешно используются во многих областях аэрокосмической отрасли, машиностроения, ветроэнергетики и т.д. В этой связи растет необходимость контроля свойств конструкций, изготовленных различными методами формования. Разрушение образцов является основным видом испытаний композитов. Для получения достоверных результатов испытаний одного и того же материала необходимо добиваться, чтобы на торце образца было не более пяти дефектов на один погонный дюйм длины [5–10].

В работе [11] показано, что с точки зрения качества получаемого отверстия и сил, возникающих в зоне резания при сверлении, наиболее благоприятный результат обеспечивается при использовании сверла с подрезными кромками (рис. 1).



Рис. 1. Сверло с подрезными кромками

По данным эксперимента [12] установлено, что, прибегая к такому технологическому приему, как сочетание сверления и периферийного фрезерования с использованием одного и того же инструмента (рис. 2), оригинальная конструкция которого состоит из фрезерной и сверлильной частей, возможно получить лучшее качество отверстий в ПКМ по сравнению с традиционным методом. Первоначально выполняется отверстие диаметром 6 мм, затем посредством операции периферийного фрезерования с подачей 0,1 мм/об отверстие доводится до диаметра 6,9 мм, инструмент при этом движется по спирали.

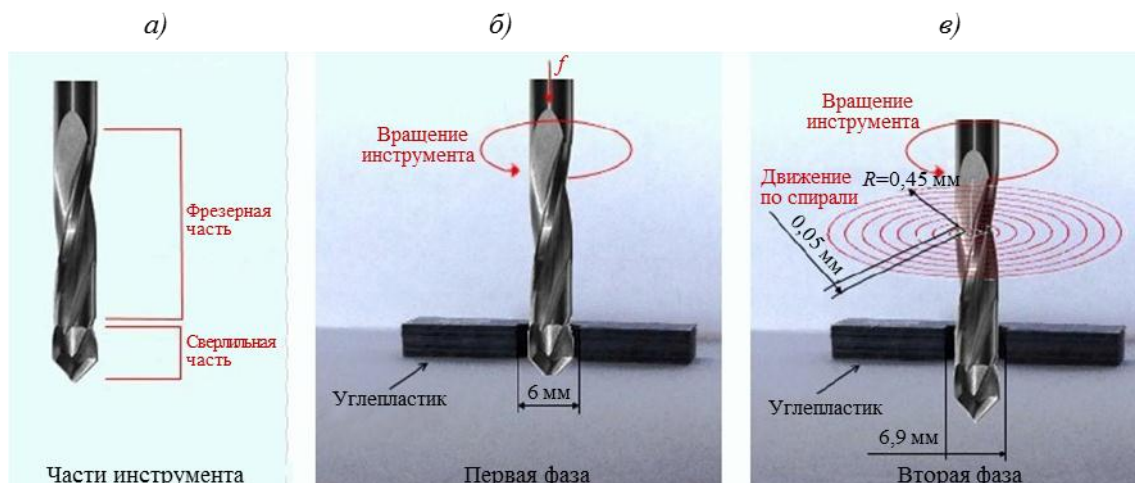


Рис. 2. Сочетание сверления и фрезерования при выполнении отверстий:
а – конструкция инструмента; б – сверление; в – периферийное фрезерование

Негативным фактором при механической обработке ПКМ также является термическая деструкция связующего. В работе [13] установлено, что наибольшее влияние на температуру в зоне резания оказывает скорость резания, затем подача и глубина фрезерования (рис. 3).

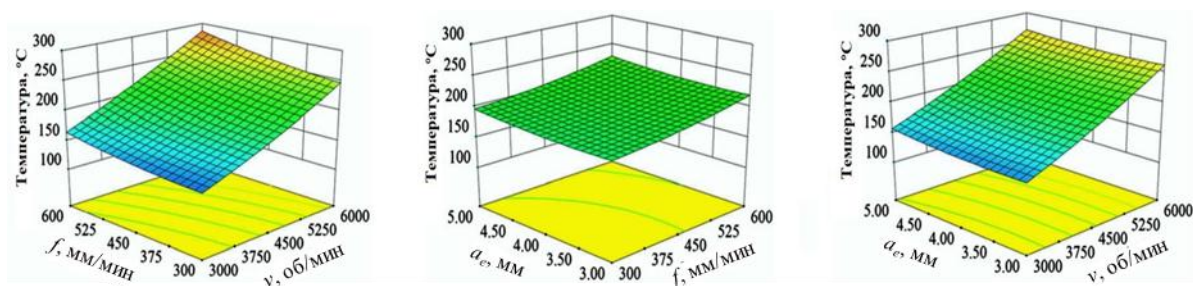


Рис. 3. Зависимость температуры в зоне резания от параметров резания – скорости резания (v), подачи (f) и глубины фрезерования (a_e)

Продолжаются исследования, посвященные возможности предсказать результат механической обработки ПКМ. Исследователи используют программы, основанные на методах конечных элементов, для создания моделей, позволяющих имитировать процесс обработки и спрогнозировать такие параметры, как температура, величина режущих усилий, шероховатость, износ инструмента и т. д. В работе [14] представлена модель (рис. 4) процесса резания однонаправленного углепластика в зависимости от ключевых факторов: пространственного расположения волокон относительно режущей кромки инструмента, глубины резания и скорости резания. Исследователи утверждают, что им удалось создать модель, которая может предсказать (с некоторой погрешностью) силу резания, шероховатость и температуру в зависимости от этих факторов (рис. 5 и 6).

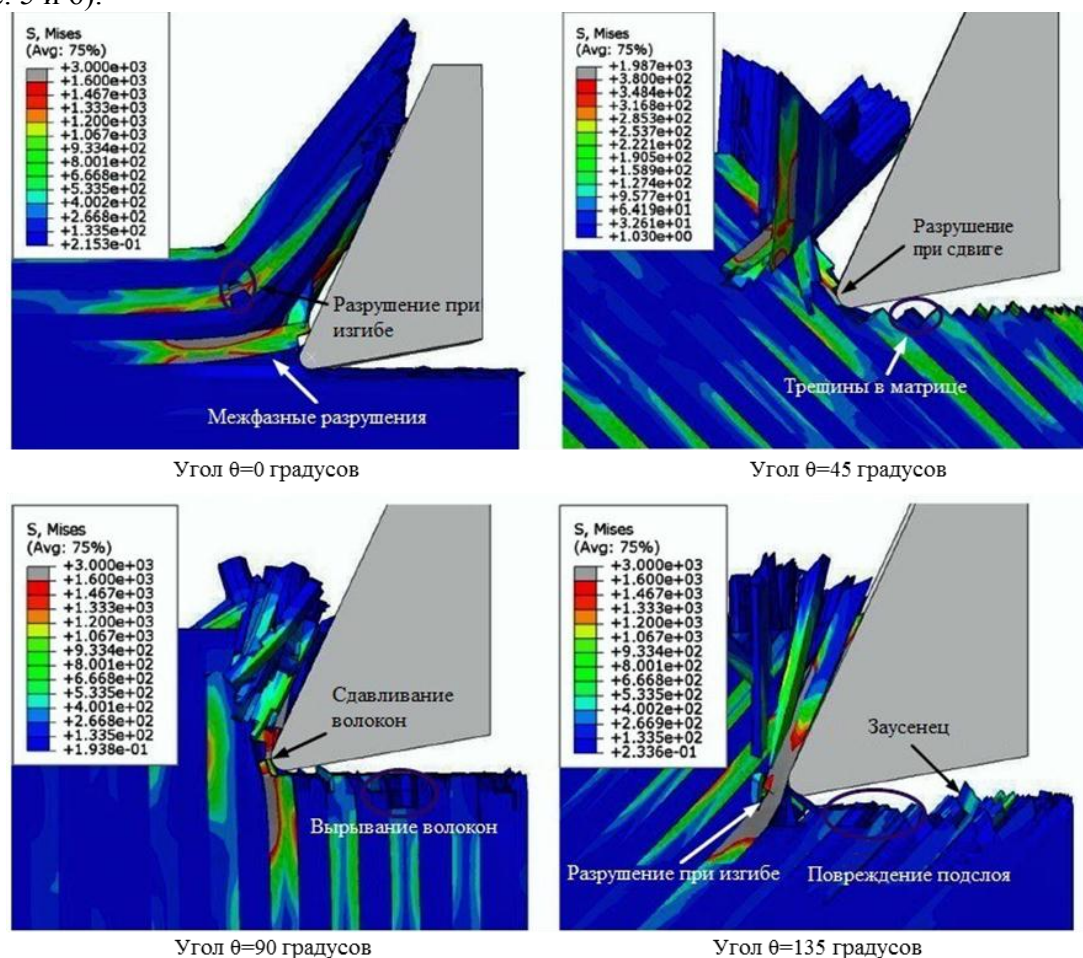


Рис. 4. Модель разрушения при различной ориентации волокон относительно режущей кромки

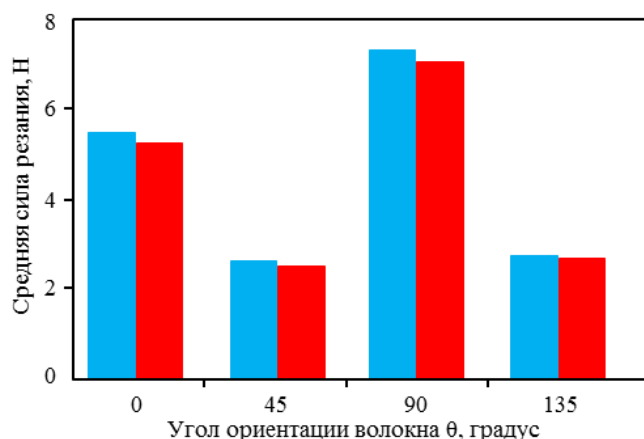


Рис. 5. Сравнение смоделированных (■) и измеренных (■) значений сил резания волокон различной ориентации

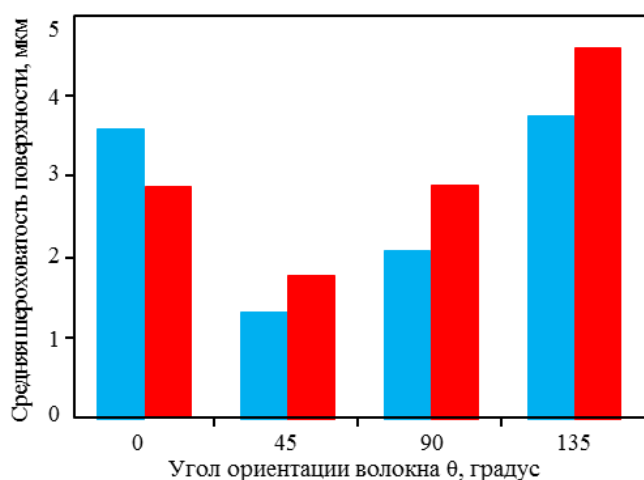


Рис. 6. Сравнение смоделированных (■) и измеренных (■) значений шероховатости поверхности волокон различной ориентации

Большинство образцов для испытаний имеют несложную геометрическую форму и разрез листа на образцы может производиться без использования оборудования с числовым программным управлением (ЧПУ). Однако есть ряд испытаний, для которых образцы (рис. 7) сложно изготовить ручным способом, соблюдая при этом требуемую точность размеров и шероховатость поверхности реза образца. К таким испытаниям можно отнести:

- методы определения диэлектрической проницаемости тангенса угла диэлектрических потерь по ГОСТ 22372–77;
- метод определения механических характеристик при сдвиге на образцах с V-образными надрезами по ГОСТР 56799–2015 и ASTM D5379;
- метод определения прочности при сжатии образцов ламинатов с открытым отверстием по ГОСТР 56788–2015, ASTM D6484/ D6484 M-14 и др.

Несмотря на сложности при механической обработке ПКМ, определяющиеся их специфическими физико-механическими характеристиками, оборудование с ЧПУ позволяет обеспечить качественное изготовление образцов с учетом при их изготовлении особенностей технологии изготовления образцов.

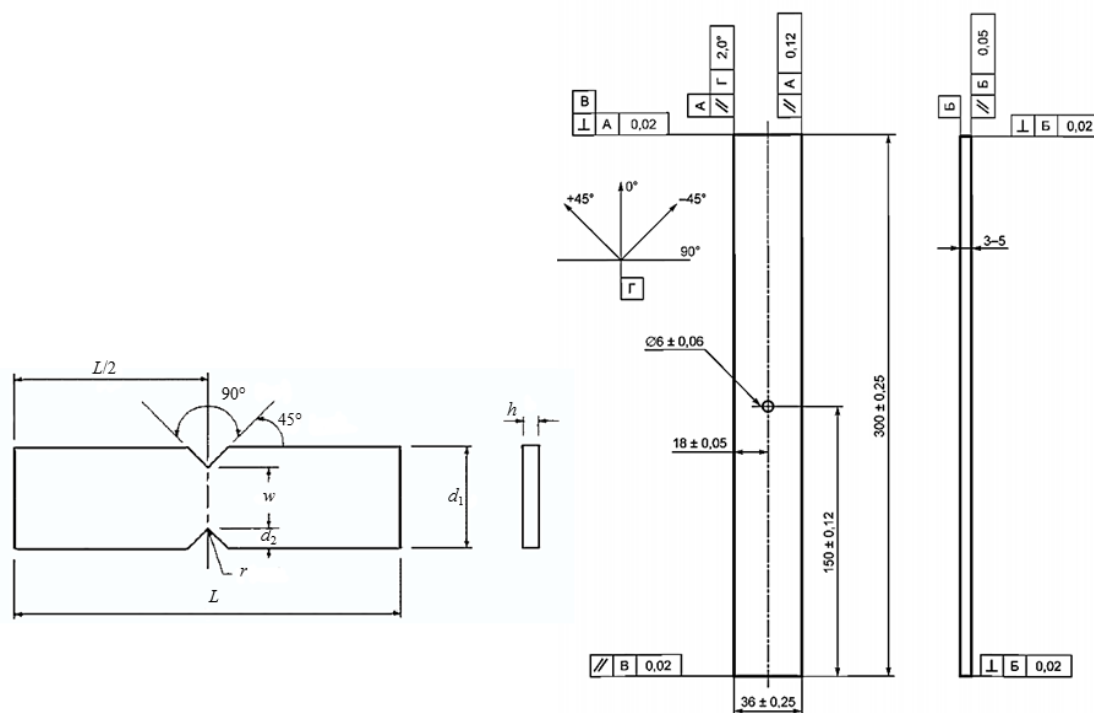


Рис. 7. Разновидности образцов, изготавливаемых на станке с числовым программным управлением

Прижим заготовки к опорной поверхности

Упругие свойства ПКМ значительно выше, чем у металлов, в результате на точность обработки значительное влияние оказывают упругие деформации самих заготовок, возникающие как под действием сил резания, так и в результате усилий закрепления. Поэтому одной из технологических особенностей является прижим заготовки к поверхности стола станка. Приспособления для прижима должны обеспечивать плотное прилегание к опорным плоскостям, не допускать упругих деформаций, создавать необходимую жесткость заготовки, обеспечивая при этом благоприятное направление сил резания.

Поскольку заготовка представляет собой лист, то прижим может осуществляться с помощью усилия, создаваемого вакуумной помпой. Для этого на стол станка монтируется вакуумный стол, он, в свою очередь, соединен шлангом с вакуумной помпой. На вакуумный стол кладется специальный картон-подложка, на картон – листовая заготовка из ПКМ (рис. 8).

Усилие, создаваемое вакуумной помпой, достаточно для жесткого прижима листа к столу станка, но не достаточно для удержания образца, в силу его малых размеров. На завершающем проходе инструмента, когда срезается последний слой материала, образец не достаточно жестко прижимается к поверхности стола и силы, создаваемые режущим инструментом, сдвигают его с заданного положения.

Решением данной проблемы может быть недорез (перемычка) материала (рис. 9) таким образом, чтобы недорез материала позволял жестко удерживаться образцу в начальном положении. Количество и размер перемычек зависит от изготавливаемого образца.

Прижим листовой заготовки может осуществляться также традиционным способом – с использованием прихватов. Но, как и в случае с вакуумным способом прижима, необходимо оставлять перемычки, чтобы образец на последнем проходе не смещался с заданного положения. Затем перемычка удаляется ручным способом.

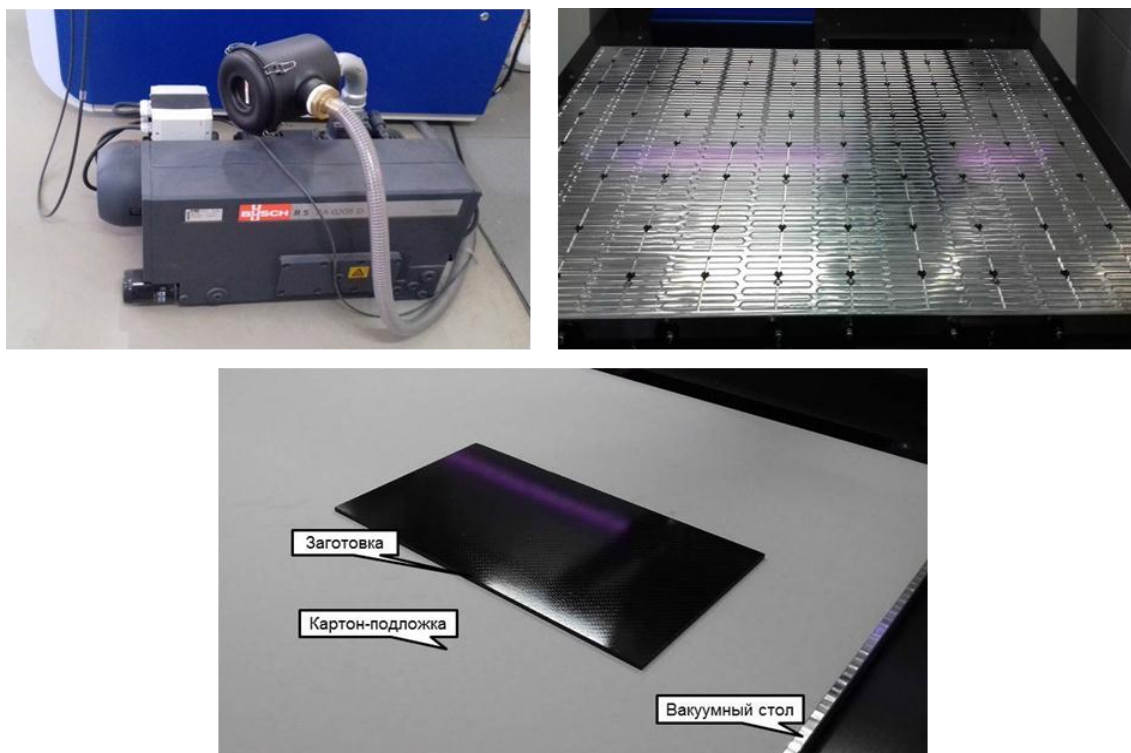


Рис. 8. Система вакуумной установки

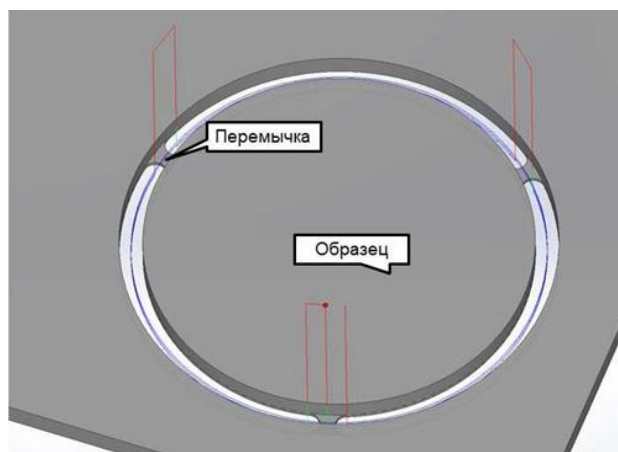


Рис. 9. Образец с перемычками

Обеспечить полное вырезание образцов из листовой заготовки возможно при использовании двусторонней липкой ленты. Наиболее эффективно показал себя скотч SK2AT60-1 компании STEVIK SAS. Внутри контура изготавливаемого образца приклеивают скотч, при этом обязательно следует обеспечить непопадание скотча на траекторию резания инструмента, иначе липкая лента налипнет на режущие кромки инструмента, что приведет к браку.

Режущий инструмент

Анизотропия свойств слоистых материалов определяет характер отделения срезаемой части материала и образования стружки в процессе резания. Структура ПКМ и состав ее наполнителя во многом определяют процесс стружкообразования, от которого зависят силы резания, расход энергии, количество выделенной теплоты, точность

и качество обработанной поверхности. Поэтому еще одной особенностью изготовления образцов ПКМ на станках с ЧПУ является подбор режущего инструмента. В настоящее время производителями режущего инструмента представлены различные типы фрез по композитам, различающиеся по геометрической форме, направлению отвода стружки, подводу охлаждения, инструментальным материалам и т. д.

Твердые сплавы отличаются высокой гибкостью геометрической формы режущей кромки инструмента и их производство более экономичное, однако их стойкость к износу при обработке композитов ниже, чем у инструментов, режущая часть которых состоит из пластинок поликристаллического алмаза, поэтому для обработки композиционных материалов рекомендуется применять специальные инструментальные материалы, особенностью которых является высокая стойкость к истирающим воздействиям. К таким материалам относятся кубический нитрид бора и поликристаллические алмазы (PKD). Альтернативой инструментам с режущими кромками из PKD, с их сравнительно высокой стоимостью, могут выступить твердосплавные инструменты с алмазоподобным покрытием. Применение сверхтвердых углеродистых покрытий DLC (Diamond Like Carbon), обладающих уникальными свойствами, позволяет повысить стойкость режущего инструмента к интенсивным истирающим воздействиям.

В настоящее время имеются химические и физические способы нанесения алмазоподобных покрытий [15]. К ним относятся:

- химическое осаждение из газовой фазы (CVD);
- физическое осаждение из газовой фазы (PVD).

Наибольшее распространение при инструментальном производстве получил способ нанесения алмазоподобных покрытий путем химического осаждения из газовой фазы углеводородов (типа бутан, пропан, ацетилен и т. п.), подвергаемые разрядной или термической деструкции. Метод CVD применяется для нанесения покрытий на твердые сплавы и широко используется для получения многослойных покрытий. Многослойные покрытия могут наноситься на поверхность в разных комбинациях, в различной очередности и иметь разную толщину.

Метод PVD представляет собой получение алмазоподобных покрытий путем плазменного распыления графита в вакуумной камере и осаждения ионов углерода с большой энергией на изделия. Метод PVD является более трудоемким, но достижением технологии является то, что в получаемых покрытиях концентрация углерода со связями sp^3 может достигать максимально возможного уровня 85%, а микротвердость находится в диапазоне значений от 50 до 100 ГПа и достигает уровня значений монокристаллического алмаза [16]. По сравнению с методом CVD в методе PVD осаждение частиц вещества происходит при низких температурах, что позволяет существенно снизить термическое воздействие на осаждаемое изделие, т. е. прочность основного материала остается почти на том же уровне (по сравнению с изделиями без покрытия). Небольшая толщина нанесенного слоя, получаемая методом PVD, обеспечивает относительно острую режущую кромку инструмента, что особенно важно для чистовой и прецизионной обработки ПКМ.

Композиционные материалы, обладая такими специфическими физико-механическими свойствами, как различная прочность в разных направлениях, малая твердость, очень низкая теплопроводность, высокая теплоемкость и сильная истирающая способность, обуславливают при их резании своеобразный характер изнашивания режущих инструментов. Основная работа резания при этом направлена на преодоление трения и упругих деформаций. Увеличению трения, особенно по задней поверхности, способствует усиленное упругое восстановление обработанной поверхности заготовки. Этим и объясняется тот факт, что при резании композитов зубья фрез изнашиваются преимущественно по задней поверхности с сильным округлением режущей кромки [17]. Эти факторы приводят к отклонению геометрической формы образца по цилиндричности (рис. 10) в случае круглого образца.

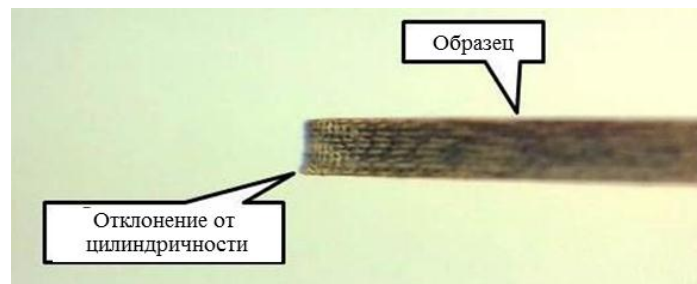


Рис. 10. Отклонение формы образца

Для получения качественной поверхности образца необходимо выполнять обработку в два перехода. Черновую операцию выфрезерования образца из листа следует выполнять рашпильной фрезой с припуском (рис. 11), затем выполнить чистовую операцию фрезой с алмазной пластиной (рис. 12).

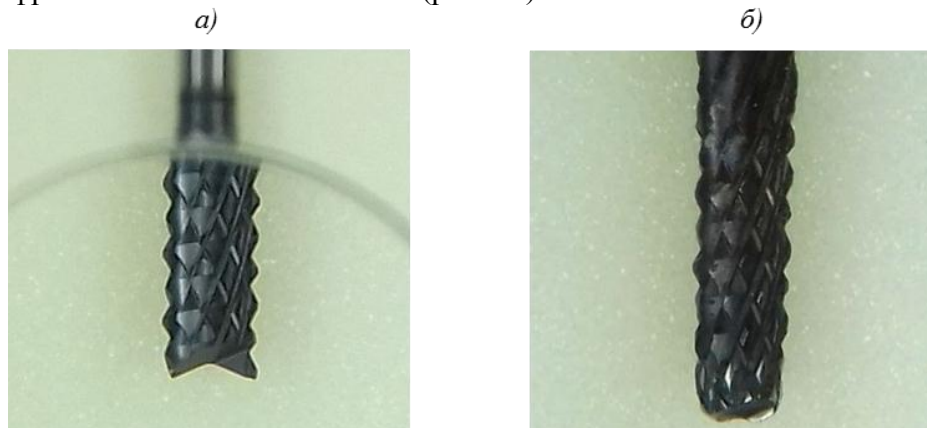


Рис. 11. Рашпильные фрезы – новая (а) и после использования (б)



Рис. 12. Фреза с алмазной пластиной PKD

Величина наибольшего допустимого износа инструмента (критерий затупления), при которой еще обеспечивается нормальное качество обработанной поверхности, при резании композитов, значительно меньше, чем при обработке металлов. В связи с абразивным воздействием на режущие кромки инструмента, увеличивается поверхность трения и в зоне резания выделяется большое количества тепла. Это приводит к значительному разогреванию обрабатываемого материала и появлению «прижогов».

Назначение режима резания для каждой конкретной марки ПКМ имеет предположительный характер в связи с малоизученностью влияния процесса резания на свойства материалов после обработки. Ориентиром назначения режима резания

служат каталожные рекомендации производителей инструмента, однако это не является оптимальным решением.

Инструмент с напаянными пластинами PKD требует осторожного обращения из-за его высокой стоимости и хрупкости алмаза, поэтому работы должны проводиться высококвалифицированными операторами. Возможность переточки твердосплавных инструментов с алмазным покрытием осложняется тем, что это покрытие необходимо сначала снять, затем заточить инструмент и заново нанести покрытие.

Отмеченные особенности фрезерования композитов требуют особого подхода к решению вопроса их обрабатываемости, а большое количество их типов, отличающихся как наполнителем и связующим, так и методом их получения, а также наличием различных типов инструмента и технологических приемов требует экспериментального исследования вопросов обработки композитов, цель которых назначение правильного технологического процесса, который обеспечивал бы оптимальное сочетание показателей эффективности: производительности, экономичности и качества.

Особенности конструкции оборудования

Благодаря своим уникальным свойствам, применение ПКМ в различных отраслях народного хозяйства будет увеличиваться, вместе с тем решается важная задача по предотвращению роста негативного воздействия вредных веществ на окружающую среду. Поэтому каждый этап жизненного цикла изделия (производство, эксплуатация, утилизация) должен быть тщательно проработан на стадии его проектирования на предмет невыхода за рамки защиты окружающей среды.

В помещениях, где производятся изделия из ПКМ, должна быть предусмотрена приточно-вытяжная вентиляция с фильтрующими элементами.

В связи с тем, что во время обработки композитов образуется много пыли, а в результате нагрева из ряда материалов выделяются вредные для здоровья персонала газообразные вещества, необходимо, чтобы оборудование имело систему отвода пыли (рис. 13) из зоны резания.



Рис. 13. Система отвода пылевидной стружки и вредных веществ

Следует также отметить, что при фрезеровании углепластика образуется пылевидная токопроводящая стружка, поэтому для предотвращения выхода из строя оборудования его электрические части должны быть надежно защищены.

Заключения

Для прижима листовых заготовок следует использовать оснастку, которая обеспечивает плотное прилегание к опорным плоскостям, не допуская упругих деформаций и создавая необходимую жесткость заготовки.

В связи со специфическими физико-механическими свойствами ПКМ для изготовления образцов следует применять специальный режущий инструмент:

- твердосплавные инструменты с алмазным покрытием;
- инструмент с режущими кромками из поликристаллических алмазов.

Для обеспечения здоровья персонала станок для обработки композитов должен быть оснащен системой отвода вредных веществ и пыли, а также электрические части станка должны быть надежно защищены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Nanotechnologies in Russia*, 2013. Vol. 8. No. 3–4. P. 163–185.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Бойчук А.С., Генералов А.С., Степанов А.В. Неразрушающий контроль углепластиков на наличие несплошностей с использованием ультразвуковых фазированных решеток // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №3. С. 84–89. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-84-89.
6. Мурашов В.В., Трифонова С.И. Контроль качества полимерных композиционных материалов ультразвуковым временным способом велосиметрического метода // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 86–90. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-86-90.
7. Бойчук А.С., Генералов А.С., Диков И.А. Контроль деталей и конструкций из полимерных композиционных материалов с применением технологии ультразвуковых фазированных решеток // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-45-50.
8. Неразрушающий контроль: справочник / под общ. ред. В.В. Клюева. М.: Машиностроение, 2006. Т. 3: Ультразвуковой контроль / И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. 864 с.
9. Антюфеева Н.В., Столянков Ю.В., Исходжанова И.В. Исследование и оценка свойств полимерных композиционных материалов по методикам, гармонизированным с международными стандартами // *Конструкции из композиционных материалов*. 2013. №3. С. 41–45.
10. ASTM D5687/D5687M-95. Standard guide for preparation of flat composite panels with processing guidelines specimen preparation. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. URL: <http://astm.org> (дата обращения: 01.10.2018). DOI: 10.1520/D5687_D5687M-95R15.
11. Abrão A.M., Rubio J.C.C., Faria P.E., Davim J.P. The effect of cutting tool geometry on thrust force and delamination when drilling glass fibre reinforced plastic composite // *Materials and Design*, 2008. Vol. 29. Is. 2. P. 508–513. URL: <https://www.scopus.com> (дата обращения: 18.10.2018). DOI: 10.1016/j.matdes.2007.01.016.
12. Caggiano A., Improta I., Nele L. Characterization of a new dry drill-milling process of Carbon Fibre Reinforced Polymer laminates // *Materials*. 2018. Vol. 11. Is. 8. P. 1470. URL: <https://www.scopus.com> (дата обращения: 18.10.2018). DOI: 10.3390/ma11081470.
13. Wang H., Sun J., Li J. et al. Evaluation of cutting force and cutting temperature in milling carbon fiber-reinforced polymer composites // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 82. Is. 9–12. P. 1517–1525. URL: <https://www.scopus.com> (дата обращения: 19.10.2018). DOI: 10.1007/s00170-015-7479-2.
14. Gao C., Xiao J., Xu J., Ke Y. Factor analysis of machining parameters of fiber-reinforced polymer composites based on finite element simulation with experimental investigation // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016. Vol. 83. Is. 5–8. P. 1113–1125 (дата обращения: 19.10.2018). URL: <https://www.scopus.com> DOI: 10.1007/s00170-015-7592-2.
15. Garant ToolScout: справочник по обработке резанием. Hoffmann Group, 2013. С. 152–153.
16. Технология нанесения алмазоподобных покрытий // Компания «Специальные технологии»: [офиц. сайт]. URL: <http://www.dlc.ru> (дата обращения: 20.10.2018).
17. Тихомиров Р.А., Николаев В.И. Механическая обработка пластмасс. Л., 1975. 208 с.

УДК 620.1:669.295

*О.Г. Оспенникова¹, С.А. Наприенко¹, В.В. Автаев¹***ВЛИЯНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ
МНОГОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ СПЛАВА ВТЗ-1
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ АСИММЕТРИИ НАГРУЖЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-115-124

На специально разработанных образцах сплава ВТЗ-1 экспериментально установлено, что морская вода приводит к повышению условного предела выносливости при симметричном цикле нагружения, в условиях циклического растяжения и циклического сжатия.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что в условиях циклического сжатия развитие усталостных трещин сопровождается формированием фасетчатого рельефа, образующего ручейки с продольными складками. При испытании в морской воде фасетки имеют хрупкий вид, в то время как в воздушной атмосфере на их поверхности наблюдаются признаки пластической деформации. При симметричном цикле нагружения и при циклическом растяжении в морской воде формируются усталостные бороздки, как и в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: титановые сплавы, коррозионное растрескивание, циклическое сжатие, растровая электронная микроскопия, фраттография.

*O.G. Ospennikova¹, S.A. Naprienko¹, V.V. Avtaev¹***INFLUENCE OF SEA WATER ON FATIGUE LIMIT
OF ALLOY VT3-1 AT DIFFERENT LOAD RATIO**

On specially developed samples of VT3-1 alloy, it was experimentally established that the sea water leads to an increase of fatigue limit under symmetrical loading cycle, under conditions of cyclic stretching and cyclic compression.

By the method of scanning electron microscopy it was found that under the conditions of cyclic compression the development of fatigue cracks is accompanied by the formation of a faceted relief of the forming trickle with longitudinal folds. When tested in sea water facets have a fragile appearance, while in the air on their surface there are signs of plastic deformation. With a symmetrical loading cycle and cyclic stretching, fatigue grooves are formed in sea water, as in the air atmosphere.

Keywords: titanium alloys, corrosion cracking, cyclic compression, scanning electron microscopy, fractography.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Использование сплавов на основе титана в конструкциях авиационных ГТД и ГТУ обусловлено их высокими удельными свойствами, такими как прочность и жаропрочность в комплексе с высокой стойкостью к воздействию коррозионно-активных сред. Однако случаются отказы ГТД, связанные с разрушением крупногабаритных деталей из двухфазных титановых сплавов – например, лопаток вентилятора и дисков

компрессора высокого и низкого давления. В ряде научных работ также установлено, что разрушение происходило при совместном воздействия среды и действующих напряжений [1, 2].

Развитие трещины по данному механизму протекает при низких значениях действующих растягивающих напряжений. При этом разрушение носит локальный характер, и большая часть детали не подвергается коррозионному повреждению. Данный вид разрушения можно определить как замедленное разрушение в коррозионно-активной среде, которое может быть связано как с использованием ГТД в условиях морского базирования авиационной техники, так и с эксплуатацией наземных ГТУ в атмосфере, содержащей соединения хлора.

Элементы конструкции ГТД и ГТУ в процессе эксплуатации находятся в сложном напряженно-деформированном состоянии. Нагрузки, которые испытывают детали, могут быть как статическими, так и циклическими. При этом повторные нагрузки могут носить характер как малоциклового, так и многоциклового усталостного нагружения, а напряжения, действующие при разрушении, могут быть как растягивающими, так и сжимающими.

Оценка влияния эксплуатационных условий работы деталей ГТД на свойства материалов должна послужить базой для улучшения химического состава и структурно-фазового состояния сплавов [3–6], совершенствования конструкций и технологий производства узлов и агрегатов [7–10].

Существует достаточно большое количество научных работ по исследованию замедленного разрушения титановых сплавов под напряжением в коррозионно-активных средах [11–13]. В работе [14] проведены исследования влияния морской воды на пороговые значения коэффициентов интенсивности напряжений (КИН) в условиях статического и малоциклового нагружения. Эти исследования показали, что КИН в морской воде значительно ниже, чем на воздухе (до 3 раз – для сплава ВТЗ-1), а поверхности разрушения имеют хрупкий фасеточный рельеф.

Поведение двухфазных титановых сплавов в условиях высокочастотного многоциклового нагружения в морской воде на данный момент не исследовано.

Следует также отметить, что в настоящее время широкое распространение получили испытания образцов при симметричном и асимметричном усталостном нагружении в области циклического растяжения [15], а поведение металлических материалов в области циклического сжатия изучается лишь в ограниченном числе работ [16, 17].

Однако еще в середине XX века профессор С.И. Кишкина (Ратнер) отмечала, что сжимающие напряжения при усталостном нагружении приводят к разрушению конструкционных сталей и алюминиевых сплавов [18]. Было показано, что при усталостных испытаниях в области сжатия образцов раскисленной конструкционной стали и деформированного алюминиевого сплава образовывались трещины, ориентированные перпендикулярно к приложенным сжимающим нагрузкам. Показано также, что для этих материалов при уровне циклической долговечности $N=10^6$ циклов при одностороннем сжатии предел выносливости более чем на 50% выше, чем при симметричном цикле нагружения, и на 40% выше, чем в условиях одноосного растяжения.

В данной работе исследовано влияние коэффициента асимметрии цикла нагружения (КАЦ) на сопротивление многоциклового усталости (МнЦУ) титанового сплава ВТЗ-1 на воздухе и в морской воде.

Материалы и методы

Для определения влияния морской воды и КАЦ на сопротивление титанового сплава ВТЗ-1 МнЦУ проведены испытания образцов из прутковой заготовки $\varnothing 50$ мм. Химический состав прутковой заготовки соответствует сплаву ВТЗ-1 по ОСТ1-90013–81 (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сплава ВТЗ-1 для изготовления образцов

Образец	Содержание химических элементов, % (по массе)									
	Al	Mo	Cr	Si	Fe	C	Zr	O	N	H
Пруток	6,40	2,30	1,28	0,22	0,39	0,08	0,35	0,06	0,03	0,010
ОСТ1 90013–81	5,5–7,0	2,0–3,0	0,8–2,0	0,15–0,4	0,2–0,7	≤0,10	≤0,50	≤0,18	≤0,05	≤0,015

Примечание. Ti – основа.

Прутковую заготовку подвергали термической обработке по режиму двойного отжига с нагревом в однофазную β -область для получения структуры с крупным β -зерном и пластинчатой структурой, соответствующей 3 баллу по 10-балльной шкале макро-структур и 6–7 типу по 9-типной шкале микроструктур согласно ПИ 1.2.785–2009, проявляющей бóльшую чувствительность к условиям испытаний, чем с бимодальной микроструктурой [9].

Для проведения фрактографических исследований использовали растровый электронный микроскоп.

С целью исследования влияния КАЦ на сопротивление МнЦУ разработана геометрическая форма образца, рабочая часть которого имеет форму клина и механический концентратор напряжений (надрез) радиусом $r=1$ мм. Данная форма образца позволила получить асимметричные значения действующих напряжений в надрезе и с противоположной стороны от него при усталостном нагружении (рис. 1, а) [18].

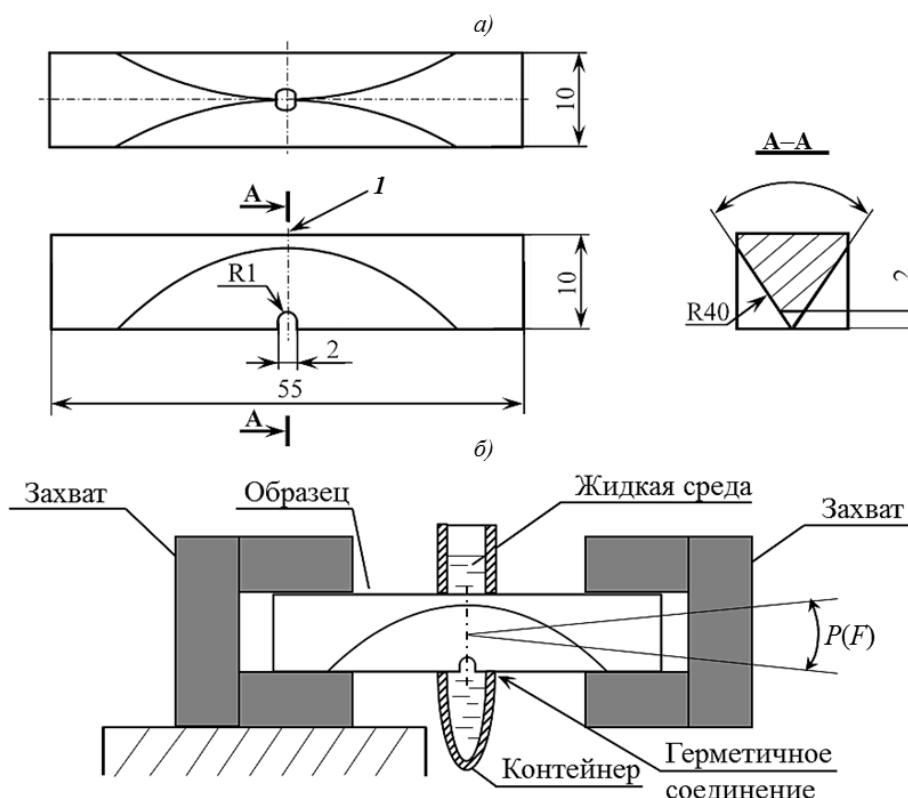


Рис. 1. Образец для испытаний на МнЦУ при различных значениях коэффициента асимметрии цикла нагружения (1 – место наклейки тензорезистора):

а – форма образца; б – схема нагружения образца с использованием индивидуального контейнера для коррозионно-активной среды

Испытание данных образцов проводили по СТО 1-595-17-467–2015 при симметричном цикле нагружения ($R=-1$), в условиях циклического растяжения (при $R: 0; 0,3; 0,5$) и циклического сжатия (при $R=\infty; 3$).

Для того чтобы избавиться от разрывов в значениях КАЦ при $R=\infty$, использовали расчет нормированного коэффициента асимметрии цикла нагружения (R_{norm}), описанный в СТО 1-595-17-467–2015. При этом нормированный коэффициент R_{norm} равен среднему значению напряжений, действующих при циклическом нагружении, отнесенному к разности (размаху) напряжений в цикле:

$$R_{\text{norm}} = \frac{\bar{\sigma}}{\Delta\sigma}; \quad (1)$$

$$\text{где } \bar{\sigma} = (\sigma_{\text{max}} + \sigma_{\text{min}})/2, \quad \Delta\sigma = \sigma_{\text{max}} - \sigma_{\text{min}}. \quad (2)$$

В ходе испытаний образец подвергали периодическому нагружению при четырехточечном изгибе в плоскости симметрии образца при заданном значении коэффициента R при частоте нагружения 100 Гц с использованием резонансной испытательной машины RUMUL. За базу испытания взято количество циклов нагружения – $N=10^6$. При испытаниях в морской воде использовали индивидуальные контейнеры для каждого образца (рис. 1, б).

Перед проведением испытаний на один из образцов наклеивали тензорезистор TML UFLA-3-350-11. Наклейку датчика проводили на плоскую поверхность образца в зоне, противоположной надрезу радиусом r (рис. 1, а), совмещая ось деформации тензорезистора с осью симметрии образца.

Результаты и обсуждение

При испытаниях задавали размах значений изгибающего момента ΔM , а также коэффициент R , что определяло амплитудные значения изгибающего момента – M_{min} и M_{max} . Расчет напряжений σ_{min} и σ_{max} , действующих в надрезе при нагружении, проводили в соответствии с геометрической формой образца.

Напряжения σ , действующие в надрезе, зависят от изгибающего момента M следующим образом:

$$\sigma = C \cdot M \quad (3)$$

где C – константа.

Для расчета константы C экспериментально получали значения деформаций со стороны, противоположной надрезу при загрузке образца. Образец с тензорезистором пошагово статически нагружали в упругой области в условиях – от статического сжатия до статического растяжения.

При нагружении фиксировали значения приложенного изгибающего момента M и показания тензорезистора – величину относительной упругой деформации ε_T . Это позволило построить калибровочную зависимость деформации ε_T , наведенной на образец из сплава ВТЗ-1 со стороны, противоположной надрезу радиусом r , от величины изгибающего момента M (рис. 2). Полученный массив данных обработали методом наименьших квадратов, в результате чего получили зависимость

$$\varepsilon_T = A \cdot M, \quad (4)$$

где A – коэффициент пропорциональности, равный $105,71 \cdot 10^{-6} \text{ Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

В соответствии с законом Гука упругие напряжения σ_T зависят от величины упругой деформации ε_T :

$$\sigma_T = E \cdot \varepsilon_T, \quad (5)$$

где E – модуль упругости сплава ВТЗ-1, равный 115 ГПа [20].

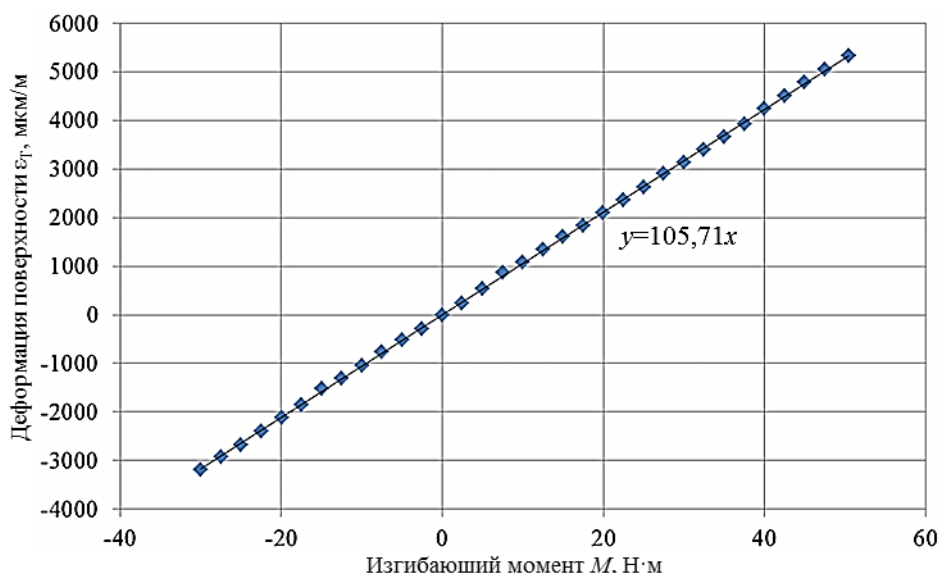


Рис. 2. Калибровочный график зависимости деформации ε_T по данным тензорезистора в точке 1 (рис. 1, а) от приложенного момента изгиба M на установке CRACKTRONIC

Подставив выражение (4) в уравнение (5), определили упругие напряжения σ_T в зависимости от величины приложенного изгибающего момента M :

$$\sigma_T = E \cdot A \cdot M. \quad (6)$$

Величина произведения коэффициента концентрации напряжений в надрезе K_t (сечение А–А, рис. 1, а) и коэффициента асимметрии момента сопротивления K_w рабочего сечения со стороны надреза и противоположной стороны образца соответствует отношению величины напряжения σ , действующего в надрезе, к величине напряжения σ_T , действующего в области наклеенного тензорезистора (рис. 1, а):

$$\frac{\sigma}{\sigma_T} = K_w \cdot K_t. \quad (7)$$

Методом конечных элементов с использованием программного обеспечения ANSYS определили значения K_w и K_t (рис. 3). Рассчитанные коэффициенты составили -1,54 и 2,68 соответственно.

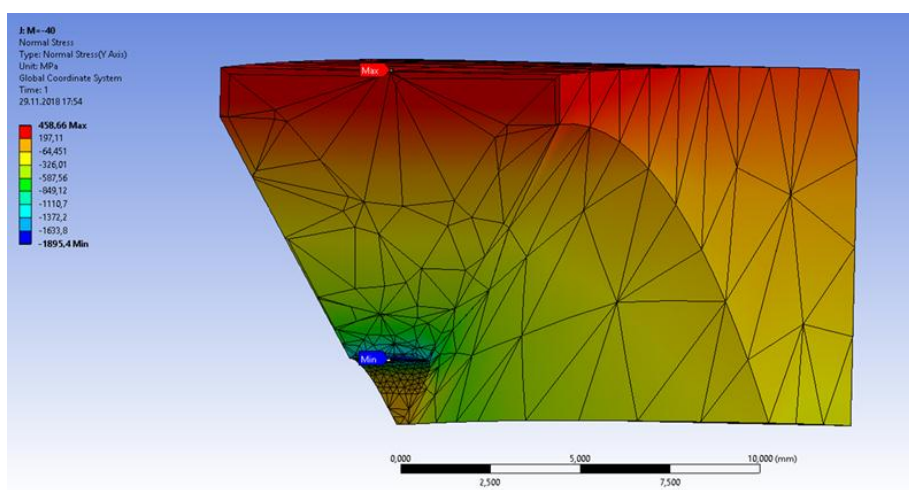


Рис. 3. Рабочее сечение образца с наложенной сеткой конечных элементов и шкалой напряжений при действии изгибающего момента 40 Н·м

Сопоставив уравнения (6) и (7), представляем константу C из уравнения (3) в виде:

$$C = K_W \cdot K_t \cdot E \cdot A = -50,21 \text{ МПа} \cdot (\text{Н} \cdot \text{м}). \quad (8)$$

В ходе испытаний на определение условного предела выносливости задавали начальное амплитудное значение изгибающего момента при усталостном нагружении. Это значение соответствовало напряжению, действующему в надрезе, 0,8 от предполагаемого значения условного предела выносливости для сплава ВТЗ-1 при $R=-1$ и заданном уровне циклической долговечности $N=10^6$ циклов.

После того, как испытуемый образец отработал заданную базу без разрушения, повышали величину размаха момента в цикле нагружения ΔM на 2 Н·м при неизменном коэффициенте R .

Проведение испытаний на МнЦУ прекращали при падении резонансной частоты испытательной машины F на величину $>0,5\%$, что являлось свидетельством начала развития разрушения в образце.

При появлении трещины на образце в процессе испытаний в качестве условного предела выносливости при заданном значении коэффициента R принимали размах напряжений, действующих в надрезе при циклическом испытании, – $\Delta\sigma_{RN}$, т. е. значения, полученные при предыдущем режиме, при котором образец отстоял заданную базу.

В ходе испытаний титанового сплава ВТЗ-1 на МнЦУ при различных значениях КАЦ от циклического сжатия $R=3$ ($R_{\text{ном}}=-1$) до циклического растяжения $R=0,5$ ($R_{\text{ном}}=1,5$) на воздухе и в морской воде определены значения условного предела выносливости $\Delta\sigma_{RN}$ (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2

Результаты испытаний на определение предела выносливости $\Delta\sigma_{RN}$ образцов из титанового сплава ВТЗ-1 в воздушной атмосфере и в морской воде на базе $N=10^6$ циклов

Условный номер образца	R	R_{norm}	M_{min}	M_{max}	ΔM	σ_{min}	σ_{max}	$\Delta\sigma_{RN}$
			Н·м			МПа		
Воздушная атмосфера								
11	3,0	-1,0	-46	-14	32	-2310	-703	1607
12	∞	-0,5	-24	0	24	-1205	0	1205
13	-1,0	0	-8	8	16	-402	402	803
14	0	0,5	0	12	12	0	603	603
15	0,3	1,0	4,3	14,3	10	216	718	502
16	0,5	1,5	10	20	10	502	1004	502
Морская вода								
21	3	-1,0	-51,45	-15,42	36	-2583	-774	1808
22	∞	-0,5	-32	0	32	-1607	0	1607
23	-1,0	0	-12	12	24	-603	603	1205
24	0	0,5	0	18	18	0	904	904
25	0,3	1,0	6	20	14	301	1004	703
26	0,5	1,5	10	20	10	502	1004	502

Результаты испытаний обработаны методом наименьших квадратов для построения функциональных зависимостей условного предела выносливости $\Delta\sigma_{RN}$ от нормированного коэффициента асимметрии цикла нагружения $R_{\text{ном}}$ с точностью аппроксимации $>0,99$. Полученные полиномы второго порядка представлены на рис. 4 и имеют следующий вид:

$$\text{– воздушная атмосфера – } \Delta\sigma_{RN} = 830 - 560R_{\text{ном}} + 230R_{\text{ном}}^2, \quad (9)$$

$$\text{– морская вода – } \Delta\sigma_{RN} = 1220 - 575R_{\text{ном}} + 55R_{\text{ном}}^2. \quad (10)$$

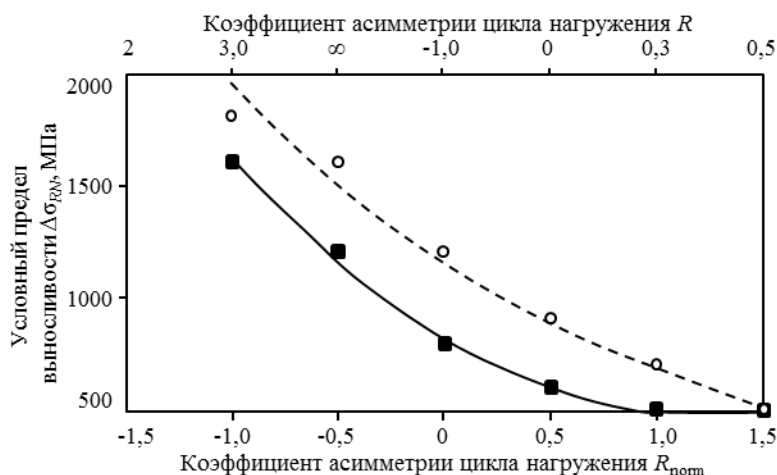


Рис. 4. Зависимость величины условного предела выносливости $\Delta\sigma_{RN}$ сплава ВТЗ-1 в воздушной атмосфере (■) и морской воде (○) от величины коэффициента асимметрии цикла нагружения R_{norm} (—, --- полиномиальные функции)

Результаты испытаний показывают, что, по сравнению с воздушной атмосферой, морская вода повышает значения условного предела выносливости образцов из титанового сплава ВТЗ-1 с надрезом радиусом 1 мм при КАЦ: $+0,5 \leq R \leq +3,0$ ($1,5 \leq R_{norm} \leq -1,0$).

Данный эффект связан с тем, что при циклическом нагружении образцов без исходной усталостной трещины разрушение образцов определяется не скоростью роста трещины, а временем до ее зарождения. Наличие морской воды приводит к повышению устойчивости поверхности образца к зарождению усталостной трещины. Это связано с тем, что на полированной поверхности образца не работает механизм охрупчивания, который наблюдается на образцах с исходной трещиной [14], в то время как, согласно результатам исследований [21], материалы, которые разрушаются от поверхности, имеют особенность повышать свои прочностные характеристики при испытаниях в жидких средах. Повышение прочностных характеристик в данном случае обусловлено эффектом поверхностного натяжения жидкой фазы. В случае испытаний на МНЦУ титанового сплава ВТЗ-1 развитие трещины начинается от поверхности надреза.

Исследования поверхностей вскрытых усталостных трещин на образцах из сплава ВТЗ-1 после испытаний позволили установить влияние КАЦ на особенности формирования изломов. При периодическом сжатии $R=3,0$ ($R_{norm}=-1,0$) на поверхности разрушения происходит формирование ручьистого рельефа как в воздушной атмосфере, так и в морской воде (рис. 5, а, б). При этом формируются складки, ориентированные поперек фронта растущей трещины – показаны стрелками на рис. 5 а, б. В обоих случаях поверхность излома имеет фасеточное строение, однако на поверхности фасеток образца, испытанного в воздушной атмосфере, наблюдаются сглаженные участки, свидетельствующие о незначительной пластической деформации (рис. 5, в). Следы пластической деформации на изломе образца, испытанного в воздушной атмосфере, обусловлены микропластическим механизмом при развитии трещины по усталостному механизму, аналогично циклическому растяжению с формированием фасеточного рельефа на первой стадии кинетической диаграммы усталостного разрушения двухфазных титановых сплавов с тем отличием, что зона пластичности в вершине трещины значительно меньше.

На образцах, испытанных в морской воде, фасетки являются совершенно плоскими – без признаков пластической деформации (рис. 5, г). Формирование хрупких фасеток при усталостном разрушении образца, испытанного в морской воде в условиях

периодического сжатия, обусловлено тем же механизмом охрупчивания, что и при усталостном разрушении титановых сплавов в коррозионно-активных средах [1, 2, 11–14]. Это связано с тем, что в условиях периодического сжатия при наличии пластического гистерезиса в вершине растущей трещины, в момент снижения сжимающей нагрузки, в вершине трещины появляются напряжения растяжения [16].

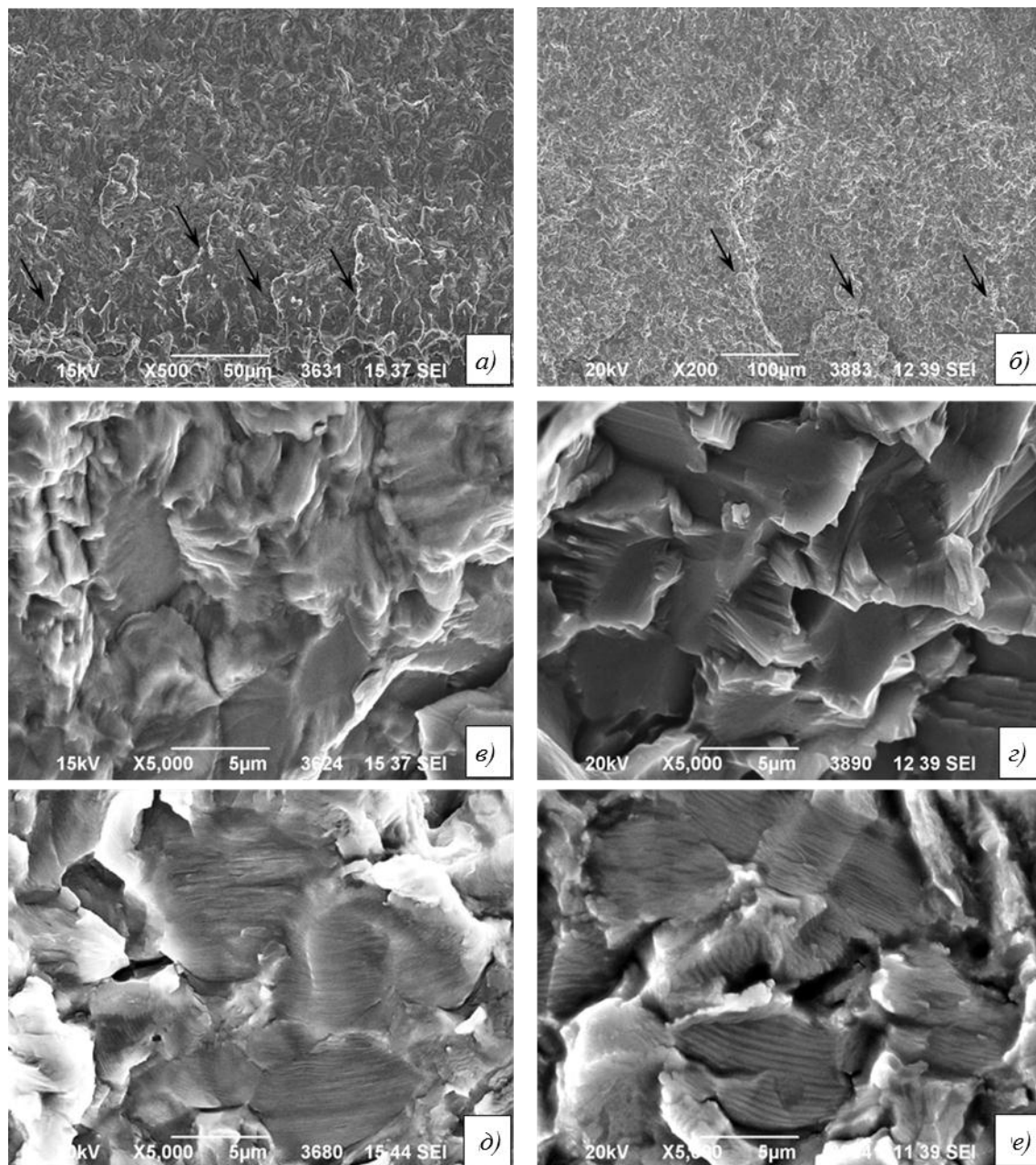


Рис. 5. Морфология поверхности разрушения образцов из сплава ВТЗ-1, испытанных в воздушной атмосфере и морской воде, при различных значениях коэффициента асимметрии цикла нагружения:

а, в – поверхность усталостного разрушения образца 11 ($R_{\text{norm}}=-1,0$; воздушная атмосфера); *б, г* – поверхность усталостного разрушения образца 21 ($R_{\text{norm}}=-1,0$; морская вода); *д, е* – поверхности усталостного разрушения образцов 16 и 26, испытанных при $R_{\text{norm}}=1,5$ в воздушной атмосфере и в морской воде соответственно

При симметричном цикле нагружения ($R=-1,0$) и циклическом растяжении ($R: 0; 0,3; 0,5$) разрушение сплава ВТ3-1 в обеих средах происходит с формированием усталостных бороздок, образующих фронт развития усталостной трещины (рис. 5, δ , e). Появление вязкого бороздчатого рельефа в изломах образцов, испытанных в морской воде, свидетельствует о том, что скорость движения усталостной трещины в образцах превышает пороговую (максимальную) скорость развития коррозионной трещины, определенную в работе [14]. По этой причине, несмотря на воздействие морской воды, развитие усталостной трещины происходит с формированием вязких бороздок.

Полученные в работе данные по разрушению титанового сплава в морской воде в условиях многоциклового усталостного нагружения не противоречат результатам испытаний в условиях статического и малоциклового усталостного нагружения, а дополняют их, формируя полную картину поведения двухфазных титановых сплавов при воздействии морской воды.

Заключения

Впервые получены результаты по многоцикловой усталости двухфазного титанового сплава в морской воде, в том числе в условиях циклического сжатия.

Морская вода приводит к повышению предела выносливости образцов из титанового сплава ВТ3-1 с концентратором радиусом 1 мм в интервале значений коэффициента асимметрии цикла нагружения от циклического сжатия до циклического растяжения: $+0,5 \leq R \leq +3,0$ ($1,5 \leq R_{\text{ном}} \leq -1,0$).

Развитие усталостных трещин в условиях циклического сжатия сопровождается формированием ручьистого рельефа с продольными складками.

На поверхности фасеточного рельефа образцов, испытанных в воздушной атмосфере, наблюдаются признаки пластической деформации, в то время как фасетки на изломах образцов, испытанных в морской воде, имеют совершенно хрупкий вид.

При симметричном цикле нагружения и в области циклического растяжения разрушение в обеих средах развивается с формированием усталостных бороздок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов М.Р., Пучков Ю.А., Наприенко С.А., Лавров А.В. Исследование эксплуатационного разрушения лопатки вентилятора авиационного газотурбинного двигателя из титанового сплава ВТ3-1 // Титан. 2014. №4 (46). С. 23–30.
2. Оспенникова О.Г., Наприенко С.А., Лукина Е.А. Исследование причин образования трещин на ступице диска КВД из сплава ВТ8 наземной ГТУ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-97-106.
3. Ночовная Н.А., Панин П.В., Кочетков А.С., Боков К.А. Опыт ВИАМ в области разработки и исследования экономнолегированных титановых сплавов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №9 (45). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-5-5.
4. Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Новак А.В. Исследование структуры и свойств жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана с микродобавками гадолиния // Материаловедение. 2017. №3. С. 3–10.
5. Ночовная Н.А., Кашапов О.С., Быков Ю.Г., Карамян К.А. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и механические свойства основного материала и материала сварного шва рабочего колеса типа «блиск» из сплава ВТ41 в конструкции КВД перспективного двигателя // Электрометаллургия. 2017. №11. С. 15–19.
6. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Боков К.А. Современные экономнолегированные титановые сплавы: применение и перспективы развития // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. №9 (735). С. 8–15.

7. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
9. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава для лопаток КВД // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №2. С. 8–14.
10. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Разработка опытно-промышленной технологии изготовления полуфабрикатов из псевдо-альфа-титанового сплава BT41 // *Титан*. 2016. №2 (52). С. 33–42.
11. Pilchak A.L., Young A.H., Williams J.C. Stress corrosion cracking facet crystallography of Ti–8Al–1Mo–1V // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 3287–3296.
12. Cao S., Lim C.V.S., Hinton B., Wu X. Effects of microtexture and Ti₃Al (α 2) precipitates on stress-corrosion cracking properties of a Ti–8Al–1Mo–1V alloy // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 116. P. 22–33.
13. Chatteraj I. Stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-assisted cracking in titanium alloys // *Stress Corrosion Cracking*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. P. 381–408.
14. Орлов М.Р., Наприенко С.А. Разрушение двухфазных титановых сплавов в морской воде // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №1 (49). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-10-10.
15. Горбовец М.А., Ночовная Н.А. Влияние микроструктуры и фазового состава жаропрочных титановых сплавов на скорость роста трещины усталости // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №4 (40). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-3-3.
16. Морозова Л.В., Орлов М.Р. Исследование причин разрушения зубчатых колес в процессе эксплуатации // *Сб. докл. VI Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат»*. М.: ВИАМ, 2015. С. 19.
17. Морозова Л.В., Орлов М.Р. Усталостное разрушение ведущей конической шестерни газотурбинного двигателя из стали 16ХЗНВМФМБ // *Сталь*. 2015. №2. С. 68–71.
18. Ратнер С.И. Разрушение при повторных нагрузках. М.: Гос. изд-во оборон. пром-сти, 1959. 352 с.
19. Способ определения предела выносливости металлических материалов: пат. 2603243 Рос. Федерация; заявл. 07.10.15; опубл. 01.11.16.
20. *Авиационные материалы: справочник*. М.: МАП, 1973. Т. 5: Магниево-титановые сплавы. 585 с.
21. Штремель М.А. Разрушение в 2 кн. М.: МИСиС, 2014. Кн. 1. Разрушение материала. 670 с.

**К 110-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА АН СССР,
ПРОФЕССОРА
АЛЕКСЕЯ ТИХОНОВИЧА ТУМАНОВА**



14 февраля 2019 г. исполняется 110 лет со дня рождения выдающегося российского ученого и организатора в области отечественного авиационного материаловедения, создателя многих прогрессивных конструкционных материалов Алексея Тихоновича Туманова (14.02.1909–12.12.1976).

В течение 35 лет А.Т. Туманов возглавлял Всесоюзный (ныне Всероссийский) институт авиационных материалов (ВИАМ) – ведущий материаловедческий центр, с деятельностью которого неразрывно связан прогресс авиационно-космической техники и других отраслей промышленности в нашей стране.

Выпускник Московского электротехнического института народной связи им. В.Н. Подбельского (1934 г.), он начал свою трудовую деятельность конструктором в ЦАГИ под руководством прославленных авиаконструкторов А.Н. Туполева и В.М. Петлякова.

Глубокие технические знания, широкий кругозор, исключительные организаторские способности (в 28 лет А.Т. Туманов возглавил крупный самолетостроительный завод), талант и творческая интуиция быстро выдвинули его в руководящие работники. В июне 1938 г. он был назначен начальником ВИАМ.

Многогранная научная деятельность А.Т. Туманова охватывает широкий круг теоретических и прикладных исследований.

В годы Великой Отечественной войны в короткие сроки под руководством и при непосредственном участии А.Т. Туманова были проведены многочисленные изыскания и исследования в области создания антисептиков для пропитки древесины и тканей, бакелитовой фанеры и дельта-древесины, фибровых бензобаков, прозрачной и авиационной брони, клеев и лаков, наплавки клапанов двигателей жаростойким сплавом, а также алюминиевого сплава Д16 и сталей-заменителей, не содержащих дефицитных молибдена и никеля, – все это повысило боевую живучесть и летно-технические характеристики отечественной военной авиации (например, штурмовика Ил-2, истребителей ЛаГГ и МиГ). В этот период А.Т. Туманов по совместительству занимал ответственный

пост начальника Главного технического управления Народного комиссариата авиационной промышленности.

После войны, в годы создания реактивной авиации, ракетно-космической техники, А.Т. Туманов стал инициатором новых направлений научно-технических исследований:

- освоение высокопрочных алюминиевых сплавов (В95, В94, В96 и др.);
- разработка сплавов на основе титана;
- разработка жаропрочных никелевых деформируемых и литейных сплавов (ЭИ437Б, ЭИ698, ЭП742, ЖС6У, ЖС6Ф и др.);
- создание нового перспективного класса авиаматериалов – композиционных материалов, в том числе металлокомпозитов;
- освоение и внедрение новейших неметаллических материалов (стеклопластики и ориентированное оргстекло, теплозащитные покрытия и теплозвукоизоляционные материалы, герметики и резины, лаки и краски, полимерные термостойкие клеи, масла и др.).

В 1970 г. А.Т. Туманов был избран членом-корреспондентом Академии наук и в 1972 г. возглавил секцию «Композиционные материалы» Научного совета АН СССР.

Ученый-новатор, поддерживающий все самые передовые идеи в науке, Алексей Тихонович создал научную школу, воспитал преданных учеников, объединил талантливых единомышленников и последователей.

Вклад Алексея Тихоновича Туманова в развитие отечественной науки был высоко оценен правительством страны. Кавалер трех орденов Ленина; двух орденов Трудового Красного Знамени; орденов Красной Звезды, «Знак почета» и Октябрьской Революции; лауреат Государственной премии СССР; генерал-майор инженерно-авиационной службы и Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, Почетный авиастроитель – вот неполный перечень его наград и званий.

Имя Алексея Тихоновича Туманова – выдающегося ученого-материаловеда и талантливого руководителя, очень много сделавшего для становления и развития ВИАМ, – навсегда вошло в историю авиационной науки.