

УДК 669.018.44:669.245

П.В. Якимович¹, А.В. Алексеев¹**УЛУЧШЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ИСП-МС**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-3-11

Проведено определение P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в образцах сложнолегированных никелевых сплавов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу. Применены различные методы устранения спектральных интерференций и повышения чувствительности определения: реакционно-столкновительная ячейка и математическая коррекция. Диапазон определяемых концентраций составил 0,000007–0,0401% (по массе), относительное стандартное отклонение не превышает 0,05.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), никелевые сплавы, определение вредных примесей, микроволновая пробоподготовка.

P.V. Yakimovich¹, A.V. Alekseev¹**IMPROVEMENT OF ANALYTICAL CHARACTERISTICS
FOR THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN
HIGH TEMPERATURE NICKEL ALLOYS USING ICP-MS**

In this work, the determination of P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb in samples of complex alloy nickel alloys by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was carried out. The technique of dissolving the sample and preparing it for analysis. Applied different techniques for elimination of spectral interferences and improve sensitivity definitions: reaction-collision cell and mathematical correction. Range of determined concentrations were 0,000001–0,087% by weight, relative standard deviation not greater than 0,05.

Keywords: mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), nickel alloys, determination of impurities, microwave sample preparation.

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

Сплавы на основе никеля позволяют изготавливать конструкции и детали, способные выдерживать длительные силовые и тепловые нагрузки, сохраняя при этом все свои основные свойства [1, 2]. Эксплуатационные характеристики и надежность являются основными показателями качества материалов, изготавливаемых из данных сплавов. Для проектирования и производства современных летательных аппаратов необходимо создавать новые типы жаропрочных сплавов со все более лучшими свойствами. Данные сплавы нашли широкое применение при производстве газотурбинных двигателей различных конструкций [3–6]. Множество различных химических элементов (Cr, Mo, W, Ti, Al, Co, Hf, Ta, Nb и Re) являются компонентами никелевых сплавов, обеспечивая необходимые свойства выпускаемым материалам [7]. Однако присутствие других

элементов (вредных примесей, к которым относятся P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb) Периодической системы даже в микроколичествах может негативно влиять на механические свойства. Таким образом, определение содержания вредных примесей в жаропрочных никелевых сплавах – чрезвычайно важная задача.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) является наиболее предпочтительным методом многоэлементного анализа. Положительные характеристики данного метода – высокая чувствительность, возможность одновременного определения большого количества элементов и точность анализа [8, 9].

При определении меди, цинка, мышьяка и селена данным методом возникают трудности, связанные с наличием спектральных интерференций, проявляющихся в наложение на сигналы определяемых элементов сигналов от мешающих ионов.

Практически полностью избавиться от масс-спектральных интерференций можно с помощью гидридной генерации паров, где в результате химической реакции определяемых элементов с водородом образуются их гидриды, которые далее попадают в масс-спектрометр уже без мешающих элементов [10]. К сожалению, для метода гидридной генерации паров ограничением также являются наличие необходимого оборудования, сужение перечня определяемых элементов до одного-двух и большая трудоемкость и сложность процесса гидридообразования, связанная с влиянием легирующих элементов на стадии образования определяемых гидридов.

Для преодоления спектральных интерференций также возможно использование специальных ячеек подавления/устранения интерференций, являющихся неотъемлемой частью современных ИСП-МС спектрометров [11].

Необходимо также упомянуть о методе ИСП-МС высокого разрешения [12, 13], который подходит для определения меди, цинка, мышьяка и селена в никелевых сплавах, но имеет недостатки, такие как высокая стоимость оборудования и неполное разрешение некоторых спектральных помех – например, определения примесей кадмия в присутствии молибдена.

Таким образом, цель данной работы состояла в повышении точности определения и снижении пределов определения P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в сложнолегированных никелевых сплавах методом ИСП-МС путем преодоления спектральных интерференций с помощью различных методов и выбора оптимальных условий измерений.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 2].

Материалы и методы

Аппаратура

Масс-спектрометр iCAP Qc (фирмы Thermo Fisher Scientific, Германия) использовали для определения P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в никелевых сплавах. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1). При этом были достигнуты следующие характеристики чувствительности: уровень оксидных ионов $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}=2,0\%$, уровень двухзарядных ионов $^{137}\text{Ba}^{2+}/^{137}\text{Ba}=2,5\%$, $^7\text{Li}\geq 35000$ (имп/с)/(мкг/дм³), $^{238}\text{U}\geq 300000$ (имп/с)/(мкг/дм³).

Таблица 1

Параметры настройки прибора

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14,0
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	0,99
Скорость перистaltического насоса, об/мин	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Продолжительность интегрирования (Dwell time), с	0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	164
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	3,6
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	Кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °C	2,7
Самплер	Стандартный никелевый
Скиммер	Стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

Работа реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED) позволяет избежать возникновения новых интерференций, которые имеют место при использовании реакционноспособных газов, что позволяет анализировать образцы со сложной матрицей и переменным составом. Произведена настройка работы реакционно-столкновительной ячейки в режиме KED с гелием, при этом значение напряжения на входе в квадруполь Pole Bias составило 18 В, напряжение на выходе из ячейки CCT Bias Bias: 21 В. Расход гелия через ячейку подобран вручную и составил 6 мл/мин, при этом достигнут минимальный уровень оксидных ионов $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}=0,5\%$. Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки MARS 6 (CEM, США) с тефлоновыми автоклавами MARS Xpress Plus (CEM, США) объемом 100 см³.

Реагенты и объекты исследования

Для растворения проб использовали азотную и соляную кислоты марки «осч», очищенные с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR (фирма Berghof, Германия), и 40% (по массе) фтористоводородную кислоту (фирма Merck, Германия). В качестве растворителя применяли деионизованную воду (сопротивление – не менее 18,2 МОм). В качестве внутреннего стандарта, который вводили вручную, использовали раствор индия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленный из стандартного раствора индия с концентрацией 1 г/л производства фирмы High-Purity Standards (США). При построении градуировочных зависимостей для аналитического определения применяли стандартные растворы Р, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb с концентрацией 1 г/л производства фирмы High-Purity Standards (США). Стандартные растворы легирующих элементов сплава (Ti, Cr и Co) с концентрацией 1 г/л производства фирмы High-Purity Standards (США) использовали для приготовления добавок в количестве 20 мг/л (каждого) к растворенному сплаву для оценки мешающего влияния в ходе масс-спектрометрических измерений.

Исследованы три сертифицированных стандартных образца (СО) состава сплава типа ВЖМ-5: ВЖМП-1, ВЖМП-2 и ВЖМП-3, изготовленные во ФГУП «ВИАМ».

Пробоподготовка образцов к анализу

Образцы никелевых сплавов массой по 0,5 г (по четыре параллельных пробы) растворяли в 10 мл воды, 8 мл HNO_3 и 2 мл HF . Вода необходима для лучшего растворения получаемых в процессе разложения солей, а также для равномерного распределения микроволновой мощности. Вначале к образцу добавляли воду, далее последовательно – плавиковую и азотную кислоты. Нагрев автоклавов в микроволновой системе до 120°C осуществляли в течение 20 мин, затем еще 20 мин поддерживали температуру 120°C . Максимальная мощность нагрева задавалась из расчета 150 Вт на автоклав, предельное давление – не более 20 ат (~ 2 МПа). Полученный раствор доводили до объема 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице, далее его использовали непосредственно для измерения [14].

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации использовали метод добавок, при котором известные содержания определяемых элементов вводят как добавки непосредственно в анализируемый образец. Внутренние стандарты применяли для коррекции дрейфа сигнала в течение измерений и матричного влияния компонентов основы сплава на интенсивности сигналов определяемых элементов.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра Qtegra. За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки). При этом должно выполняться условие приемлемости повторяемости:

$$\frac{4 \cdot |X_{\max} - X_{\min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \leq r,$$

где X_1, X_2, X_3, X_4 – результаты параллельных определений массовой доли компонента, %; r – значение предела повторяемости, %.

Результаты и обсуждение

Перед началом анализа необходимо выбрать изотопы определяемых элементов с учетом максимальной их распространенности для достижения максимального аналитического сигнала и с минимальным числом возможных интерференций (табл. 2) [15, 16].

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов и их основные интерференции

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Распространенность иона-интерферента, %	Способ подавления интерференции
P	^{31}P	100	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	3,45	Математическая коррекция
Cd	^{111}Cd	12,80	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	10,25	Измерение ^{111}Cd в режиме KED или в стандартном режиме с добавкой Mo при уровне мешающего влияния, равном определяемому содержанию Cd
Cu	^{65}Cu	30,83	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	5,49	Измерение ^{65}Cu в режиме KED или в стандартном режиме с добавкой Ti при уровне мешающего влияния, равном определяемому содержанию Cu
Zn	^{66}Zn	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+;$ $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	5,39 4,33	Измерение ^{66}Zn в режиме KED или в стандартном режиме с добавкой Ti и Cr при уровне мешающего влияния, равном определяемому содержанию Zn
As	^{75}As	100	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$	99,76	Измерение ^{75}As в режиме KED или в стандартном режиме с добавкой Co при уровне мешающего влияния, равном определяемому содержанию As
Se	^{82}Se	9,2	$^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	4,32	Измерение ^{82}Se в режиме KED или в стандартном режиме с добавкой Cr при уровне мешающего влияния, равном определяемому содержанию Se
Te	^{125}Te	7,14	–	–	–
Sb	^{121}Sb	57,21	$^{105}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$	33,45	Измерение ^{121}Sb в режиме KED

В табл. 2 предлагается несколько способов подавления интерференций. Целью дальнейшего исследования является поиск оптимального варианта решения поставленной задачи.

Определение содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартных образцах никелевых сплавов в стандартном режиме измерений (STD) без использования уравнений математической коррекции

В табл. 3 приведены результаты определения содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в интервале содержаний 0,000007–0,0401% (по массе) в трех сертифицированных стандартных образцах ВЖМП-1, ВЖМП-2 и ВЖМП-3, которые легированы хромом, кобальтом и титаном. Определение выполняли с использованием внутреннего стандарта.

Таблица 3

Результаты определения содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартных образцах никелевых сплавов в режиме измерений STD без использования уравнений математической коррекции ($n=4$, $P=0,95$)

Наименование образца*	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cu	Zn	As	Se	P	Cd	Te	Sb
ВЖМП-1 (0,00057±0,00021 Cu; 0,00014±0,00003 Zn; 0,00020±0,00002 As; 0,00002 Se; 0,00055±0,00001 P; 0,00004±0,00001 Cd; 0,000010±0,000003 Te; 0,000007±0,000001 Sb)	0,00098± ±0,00012	0,00064± ±0,00008	0,0012± ±0,0002	0,0005± ±0,0001	0,00045± ±0,00005	0,00005± ±0,00002	0,000014± ±0,000004	0,000005± ±0,000001
ВЖМП-2 (0,0220±0,0009 Cu; 0,00040±0,00003 Zn; 0,00060±0,000022 As; 0,00110±0,00011 Se; 0,0120±0,0009 P; 0,00015±0,00004 Cd; 0,00050±0,00008 Te; 0,00031±0,00008 Sb)	0,0224± ±0,0008	0,00090± ±0,00002	0,0016± ±0,00006	0,0016± ±0,0002	0,0132± ±0,0005	0,00014± ±0,00002	0,00052± 0,00008	0,00027± ±0,00007
ВЖМП-3 (0,0401±0,0031 Cu; 0,00020±0,00004 Zn; 0,0047±0,0006 As; 0,0046±0,0004 Se; 0,0240±0,0009 P; 0,00018±0,00003 Cd; 0,0021±0,0003 Te; 0,00090±0,00009 Sb)	0,0406± ±0,0006	0,00070± ±0,00003	0,0056± ±0,0006	0,0051± ±0,0004	0,0245± ±0,0005	0,00012± ±0,00002	0,0027± ±0,0007	0,00085± ±0,00009

* В скобках указаны аттестованные значения содержаний в % (по массе): Cu, Zn, As, Se, P, Cd, Te и Sb.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что при определении содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартном режиме измерений без межэлементной коррекции получают сильно завышенные результаты по сравнению с аттестованными значениями, особенно при уровне мешающего влияния, сопоставимом с концентрацией определяемого элемента, что свидетельствует о наличии спектральных интерференций и необходимости их подавления.

Определение содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартных образцах никелевых сплавов в режиме измерений KED

В табл. 4 приведены результаты определения содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в режиме измерений KED без использования уравнений математической коррекции, в интервале содержаний 0,000007–0,0401% (по массе) в трех сертифицированных стандартных образцах ВЖМП-1, ВЖМП-2 и ВЖМП-3, которые легированы хромом, кобальтом и титаном. Определение выполняли с использованием внутреннего стандарта.

Таблица 4

Результаты определения содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартных образцах никелевых сплавов в режиме измерений KED без использования уравнений математической коррекции (n=4, P=0,95)

Наименование образца*	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cu	Zn	As	Se	P	Cd	Te	Sb
ВЖМП-1 (0,00057±0,00021 Cu; 0,00014±0,00003 Zn; 0,00020±0,00002 As; 0,00002 Se; 0,00055±0,00001 P; 0,00004±0,00001 Cd; 0,000010±0,000003 Te; 0,000007±0,000001 Sb)	0,00055± ±0,00013	0,00015± ±0,00002	0,0013± ±0,0003	0,0004± ±0,0001	0,00052± ±0,00005	0,00005± ±0,00002	0,000014± ±0,000004	0,000007± ±0,000001
ВЖМП-2 (0,0220±0,0009 Cu; 0,00040±0,00003 Zn; 0,00060±0,000022 As; 0,00110±0,00011 Se; 0,0120±0,0009 P; 0,00015±0,00004 Cd; 0,00050±0,00008 Te; 0,00031±0,00008 Sb)	0,0217± ±0,0009	0,00039± ±0,00004	0,0016± ±0,0001	0,0015± ±0,0002	0,0121± ±0,0005	0,00014± ±0,00002	0,00052± ±0,00008	0,00027± ±0,00007
ВЖМП-3 (0,0401±0,0031 Cu; 0,00020±0,00004 Zn; 0,0047±0,0006 As; 0,0046±0,0004 Se; 0,0240±0,0009 P; 0,00018±0,00003 Cd; 0,0021±0,0003 Te; 0,00090±0,00009 Sb)	0,0398± ±0,001	0,00019± ±0,00003	0,0058± ±0,0004	0,0050± ±0,0003	0,0240± ±0,0005	0,00012± ±0,00002	0,0027± ±0,0007	0,00085± ±0,00009

* В скобках указаны аттестованные значения содержаний в % (по массе): Cu, Zn, As, Se, P, Cd, Te и Sb.

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что содержания Cu и Zn определяют достаточно точно, а As и Se – нет. Причина заключается в следующем: в режиме KED водород оказывает нежелательное влияние на соотношение сигнал/фон на массах ионов ^{75}As и ^{82}Se , вероятно, из-за увеличения образования молекулярных ионов $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^1\text{H}^+$ в реакционно-столкновительной ячейке. В связи с этим необходимо проведение измерений в режиме KED со 100% гелия без добавления водорода.

Определение содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартных образцах никелевых сплавов в режиме измерений STD с использованием уравнений математической коррекции

Из-за высокого содержания кобальта, титана и хрома в сплаве целесообразно использовать коррекцию спектральных интерференций (без измерений изотопов мешающих элементов) путем добавок известных количеств мешающего элемента в анализируемый раствор – так называемая «межэлементная коррекция».

Изотопы определяемых элементов, мешающие ионы и значения коэффициентов уравнений коррекции, рассчитанные исходя из уровня мешающего влияния (кажущейся концентрации), приведены в табл. 5.

Таблица 5

Массы используемых изотопов, основные интерференции и коэффициенты уравнений коррекции для масс-спектрометрического определения Cu, Zn, As и Se

Элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Коэффициент уравнения коррекции
Cu	⁶⁵ Cu	30,83	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺	0,00041
Zn	⁶⁶ Zn	27,9	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ ; ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺	0,00052
As	⁷⁵ As	100	⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	0,0010
Se	⁸² Se	9,2	⁵⁰ Cr ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	0,0005

Проведено определение содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в режиме измерений STD с использованием уравнений математической коррекции в интервале содержаний 0,000007–0,0401% (по массе) в трех сертифицированных стандартных образцах ВЖМП-1, ВЖМП-2 и ВЖМП-3, которые легированы хромом, кобальтом и титаном. Определение выполняли с использованием внутреннего стандарта (табл. 6).

Таблица 6

Результаты определения содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb в стандартных образцах никелевых сплавов в режиме измерений STD с использованием уравнений математической коррекции (n=4, P=0,95)

Наименование образца*	Содержание элементов, % (по массе)							
	Cu	Zn	As	Se	P	Cd	Te	Sb
ВЖМП-1 (0,00057±0,00021 Cu; 0,00014±0,00003 Zn; 0,00020±0,00002 As; 0,00002 Se; 0,00055±0,00001 P; 0,00004±0,00001 Cd; 0,000010±0,000003 Te; 0,000007±0,000001 Sb)	0,00052± ±0,00009	0,00015± ±0,00002	0,00017± ±0,00003	0,00006± ±0,00002	0,00052± ±0,00005	0,00005± ±0,00002	0,000014± ±0,000004	0,000007± ±0,000001
ВЖМП-2 (0,0220±0,0009 Cu; 0,00040±0,00003 Zn; 0,00060±0,000022 As; 0,00110±0,00011 Se; 0,0120±0,0009 P; 0,00015±0,00004 Cd; 0,00050±0,00008 Te; 0,00031±0,00008 Sb)	0,0228± ±0,0007	0,00042± ±0,00003	0,00056± ±0,00007	0,0012± ±0,0001	0,0121± ±0,0005	0,00014± ±0,00002	0,00052± ±0,00008	0,00027± ±0,00007
ВЖМП-3 (0,0401±0,0031 Cu; 0,00020±0,00004 Zn; 0,0047±0,0006 As; 0,0046±0,0004 Se; 0,0240±0,0009 P; 0,00018±0,00003 Cd; 0,0021±0,0003 Te; 0,00090±0,00009 Sb)	0,0412± ±0,0024	0,00018± ±0,00003	0,0048± ±0,0003	0,0044± ±0,0003	0,0240± ±0,0005	0,00012± ±0,00002	0,0027± ±0,0007	0,00085± ±0,00009

* В скобках указаны аттестованные значения содержаний в % (по массе): Cu, Zn, As, Se, P, Cd, Te и Sb.

Как видно из данных табл. 6, наиболее точным является определение с использованием уравнений математической коррекции, при этом достигается лучшее соответствие найденного и аттестованного значений.

**Пределы обнаружения содержания P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb
в никелевых сплавах**

В экспериментах с концентрацией растворенного вещества 1 г/л пределы обнаружения составили в % (по массе): 0,000008 Cu; 0,000007 Zn; 0,00001 As; 0,00005 Se; 0,000004 P; 0,000004 Cd; 0,000001 Te; 0,000007 Sb.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- микроволновое растворение никелевых сплавов, легированных Cr, Co и Ti, в смеси фтористоводородной и азотной кислот способствует полному растворению основы и переводу в раствор определяемых элементов (P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te и Sb);
- применение реакционно-столкновительной ячейки (режим измерения KED с газовой смесью: 8% водорода+92% гелия) позволило значительно уменьшить мешающее влияние оксидных ионов на определение Cu, Zn и Cd, но при этом никак не улучшило результаты определения As, Se, P, Te и Sb;
- межэлементная коррекция в стандартном режиме измерений позволила достаточно хорошо учесть мешающее влияние оксидных ионов Cr, Co и Ti, что подтверждается сравнением полученных результатов с аттестованными.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
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. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Парфенович П.И. Конструирование литейных жаропрочных никелевых сплавов с поликристаллической структурой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. №2 (752). С. 47–55.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 14–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25.
5. Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. Особенности структуры и свойства никелевого монокристаллического жаропрочного сплава, полученного в условиях переменного температурного градиента на фронте роста // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №8. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2018). DOI: 10.18557/2307-6046-2015-0-8-1-1.
6. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
7. Шеин Е.А. Тенденции в области легирования и микролегирования жаропрочных монокристаллических сплавов на основе никеля (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №3 (39) Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2018). DOI: 10.18557/2307-6046-2016-0-3-2-2.
8. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochim. Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
9. Алексеев А.В., Якимович П.В., Мин П.Г. Определение примесей в сплаве на основе ниобия методом ИСП-МС. Часть II // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №7. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.04.2019). DOI: 10.18557/2307-6046-2015-0-7-3-3.

10. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. №4. С. 335–369.
11. Gao Y., Liu R., Yang L. Application of chemical vapor generation in ICP-MS: A review // Chinese Science Bulletin. 2013. Vol. 58. No. 8. P. 1980–1991.
12. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. №8. С. 752–762.
13. Nie X., Liang Y. Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // Journal of Central South University. 2012. Vol. 19. P. 2416–2420.
14. Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2011. Vol. 26. P. 693–726.
15. Liu H., Chen S., Chang P. et al. Determination of bismuth, selenium and tellurium in nickel-based alloys and pure copper by flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry with ascorbic acid prereduction and cupferron chelation extraction // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 459. P. 161–168.
16. Якубенко Е.В., Войткова З.А., Черникова И.И., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка для определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W методом АЭС-ИСП в конструкционных сталях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №1. С. 12–15.

УДК 678.8

А.П. Петрова¹, Р.Р. Мухаметов¹, К.Р. Ахмадиева¹

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ОТВЕРЖДЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПКМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-12-21

Рассмотрены внутренние термические напряжения, возникающие при отверждении полиэфирмалеинатного связующего и стеклопластика на его основе. Изучено влияние влаги (влажности воздуха) на разрывную прочность образцов и внутренние напряжения, возникающие в процессе их получения, хранения (эксплуатации) и термообработки. Показано, что внутренние напряжения зависят преимущественно от разницы содержания влаги в образцах по сравнению с их исходным состоянием, в то время как разрывная прочность образцов при увеличении содержания влаги уменьшается.

Ключевые слова: внутренние напряжения, разрывная прочность, консольный метод, отверждение, влажность, термическая обработка, линейные размеры.

A.P. Petrova¹, R.R. Mukhametov¹, K.R. Akhmadieva¹

INTERNAL STRESSES IN CURED POLYESTER BINDERS FOR POLYMER COMPOSITES

Internal thermal stresses appearing during the curing of a polyester maleate binder and fiberglass on its base are considered. The effect of moisture (air humidity) on the breaking strength of samples and internal stresses appearing in the process of their production, storage (using) and heat treatment has been studied. It is shown that the internal stresses mainly depend on the difference in the moisture content of the samples compared to their initial state, while the breaking strength of the samples decreases with increasing moisture content.

Keywords: internal stresses, breaking strength, cantilever method, curing, humidity, heat treatment, linear dimensions.

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

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в составе изделий для различных областей техники является инновационным путем развития многих отраслей машиностроения. В настоящее время разработана широкая номенклатура композиционных материалов как на основе полимерных термореактивных связующих (ПКМ), так и на основе термопластичных связующих (ТКМ) при использовании различных наполнителей.

Полимерные композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол являются наиболее часто используемыми матрицами для стеклопластиков, применяемых в гражданских отраслях промышленности, поскольку они позволяют получить композиционные материалы с хорошим сочетанием физико-механических свойств, являются достаточно дешевыми и характеризуются хорошими технологическими свойствами.

Ввиду того, что ПКМ представляют собой гетерогенные системы, состоящие из полимерного связующего и волокнистого наполнителя, они имеют границу раздела фаз. Надежность работы таких гетерогенных систем определяется не только когезионной

прочностью входящих в их состав фаз, но и адгезией на границе их раздела. Наряду с задачей повышения адгезионной прочности между фазами, также актуальной является стабилизация адгезионных связей, обычно постепенно разрушающихся при эксплуатации изделий при действии воды, внутренних напряжений и других факторов.

Внутренние напряжения $\sigma_{\text{вн}}$ оказывают значительное влияние на адгезионные, прочностные и другие эксплуатационные свойства ПКМ. Они возникают в связующем на стадии формирования ПКМ за счет удаления из него растворителя и усадки в процессе отверждения, а также при эксплуатации изделий вследствие воздействия климатических и эксплуатационных факторов. В процессе эксплуатации изделий внутренние напряжения могут существенно повышаться. Одной из причин значительных изменений внутренних напряжений является действие на материалы воды и ее паров, а также колебания температуры воздуха. Необходимо отметить, что появляющиеся внутренние напряжения в материалах действуют постоянно и приводят к снижению когезионной и адгезионной прочности гетерогенных полимерных систем, в том числе и ПКМ.

В связи с этим исследовано влияние относительной влажности воздуха (ϕ) при отверждении связующего и хранении отвержденного связующего, а также дополнительного нагревания на внутренние напряжения в отвержденном связующем ($\sigma_{\text{вн}}$) и прочность при разрыве ($\sigma_{\text{р}}$) пленок в свободном состоянии.

Знание зависимости внутренних напряжений, возникающих в связующих при их отверждении, от влажности атмосферного воздуха позволяет оптимизировать температурно-временные условия этого процесса*.

Материалы и методы

Объекты исследования

Исследования проведены с применением полиэфирмалеинатного связующего, отверждающегося при комнатной температуре, и стеклопластика на его основе. Исследованы пленки, изготовленные из этого связующего в свободном виде, а также образцы стеклопластика, полученные с применением стеклоткани Т-11 сатинового плетения. Исследованы свойства образцов в зависимости от влажности окружающего воздуха в процессе отверждения связующего и при хранении образцов стеклопластика, а также от режима их термообработки.

Методы исследования

Внутренние напряжения определяли консольным методом. Схема образца, используемого для определения внутренних напряжений, приведена на рис. 1. Сущность метода заключается в том, что исследуемый материал 2 (в данном случае – связующее) наносят на тонкие пластины из нержавеющей стали 1. В процессе отверждения связующего в нем возникают внутренние напряжения, вызывающие прогиб пластины. Прогиб можно охарактеризовать радиусом кривизны ρ , стрелой прогиба f или отклонением h свободного конца консольно закрепленной пластины. В процессе отверждения связующего или воздействия на отвержденное связующее различных факторов объем его уменьшается и оно стремится сократиться в размерах – пластина будет изгибаться по сфере радиуса ρ . Вместе с пластиной будет изгибаться и слой связующего. Измеряя в процессе эксперимента радиус кривизны, стрелу прогиба или отклонение свободного конца консольно закрепленной пластины h , можно рассчитать внутренние напряжения по формуле

$$\sigma_{\text{вн}} = \frac{h \cdot E \cdot t^3}{3L^2(t + \Delta t)\Delta t},$$

где E – модуль упругости подложки; t – толщина подложки; Δt – толщина слоя связующего; L – длина образца.

* Исследования проведены Р.В. Артамоновой.

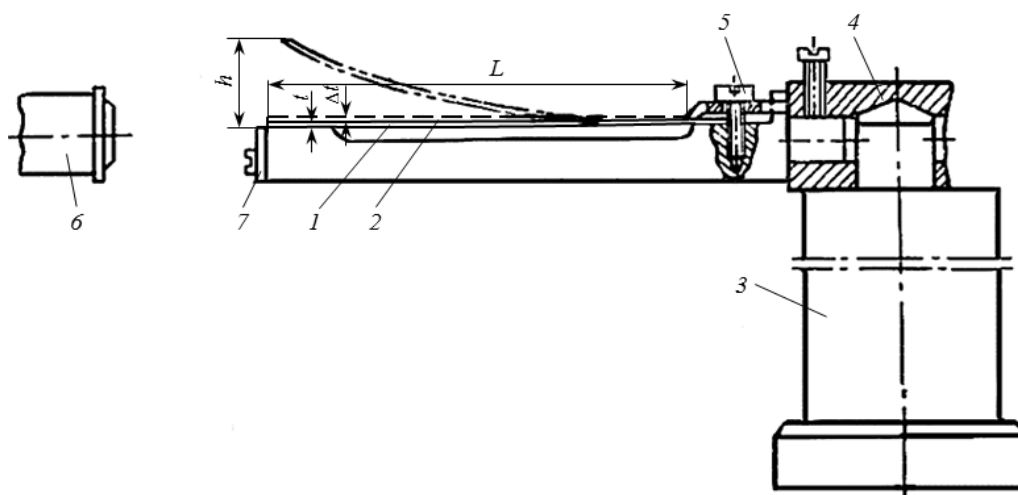


Рис. 1. Схема образца (подложки из нержавеющей стали 1 с нанесенным связующим 2) для исследования внутренних напряжений консольным методом: L – длина образца; t – толщина подложки; h – отклонение пластины от подложки; Δt – толщина покрытия; 3 – стойка держателя; 4 – поворотная шайба; 5 – винты; 6 – объектив микроскопа; 7 – планка для отсчета начального положения

Замеры отклонения консоли с нанесенным связующим проводили горизонтальным компаратором ИЗА-2 с точностью до 2 мкм.

Прочность образцов из стеклопластика при растяжении определяли в соответствии с ИУС 7-77 (ранее ГОСТ 25.601–80).

Результаты и обсуждение

Проведены исследования внутренних напряжений ($\sigma_{\text{вн}}$) полиэфирмалеинатного связующего холодного отверждения (отверждение проводилось пероксидом метилэтилкетона), а также прочностных характеристик свободных пленок отвержденного связующего и стеклопластика, изготовленного с использованием этого связующего и стеклоткани Т-11 сатинового плетения.

Свойства образцов определяли при их отверждении и хранении в зависимости от влажности воздуха в помещении (ϕ) и режима термообработки образцов. Результаты испытаний по влиянию влажности воздуха на внутренние напряжения образцов отвержденного связующего приведены в табл. 1 (продолжительность отверждения 7 сут).

Из представленных в табл. 1 данных видно, что $\sigma_{\text{вн}}$ после отверждения в условиях различной влажности воздуха при комнатной температуре незначительны. После сушки над осушителем P_2O_5 при комнатной температуре значения $\sigma_{\text{вн}}$ возрастают. При этом величина напряжений в высушенных образцах увеличивается с увеличением влажности, при которой происходило формирование полимеров. По-видимому, низкие значения $\sigma_{\text{вн}}$, наблюдаемые до сушки образцов над P_2O_5 , обусловлены пластифицирующим действием сорбированной в них воды и увеличением линейных размеров полимеров. Удаление основной части этой влаги при сушке приводит к устранению пластифицирующего эффекта, усадке покрытий и увеличению значений $\sigma_{\text{вн}}$. Следовательно, уровень $\sigma_{\text{вн}}$ в образцах после сушки определяется количеством влаги, сорбированной на стадии их формирования. Последующий прогрев высушенных образцов при температуре 80–120°C приводит к дальнейшему росту значений $\sigma_{\text{вн}}$. Это объясняется возникновением термических напряжений, обусловленных разницей значений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) полимера и подложки.

Таблица 1

**Влияние влажности воздуха на внутренние напряжения
при отверждении связующего и последующем его прогревании**

Влажность воздуха ϕ , %, при отверждении при комнатной температуре в течение 7 сут	$\sigma_{вн}$, МПа			
	в исходном состоянии	после сушки над осушителем P_2O_5	после прогрева при температуре, °C	
			80	120
~70*	—	—	2,7	4,7
30	0,7	4,6	8,0	11,3
60	0,2	7,0	9,6	12,2
98	0,2	12,6	—	—

* Выдержка при комнатной температуре в течение 17 ч.

Прогрев образцов, сформированных при влажности воздуха $\phi=98\%$, приводит к отслаиванию покрытия от подложки вследствие образующихся высоких напряжений $\sigma_{вн}$, возникающих при отверждении и превышающих адгезионную прочность в системе «полимер–металл».

На рис. 2 представлены данные по влиянию влажности воздуха и продолжительности отверждения при комнатной температуре на разрывную прочность свободных пленок, полученных с применением полиэфирного связующего. Видно, что процесс отверждения полимера в основном происходит в течение первых 4–8 сут. Влажность воздуха при отверждении оказывает заметное влияние на прочность отвержденного полимера.

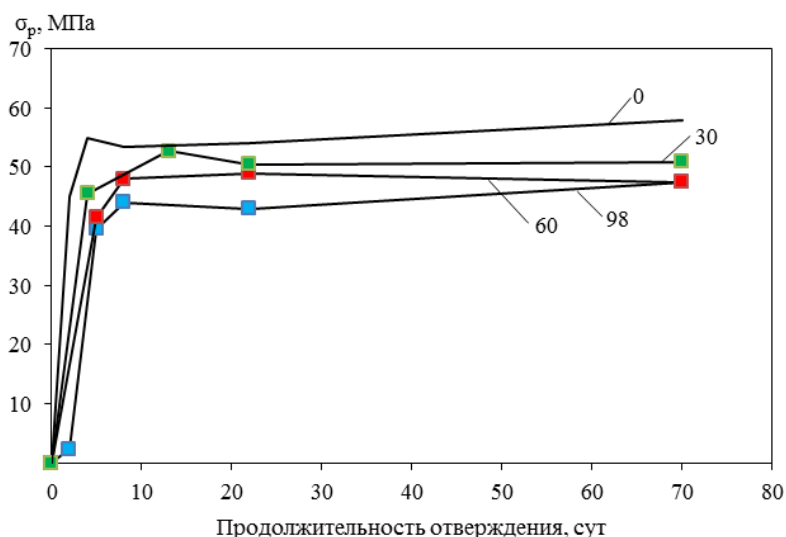


Рис. 2. Влияние влажности воздуха и продолжительности отверждения при комнатной температуре на разрывную прочность (σ_p) пленок, полученных из отвержденного полимерного связующего. Цифры на кривых – относительная влажность воздуха (ϕ , %)

В случае отверждения связующего при значениях относительной влажности воздуха $\phi=30\text{--}60\%$ снижение прочности невелико (~9%). Отверждение связующего при влажности воздуха $\phi=98\%$ приводит к снижению прочности на ~19% в сравнении с образцами, отвержденными в сухой атмосфере (относительная влажность воздуха $\phi=0\%$).

Как показывают приведенные в табл. 2 результаты испытаний, прогрев образцов, отвержденных при комнатной температуре, при температурах 60, 80 и 120°C приводит к возрастанию их прочностных свойств. В частности, прогрев при 120°C увеличивает прочность на 20–33%. При этом более высокие значения прочности наблюдаются у образцов, сформированных в условиях более низкой влажности воздуха.

Таблица 2

Зависимость разрывной прочности (σ_p) свободных пленок отвержденного связующего при их формировании от относительной влажности воздуха и температуры прогрева

Влажность воздуха ϕ , %	σ_p , МПа			
	до прогрева	после прогрева при температуре, °C		
		60	80	120
0	58,4	60,0	68,9	70,0
30	—	55,2	—	69,0
60	54,8	—	60,3	64,5
98	47,5	—	56,0	63,5

Относительная влажность воздуха при хранении образцов отвержденного связующего заметно влияет на разрывную прочность модельных образцов стеклопластика холодного отверждения, изготовленного из стеклоткани Т-11 и полиэфирного связующего (табл. 3). Прочность образцов в условиях хранения при $\phi=98\%$ снижается на 24% по сравнению с хранением в сухом помещении ($\phi=2\%$).

Таблица 3

Влияние влажности воздуха при хранении стеклопластика на основе ткани Т-11 и полиэфирного связующего на его разрывную прочность

Влажность воздуха ϕ , %, при хранении образцов в течение 40 сут	Прочность при растяжении, МПа
2	263 (226–294)
98	200 (193–211)

В табл. 4 представлены данные по влиянию относительной влажности воздуха при отверждении, хранении и последующей термообработке образцов на разрывную прочность стеклопластика, полученного с применением полиэфирного связующего и стеклоткани Т-11. Из этих данных следует, что формирование и хранение стеклопластика при высокой относительной влажности воздуха ($\phi=98\%$) приводит к снижению его прочности (290 МПа) по сравнению с образцами, сформированными в условиях сухой атмосферы (325 МПа). Удаление воды из пластика, отвержденного при относительной влажности воздуха $\phi=65–98\%$, путем сушки над осушителем CaCl_2 при комнатной температуре в течение 60 сут вызывает повышение прочности образцов. Их прочность выше (на ~5%) прочности образцов, изготовленных и хранившихся в условиях сухой атмосферы ($\phi=2\%$). Дополнительный прогрев образцов при 120°C в течение 8 ч приводит к повышению их прочности при разрыве, поскольку он способствует удалению влаги из пластика. Последующее увлажнение этих образцов при выдержке при $\phi=98\%$ вызывает снижение их прочности до исходного уровня. Данные, приведенные в табл. 4, свидетельствуют об обратимости эффекта повышения или снижения прочности при разрыве стеклопластика при сушке или увлажнении образцов.

Таблица 4

Влияние влажности воздуха при формировании, хранении и термообработке образцов на разрывную прочность стеклопластика на основе полиэфирного связующего и стеклоткани Т-11

Влажность воздуха ϕ , %		σ_p , МПа		
при формировании связующего (38 сут)	при последующем хранении (60 сут)	в исходном состоянии	после прогрева при 120°C	после увлажнения на воздухе при $\phi=98\%$
2	2	325	325	—
	98	—	310	—
65	65	—	334	287
	2	334	399	270
98	98	290	370	280
	2	350	—	—

На рис. 3 представлены данные по влиянию влажности воздуха на величину сорбции паров воды свободными пленками, отвержденными при 120°C в течение 8 ч. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что величина сорбции отвержденных связующих зависит от влажности воздуха и продолжительности нахождения пленок в этой атмосфере.

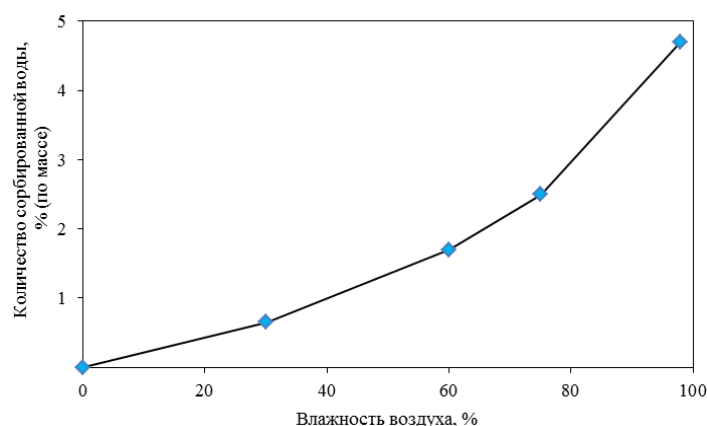


Рис. 3. Влияние влажности воздуха на сорбцию паров воды отвержденными свободными пленками связующего

Сорбция паров воды отвержденными пленками связующих вызывает их расширение. При этом зависимость относительного линейного удлинения образцов ($\Delta l/l_0$) от величины сорбции паров воды (m) в равновесном состоянии прямолинейна (рис. 4). В условиях сорбции влаги при $\phi=98\%$ удлинение составляет $\sim 1,5\%$.

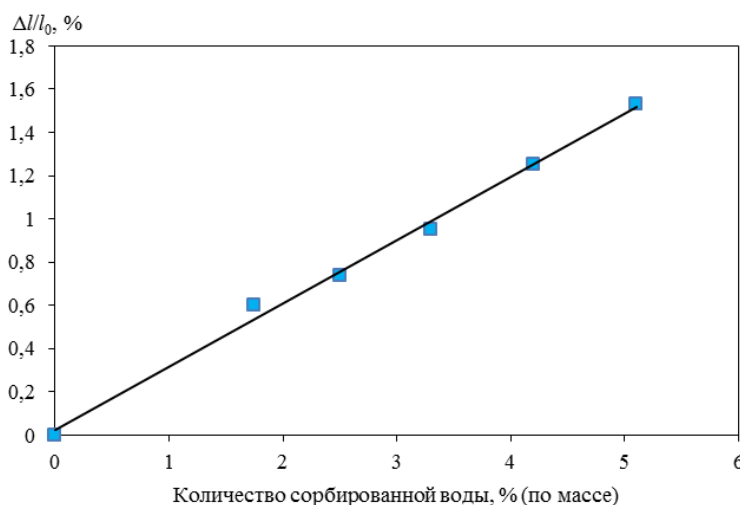


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) пленок от величины сорбции паров воды отвержденным связующим

Расширение отвержденных связующих при сорбции влаги приводит к снижению внутренних напряжений в полученных с их применением покрытиях. Зависимость равновесных внутренних напряжений от относительной влажности воздуха, при которой происходило измерение $\sigma_{вн}$, представлена на рис. 5, из которого следует, что значения $\sigma_{вн}$ снижаются линейно. После выдержки отвержденных связующих при относительной влажности воздуха $\phi=60\%$ и более знак внутренних напряжений меняется на противоположный. Величина перепада внутренних напряжений $\Delta\sigma_{вн}=\sigma_{вн0}-\sigma_{вн98}$, измеренных для образцов покрытий из отвержденного связующего, выдержанных в условиях сухой и влажной атмосферы, составляет 12,2 МПа.

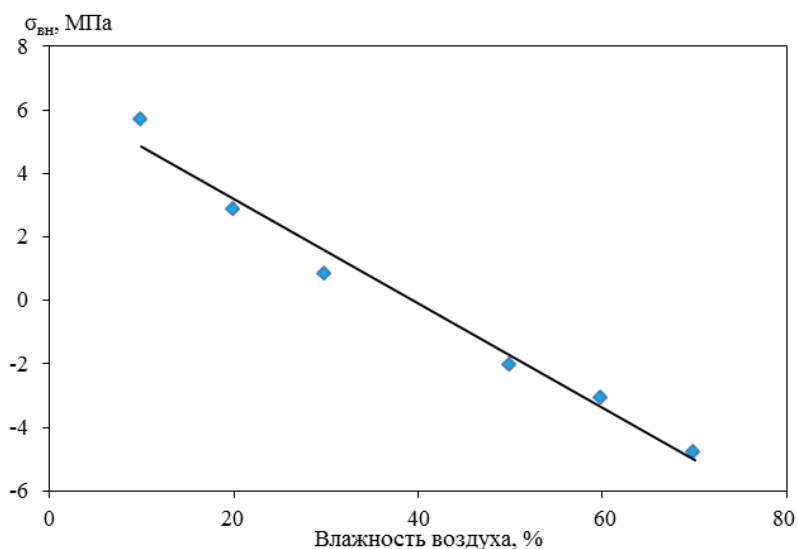


Рис. 5. Зависимость равновесных напряжений в отвержденных пленках от относительной влажности воздуха

На рис. 6 представлены данные по влиянию величины сорбции паров воды на плотность отвержденных при 120°C свободных пленок связующего, из которых видно, что с увеличением величины сорбции влаги плотность полимера увеличивается (исключая $\phi=98\%$). Это свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии в системах «полярный полимер–вода» и о заполнении молекулами воды свободного объема. В начале процесса увлажнения плотность с повышением сорбции увеличивается. На заключительных стадиях значения плотности пленок, увлажненных путем выдержки при $\phi=98\%$, несколько ниже исходной величины.

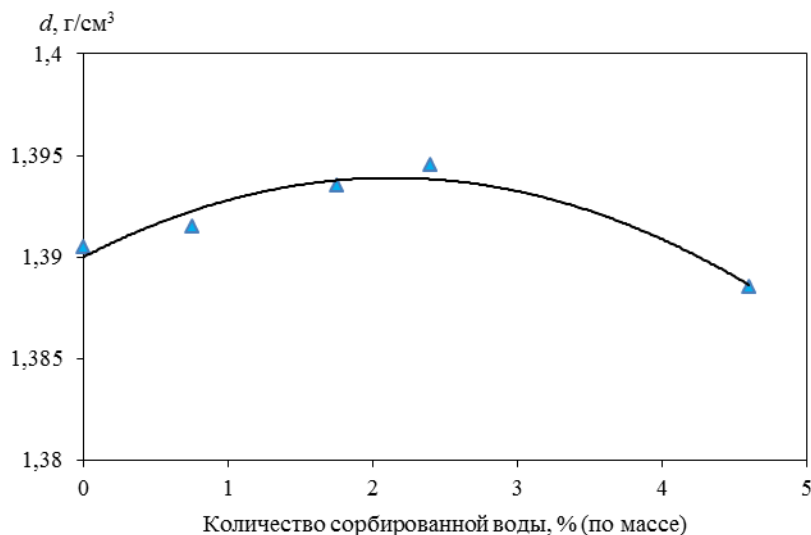


Рис. 6. Зависимость плотности отвержденного полимера (d) от количества сорбированных паров воды

В табл. 5 представлены данные по влиянию циклического воздействия перепада относительной влажности воздуха ($\phi=0-98\%$) на изменение плотности отвержденных пленок. Один цикл испытаний состоял из двух этапов: выдержка образцов в течение 3 сут в условиях сухой атмосферы (над осушителем P_2O_5 при $\phi=0\%$), а затем в течение того же времени – при влажности воздуха $\phi=98\%$. Из представленных в табл. 5

результатов испытаний видно, что плотность отвержденного связующего, определенная как для сухих, так и для увлажненных путем выдержки при $\varphi=98\%$ образцов, с увеличением количества циклов воздействия повышается. Значение плотности сухих образцов в исходном состоянии и после трех циклов воздействия остается больше плотности образцов при выдержке во влажных условиях. После прогрева образцов, прошедших три цикла испытаний при 110°C в течение 4 ч, их плотность увеличилась до $1,4 \text{ г/см}^3$. Это может свидетельствовать об образовании дополнительных межмолекулярных связей, в результате чего происходит дальнейшее уплотнение полимера.

Таблица 5

Влияние циклического воздействия перепада влажности воздуха при испытании на изменение плотности свободных отвержденных пленок

Образцы для измерения плотности	Плотность, г/см^3			
	в исходном состоянии	после воздействия перепада влажности, циклы		
		I	II	III
Сухие	1,3908	1,3920	1,4032	1,4020
Увлажненные при $\varphi=98\%$	1,3885	1,3893	1,3948	1,3965

На рис. 7 представлены данные по влиянию температуры при хранении на относительное удлинение отвержденных образцов связующего при измерении после выдержки в среде сухого воздуха (1) и воды (2). Образцы выдерживали в соответствующих условиях до равновесного состояния. Из этих данных видно, что термическое расширение сухих и влажных образцов происходит различно. При этом увлажненные образцы связующих имеют более высокие значения ТКЛР, составляющие $213 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ во всей исследованной области температур $20\text{--}100^\circ\text{C}$. Сухие образцы в области температур $60\text{--}100^\circ\text{C}$ имеют значения ТКЛР: $\alpha=160 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В области стеклообразного состояния значение ТКЛР сухих полимеров значительно меньше.

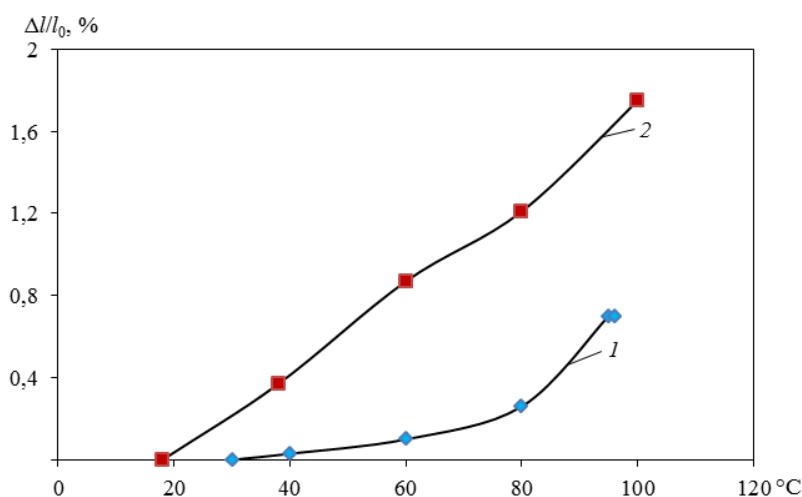


Рис. 7. Температурная зависимость относительного удлинения пленок отвержденного связующего в среде сухого воздуха (1) и воды (2)

В табл. 6 представлены свойства связующего, отвержденного при 120°C в течение 8 ч. Механические характеристики свободных пленок (σ_p , ε_p и E) получены после отверждения связующего при комнатной температуре и при относительной влажности воздуха $\varphi=2\%$ в течение 70 сут.

Свойства отвержденного связующего

Свойства	Значения свойств
σ_B , МПа	5,7
σ_B , МПа, при $\varphi=98\%$	-3,8
$\Delta\sigma_B$, МПа	9,5
Сорбция, %, при $\varphi=98\%$	4,8
Водопоглощение в воде, %	5,6
d , г/см ³	1,39
$\Delta l/l_0$, %, при $\varphi=98\%$	1,54
σ_p , МПа	58,4
ε_p , %	2,4
E , МПа	2600

Заключения

Таким образом, проведенные исследования показали, что физико-механические свойства отвержденного полиэфирного связующего и стеклопластика на его основе зависят от относительной влажности окружающего воздуха в процессе их формирования и хранения. Показано, что повышение влажности атмосферного воздуха, в среде которого проходит отверждение полиэфирного связующего, с 30–60 до 98% приводит к повышению внутренних напряжений, что особенно проявляется при воздействии повышенных температур, и снижению прочности отвержденных пленок с 325 до 290 МПа. При хранении пленок отвержденных связующих эти различия проявляются еще в большей степени. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости соблюдения рекомендаций по поддержанию рекомендуемой влажности воздуха в помещениях, в которых проводятся работы по переработке связующих и ПКМ на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 12.04.2019).
2. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Ахмадиева К.Р., Павлюк Б.Ф. Влияние тканых волокнистых наполнителей различных типов на свойства отвержденного связующего ВС-2526К // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-36.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
5. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
6. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
7. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.

8. 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.
9. 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.
10. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем на основе высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
11. Воробьев А.Е. Полиэфирные смолы // Компоненты и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2003. №6. Ст. 23. URL: <https://www.kit-e.ru> (дата обращения: 12.04.2019).
12. Dholakiya B. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications // Intech open access publisher. 2012. Ch. 7. P. 167–202. DOI: 10.5772/48479.
13. Gooch J.W. Vinyl Ester Resin // Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer, Science+Business Media, LLC, 2011. 794 p.
14. 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.
15. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974. 116 с.
16. Илларионов В.А., Нанушьян С.Р. Природа внутренних напряжений в защитных компаундах // Компоненты и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2004. №7. Ст. 25. URL: <https://www.kit-e.ru> (дата обращения: 12.04.2019).
17. Мужиченко О.Г., Плис Н. Термомеханические напряжения в сборочных микроузлах // Электроника: наука, технология, бизнес. 2000. №6. С. 63–64.
18. Сорокина Т.Г., Поляков Д.К., Коробко А.П., Пенская Т.В. Винилэфирные смолы для полтронной технологии // Электроника. 2002. №4. С. 49–51.
19. Евтушенко Г.Н., Евтушенко Ю.И., Симонов Д.В. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол // Двойные технологии. 2010. №4. С. 65–69.

УДК 678.8

И.С. Деев¹, Г.Ф. Железина¹, С.Л. Лонский¹, Е.В. Куршев¹**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ
В ОРГАНОПЛАСТИКЕ НА ОСНОВЕ
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31

Исследована микроструктура полимерной матрицы в органопластике на основе арамидной ткани и многокомпонентного эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном. Установлено, что полимерной матрице свойственна фазовая неоднородность: однофазовое микродисперсное строение характерно для микроструктуры эпоксидного полимера в зонах с плотной упаковкой волокон (внутри нити); двухфазовое строение характерно для микроструктуры эпоксидного полимера, модифицированного полисульфоном, в зонах с менее плотной упаковкой волокон (между нитями и слоями ткани). Исследованиями микроструктуры подтверждено, что при изготовлении органопластика на основе арамидной ткани и расплавленного многокомпонентного эпоксидного связующего происходит перераспределение компонентов связующего в межволоконном пространстве армирующего наполнителя с преимущественным расположением полисульфона между нитями и слоями ткани, приводящим к образованию двухфазовой структуры.

Ключевые слова: органопластик, многофазовая микроструктура, полимерная матрица, сканирующая электронная микроскопия, расплав, эпоксидное связующее, модификатор.

I.S. Deev¹, G.F. Zhelezina¹, S.L. Lonsky¹, E.V. Kurshev¹**FEATURES OF FORMING
OF THE MICROSTRUCTURE OF THE POLYMERIC MATRIX
IN ORGANOPLASTY ON THE BASIS
OF THE MULTICOMPONENT EPOXY BINDING**

The microstructure of a polymeric matrix in organoplasty on the basis of an aramide fabric and the multicomponent epoxy binding modified by polysulphone is investigated. It is established that phase heterogeneity is peculiar to a polymeric matrix: the one-phase microdisperse structure is characteristic for a microstructure of epoxy polymer in zones with dense packing of fibers (in a thread); the two-phase structure is characteristic for a microstructure of the epoxy polymer modified by polysulphone, in zones with less dense packing of fibers (between threads and fabric layers). With researches of a microstructure it is confirmed that when manufacturing the organoplasty on the basis of an aramide fabric and the meltable multicomponent epoxy binding happens redistribution of components of a reinforcing filler binding in interfiber space to a primary arrangement of polysulphone between threads and the fabric layers, bringing to formation of two-phase structure.

Keywords: organoplasty, multiphase microstructure, polymeric matrix, scanning electron microscopy, melt, epoxy binding, modifier.

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

При изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) важную роль играют физико-химические процессы, протекающие при совмещении связующего с армирующим наполнителем в процессе пропитки и отверждения. Эти процессы оказывают существенное влияние на механические и эксплуатационные свойства ПКМ и должны учитываться при разработке технологических процессов их изготовления [1–6].

Формирование границы раздела между армирующим волокном и связующим начинается в процессе пропитки при смачивании поверхности армирующих волокон связующим и заполнении им свободного пространства армирующего наполнителя [7, 8]. Известно, что волокна в армирующем наполнителе распределены неравномерно, расстояния между волокнами имеют разную величину, что влияет на характер распределения полимерной матрицы в объеме ПКМ [9–14].

В зависимости от способа формования изделия заполнение связующим свободного пространства армирующего наполнителя может осуществляться путем предварительной пропитки армирующего наполнителя раствором или расплавом связующего на стадии изготовления полуфабриката (препреговая технология, «мокрая» намотка) или путем инъекции связующего в закрытую форму, в которой находится сухой наполнитель (RTM-технологии, вакуумная инфузия) [15].

Одним из основных требований, предъявляемых к производству ПКМ, является экологическая безопасность, что диктует необходимость применения безрастворных расплавных связующих. Современные расплавные связующие для изготовления ПКМ авиационного назначения, как правило, имеют многокомпонентный состав, что необходимо для получения матриц с требуемыми характеристиками адгезии, прочности, ударостойкости, тепло- и влагостойкости. Так, наличие в структуре полимерной матрицы высокомолекулярных модификаторов (термопластов, каучуков и др.) с повышенной пластичностью повышает ее стойкость к образованию и росту микротрещин при разрушении, что способствует увеличению эксплуатационных характеристик ПКМ и ресурса изделий [16, 17].

При пропитке армирующего наполнителя это может привести к неравномерности распределения компонентов связующего в объеме армирующего наполнителя, а также к уменьшению полноты заполнения межволоконного пространства, появлению воздушных полостей на границах раздела и, как следствие, к снижению механических и эксплуатационных характеристик ПКМ. Кроме того, форма и размеры элементарных ячеек свободного пространства армирующего наполнителя, заполняемого связующим, могут влиять на процессы структурообразования полимерной матрицы. Фазовому разделению в отверждающихся многокомпонентных полимерных системах посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ [17–19]. Эти явления могут наблюдаться также на стадиях приготовления связующих и в процессе их хранения [18].

Изучение процессов взаимодействия расплавных многокомпонентных связующих с армирующим наполнителем и особенностей формирования структуры полимерной матрицы – важная задача при разработке составов и технологий изготовления ПКМ со свойствами, высокий уровень которых требуется для создания изделий современной и перспективной техники. Цель данной работы – исследование особенностей формирования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного расплавного эпоксидного связующего и тканого армирующего наполнителя из арамидных волокон.

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») [20, 21].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является органопластик на основе ткани из арамидного волокна российского производства и многокомпонентного расплавного эпоксидного связующего, в состав которого, кроме эпоксидных олигомеров и отвердителя, входили порошкообразные полисульфоны как модифицирующие компоненты (А и Б) для повышения деформативности и трещиностойкости полимерной матрицы и обеспечения адгезии к арамидному волокну. В качестве армирующего наполнителя в органопластике использовали ткань сатинового переплетения с поверхностной плотностью 90 г/м² из арамидных волокон Русар с линейной плотностью 14,3 текс.

Органопластик изготавливали методом автоклавного формования пакета, собранного из слоев препрега. Препрег изготавливали на пропиточной установке Coatema путем пропитки арамидной ткани связующим, подвергнутым нагреву для получения расплава. Из отформованных плит органопластика методом механической обработки изготавливали образцы для проведения механических испытаний и исследования микроструктуры. Физико-механические свойства органопластика, изготовленного для проведения микроструктурных исследований, имеют следующие значения: плотность 1,35 г/см³, прочность при растяжении 750 МПа, модуль упругости 3,5 ГПа, прочность при сжатии 20 МПа, прочность при изгибе 48 МПа, прочность при межслойном сдвиге 35 МПа.

При подготовке к микроструктурным исследованиям образцы органопластика разделяли на две части с образованием двух поверхностей расслоения, на одной из которых после расслоения оставался преимущественно слой матрицы, на другой – слой арамидной ткани. После чего расслоенные образцы органопластика приклеивали с помощью токопроводящего углеродного клея к специальным держателям образцов. Микроструктуру обеих поверхностей расслоения образцов из органопластиков исследовали на сканирующем электронном микроскопе модели TESCAN VEGA 3XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 15000$ по методике, описанной в работе [22]. Количественную обработку полученных микроструктурных данных проводили на серии микрофотографий при различных увеличениях с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScopeColor (разработчик ООО «Системы для микроскопии и анализа»).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Проведенные исследования микроструктуры органопластика на основе тканого армирующего наполнителя из арамидных волокон и многокомпонентного расплавного эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном, показали (рис. 1), что в микроструктуре полимерной матрицы присутствуют зоны с различными фазовыми образованиями, отличающимися друг от друга строением и размерами:

- однофазовая микроструктура с однородным микродисперсным строением, характерная для полимерной матрицы из эпоксидного полимера, не содержащего полисульфонов;
- двухфазовая микроструктура, содержащая сферические образования различного диаметра (0,5–1 и 1–10 мкм), характерная для полимерной матрицы из эпоксидного полимера, модифицированного полисульфонами;
- многофазовая микроструктура полимерной матрицы с наличием рыхло упакованных структурных элементов неправильной формы и микродефектов, образовавшихся, по-видимому, из остатков непрореагировавших компонентов.

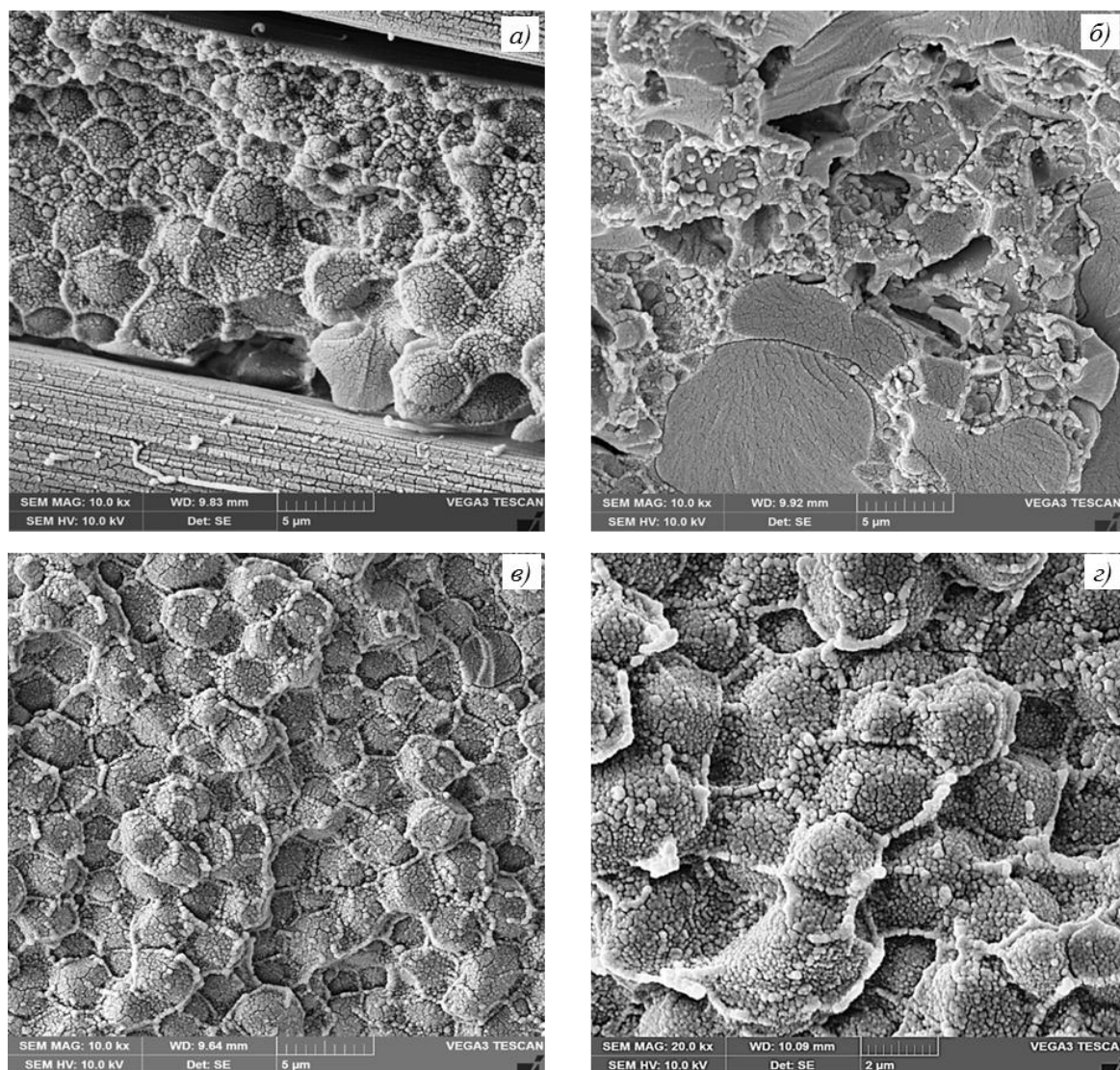


Рис. 1. Фазовая микроструктура (а–в – $\times 10000$; г – $\times 20000$) отвержденного расплавленного эпоксидного связующего в органопластике:

а – область многофазовой микроструктуры между волокнами; б – участок с неравномерным совмещением фаз модификатора с эпоксидной смолой; в, г – прослойки эпоксидного полимера между фазой модификатора округлой формы

Таким образом, в микроструктуре отвержденной полимерной матрицы органо-пластика, изготовленного с использованием многокомпонентного расплавленного эпоксидного связующего, содержащего модификатор полисульфон, имеются зоны с однофазовой и многофазовой структурами, а также области, содержащие структурные несовершенства и дефекты. Формирование такой фазовой структуры полимерной матрицы можно объяснить особенностями процесса пропитки арамидной ткани расплавленным многокомпонентным эпоксидным связующим при изготовлении препрега. Равномерность распределения компонентов связующего в армирующем наполнителе зависит от структурных и химических параметров самих компонентов (молекулярная масса, стерические параметры, адсорбция к волокну и т. д.), а также от плотности упаковки арамидных волокон в различных микрообъемах армирующего наполнителя (нити, ткани, межслойное пространство). Более крупные фазовые образования модификатора полисульфона, присутствующие в расплаве связующего, очевидно, не проникают

в межволоконное пространство внутри нити, где плотность расположения волокон высокая, а концентрируются между нитями или слоями ткани.

На рис. 2 и 3 показаны микроструктуры поверхности расслоения органопластика, на которой остались «оголенные» (после отслоения матрицы) арамидные волокна. На приведенных фотографиях микроструктур видно, что полимерная матрица неравномерно распределена между отдельными волокнами. На поверхности расслоения органопластика обнаружены участки ткани как с прослойками матрицы между отдельными волокнами (рис. 2, в; 3, а, б), так и участки, где прослойки матрицы между волокнами практически отсутствуют (рис. 2, г; 3, в, г). Следует отметить, что толщина прослоек полимерной матрицы между волокнами значительно различается по размерам – от 0 до 10 мкм. Неравномерность распределения полимерной матрицы в объеме ПКМ обусловлена различной плотностью упаковки армирующих волокон, что влияет на процесс проникновения компонентов связующего в межволоконное пространство на стадии пропитки армирующего наполнителя.

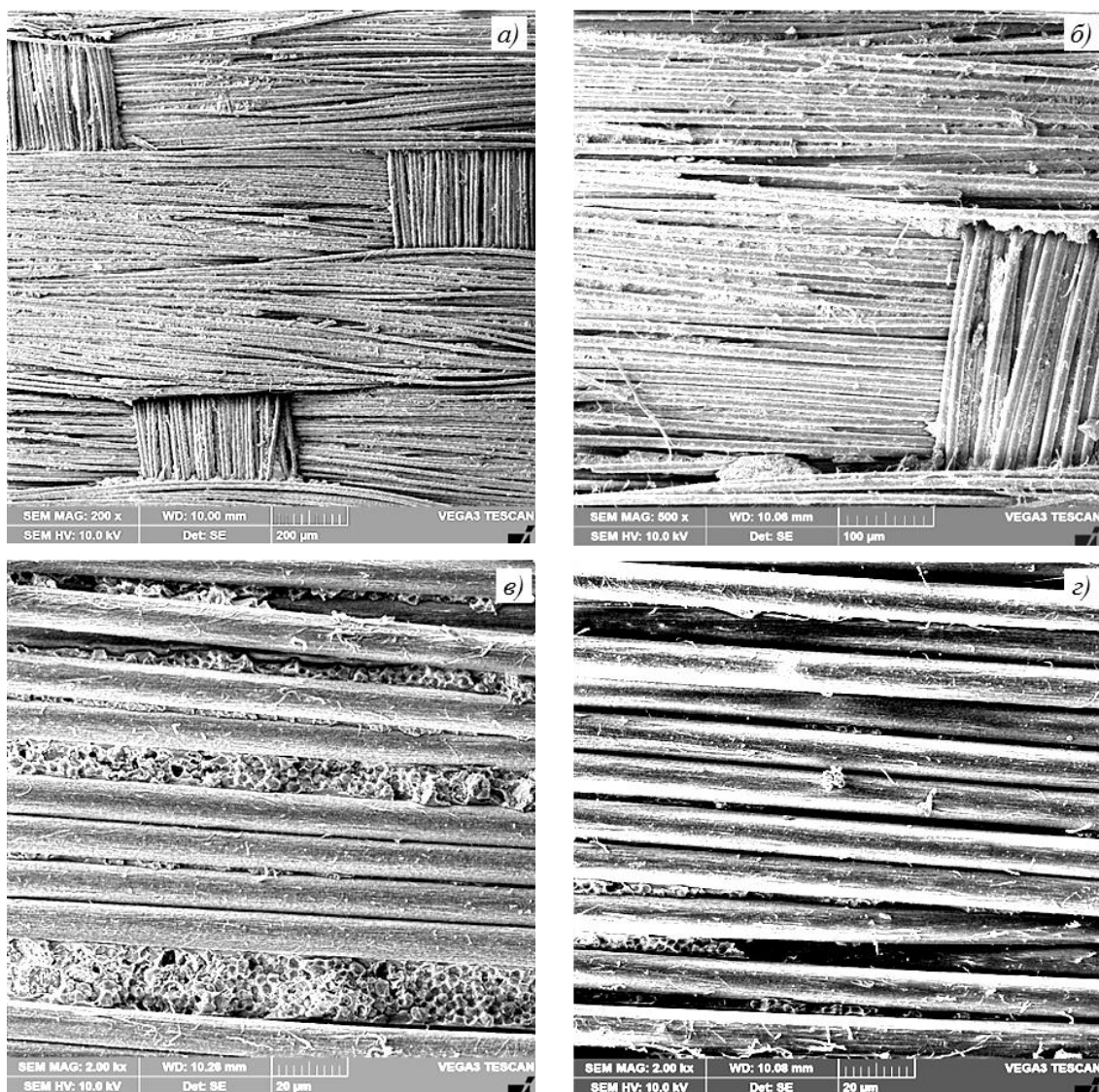


Рис. 2. Микроструктура (а – $\times 200$; б – $\times 500$; в, г – $\times 2000$) поверхности расслоения органо-пластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с тканью):

а, б – общий вид участка поверхности волокон в ткани; в – поверхность волокон и прослойки матрицы между ними; г – поверхность волокон без прослоек матрицы между ними

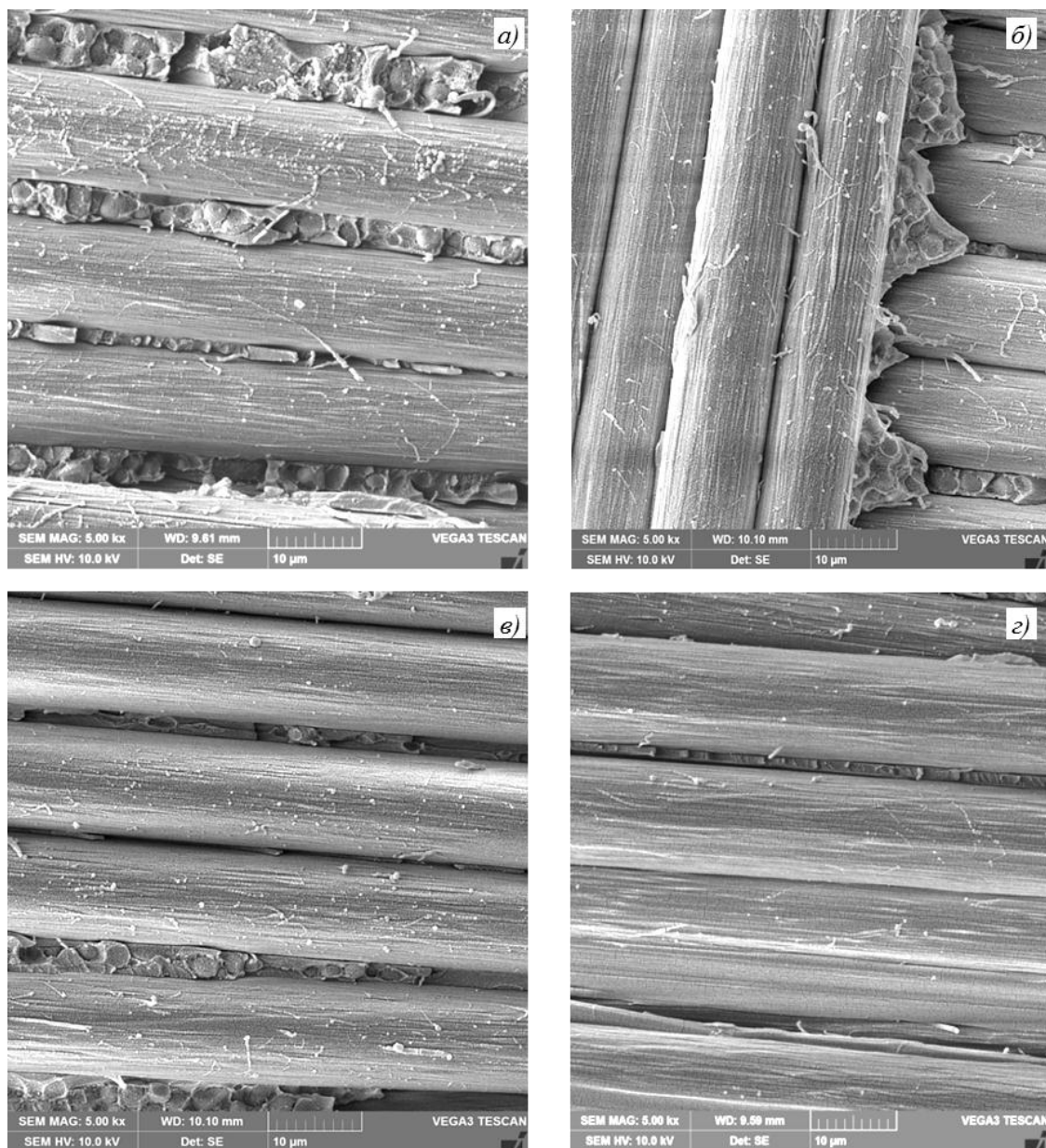


Рис. 3. Микроструктура ($\times 5000$) поверхности расслоения органопластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с тканью):

а, б – поверхность волокон и прослойки матрицы между ними; *в, г* – поверхность волокон без прослоек матрицы между ними

На рис. 4 и 5 показаны микроструктуры поверхности расслоения органопластика, на которой осталась пленка полимерной матрицы с отпечатками (репликами) отслоенных арамидных волокон. В этой пленке матрицы хорошо видна продольная ориентация, присущая поверхности арамидных волокон (реплика волокон). Для полимерной матрицы, находящейся в межволоконном пространстве внутри нити, где расстояние между волокнами минимальное, характерна однородная микродисперсная структура. Аналогичная структура также присуща пленке полимерной матрицы на поверхности арамидных волокон. Таким образом, полученные данные микроструктурных исследований свидетельствуют о том, что в зонах с плотной упаковкой волокон (в нитях) и у поверхности волокон формируется тонкий слой эпоксидного полимера с однофазовой структурой.

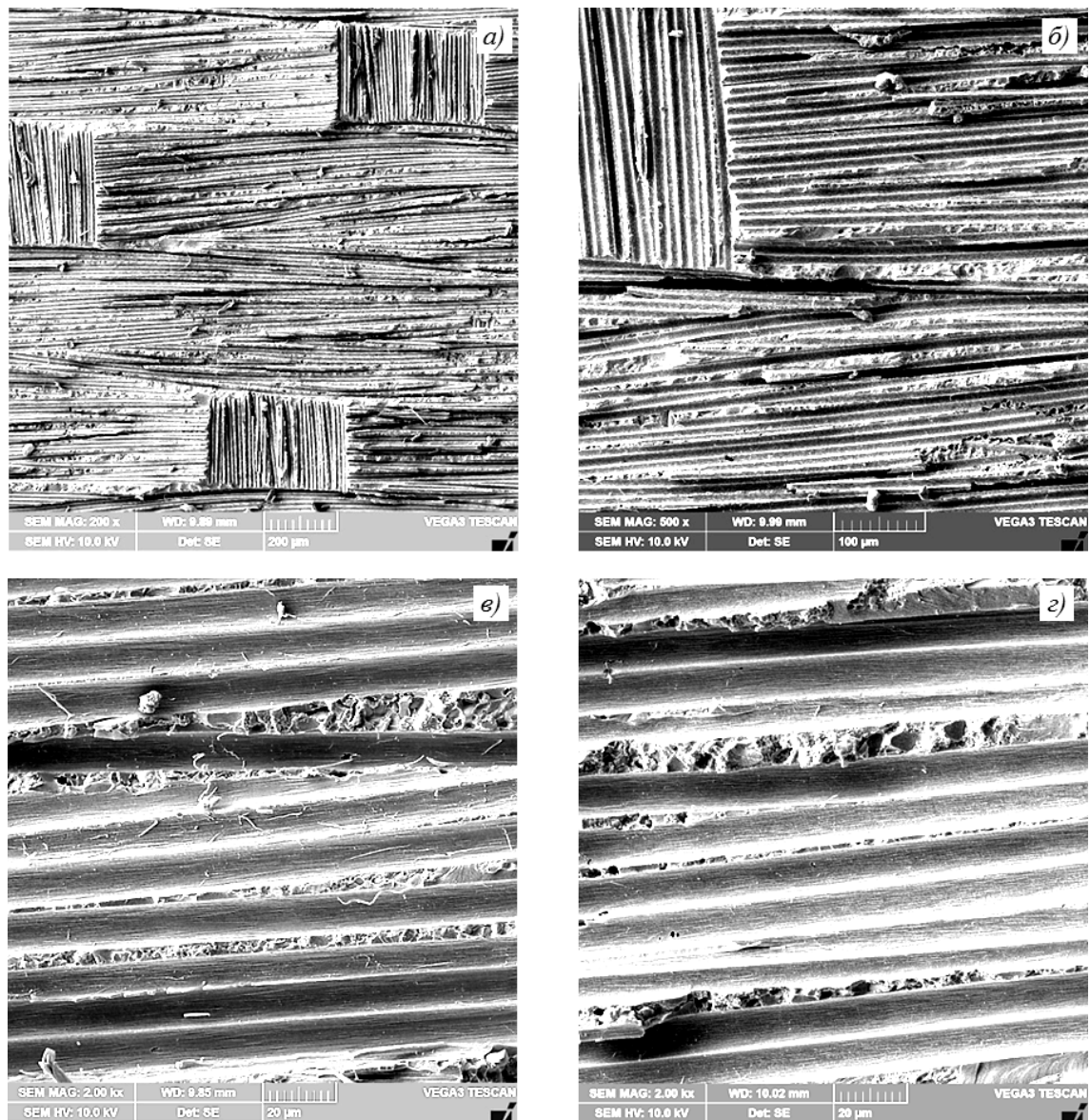


Рис. 4. Микроструктура (*a* – $\times 200$; *b* – $\times 500$; *в*, *г* – $\times 2000$) поверхности расслоения органо-пластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с матрицей):

a – общий вид пленки матрицы, отслоившейся от волокон; *b* – участок пленки матрицы, отслоившейся от волокон; *в*, *г* – реплика поверхности волокон в пленке матрицы, отслоившейся от волокон

Для матрицы, расположенной в межволоконном пространстве с увеличенными расстояниями между волокнами, а также между слоями ткани характерна двухфазовая микроструктура, в которой наряду с микродисперсной структурой эпоксидного полимера видны сферические образования размерами от 1 до 10 мкм, присущие, по-видимому, частицам порошкообразного модификатора (полисульфона).

Проведенный анализ микроструктуры полимерной матрицы в органопластике позволил предположить, что при пропитке армирующего наполнителя многокомпонентным расплавленным связующим, модифицированным полисульфоном, компоненты связующего заполняют межволоконное пространство неравномерно. В первую очередь межволоконное пространство заполняется эпоксидным олигомером и отвердителем, которые при отверждении формируют полимерную матрицу с однофазовой структурой. Далее, если позволяет расстояние между волокнами, в межволоконное пространство

поступает компонент с более крупными фазовыми образованиями (полисульфон). В результате после отверждения формируется двухфазовая структура полимерной матрицы, в которой микродисперсная однородная фаза эпоксидного полимера сочетается со второй фазой, состоящей из частиц полисульфона.

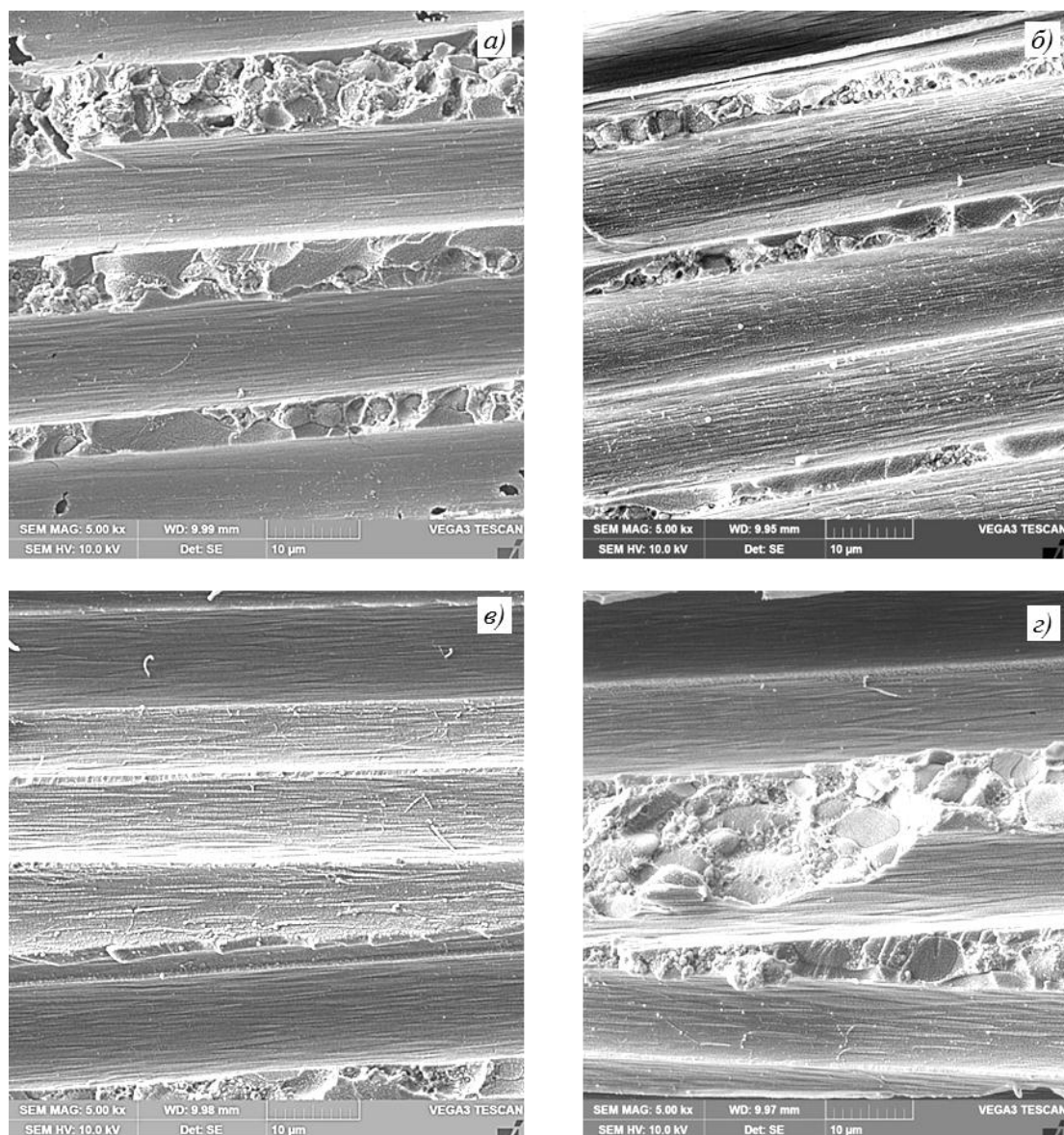


Рис. 5. Микроструктура ($\times 5000$) поверхности расслоения органопластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с матрицей):

а, г – реплика поверхности волокон в пленке матрицы после их отслоения и прослойки матрицы между ними; *б, в* – реплика поверхности волокон в пленке матрицы после их отслоения

Описанный процесс формирования фазовой микроструктуры полимерной матрицы в органопластике, изготовленном на основе ткани из арамидных волокон и расплавленного многокомпонентного связующего, наглядно иллюстрирует схема распределения компонентов связующего (эпоксидного олигомера и модификаторов А и Б) между волокнами (рис. 6). Видно, что полимерная матрица в органопластике, армированном арамидной тканью, имеет зоны с различной микроструктурой. Однофазовая структура эпоксидного полимера характерна как для зон с высокой плотностью упаковки арамидных волокон, так и для пленки матрицы на их поверхности. Многофазовую

микроструктуру имеет полимерная матрица между слоями ткани и между волокнами в нитях, где ширина межволоконного пространства достаточно большая для проникновения модифицирующих компонентов расплавного связующего.

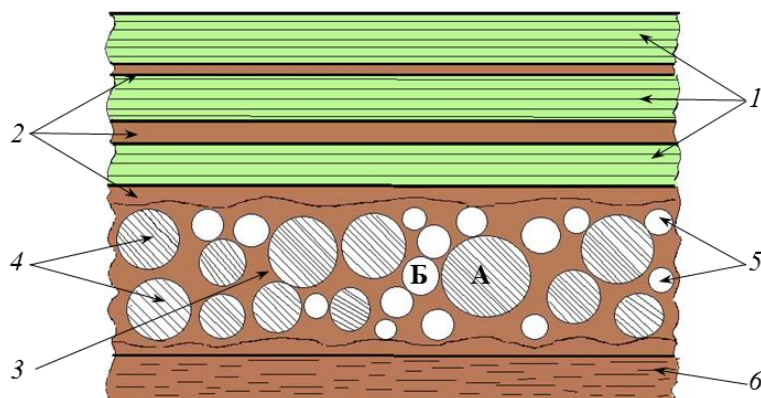


Рис. 6. Схема распределения компонентов многофазового связующего между волокнами в органопластике:

1 – поверхность волокон; 2 – пленка матрицы с однофазовой микроструктурой; 3 – пленка матрицы с многофазовой микроструктурой; 4 – частицы модификатора А; 5 – частицы модификатора Б; 6 – реплика поверхности волокна в пленке матрицы с однофазовой структурой

Заключения

Показано, что при изготовлении органопластика процесс пропитки ткани из арамидных волокон многокомпонентным расплавным эпоксидным связующим, содержащим порошкообразные полисульфоны, имеет некоторые особенности: для микроструктуры полимерной матрицы в органопластике характерна фазовая неоднородность; в межволоконное пространство в нити/ткани с плотноупакованными волокнами проникают компоненты эпоксидного связующего и отвердитель; более широкое пространство между волокнами в нитях и между слоями ткани заполняется эпоксидной смолой, отвердителем и частицами полисульфона.

Установлено, что в зонах с плотной упаковкой волокон (расстояние между волокнами 0,1–0,3 мкм) микроструктура полимерной матрицы имеет однофазовое микродисперсное строение. В зонах с менее плотной упаковкой волокон (с расстоянием между ними более 0,5 мкм) микроструктура полимерной матрицы имеет двухфазовое строение и включает сферические образования из полисульфона различного диаметра (от 0,5 до 1 мкм и от 1 до 10 мкм).

Результаты исследования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике подтвердили, что при изготовлении органопластиков на основе арамидной ткани и расплавного многокомпонентного эпоксидного связующего имеет место перераспределение компонентов связующего в межволоконном пространстве армирующего наполнителя, что приводит к увеличению содержания порошкообразного модификатора (полисульфона) между нитями и слоями ткани и образованию двухфазовой структуры.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ФГУП «ВИАМ» С.И. Войнова и Г.С. Кулагину за предоставленные образцы материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.

3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2. С. 47–58.
6. Tikhonov I.V., Tokarev A.V., Shorin S.V. et al. Russian aramid fibres: past–present–future // Fibre Chemistry. 2013. No. 5. P. 1–8.
7. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
8. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Наука, 1976. 232 с.
9. Derombise G., Chailleux E., Forest B. et al. Long-term mechanical behavior of aramid fibers in seawater // Polymer Engineering & Science. 2011. Vol. 51. No. 7. P. 1366–1375.
10. De Ruijter C., Jager W.F., Li L., Picken S.J. Lyotropic rod-coil poly (amide-block-aramid) alternating block copolymers: phase behavior and structure // Macromolecules. 2006. Vol. 39. No. 13. P. 4411–4417.
11. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. Degradation of aramid fibers under alkaline and neutral conditions: Relations between the chemical characteristics and mechanical properties // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116. No. 5. P. 888–898.
12. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Железина Г.Ф. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органопластиков и характер ее разрушения в условиях изгиба // Вопросы материаловедения. 2016. №3 (87). С. 104–114.
13. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
14. Bielawski R. Composite materials in military aviation and selected problems with implementation // Review of the Air Force Academy. 2017. No. 1 (33). P. 11–16.
15. Войнов С.И., Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Ямщикова Г.А. Влияние внешней среды на свойства органопластика, полученного методом пропитки под давлением (RTM) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-72-78.
16. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Арамидный слоисто-тканый материал для защиты от баллистических и ударных воздействий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №9. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-6-6.
17. Деев И.С., Кобец Л.П., Новиков В.У., Козицкий Д.В. Влияние некоторых параметров технологии на структурообразование полимерной матрицы в композитах // Материаловедение. 2002. №9. С. 10–21.
18. Кулагина Г.С., Коробова А.В., Ильичев А.В., Железина Г.Ф. Физические и физико-механические свойства антифрикционного органопластика на основе комбинированного тканого наполнителя и эпоксидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10 (58). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-8-8.
19. Li C.S., Zhan M.S., Huag X.C. et al. Hydrothermal aging mechanisms of aramid fibers via synchrotron small-angle X-ray scattering and dynamic thermal mechanical analysis // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 128. No. 2. P. 1291–1296.
20. 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. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
21. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
22. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.

УДК 667.621

С.И. Мишкин¹, С.С. Малаховский¹

БЫСТРООТВЕРЖДАЕМЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ И ПРЕПРЕГИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-32-40

Представлен обзор о быстроотверждаемых связующих и препрегах, с помощью которых появляется возможность получения готового изделия за считанные минуты. Показано, что основными областями применения быстроотверждаемых связующих и препрегов является автомобильная промышленность, строительство и транспорт. Показано, что такие композиционные материалы имеют ряд преимуществ, в том числе экономических, при производстве мало- и крупногабаритных деталей. Приведены данные о компаниях-производителях и свойства выпускаемых ими марок быстроотверждаемых связующих и препрегов.

Ключевые слова: быстроотверждаемые связующие, быстроотверждаемые препреги, прессовый метод формования углепластиков, RTM (Resin Transfer Molding), отверждение, температура стеклования.

S.I. Mishkin¹, S.S. Malakhovskiy¹

FAST CURING RESINS AND PREPREGS: RECEIVING, PROPERTIES AND AREAS OF APPLICATION (review)

In article presented a review about fast curing resins and prepregs by means of which there is possibility of receiving finished product in only a few minutes is provided. Showed, that the main scopes of fast curing resins and prepregs is automotive industry, construction and transport. Showed, that such composite materials have number of advantages, including economic, by production small and large-size details. Data on the manufacturing companies are provided in article and properties of brands let out by them fast curing resins and prepregs.

Keywords: fast cure resins, fast cure prepregs, press method of forming CFRP, RTM (Resin Transfer Molding), hardening, glass temperature.

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

За последние двадцать лет объем выпуска полимерных композиционных материалов (ПКМ) утроился, что объясняется постоянно растущим спросом как в гражданском, так и в военном секторах. В настоящее время в авиа- и машиностроительных отраслях предъявляются все более жесткие требования к производству ПКМ [1, 2]. К ним относятся: повышение эксплуатационных характеристик (таких как износостойкость, прочность и т. п.), снижение затрат на производство, высокие экологические требования (отказ от использования органических растворителей и исключение вредных для человека и окружающей среды соединений) и удешевление стоимости конечного продукта. Без перечисленных аспектов невозможно представить стабильный и растущий рынок [3, 4].

Для выполнения вышеуказанных требований в западных странах в последние годы стали разрабатывать быстроотверждаемые связующие и препреги, которые позволяют сократить в разы технологический цикл производства детали. При этом данные

ПКМ обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Высокая производительность способствует уменьшению затрат на серийное производство, что является актуальной задачей, например, для автомобилестроения. Разработкой таких материалов и полуфабрикатов занимаются не только в странах Европы (Великобритания, Нидерланды, Бельгия), но также в США и Японии (компании Toho Tenax и Mitsubishi Rayon Co Ltd). Новые быстроотверждаемые препреги и изделия из них обладают комплексом уникальных свойств, таких как:

- продолжительность отверждения от 2 до 5 мин;
- высокая температура стеклования готового ПКМ – до 170°C;
- различные методы формования – пресс, автоклав, вакуумный мешок, RTM;
- подходят для автоматического раскроя;
- низкие затраты энергии (не нужно охлаждать форму и деталь);
- гладкая поверхность получаемых изделий;
- возможность выкладки изделий сложной геометрической формы;
- хранение препрега при комнатной температуре до 30 дней (6 мес при температуре -18°C).

Одним из направлений развития ПКМ на основе быстроотверждаемых связующих стало появление SMC-материалов, позволяющих в условиях средне- и крупносерийного производства получать изделия по традиционной прессовой технологии. SMC-материалы представляют собой листовые пресс-материалы на основе олигомеров (полиэфирной или винилэфирной смол), армированные коротковолокнистым наполнителем (преимущественно стеклянным), содержащие также те или иные сочетания специальных добавок. Продолжительность изготовления изделий из SMC-материалов составляет около 30 с на 1 мм толщины изделия благодаря уникальному составу быстроотверждаемого связующего. Широкий спектр доступных компонентов обеспечивает многообразие возможных комбинаций при создании SMC-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») [3].

Способы создания быстроотверждаемых связующих

Разработка быстроотверждаемых связующих является сложной задачей, пути решения которой зависят от технологии формования изделия и дальнейшего ее применения. Одной из актуальных задач, которая до сих пор не реализована российскими учеными, является создание быстроотверждаемого связующего для препрегов. Первые попытки создания быстроотверждаемых композиций для препреговой технологии предпринимались еще в конце XX века и продолжают в лидирующих экономиках мира. Непрерывное расширение использования термореактивных матриц (в основном эпоксидных и фенолформальдегидных) в сложных деталях конструкций автомобилей и самолетов стимулирует производителей к минимальным издержкам (минимизация продолжительности процесса отверждения) при максимальном объеме выпуска готовой продукции [5, 6].

Основной задачей в разработке быстроотверждаемых ПКМ является подбор необходимого отвердителя. От правильного выбора отвердителя зависят скорость протекания реакции, температура и методы переработки, а также хранение препрега и самого связующего.

В 1981 г. разработан катализатор для инициирования эпоксидной полимеризации. Катализатор, который состоял из алюминиевого комплекса и активного соединения кремния, образовывал кислоту Бренстеда и вызывал быстрое отверждение эпоксидной смолы при низких температурах [7, 8].

Важной задачей является увеличение жизнеспособности быстроотверждаемых связующих и препрегов. Срок хранения препрегов может достигать более 30 дней даже при комнатной температуре. В связи с этим возникла необходимость в создании капсулированных катализаторов – соединений внутри защищающей микросферы, которые не реагировали с функциональными группами смол при комнатных условиях, а высвобождались и вступали бы в реакцию отверждения при нагреве до определенной температуры.

В работе [9] авторы создавали микрокапсулы, содержащие алюминиевые комплексы (рис. 1), путем межфазной полимеризации изоцианата. Микрокапсулы покрывали слоем поли-(мочевиноуретановой) смолы, которая разрушалась при температуре выше температуры стеклования (T_g) и высвобождала каталитический комплекс в систему, содержащую эпоксидные смолы. Такие термочувствительные микрокапсулы, содержащие комплекс катализатора, сохраняли свою активность при комнатной температуре. Авторам удалось не только ускорить процесс отверждения, но и продлить срок хранения полученной системы.

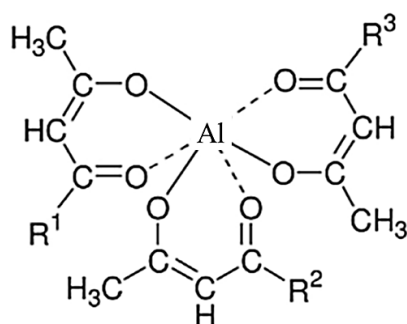


Рис. 1. Химическая структура алюминиевого комплекса (R^1 , R^2 , R^3 соответственно $—OC_2H_5$ или $—CH_3$)

Для формования углепластика методом RTM (Resin Transfer Molding) требуется, чтобы эпоксидное связующее имело низкую вязкость и длительное время гелеобразования при комнатной температуре для заполнения всей формы и быстрого отверждения гетеросистемы. Одновременно ставится задача по сокращению цикла отверждения, которая может быть решена благодаря использованию производных имидазола. В исследовании [10] авторы снижают вязкость системы до 0,25 Па·с и увеличивают время гелеобразования связующего путем добавления разбавителя диглицидилового эфира 1,4-бутандиола, а использование отвердителя-катализатора 1-бензил-2-метиимидазола сокращает продолжительность отверждения.

В работе [11] также использовали производные имидазола в качестве отвердителя. Авторы получили 1-(дифенилфосфинил)-1Н-имидазол (ДФФИО) путем синтеза дифенилфосфинил хлорида с имидазолом на катализаторах – 3-этиламино и дихлорметаном. Полученное вещество использовали в качестве отверждающего агента в эпоксидной смоле (диглицидиловый эфир бисфенола А). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что ДФФИО присоединяется к эпоксидным группам, заменяет гидроксильные группы, затем высвобождает один алкилзамещенный имидазол, который действует как активный катализатор в течение всего процесса отверждения. Отверждение эпоксидной системы составило 6,5 мин при температуре стеклования 155°C. Соединение 1-(дифенилфосфинил)-1Н-имидазол выступает как отличный латентный отверждающий агент для эпоксидных смол. Включение в 1-(дифенилфосфинил)-1Н-имидазол атомов фосфора придает отверждающимся эпоксидным матрицам дополнительную пожаробезопасность, выступая параллельно в качестве антипирена.

Анализ научно-технических литературных данных по используемым отвердителям в быстроотверждаемых связующих показал, что они могут быть капсулированы в защищающую микросферу либо представлять собой латентные отвердители. Представленные варианты отвердителей в быстроотверждаемых связующих являются возможными способами получения требуемых технологических характеристик. Составы всех быстроотверждаемых связующих и препрегов, которые широко представлены на рынке, являются коммерческой тайной производителя и достоверно неизвестно, какой тип отвердителя применяется в той или иной композиции.

Производители и области применения связующих и препрегов быстрого отверждения

В настоящее время выпускается довольно широкий ассортимент связующих и препрегов быстрого отверждения в основном на эпоксидных (реже на фенолформальдегидных) смолах с углеродными и стеклянными наполнителями.

Во ФГУП «ВИАМ» имеется опыт разработки быстроотверждаемых связующих для препреговой технологии формования на основе фенолформальдегидных смол. Например, связующее марки РС-Н обладает комплексом физико-химических и технологических свойств на уровне зарубежных аналогов, таких как Cusom 799HE (компания Cytec Engineered Materials) и HexPly M41 (фирма Hexcel), которые применяются в качестве самозатухающих и слабодымящих материалов интерьера пассажирских самолетов. Стеклопрепреги на основе отечественного связующего РС-Н имеют ряд преимуществ, одним из которых является срок хранения: жизнеспособность – не менее 3 мес при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$, в то время как у зарубежных аналогов этот показатель не превышает одного месяца.

Дальнейшая модификация связующего РС-Н привела к разработке быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего марки ВСФ-16М для получения изделий из трехслойных сотовых панелей по технологии *crush core*. Отвердитель для данного фенолформальдегидного связующего обеспечивает сокращение время гелеобразования до 20 мин при температуре 140°C при сохранении жизнеспособности связующего в препреге при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 4 мес [12]. Необходимо отметить, что физико-механические показатели трехслойной сотовой панели, изготовленной из препрегов на основе связующего ВСФ-16М методом прессового формования в ускоренном режиме, не уступают материалу, изготовленному по медленному режиму отверждения.

Таким образом, ФГУП «ВИАМ» обладает всеми необходимыми ресурсами и опытом для разработки и дальнейшего производства быстроотверждаемых связующих и препрегов на их основе, у которых будут еще меньшая продолжительность отверждения и повышенный комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств материалов.

Применение углепластиков позволило снизить массу изделий, однако процесс формования одного изделия автоклавным или прессовым методом может затянуться до нескольких часов, что невыгодно, например, для автоконцернов. Поэтому у крупных зарубежных компаний, занимающихся разработкой ПКМ, уже имеется широкий ассортимент быстроотверждаемых связующих и препрегов на их основе. Основным способом формования изделий из данных препрегов является метод прямого прессования. Процесс производства изделий состоит из нескольких этапов:

- автоматический раскрой препрега;
- выкладка препрега с заданным количеством слоев;
- разогрев пакета-заготовки и отверждение его в пресс-формах в течение 2–5 мин;
- извлечение изделия и механическая обработка при необходимости.

Весь процесс автоматизирован и требует минимального количества человеческих ресурсов. Кроме того, изделие в пресс-форме не надо охлаждать, что позволяет уменьшить энергетические затраты. Создание такого типа связующего обеспечивает быстрый цикл производства изделия, а значит, и большой объем выпускаемой готовой продукции.

Компания Dow Automotive Systems разработала быстроотверждаемое эпоксидное связующее марки VORAFORCE 5300, которое подходит для получения препрегов на углеродных и стеклянных волокнах. Продолжительность отверждения этого связующего составляет ~2 мин. Температура стеклования готового ПКМ достигает 160°C. Препрег подходит для изготовления деталей стойки ветрового стекла, стойки задней крыши, полки крыши, порога и усилителя двери автомобиля [13].

Компания FTI имеет в своем каталоге материалов быстроотверждающийся препрег на основе фенолформальдегидного связующего марки FibaRoll. Данное связующее отверждается в течение 4 мин и относится к пожаробезопасным недымящим продуктам, в котором содержание формальдегида не превышает 0,01%. Это позволяет применять полученные изделия как в гражданской авиации, так и в автомобилестроении.

Компания Hexion выпустила целую серию быстроотверждаемых связующих. Например, связующее марки EPICOTE Resin TRAC 06170 способно отверждаться за 0,75–3 мин при 120–135°C. Связующее марки EPICOTE Resin TRAC 06150 отверждается за 5–10 мин при 110–120°C. Чем выше температура, тем меньше требуется времени до полного отверждения. Выпускаемые марки связующих подходят для формования методами RTM и LCM (Liquid Composite Molding) таких деталей, как детали рамы, днища кузова и полов автомобиля, а также элементов лицевой поверхности – бампера и крыши капота. Компания Hexion тесно сотрудничает с немецким автогигантом BMW. Автомобили BMW 7 серии имеют 16 деталей из углепластика – панели порогов, крыша, внешняя отделка дверей и т. д. [14].

В другой серии автомобилей BMW – M4 GTS – бельгийская компания Solvay уже внедрила в капот машины быстроотверждаемый препрег на связующем марки MTR 760 (рис. 2). Получаемая прессовым методом деталь легко обрабатывается, а поверхность изделия не нуждается в дополнительной обработке для нанесения краски, что значительно удешевляет процесс. Применение такого вида углепластика не только позволило сократить массу детали на 40% по сравнению с аналогичной деталью из алюминия, но и повысить производительность технологического цикла [15].



Рис. 2. Капот автомобиля BMW M4 GTS, выполненный из углепластика на быстроотверждаемом связующем марки MTR 760 компании Solvay

Еще одним успешным опытом внедрения быстроотверждаемых препрегов может служить компания Mitsubishi Rayon Co (MRC) Ltd (Япония). Компания MRC совместно с автопроизводителем Nissan Motor Co Ltd с 2007 г. вела разработку быстроотверждающегося препрега для замены алюминиевых деталей в автомобилях. Компания Mitsubishi после многолетнего исследования выпустила в 2012 г. препрег марки Pyrofil TR361 E250S и успешно внедрила его в наружную панель спорткара Nissan 2014 GT-R. Препрег перерабатывается в готовое изделие прессовым методом с продолжительностью отверждения всего 5 мин [16].

Компания Hexcel, которая является одним из крупнейших поставщиков препрегов авиационного назначения, также сотрудничает с европейскими автомобилестроительными компаниями, например, с такой как Audi AG. Быстроотверждаемый препрег марки HexPly M77 применяется для выпуска крестового держателя двигателя V8 в моторном отсеке в автомобилях Audi R8. Внедрение углепластика позволило обеспечить снижение массы детали на 15% по сравнению с предыдущей версией из алюминиевого сплава. Препрег отверждается при температуре 150°C в течение 3 мин. Готовые изделия при этом имеют температуру стеклования 125°C.

Помимо препрега быстрого отверждения марки HexPly M77 компания Hexcel выпускает широкий ассортимент полуфабрикатов для товаров спортивной индустрии, одним из которых является препрег углепластика марки HexPly M78. Данный препрег отверждается за 7 мин при температуре 120°C. Однако жизнеспособность препрега HexPly M78 в 3 раза меньше, чем у препрега HexPly M77, и составляет две недели при 23°C.

В табл. 1 приводятся основные зарубежные компании-изготовители быстроотверждаемых препрегов и связующих с условиями их формования и температурами стеклования отвержденных композиций.

Таблица 1

**Компании-производители быстроотверждаемых препрегов и связующих,
условия их формования**

Компания	Страна	Марка препрега/ связующего	Свойства* и условия формования (давление и продолжительность)
Hexcel Corporation	США	Препрег HexPly M77 HF	$T_c=150^\circ\text{C}$ (0,6 МПа, 3 мин)
PRF Composite Materials	Великобритания	Препрег RP-570	$T_c=140^\circ\text{C}$ (1 МПа, 4 мин)
TenCate Corporate	Нидерланды	Препрег E732	$T_c=160^\circ\text{C}$ (0,6 МПа, 4 мин)
FTI Redefining Polymer Technology	Великобритания	Препрег FibaRoll (на фенолформальдегид- ном связующем)	$T_c=160^\circ\text{C}$ (0,6 МПа, 4 мин)
Hexion Inc.	США	Связующее EPICOTE Resin TRAC 06170	$T_c=145^\circ\text{C}$ (3 мин)
Solvay S.A.	Бельгия	Связующее MTR 760	$T_c=140^\circ\text{C}$ (5 мин)
Dow Automotive Systems	США	Связующее VORAFORCE 5300	$T_c=160^\circ\text{C}$ (2 мин)
SkyFlex SK Chemicals	Корея	Связующее L06	$T_c=140^\circ\text{C}$ (10 мин)
Mitsubishi Rayon Co Ltd	Япония	Препрег Pyrofil TR 361 E250S	Нет данных (5 мин)

* Температура стеклования – T_c .

Производители и области применения SMC-материалов

К одному из видов быстроотверждаемых препрегов необходимо отнести SMC-материалы. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны марки SMC-материалов на основе рубленого стеклянного волокна и винилэфирного и полиэфирного связующих. Полученные материалы обладают высоким уровнем сохранения эксплуатационных свойств, в том числе в условиях воздействия отрицательных и повышенных температур, влажности и ультрафиолетового излучения, а также характеризуются высокой пожарной безопасностью. SMC-препреги, разработанные во ФГУП «ВИАМ», характеризуются достаточной жизнеспособностью при хранении (более 90 сут), не требуют при формировании приложения высокого давления (давление прессования 10 МПа) и температуры. При рекомендуемой температуре формования 140–150°C продолжительность изготовления составляет не более 30 с на 1 мм толщины стенки изделия [17].

Основными областями применения SMC-материалов являются автомобилестроение (кузов, бампер), строительство (люки, ограждения), транспорт (железнодорожные вагоны, кабины) и электротехника (корпуса приборов).

Существует большое количество зарубежных производителей SMC-материалов, таких как фирмы Polynt и Menzolit (Италия), ВУК (Германия) и др. Материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», по уровню упруго-прочностных и специальных свойств аналогичны разработкам ведущих мировых фирм (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение свойств зарубежных и разработанных во ФГУП «ВИАМ» SMC-материалов

Свойства	Значения свойств для SMC-материалов	
	разработанных во ФГУП «ВИАМ»	зарубежных
Прочность при изгибе, МПа	143–174	117–152
Модуль упругости при изгибе, ГПа	11–13	8–15
Прочность при растяжении, МПа	59–78	55–73
Ударная вязкость, кДж/м ²	60–75	45–75
Горючесть	Трудногорючие	
Дымообразующая способность	Группы II–III (слабо- и среднедымящие)	

Заключения

Несмотря на то что в российских научных изданиях не так много публикаций, посвященных быстроотверждаемым связующим и препрегам, все больше научно-исследовательских предприятий страны начинают разработку подобных материалов. Анализ научно-технических литературных данных показал, что в настоящее время технология изготовления такого рода связующих и препрегов на их основе освоено рядом зарубежных компаний и с каждым годом находит все больше областей применения. Получаемые ПКМ не уступают по физико-механическим свойствам композиционным материалам, производимым на обычных полимерных матрицах медленного отверждения [18]. Внедрение быстроотверждаемых связующих и полуфабрикатов позволяет ускорить технологический процесс, повысить производительность, снизить энергетические затраты и расходный материал. Производство и применение угле- и стеклопрепрегов на данных связующих не требует покупки дополнительного специального оборудования, что является еще одним преимуществом, которое будет способствовать дальнейшему внедрению подобных материалов в различных отраслях народного хозяйства.

Необходимо отметить, что по данным работ [19], наибольшее применение ПКМ на основе углеродных волокон приходится на автомобилестроение (18%), аэрокосмическую отрасль (15%), а также спортивную индустрию (12%), которые являются

основными потребителями быстроотверждаемых препрегов (рис. 3). При снижении стоимости данных видов препрегов производители изделий из ПКМ будут отдавать предпочтение более энергоэффективным технологиям формования.

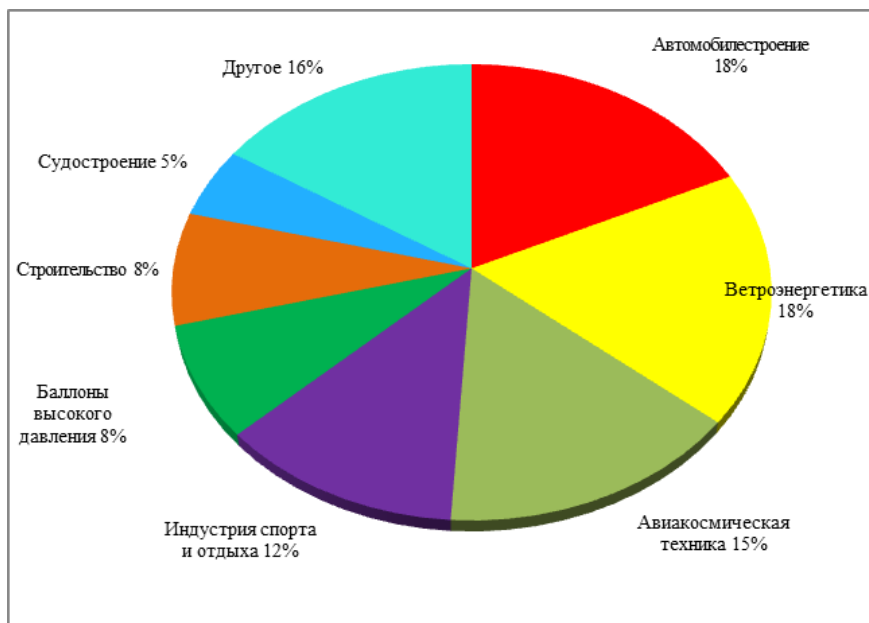


Рис. 3. Характерная мировая структура потребления углеродных материалов

Во ФГУП «ВИАМ» имеется перечень материалов, которые можно отнести к быстроотверждаемым, но существуют виды материалов, которые требуют разработки. Это касается препрегов с продолжительностью отверждения 2–5 мин. Специалисты ФГУП «ВИАМ» располагают всеми необходимыми материальными ресурсами и опытом для разработки быстроотверждаемых связующих и препрегов на их основе.

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. 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. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Hayase S., Ito T., Suzuki S., Wada M. Polymerization of cyclohexene oxide with Al(acac)₃-silanol catalyst // Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition. 1981. Vol. 19. No. 10. P. 2541–2550.

8. Hayase S., Ito T., Suzuki S., Wada M. Polymerization of cyclohexene oxide with aluminum complex-silanol catalysts. Part III. Dependence of catalytic activity on bulkiness of silanol and its intramolecular hydrogen bond // *Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition*. 1981. Vol. 19. No. 11. P. 2977–2985.
9. Kamiya K., Suzuki N. A low-temperature fast curing latent catalyst microencapsulated in a porous resin structure // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2016. Vol. 68. P. 333–340.
10. Wang Y., Lakho D.A., Yao D. Effect of Additives on the rheological Properties of Fast Curing epoxy resins // *Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2015. Vol. 67. No. 4. P. 132–134.
11. Xu Y.-J., Wang J., Tan Y. et al. A novel and feasible approach for one-pack flame-retardant epoxy resin with long pot life and fast curing // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 337. P. 30–39.
12. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 265–272.
13. Dow Automotive Systems. VORAFORC 5300 ultra-fast cure composite epoxy system [Электронный ресурс]. URL: <http://msdssearch.dow.com/> (дата обращения: 22.10.2018).
14. Hexion Responsible Chemistry. Epoxy Systems for Automotive Structural Components [Электронный ресурс]. URL: <https://www.hexion.com/en-US/applications/composites/automotive/structural/> (дата обращения: 24.10.2018).
15. Solvay [Электронный ресурс]. URL: <https://www.solvay.com/en/press-release/solvay-launches-new-rapid-cure-resin-system-mtr-760-manufacture-new-bmw-m4-gts-hoods> (дата обращения: 26.10.2018).
16. Malnati P. Ultra-thin, preformed laminate designs enable CFRP decklid manufacture at lower-than-expected mass and at cycle times approaching mass-production speed // *Composites World*. 2015. Vol. 1. No. 6. P. 62–64.
17. Коваленко А.В., Тундайкин К.О., Лукина А.И., Соколов И.И. Структура и свойства СМС-материалов на основе эпоксивинилэфирного и полиэфирного олигомеров // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №1 (25). Ст. 05. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 01.04.2019).
18. Groh F., Kappel E., Hühne C., Brymerski W. Investigation of fast curing epoxy resins regarding process induced distortions of reinforced composites // *Composite Structures*. 2018. Vol. 207. P. 923–934.
19. Тюнина А.В. Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка // *Полимерные материалы*. 2018. №2. С. 27–29.

УДК 666.7

А.С. Беспалов¹, Н.И. Неведов², И.С. Деев¹, Е.В. Куршев¹,
С.Л. Лонский¹, В.М. Бузник³

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ФТОРОЛИГОМЕРОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-41-51

Проанализированы свойства гидрофобизированных образцов высокопористого керамического материала типа ТЗМК (теплозащитные материалы кварцевые) на основе кварцевых волокон и проведена оценка влияния способа нанесения гидрофобных покрытий на краевой угол смачивания и профилометрию их поверхности. Проведены исследования структурных особенностей и показана равномерность нанесения гидрофобного покрытия на основе низкомолекулярных фторолигомеров марки ППУ-90. Доказана высокая эффективность применения фторированных парафинов для защиты высокопористых систем от губительного воздействия повышенной влажности.

Ключевые слова: теплозащитный материал, фторпарафин, гидрофобность, краевой угол смачивания, влагопоглощение, арктический климат.

A.S. Bespalov¹, N.I. Nefedov², I.S. Deev¹, E.V. Kurshev¹,
S.L. Lonsky¹, V.M. Bouznik³

FEATURES OF HYDROPHOBIZATION OF HIGH-POROUS CERAMIC MATERIALS USING FLUOROLIGOMERS

The properties of hydrophobized samples of high-porous ceramic material of the type TZMK based on quartz fibers are analyzed, and the influence of the method of applying hydrophobic coatings on the contact angle and their surface profilometry is evaluated. Structural features have been studied and the uniformity of hydrophobic coating application based on low molecular weight fluoroligomer brand PPU-90 has been shown. Proved high efficiency of fluorinated paraffins to protect high-porous systems from the damaging effects of high humidity.

Keywords: heat-proof material, fluoroparaffin, hydrophobicity, contact angle, moisture absorption, arctic climate.

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

²Общество с ограниченной ответственностью «БАСФ-Хеметалл» [«BASF-Chemetall» GmbH]; e-mail: presse.kontakt@basf.com

³Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет [National Research Tomsk State University]; e-mail: rector@tsu.ru

Введение

Развитие фундаментальной и прикладной наук, научно-производственных отраслей, в том числе авиационно-космической, связано с материаловедением. Важную часть в данной области занимает получение высокотемпературных теплозащитных материалов и разработка способов их защиты от воздействия негативных факторов окружающей среды – например, от влаги и воды. Значительную часть ранее проведенных исследований, связанных с разработкой гидрофобных и антиобледенительных покрытий,

занимали кремнийорганические соединения. В последние десятилетия для данных целей больше внимания стало уделяться фторполимерам [1–6], которые представляют собой отдельный кластер высокомолекулярных соединений и используются в промышленности в качестве протекторных, триботехнических, электроизоляционных и биосовместимых материалов. Имеется опыт получения покрытий на поверхностях различной природы – как металлической, так и неметаллической, их добавляют в лакокрасочные материалы в качестве модификатора для управления свойствами изделий. Недостатками большинства фторполимеров являются их нерастворимость в промышленно используемых растворителях, высокие значения температур плавления и вязкости расплавов, плохая адгезия к твердым поверхностям, что приводит к ряду технологических проблем при создании из них покрытий. Поэтому внимание исследователей привлекают фторолигомеры с длиной цепи несколько десятков звеньев, к ним, например, относятся фторпарафины и теломерные растворы тетрафторэтилена (ТФЭ). Эти материалы пластичны, легко наносятся на твердые шероховатые поверхности, их возможно наносить жидкофазным способом через растворы и расплавы фторпарафинов с низкой вязкостью при относительно низких температурах.

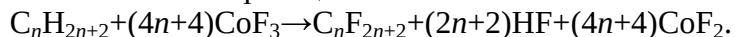
Ранее проводились исследования по модификации лакокрасочных покрытий, в частности разработанного во ФГУП «ВИАМ» фторопластового лака, и поверхности подложки, на которую наносили данный гидрофобный лак [7]. Повышение гидрофобности системы происходило путем введения дополнительного гидрофобного вещества (теломеров ТФЭ) и изменения морфологии поверхности введением ультрадисперсных порошков. Данная гидрофобная система позволила повысить краевой угол смачивания поверхности подложки из алюминиевого сплава марки Д16-АТ каплей воды с 92,5 до 100,4 градуса.

В данной статье приводятся результаты исследования по нанесению фторированных парафинов марки ППУ-90 на подложку пористого керамического материала типа ТЗМК (теплозащитный материал кварцевый) с целью придания высокогидрофобных свойств.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.3. «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Фторпарафины – это фторуглероды, полученные замещением водорода на фтор в углеводородных парафинах с применением в качестве фторирующего агента трифторида кобальта, что можно описать реакцией



Реакция проводится при температуре 350°C. В первой части процесса CoF_2 переходит в CoF_3 , присоединяя фтор, а на второй – CoF_3 фторирует углеводороды. Таким образом в непрерывном цикле замещаются все атомы водорода на фтор. Чередувание этих стадий делает процесс, по существу, непрерывным. Точно так же как и фторид кобальта ведут себя и другие соли, в частности – CeF_4 , AgF_2 , MnF_3 .

По причине своих особенностей фторпарафины высокоэффективны при создании гидрофобных покрытий, получаемых простым втиранием, – например, в качестве основы для лыжных мазей. Фторпарафины относятся к низкомолекулярным фторуглеродным системам, которые способны растворяться в сверхкритических флюидах – в частности, диоксиде углерода ($СК-CO_2$) [8], что позволяет получать фторуглеродные

покрытия толщиной от 10 нм. В то же время строение фторпарафинов и их свойства недостаточно изучены, можно отметить лишь проведение первоначальных исследований.

Фторпарафины, промышленно выпускаемые в АО «Галополимер», контролируют по внешнему виду и температуре плавления, именно эта температура определяет нумерацию марки товарных продуктов – ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180, фотографии которых в поляризованном свете представлены на рис. 1.

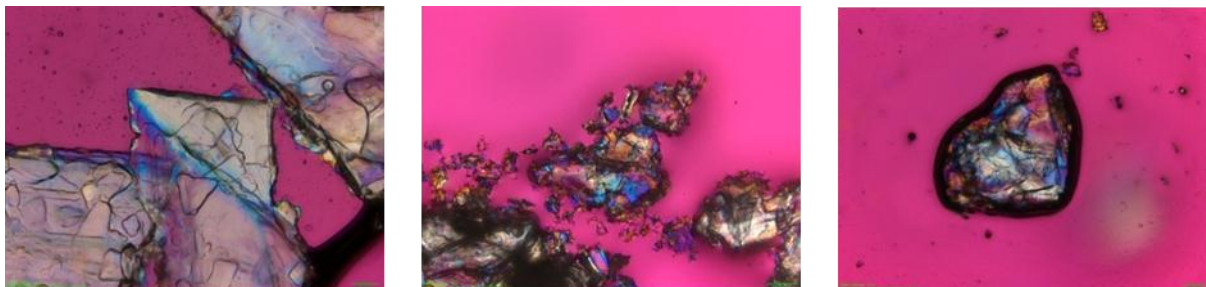


Рис. 1. Микрофотографии фторпарафинов, полученные с помощью оптического микроскопа (поляризованный свет)

Исследованиями ядерного магнитного резонанса ранее определена степень фторирования образцов, которая составляла 99,8%. Длина цепей данных фторуглеродов зависит от технологических параметров производства и может регулироваться, а на основании данных ядерного магнитного резонанса возможно оценить длину фторуглеродной цепи макромолекулы образцов. Так, для фторпарафина марки ППУ-120 длина составила 12 звеньев, а для ППУ-180: 23 звена [9]. Однако исследования не проводили на фторпарафинах марок ППУ-90 и ППУ-110.

Из результатов проведенных ранее термогравиметрического анализа (рис. 2) и масс-спектрометрии фторуглеродов, проводимых на синхронном термоанализаторе STA449F1 и квадрупольном масс-спектрометре QMS 403D, по термическим кривым видно, что заметная потеря массы парафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 начинается после плавления, и они фактически в полной мере переходят в газовую фазу при температурах 190, 230 и 340°C соответственно, что возможно связать с увеличением доли термически более стойких фторполимеров в ряду ППУ-90→ППУ-110→ППУ-180. По виду кривых можно утверждать об одностадийном разложении фторпарафинов при воздействии температур, несмотря на фракционность образцов (наличие олигомерного и полимерного компонентов). По-видимому, полимерная составляющая незначительна и не оказывает очевидного влияния на процесс термического разложения [10].

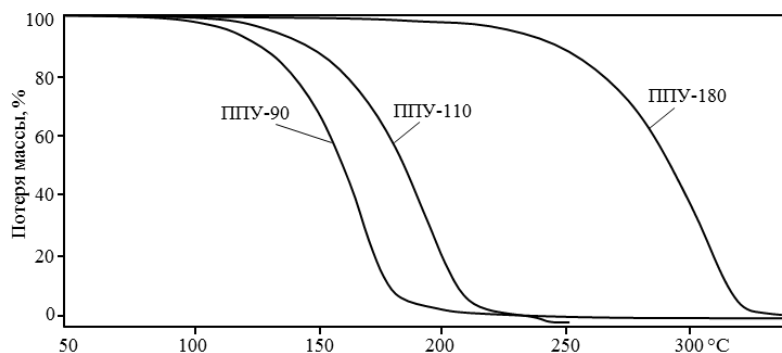


Рис. 2. ТГА-кривые при нагревании фторпарафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 в динамической атмосфере азота

На дифрактограмме исходного углеводородного парафина П-2 (рис. 3) наблюдался набор узких (кристаллических) рефлексов. Такой вид дифрактограммы свидетельствует о слоистом строении парафинов, образованных из коротких углеводородных цепей. У фторированных парафинов помимо пиков при малых значениях углов, характерных для углеводородных аналогов, появляются специфические особенности [11].

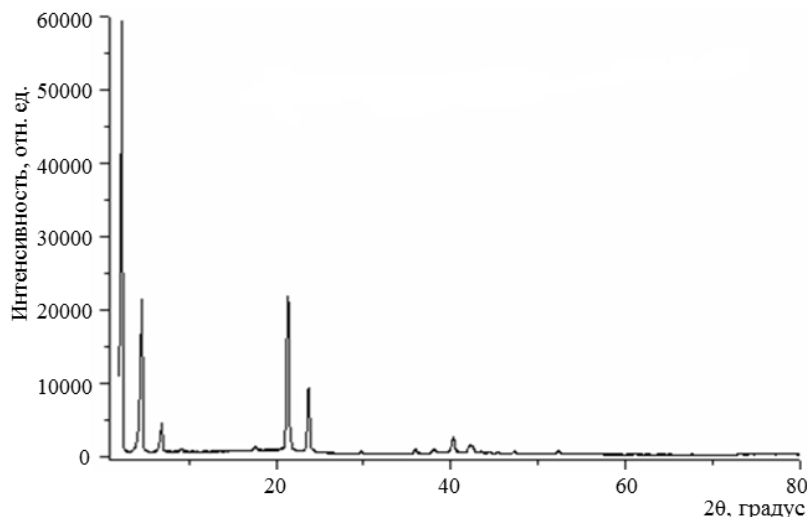


Рис. 3. Дифрактограмма исходного углеводородного парафина П-2

Дифрактометрия образцов фторпарафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 проводилась на установке ДРОН-3М при комнатной температуре в диапазоне брэгговских углов $2\theta=2-80$ градусов с шагом 0,05 при экспозиции в течение 2 с.

Высокотемпературные керамические материалы на основе оксидных волокон [12–22], выполняющие роль теплозащиты, тепло- и звукоизоляции, ввиду химического состава (поверхность оксидов кремния, алюминия и др. крайне гидрофильна) и высокой пористости (до 95%) активно сорбируют воду, что приводит к нивелированию их основных характеристик и способствует разрушению материала. Исследования по модификации пористого керамического материала типа ТЗМК на основе кварцевых волокон (99,9% SiO_2) фторпарафином марки ППУ-90, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода, доказали эффективность применения данного гидрофобного покрытия и технологии его нанесения, когда краевой угол смачивания достигал 155 градусов [8]. Главным недостатком данного способа является ограниченность габаритов модифицируемых образцов объемом автоклава, в котором происходит весь технологический процесс.

Исследовано влияние нанесенных гидрофобных покрытий на профилометрию и краевой угол смачивания поверхности пористого керамического материала. Для модификации подготовили образцы материала типа ТЗМК размером $20 \times 20 \times 10$ мм.

Профилометрию поверхности образцов проводили на 3D-профилометр-конфокальном микроскопе PluNeox, относительная погрешность измерений линейных размеров при которой составляет не более 0,25%.

Определение краевого угла смачивания поверхности модифицированных образцов пористого керамического материала типа ТЗМК проводили на автоматизированном оптическом анализаторе ОСА 15 Pro фирмы DataPhysics. Изучали две стороны массивного образца в пяти различных точках каждой из сторон и по ним вычисляли среднее значение краевого угла смачивания. Для каждого положения капли воды средний угол определяли по трем последовательным изображениям спустя 20, 40 и 60 с после нанесения капли.

Исследование микроструктуры высокопористого материала и энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU.

Результаты и обсуждение

На дифрактограммах образцов ППУ-90 и ППУ-110 наблюдается слабый, но достаточно узкий пик при значении угла 18 градусов, в то время как пик у образца ППУ-180 имеет значительно большую интенсивность, а также два широких гало в области углов 30–50 и 70–80 градусов, наблюдаемые у всех образцов (рис. 4).

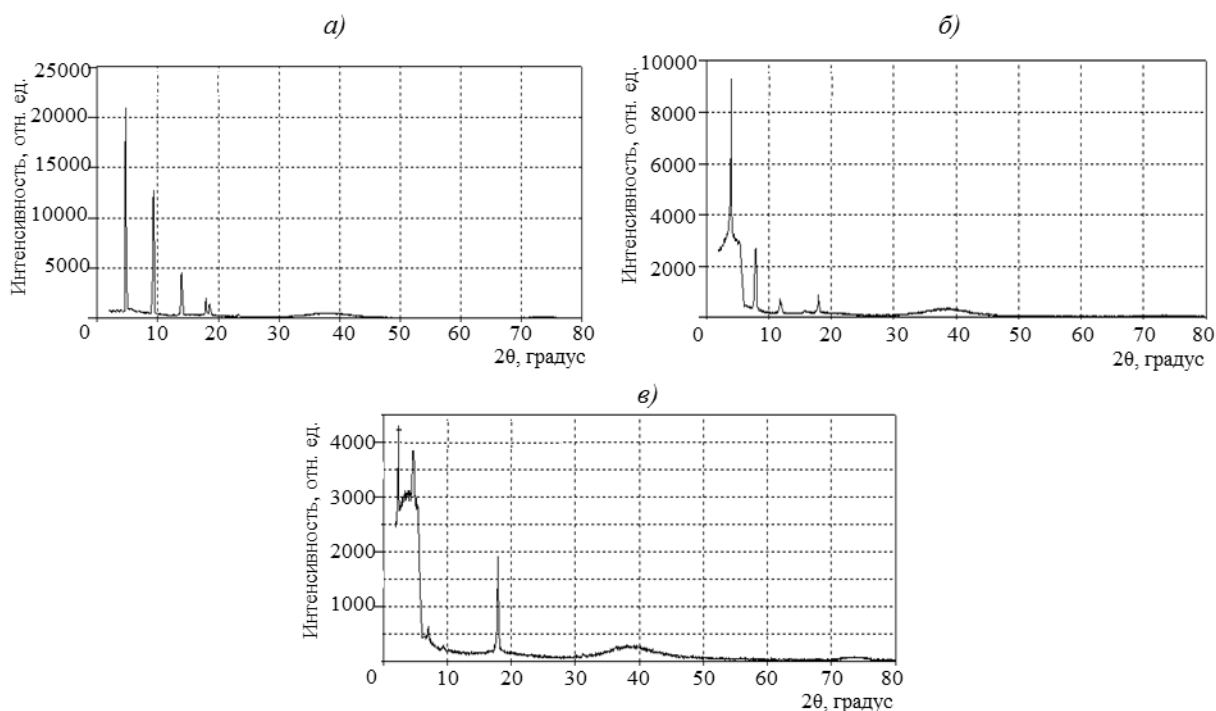


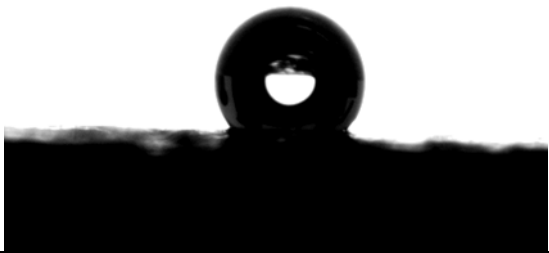
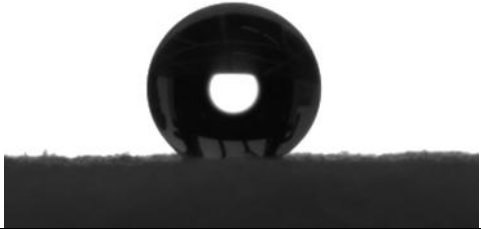
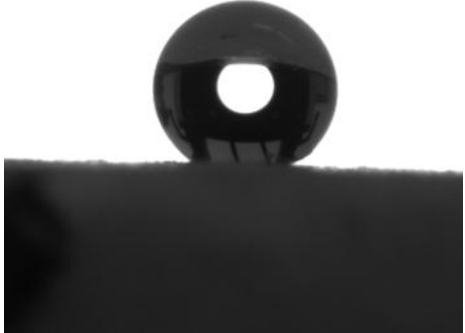
Рис. 4. Дифрактограммы фторпарафинов ППУ-90 (а), ППУ-110 (б) и ППУ-180 (в)

Эти рефлексы характерны для дифрактограмм политетрафторэтилена, однако с другим отношением интенсивности данных рефлексов [23]. Появление диффузных рефлексов можно связать с наличием частично разупорядоченных мезофазных структур [24], что касается кристаллической фазы фторполимеров, то ее доля в образцах ППУ-90 и ППУ-110 мала в отличие от образца ППУ-180. Поэтому для исследования по гидрофобизации выбраны фторолигомеры с меньшим содержанием фторполимерной составляющей и, соответственно, более низкими значениями температуры плавления.

Исследования по гидрофобизации подложки из неанодированного алюминиевого сплава марки Д16-АТ растворами фторпарафинов марок ППУ-90 и ППУ-110 во фторорганических растворителях и расплавом фторпарафина марки ППУ-180 показали, что данные гидрофобные покрытия позволяют повысить гидрофобность поверхности подложки значительно эффективнее фторопластового лака, модифицированного теломерами ТФЭ. Поэтому в качестве гидрофобных составов для модификации образцов материала типа ТЗМК выбраны: раствор фторпарафина марки ППУ-90, теломеры ТФЭ и гидрофобная система на основе фторполимерного лака и теломеров ТФЭ. Результаты по определению значения краевого угла смачивания поверхности модифицированных образцов материала типа ТЗМК представлены в табл. 1.

Таблица 1

Краевой угол смачивания поверхности модифицированного материала типа ТЗМК

Гидрофобное покрытие	Краевой угол смачивания, градус*	Фотографии капли на поверхности образца
Раствор фторированного парафина марки ППУ-90	$\frac{108-138}{128}$	
Теломерный раствор тетрафторэтилена	$\frac{0-148}{132}$	
Фторполимерный лак+ +теломерный раствор тетрафторэтилена	$\frac{126-147}{135}$	

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

Видно, что наиболее эффективным оказалась гидрофобная система на основе фторполимерного лака, модифицированного теломерами ТФЭ. Это можно объяснить сплошностью покрытия поверхности пористого керамического материала, что, в свою очередь, подтверждается из 3D-профилограммы его поверхности (рис. 5, в). Недостатком такого покрытия является малое значение глубины проникновения гидрофобного состава ввиду его высокой вязкости, что не позволит модифицировать пористый материал во всем его объеме. Значительный разброс значений краевого угла смачивания поверхности модифицированной подложки при помощи растворов фторпарафина ППУ-90 свидетельствует о неравномерности и несплошности (рис. 5, а) покрытия волокон пористого материала. Использование теломеров ТФЭ для придания высокогидрофобных свойств пористому керамическому материалу не привело к желаемому эффекту, что может быть связано с «островным» типом гидрофобного покрытия на поверхности материала, как это видно из 3D-профилограммы (рис. 5, б).

В дальнейшем для повышения эффективности гидрофобизации пористого керамического материала рассматривали способ нанесения покрытия фторпарафинов расплавленным методом. На поверхность образцов материала типа ТЗМК размером 20×20×10 мм наносили фторпарафин марки ППУ-90 и при определенных технологических режимах осуществляли наплавление на поверхность оксидных волокон фторолигомеров, при этом перешедшие в газовую фазу более легкоплавкие фракции фторпарафинов проникали в объем материала и в дальнейшем при остывании конденсировались на поверхности

оксидных волокон в объеме пористой подложки. Это подтверждают полученные данные карты распределения по элементам методом энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа торца подложки (рис. 6).

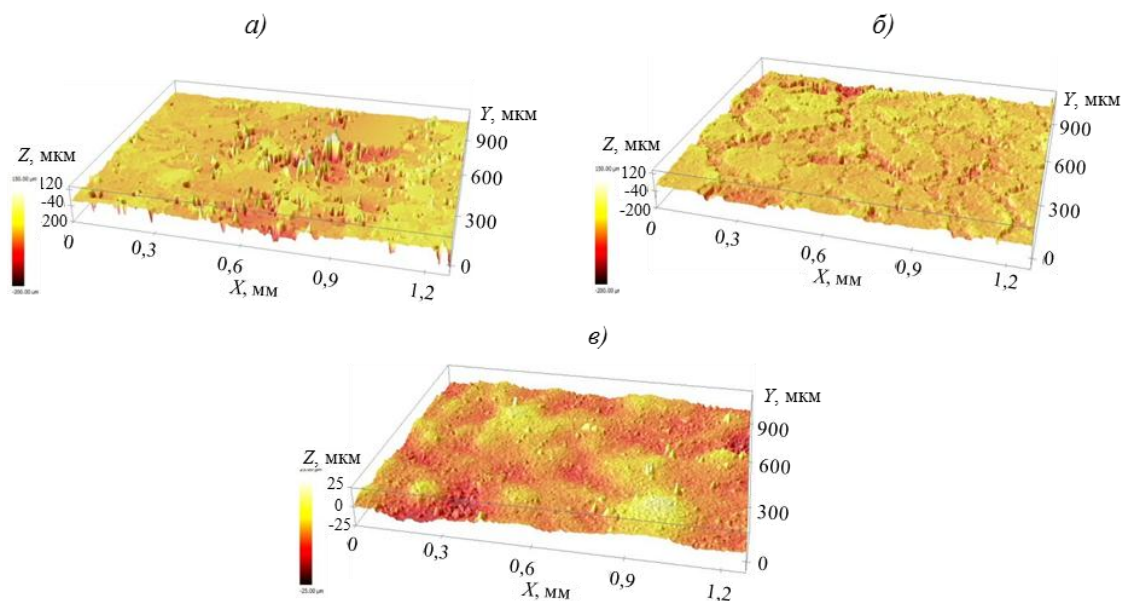


Рис. 5. Профилометрия поверхности модифицированного материала типа ТЗМК растворами ППУ-90 (а) и ТФЭ (б), а также системой лака ФП-5182М и теломера ТФЭ (в)

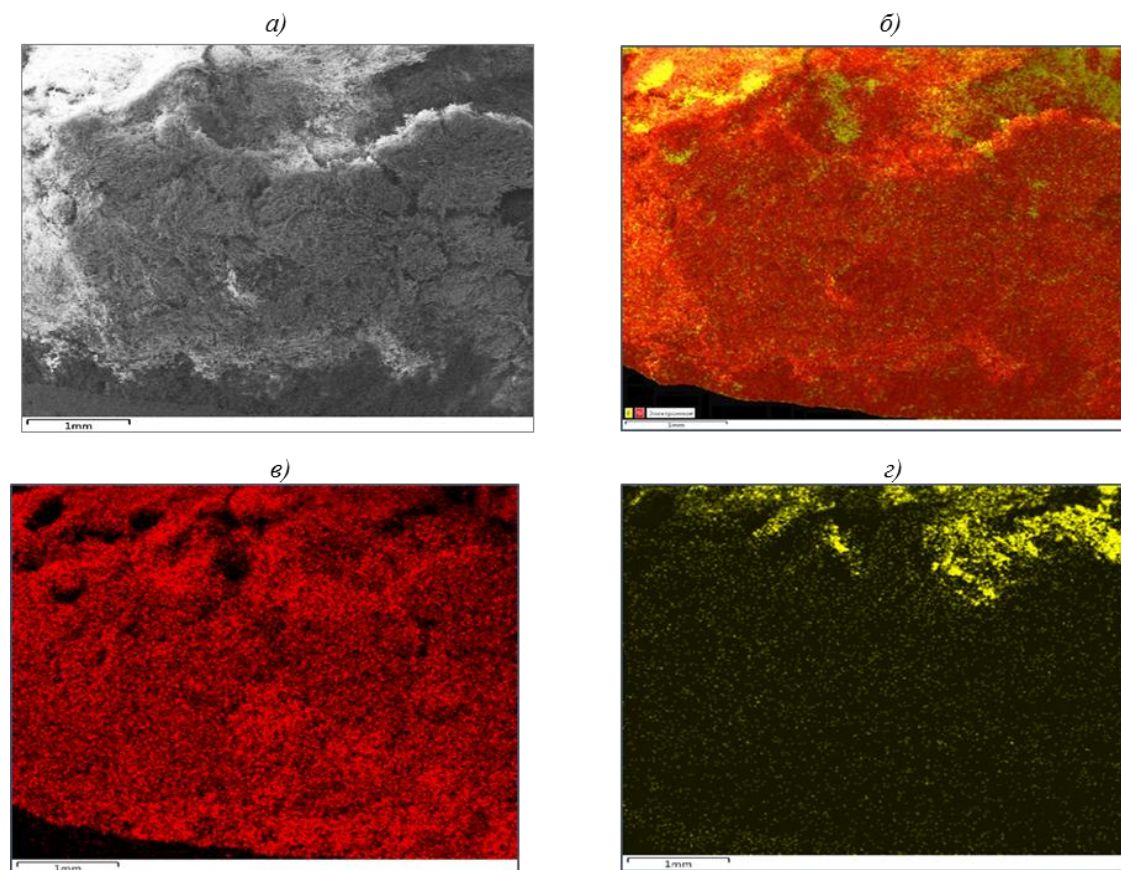


Рис. 6. Карта рентгеноспектрального микроанализа торца образца типа ТЗМК с фторпарафиновым покрытием:

а – исследуемая область; б – многослойная карта распределения элементов по цвету: Si (красный цвет) и F (желтый цвет); в – распределение Si; г – распределение F

Исходя из полученных результатов при исследовании модифицированных образцов, можно установить, что в верхней части подложки высока концентрация фторпарафинов, а глубина проникновения расплава невелика и в среднем составляет ~2 мм, в то же время наблюдается незначительное содержание фторолигомеров в объеме пористой подложки, причем распределены фторпарафины равномерно по всему объему. Таким образом, можно утверждать, что происходит модифицирование не только поверхности пористого материала, но и всего его объема. Проведенные исследования по определению краевого угла смачивания гидрофобизированного расплавом фторпарафинов пористого керамического материала типа ТЗМК показали, что материал находится в высокогидрофобном состоянии, когда краевой угол смачивания водой его поверхности достигал значений 145 градусов. Исследование характера поверхности подложки при помощи профилометрии показало, что гидрофобное покрытие носит сплошной характер – без разрывов и трещин (рис. 7), а фотографии образца, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 8), показывают сплошность покрытия элементарного волокна пористого материала.

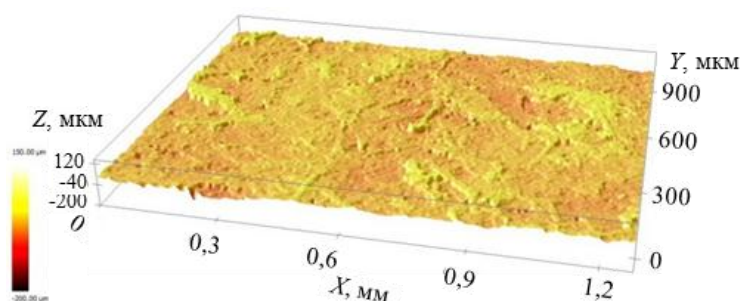


Рис. 7. Профилометрия модифицированного расплавом фторпарафина ППУ-90 поверхности образца типа ТЗМК

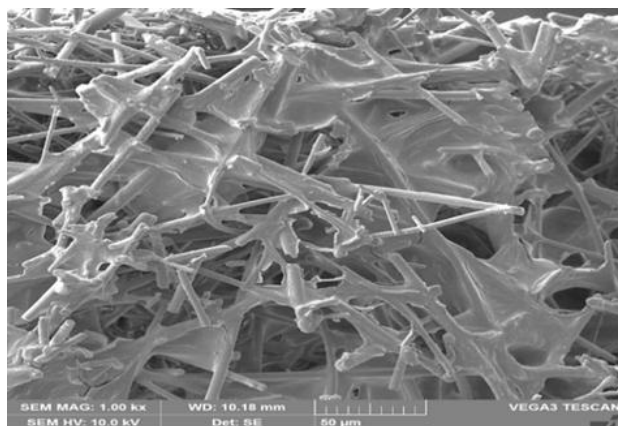


Рис. 8. Микроструктура поверхности образца типа ТЗМК с фторпарафиновым покрытием

Следует отметить, что немаловажной характеристикой высокопористых материалов является влагопоглощение – способность материала сорбировать влагу из окружающей среды. Исследования проводили в эксикаторе над зеркалом воды при относительной влажности 98% и температуре $22 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влагопоглощение при $\phi=98\%$ в течение 24 ч исходного и модифицированного материала типа ТЗМК

Тип образца	Влагопоглощение, %	Среднее значение влагопоглощения, %
ТЗМК	1,9	1,7
	1,7	
	1,4	
ТЗМК+ППУ-90	0,5	0,7
	0,8	
	0,8	

Как видно из результатов исследований, с помощью технологии гидрофобизации образцов материала типа ТЗМК фторпарафином марки ППУ-90 удалось снизить значение влагопоглощения в 2,4 раза.

Данную технологию опробовали и на листе алюминиевого сплава марки Д16-АТ. Краевой угол смачивания водой его поверхности с гидрофобным покрытием на основе расплава ППУ-180 составил 124,2 градусов, а проведенные на стенде искусственного обледенения испытания [25–26] показали, что адгезия льда к модифицированной расплавом фторпарафина поверхности имела значение практически в 2 раза меньшее по сравнению с поверхностью, покрытой фторопластовым лаком.

Заключения

Таким образом, предложен технологически простой и эффективный способ гидрофобизации высокопористых керамических материалов с применением фторпарафинов, основанный на конденсации низкомолекулярных фторолигомеров на поверхности оксидных волокон в объеме материала, обеспечивающий получение краевого угла смачивания его поверхности водой до 145 градусов, позволяющий снизить более чем в 2 раза значение влагопоглощения, что расширяет возможности применения данного типа материалов, включая зону арктического и субарктического климата, характеризующегося повышенным значением влажности.

Технология наплавления фторпарафинов позволяет повысить антиобледенительные свойства лакокрасочных покрытий на подложках из алюминиевых сплавов, а также значение краевого угла смачивания до 124,4 градуса, т. е. придать им высокогидрофобное состояние.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» С.Г. Колышеву, С.С. Лешко, И.А. Волкову за проведенные исследования.

Работа выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-29-05334).

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. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Ермакова Г.В., Прокопченко Г.М., Каблов Е.Н., Кузнецов Н.Т. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. №4. С. 198–211.
3. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоэнтальпийного потока // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. №6. С. 704–711.
4. Падгурскас Ю., Рукуйза Р., Цезюлис Х. и др. Триботехнические характеристики системы сталь (железо)–фолеокс // Трение и износ. 2006. Т. 27. №3. С. 299–303.
5. Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Данченко С.Г., Гракович П.Н. Модифицирование поверхности углеродных волокон фторполимером в низкотемпературной плазме // Физика и химия обработки материалов. 2014. №4. С. 12–19.
6. Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В. и др. Применение низкотемпературной пострадикационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон // Перспективные материалы. 2018. №10. С. 54–62.
7. Kondrashov E.K., Nefedov N.I., Vereninova N.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Buznik V.M. Modification of fluorocopolymer coatings by telomers to improve their hydrophobicity // Polymer Science. Series D. 2016. Vol. 9. No. 2. P. 212–218.
8. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В. и др. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии сверхкритического диоксида углерода // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №4. С. 431–437.
9. Смирнов М.А. Исследование порошков политетрафторэтилена и композитов на его основе методом ЯМР твердого тела: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2014. С. 56–71.
10. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №2 (50). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-11-11.
11. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
12. Бабашов В.Г. Некоторые применения теплоизоляционных материалов в машиностроении // Глобальный научный потенциал. 2015. №1. С. 67–70.
13. Балинова Ю.А., Бучилин Н.В., Бабашов В.Г., Колышев С.Г. Получение и сравнительный анализ диссипативных свойств волокнистых композиционных материалов составов ZrO_2-SiO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. №6. С. 9–16.
14. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3.
15. Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Луговой А.А., Бутаков В.В. Особенности макроструктуры теплоизоляционных материалов на основе муллитокорундового состава // Стекло и керамика. 2017. №7. С. 22–28.
16. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М. Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе муллита // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.
17. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2005. №2. С. 3–5.
18. Папилин Н.М., Капитанов А.Ф., Волков В.А., Гладышев А.Ю., Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Обоснование рецептуры волокнистой суспензии // Химические волокна. 2009. №5. С. 31.
19. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 25.

20. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Бутаков В.В. Модель поведения волокнистого материала при изгибе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №12. С. 12–15.
21. Бабашов В.Г., Луговой А.А., Карпов Ю.В. Влияние плотности на теплоизолирующие свойства волокнистых теплоизоляционных высокотемпературных материалов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №1. Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 11.03.2019).
22. Басаргин О.В., Щеглова Т.М., Колышев С.Г., Никитина В.Ю., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Определение высокотемпературных прочностных характеристик материалов из оксидной керамики // Стекло и керамика. 2013. №2. С. 6–9.
23. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data // Powder Diffraction. 2004. Vol. 19. No. 2. P. 135–141.
24. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М. и др. Рентгенографический фазовый анализ политетрафторэтилена // Кристаллография. 2010. Т. 55. №4. С. 651–656.
25. Бойнович Л.Б., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М. и др. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Известия Академии наук. Сер.: Химическая. 2013. №2. С. 383–390.
26. Кашеваров А.В., Левченко В.С., Миллер А.Б. и др. К гидротермодинамике обледенения профиля в воздушно-кристаллическом потоке // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. №6. С. 808–814.

УДК 681.586.5

С.М. Качура¹, В.И. Постнов¹

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОПТОВОЛОКОННЫЕ ДАТЧИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-52-61

Значительное увеличение применения композиционных материалов, в том числе в авиационно-космической технике, а также в других областях, требующих повышенной надежности конструкций, таких как нефтедобывающая, строительная и др., делает задачу мониторинга состояния конструкций (технология SHM – structural health monitoring) весьма актуальной. Одним из наиболее перспективных подходов является использование оптоволоконных датчиков в качестве составной части системы мониторинга. Оптоволоконные датчики по сравнению с классическими имеют ряд существенных преимуществ.

В данной обзорной статье показано разнообразие применений оптоволоконных систем встроенного контроля как в области авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов, так и в гражданской сфере. Рассмотрены перспективные оптоволоконные системы. Показаны области применения подобных систем и направления их развития.

Ключевые слова: система встроенного контроля, оптоволоконная система мониторинга, мониторинг конструкций, волоконная брэгговская решетка, полимерный композиционный материал (ПКМ), интеррогатор.

S.M. Kachura¹, V.I. Postnov¹

PERSPECTIVE OPTICAL FIBER SENSORS AND THEIR APPLICATION (review)

A significant increase in the use of composite materials, including in aerospace engineering, as well as in other areas requiring increased reliability of structures, such as oil production, construction, etc. makes the task of monitoring the state of structures (SHM – structural health monitoring technology) very relevant. One of the most promising approaches is the use of fiber optic sensors as part of the monitoring system. Fiber optic sensors compared to classical sensors have a number of significant advantages.

This review article shows the variety of applications of fiber-optic embedded sensors in the field of aircraft structures made of polymer composite materials, and in the civil sphere. Considered promising fiber optic systems. The areas of application of such systems and the directions of their development are shown.

Keywords: system of embedded monitoring, fiber optic monitoring system, structural health monitoring, fiber Bragg grating, polymer composite material, FRP, interrogator.

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

Достижение принципиально новых эксплуатационных и технических показателей в области авиационной, военной и специальной техники является стратегически важной задачей. Приоритетными направлениями развития материалов и технологий

являются [1–4]: «умные» конструкции, полимерные композиционные материалы (ПКМ), металлические и неметаллические материалы с памятью формы, математические методы моделирования свойств материалов и конструкций и другие.

Значительное увеличение применения композиционных материалов, в том числе в авиационно-космической технике, а также в других областях, требующих повышенной надежности конструкций [5, 6], таких как нефтедобывающая, строительная и др., делает задачу мониторинга состояния конструкций (технология SHM – structural health monitoring) весьма актуальной [7–9]. Создание и применение «умных» материалов [10, 11], в том числе и с адаптивными свойствами, также требует применения более совершенной системы мониторинга состояния. Такая система должна своевременно выявлять дефекты в конструкции, адекватно реагировать на их наличие и выдавать соответствующие воздействия или рекомендации [12].

Одним из наиболее перспективных подходов является использование оптоволоконных датчиков в качестве составной части системы мониторинга. Оптоволоконные датчики по сравнению классическими имеют ряд существенных преимуществ:

- малую массу;
- высокую чувствительность;
- электромагнитную совместимость;
- возможность объединения в сети, а также мультиплексирования;
- совместимость с конструкциями из ПКМ;
- возможность измерения множества величин.

Большим преимуществом оптоволоконных датчиков также является возможность измерения множества параметров:

- деформации, давления и силы;
- электрических и магнитных полей;
- звука и вибрации;
- pH и вязкости;
- наличия биологических молекул, бактерий и т. д.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4].

Классификация оптоволоконных датчиков

Интерферометрические датчики (interferometric sensors):

- интерферометр Фабри–Перо (Fabry–Perot);
- интерферометр Маха–Цендера (Mach–Zender);
- интерферометр Майкельсона (Michelson);
- интерферометр Саньяка (Signac).

Датчики на основе решеток (Grating-based sensors – FBG):

- волоконная брэгговская решетка (Fiber Bragg grating – FBG);
- длиннопериодная волоконная решетка (Long period grating – LPG);
- чирпированная брэгговская решетка (Chirped Fiber Bragg grating);
- наклонная брэгговская решетка (Tilted Fiber Bragg grating);

Распределенные датчики (Distributed optical fibre sensor – DOFS).

- рамановское рассеяние (Raman scattering);
- рэлеевское рассеяние (Rayleigh scattering);
- бриллюэновское рассеяние (Brillouin scattering).

Прочие оптоволоконные датчики:

- для поверхностного плазмонного резонанса (Surface Plasmon Resonance Fiber-Optic Sensors);
- фотонно-кристаллическое оптическое волокно (Photonic-Crystal Fibers for Sensing);
- жидкокристаллическое оптическое волокно (Liquid Crystal Optical Fibers).

Интерферометрические датчики

Наиболее распространенными волоконно-оптическими схемами являются волоконные интерферометры Маха–Цендера, Мейкельсона, Фабри–Перо, Саньяка. Использование резонатора на пути проходящего излучения является отличительной особенностью интерференционных сенсоров. Совмещение или разделение излучений производится с помощью оптоволоконных разветвителей и зеркал, которыми являются диэлектрические покрытия, в том числе и многослойные, нанесенные на торец оптоволокна [13].

За счет возникающего явления интерференции света возможно определение соответствующих параметров материала или происходящих в нем процессов [14–16]. Этот способ позволяет измерять сверхмалые деформации с высокой частотой, что позволяет регистрировать акустические волны в материале.

Разрешение датчиков Фабри–Перо составляет до 0,000015%, диапазон рабочих деформаций $\pm 0,1\%$ и температур – от -40 до $+250^\circ\text{C}$ [17]. Датчики Фабри–Перо имеют небольшие линейные размеры и, как правило, длину от 1 до 20 мм. С помощью этих датчиков возможно регистрировать как ультразвуковые колебания, так и акустическую эмиссию. Для выявления повреждений структуры в авиационных конструкциях из ПКМ возможно применение таких датчиков для регистрации акустических волн.

Волоконная брэгговская решетка (Fiber Bragg Sensing Technology)

Общие положения

Чувствительным элементом точечного оптоволоконного датчика является волоконная брэгговская решетка (ВБР). Волоконная брэгговская решетка отражает излучение с определенной длиной волны и является прозрачной для остальных длин волн. Такое селективное отражение достигается путем создания периодической структуры в сердечнике оптоволокна. Отраженный сигнал регистрируется приемной аппаратурой [18, 19].

Внешнее воздействие на ВБР приводит к изменению параметров решетки Брэгга, что в свою очередь приводит к изменению длины волны, отраженной от нее. По этому изменению можно судить о необходимых характеристиках – деформации, температуре, давлении.

Датчики на основе ВБР не имеют электронных компонентов, т. е. являются пассивными. Это открывает широкие возможности по применению таких датчиков во взрывоопасных зонах и в зонах с сильными электромагнитными помехами.

На одном оптоволокне может быть создано множество брэгговских решеток. Каждая из них будет отражать излучение на собственной длине волны. Это позволяет создавать распределенную систему мониторинга с мультиплексированием по длине волны.

Преимущества датчиков на основе ВБР:

- широкий диапазон измерений;
- возможность интегрировать датчик в объект контроля;
- взрыво- и пожаробезопасность;
- удобство мультиплексирования;
- нечувствительность к электромагнитным помехам;
- устойчивость к действию окружающей среды [20].

Системы опроса оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток

Основной принцип работы датчика на основе брэгговских решеток – это выделение информации из отраженного от решетки света. Для этого применяются специальные устройства, называемые интеррогаторами, которые измеряют сдвиг отраженной волны и преобразуют его в электрический сигнал [21–25].

По принципу преобразования длины волны интеррогаторы делятся на следующие типы преобразователей:

- длина волны–амплитуда;
- длина волны–частота;
- длина волны–фаза;
- длина волны–время;
- длина волны–смещение.

Распределенные оптоволоконные датчики (Distributed Sensing Technology)

При распределенном методе измерения сам оптоволоконный кабель является распределенным чувствительным элементом, т. е. датчиком (рис. 1). Метод основывается на регистрации вынужденного комбинационного рассеяния. Рассеянный сигнал регистрируется приемной аппаратурой [26, 27].

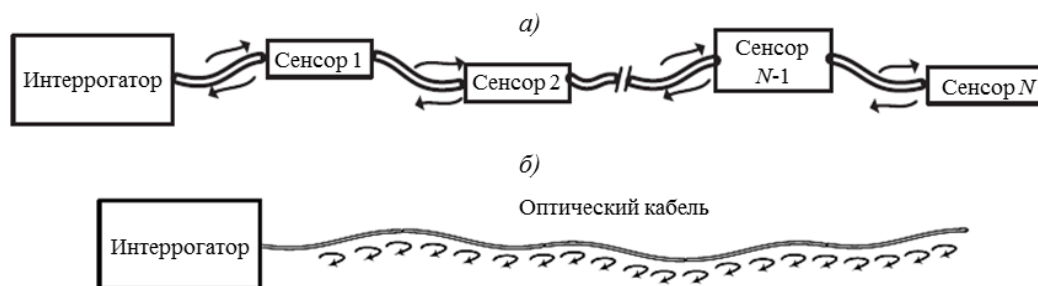


Рис. 1. Система оптоволоконных датчиков:

a – оптоволоконные датчики на основе брэгговской решетки; *б* – распределенные оптоволоконные датчики [26]

Существует несколько способов обработки сигналов при использовании распределенного датчика: оптовременная рефлектометрия на основе рассеяния Рэлея (optical time-domain reflectometry – OTDR), оптовременная рефлектометрия на основе рассеяния Рамана (Raman optical time-domain reflectometry – ROTDR) и оптовременная рефлектометрия на основе рассеяния Бриллюэна (Brillouin optical time-domain reflectometry – BOTDR).

Метод OTDR основан на рэлеевском рассеянии, вызываемым прохождением света по оптоволокну. Рассеянный сигнал регистрируется фотодетектором.

Метод ROTDR основан на рамановском рассеянии. В данном случае в рассеянном сигнале появляются составляющие спектра, которые отсутствовали в излученном сигнале – стоксовская и антистоксовская компоненты. По соотношению интенсивностей этих компонент возможно определить температуру оптоволокна в любой точке.

Метод BOTDR основан на рассеянии Бриллюэна. О деформации и температуре оптоволокна, также как и при других методах, можно судить по частоте рассеянного света [28, 29].

Свойства оптоволокна можно варьировать в широких пределах, что позволяет получить оптоволокна со свойствами, удовлетворяющими требованиям в зависимости от области применения.

Применение оптоволоконных методов для мониторинга структурной целостности конструкций

Акустическая эмиссия

В настоящее время прослеживается непрерывная тенденция увеличения использования композиционных материалов в конструкции самолетов. Однако повреждения в конструкциях из ПКМ выявлять значительно сложнее, чем в металлических, – трещины и расслоения в материале могут возникать без видимых повреждений поверхностных слоев [30]. С помощью мониторинга акустической эмиссии можно выявлять появление таких внутренних повреждений, анализируя исходящие от них звуковые волны, а также определять их расположение [30]. Обычные пьезо-акустические датчики мало применимы в авиакосмической области из-за своей чувствительности к электромагнитным помехам, массивных соединительных кабелей, сложности с мультиплексированием и невозможности применения во взрывоопасных зонах [31].

Применение оптоволоконных распределенных систем для мониторинга акустической эмиссии лишено вышеуказанных недостатков. Возможна также локализация источника акустической эмиссии. Для этих целей в работе [32] применен один из методов искусственного интеллекта, а именно – метод опорных векторов (Support Vector Regression – SVR) [33].

Локализация дефектов

Мониторинг состояния конструкций является критически важной задачей для обеспечения безопасности, выявления повреждений и предсказания срока службы конструкции – особенно в аэрокосмической, нефтегазодобывающей и других областях.

Среди различных методов волны Лэмба имеют значительный потенциал выявления повреждений и дефектов – благодаря чувствительности к малым повреждениям и возможности их распространения на сравнительно большие расстояния.

Применение оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток для детектирования волн Лэмба, в том числе в качестве фазированной решетки, показано в статье [34]. Имея малые размеры и массу, такой датчик может работать в жестких условиях эксплуатации – при большой влажности, под водой, при высоких температурах, а также может быть встроен в структуру композиционного материала [35]. Возможна также генерация звука с помощью оптоволокна и источника лазерного излучения.

Измерение температуры

Наряду с мониторингом механических напряжений измерение температуры является одной из основных задач, решаемых с помощью оптоволоконных датчиков. Измерение температуры производится с использованием как оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток, так и распределенных оптоволоконных датчиков [14, 36]. Типичными сферами применения оптоволоконных датчиков температуры являются системы пожарного оповещения, термический контроль силовых кабелей и линий электропередач, контроль температуры химических процессов, обнаружение утечек в трубопроводах. Возможно также встраивание такого датчика в изделия из ПКМ и измерение его температурного поля.

Мониторинг напряжений и деформаций

Мониторинг механических напряжений внутри конструкций является одной из наиболее часто решаемых задач с помощью оптоволоконных датчиков [37–44].

В настоящее время наиболее доступными являются сенсоры на основе волоконной брэгговской решетки, принцип работы которой основан на изменении ее периода под воздействием внешних факторов. К такому изменению приводит как изменение деформации решетки, так и изменение ее температуры. Без информации о температуре невозможно дать однозначную оценку деформации. Для учета влияния температуры существуют различные способы – например, применение ВБР другого типа или применение ВБР с различными откликами по деформации или температуре [45]. Подобный тип датчиков используется для мониторинга состояния мостов [46], плотин, строений, трубопроводов, нефтегазовых скважин, линий электропередач.

Использование встраиваемой в материал ВБР в качестве датчика сопряжено с определенными трудностями, связанными прежде всего с тем, что в результирующую деформацию решетки вносят свой вклад как аксиальная, так и радиальная компоненты [47].

По значениям напряжений внутри конструкции возможна оценка ее формы, что особенно важно для применения в «умных» конструкциях [48–51]. В аэрокосмической отрасли применение «умных» конструкций сделает возможным создание уникальных устройств для активного управления аэродинамическими потоками, что значительно повысит эффективность и безопасность авиакосмической техники.

В настоящее время появляется новый тип приборов или систем – так называемая «лаборатория в волокне» (Lab-in-fiber). Это связано с появлением возможности формировать элементы электроники, оптоэлектроники и микромеханики в тонком и гибком волокне. Эти системы предоставляют новые возможности при использовании их в качестве сенсоров при мониторинге состояния конструкций, в робототехнике, в диагностике заболеваний, в системах коммуникаций и др.

На рис. 2 представлен образец микромеханической структуры, сформированный в волокне.

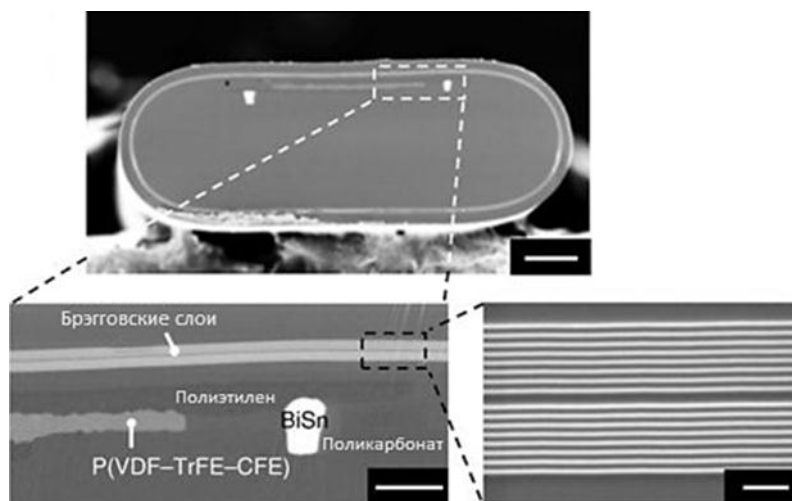


Рис. 2. Микромеханическая структура, созданная в волокне [52, 53]

С помощью фемтосекундного лазера в волокне могут быть также сформированы различные структуры – волноводы, брэгговские решетки, интерферометры, спектрометры, поляризационные элементы, зеркала и др. (рис. 3). Эти структуры могут иметь

различную ориентацию, что может решить проблему трехмерного измерения напряжения и определения формы конструкции с помощью волоконной брэгговской решетки.

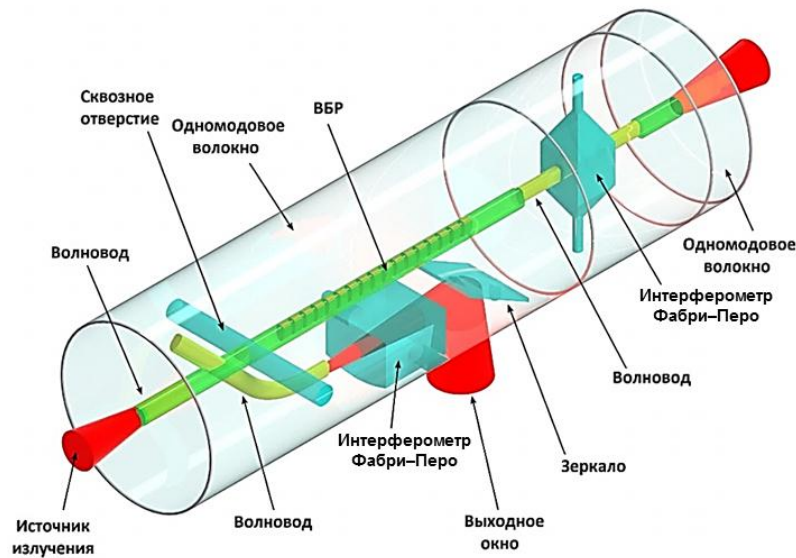


Рис. 3. Варианты структур, формируемых в оптоволокне с помощью фемтосекундного лазера [54]

Благодаря сформированным в волокне волноводам появляется возможность вывести излучение не только через концы оптоволокна. Это открывает широкие возможности для создания распределенных сетей подобных датчиков с разными характеристиками.

В волокно также могут быть встроены элементы микроэлектроники, а именно – транзисторы (рис. 4). Увеличение числа транзисторов и их производительности приведет к созданию дискретных логических элементов, применимых для цифровой обработки сигналов. Возможна также аналоговая обработка сигналов – детектирование, усиление, аналого-цифровое преобразование.

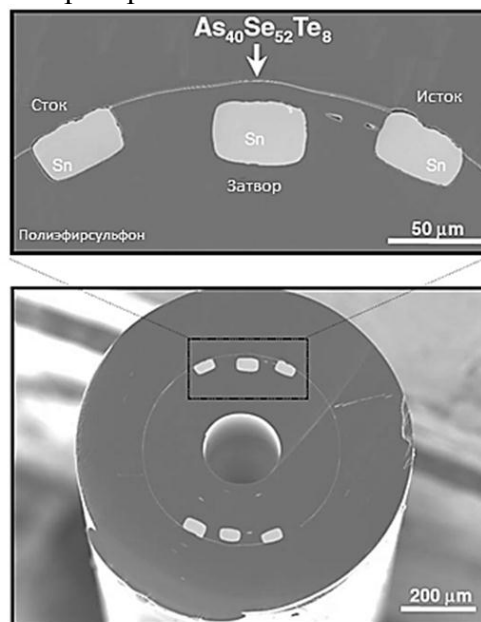


Рис. 4. Структуры элементов микроэлектроники (транзистор), сформированные в волокне [55]

Комплексное развитие таких систем может привести к созданию оптоволоконного сенсора, который не требует интеррогатора или содержит его внутри волокна. Такой датчик может быть встроен в материал и не иметь никаких физических связей с внешним миром, т. е. не будет необходимости выводить датчик наружу и обрабатывать результаты его работы на громоздком оборудовании, что позволит улучшить технологичность и уменьшить цену использования таких датчиков. Результаты замеров будут передаваться по радиоканалу, который также будет встроен в волокно.

Заключения

Использование оптоволоконных датчиков для мониторинга состояния конструкций, в том числе конструкций из ПКМ, является весьма перспективным. Увеличивающееся применение композиционных материалов в авиационной технике, а также создание и применение в будущем «умных» материалов и конструкций, в том числе и с адаптивными свойствами, потребует постоянного совершенствования системы мониторинга состояния конструкции, а также оценки ее геометрической формы, остаточного ресурса и других параметров. Перспективные комплексные системы, формируемые в оптоволокне, сочетающие элементы электроники, оптоэлектроники, микромеханики и фотоники, позволят кардинально изменить способы применения оптоволоконных датчиков в авиационных материалах и конструкциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
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. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7.
6. Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шеин Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7 (43). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-12-12.
7. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 440–448.
8. Guo H., Xiao G., Mrad N., Yao J. Fiber Optic Sensors for Structural Health Monitoring of Air Platforms // Sensors. 2011. Vol. 11. P. 3687–3705.
9. Mesquita E., Antunes P., Coelho F. Global overview on advances in structural health monitoring platforms // Journal of Civil Structural Health Monitoring. 2016. Vol. 6. P. 461–475.
10. Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н. и др. Методы исследования конструкционных композиционных материалов с интегрированной электромеханической системой // Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 17–20.
11. Zhu P., Xie X., Sun X., Sotoac M.A. Distributed modular temperature-strain sensor based on optical fiber embedded in laminated composites // Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 168. P. 267–273.
12. Sante D.R. Fibre Optic Sensors for Structural Health Monitoring of Aircraft Composite Structures: Recent Advances and Applications // Sensors. 2015. Vol. 15. P. 18666–18713.

13. Лиюкумович Л.Б. Волоконно-оптические интерферометрические измерения. Ч. 1. Волоконно-оптические интерферометры. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. 110 с.
14. Yu H., Wang Y., Ma J., Zheng Z., Luo Z., Zheng Y. Fabry-Perot Interferometric High-Temperature Sensing Up to 1200°C Based on a Silica Glass Photonic Crystal Fiber // *Sensors*. 2018. Vol. 18. 273 p.
15. Islam M.R., Ali M.M., Lai M.-H. et al. Chronology of Fabry-Perot Interferometer Fiber-Optic Sensors and Their Applications: A Review // *Sensors*. 2014. Vol. 14. P. 7451–7488.
16. Lee B.H., Kim Y.H., Park K.S. et al. Interferometric Fiber Optic Sensors // *Sensors*. 2012. Vol. 12. P. 2467–2486.
17. Yoshino T., Kurosawa K., Itoh K., Ose T. Fiber-optic Fabry-Perot interferometer and its sensor applications // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1982. Vol. 4. P. 626–665.
18. Васильев С.А., Медведков И.О., Королев И.Г. и др. Волоконные решетки показателя преломления и их применение // *Квантовая электроника*. 2005. Т. 35. №12. С. 1085–1103.
19. Вялышев А.И., Добров В.М., Долгов А.А. и др. Волоконно-оптические датчики для контроля параметров состояния объектов и окружающей среды в задачах мониторинга // *Природообустройство*. 2014. №3. С. 32–37.
20. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.
21. Ganziy D., Bang O., Rose B. Technology for Polymer Optical Fiber Bragg Grating Fabrication and Interrogation // *DTU Fotonik*. 2017. 173 p.
22. Cui J., Hu Y., Feng K. et al. FBG Interrogation Method with High Resolution and Response Speed Based on a Reflective-Matched FBG Scheme // *Sensors*. 2015. Vol. 15. P. 16516–16535.
23. Ganziy D., Rose B., Bang O. Compact multichannel high-resolution micro-electro-mechanical systems-based interrogator for Fiber Bragg grating sensing // *Applied Optics*. 2017. Vol. 56. P. 3622–3627.
24. Zhang W., Li Y., Jin B. et al. A Fiber Bragg Grating Interrogation System with Self-Adaption Threshold Peak Detection Algorithm // *Sensors*. 2018. Vol. 18. P. 1140.
25. Njegovec M., Donlagic D. High-resolution spectrally-resolved fiber optic sensor interrogation system based on a standard DWDM laser module // *Optics Express*. 2010. Vol. 18. P. 24195–24205.
26. Hartog A.H. An introduction to distributed optical fibre sensors. CRC Press, 2017. 442 p.
27. Bao X., Chen L. Recent Progress in Distributed Fiber Optic Sensors // *Sensors*. 2012. Vol. 12. P. 8601–8639.
28. Motil A., Bergman A., Tur M. State of the art of Brillouin fiber-optic distributed sensing // *Optics & Laser Technology*. 2016. Vol. 78. P. 81–103.
29. Wei H., Zhao X., Kong X. et al. The Performance Analysis of Distributed Brillouin Corrosion Sensors for Steel Reinforced Concrete Structures // *Sensors*. 2014. Vol. 14. P. 431–442.
30. Chandarana N., Martinez-Sanchez D., Soutis C., Gresil M. Early Damage Detection in Composites by Distributed Strain and Acoustic Event Monitoring // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 188. P. 88–95.
31. Lan C., Zhou W., Xie Y. Detection of Ultrasonic Stress Waves in Structures Using 3D Shaped Optic Fiber Based on a Mach-Zehnder Interferometer // *Sensors*. 2018. Vol. 18. P. 1–16.
32. Sai Y., Zhao X., Hou D., Jiang M. Acoustic Emission Localization Based on FBG Sensing Network and SVR Algorithm // *Photonic sensors*. 2017. Vol. 7. No. 1. P. 48–54.
33. Fu T., Zhang Z., Liu Y., Leng J. Development of an artificial neural network for source localization using a fiber optic acoustic emission sensor array // *Structural Health Monitoring*. 2015. Vol. 14 (2). P. 168–177.
34. Tian Z., Yu L., Sun X., Lin B. Damage localization with fiber Bragg grating Lamb wave sensing through adaptive phased array imaging // *SAGE Publications Structural Health Monitoring*. 2019. Vol. 17. Issue 1. P. 334–344.
35. Jiang M., Sai Y., Geng X. et al. Development of an FBG Sensor Array for Multi-Impact Source Localization on CFRP Structures // *Sensors*. 2016. Vol. 16. P. 1770.
36. Yu F., Okabe Y. Fiber-Optic Sensor-Based Remote Acoustic Emission Measurement in a 1000°C Environment // *Sensors*. 2017. Vol. 17. P. 1–14.

37. Дыщенко В.С., Раскутин А.Е., Зуев М.А. Дорожный детектор в системах безостановочного автоматического взвешивания // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №5 (41). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-12-12.
38. Махсидов В.В., Яковлев Н.О., Ильичев А.В., Шиенок А.М., Фирсов Л.Л. Определение деформации материала конструкции из ПКМ с помощью интегрированных оптоволоконных сенсоров // Механика композиционных материалов и конструкций. 2016. Т. 22. №3. С. 402–413.
39. Махсидов В.В., Резников В.А. Проекты, направленные на разработку технологии встроенного контроля конструкций из ПКМ // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5–6 (28). Ст. 04. URL: <http://materialsnews.ru/ru/> (дата обращения: 28.01.2019).
40. Исаев В.Г., Серегин Н.Г., Гречаная Н.Н. Измерение деформаций конструктивных элементов технических систем летательных аппаратов волоконно-оптическими устройствами // Информационно-технологический вестник. 2018. №2 (16). С. 14–24.
41. Вайнштейн Э.Ф., Солодышева Е.С., Криволицкая И.И. Экспериментальное исследование деформационных характеристик полимерных и композиционных материалов при заданных постоянных внешних условиях // Конструкции из композиционных материалов. 2014. №1 (133). С. 52–56.
42. Сарбаев Б.С., Смердов А.А., Таирова Л.П., Селезнев В.А. Исследование деформированного состояния конструкций из композиционных материалов с помощью волоконно-оптических датчиков // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №S1. С. 39–51.
43. Ramakrishnan M., Rajan G., Semenova Y., Farrell G. Overview of Fiber Optic Sensor Technologies for Strain/Temperature Sensing Applications in Composite Materials // Sensors. 2016. Vol. 16. P. 1–27.
44. Sierra-Perez J., Torres-Arredondo M.A., Guemes A. Damage and nonlinearities detection in wind turbine blades based on strain field pattern recognition. FBGs, OBR and strain gauges comparison // Composite Structures. 2016. Vol. 135 P. 156–66.
45. Махсидов В.В., Шиенок А.М., Иошин Д.В., Резников В.А. Измерение деформации материала с помощью волоконных брэгговских решеток (обобщающая статья) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 82. №3. С. 54–60.
46. Раскутин А.Е., Махсидов В.В., Смирнов О.И., Кашарина Л.А. Мониторинг нагруженности композитной конструкции арочного моста на основе волоконно-оптических датчиков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.01.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-49-59.
47. Leduc D., Lecieux Y., Morvan P.-A., Lupi C. Architecture of optical fiber sensor for the simultaneous measurement of axial and radial strains // Smart Materials and Structures. 2013. Vol. 22. P. 1–9.
48. Железина Г.Ф., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н. Встроенный контроль: от датчиков до информ-комполитов // Авиационная промышленность. 2008. №3. С. 46–50.
49. Федотов М.Ю., Сорокин К.В., Гончаров В.А., Шиенок А.М., Зеленский П.В. Возможности сенсорных систем и интеллектуальных ПКМ на их основе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №2. С. 18–23.
50. Sun J., Guan Q., Liu Y., Leng J. Morphing aircraft based on smart materials and structures: A state-of-the-art review // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2016. Vol. 27 (17). P. 2289–2312.
51. Sonnenfeld C., Sulejmani S., Geernaert T., Eve S. Microstructured Optical Fiber Sensors Embedded in a Laminate Composite for Smart Material Applications // Sensors. 2011. Vol. 11. P. 2566–2579.
52. Yan W., Page A.G., Nguyen D.T. et al. Advanced Multi-Material Electronic and Optoelectronic Fibers and Textiles // Advanced materials. 2019. Vol. 31. Issue 1. P. 1–28.
53. Khudiyev T., Clayton J., Levy E. et al. Electrostrictive microelectromechanical fibres and textiles // Nature Communications. 2017. Vol. 8. Article number: 1435.
54. Haque M., Lee K., Ho S. et al. Chemical-assisted femtosecond laser writing of lab-in-fibers // Lab on Chip. 2014. Vol. 14. P. 3817–3829.
55. Danto S., Sorin F., Orf N. et al. Fiber Field-Effect Device Via In Situ Channel Crystallization // Advanced materials. 2010. Vol. 22. P. 4162–4166.

УДК 629.7.023.222

В.Г. Железняк¹

СОВРЕМЕННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ИЗДЕЛИЯХ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67

Обеспечение надежной защиты изделий авиационной техники от внешних воздействующих факторов зависит от выбора лакокрасочных материалов и покрытий на их основе, которые обеспечивают высокую адгезию, физико-механические, защитные и декоративные свойства. Представлены основные направления работы лаборатории «Лакокрасочные материалы и покрытия» ФГУП «ВИАМ», а также свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе. Представлены ключевые тенденции развития лакокрасочных материалов авиационного назначения и покрытий на их основе.

Ключевые слова: авиационная техника, лакокрасочные материалы, лакокрасочные покрытия, внешние воздействующие факторы, условия эксплуатации.

V.G. Zheleznyak¹

MODERN PAINT AND VARNISH MATERIALS FOR USE IN AVIATION EQUIPMENT PRODUCTS

Ensuring reliable protection of aviation equipment products from external influencing factors depends on the choice of paintwork and varnish materials and coatings based on them, which provide high adhesion, physicomachanical, protective and decorative properties. The main directions of work of the laboratory «Paintwork materials and coatings» of FSUE «VIAM», as well as the properties of paintwork and varnish materials and coatings based on them are presented. The key trends in the development of aviation paint and varnish materials and coatings based on them are presented.

Keywords: aviation equipment, paint and varnish materials, paintwork coatings, external influencing factors, operating conditions.

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

Одна из важнейших проблем в области обеспечения ресурса и надежности эксплуатации изделий авиационной техники – создание лакокрасочных материалов и разработка систем покрытий на их основе, обладающих комплексом защитно-декоративных свойств. Кроме того, лакокрасочные покрытия (ЛКП) выполняют ряд других сложных функций, о которых будет сказано далее. Следует отметить, что в изделиях гражданской авиационной техники с началом нового тысячелетия все большее применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ), а также новые металлические сплавы, требующие новых подходов и систем защиты от коррозии.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан сборник «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1, 2], в котором на основании мировых и собственных достижений определены тенденции развития лакокрасочных материалов и защитных покрытий. Стратегией предусмотрена разработка составов и технологий изготовления полимерных ЛКП для защиты от коррозии

и воздействия окружающей среды металлических и полимерных композиционных материалов, в том числе соединений «металл–углепластик».

Основной задачей при разработке лакокрасочных материалов является защита деталей и узлов конструкций авиационной техники от разрушающего воздействия окружающей среды. Поверхность деталей из металлических сплавов и ПКМ подвергается сложному воздействию многих факторов. Среди них: широкий диапазон температурных перепадов воздушной атмосферы, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолета, эрозионный износ, неизбежное воздействие при эксплуатации горюче-смазочных веществ и других агрессивных жидкостей. Кроме того, ЛКП несет декоративные функции, а для изделий военного назначения – функции защиты от специальных факторов и снижения заметности в различных диапазонах длин волн. В настоящее время на изделиях авиационной техники применяются десятки и даже сотни различных функциональных лакокрасочных материалов на полимерной основе с диапазонами рабочих температур от -60 до $+600^{\circ}\text{C}$ [3–6].

Во ФГУП «ВИАМ» ведутся разработки в области защитных лакокрасочных материалов и систем покрытий на их основе для изделий авиационной и специальной техники с момента основания института на протяжении практически девяноста лет. Лаборатория «Лакокрасочные материалы и покрытия» стала одной из первых, созданных во ФГУП «ВИАМ». За годы работы такими выдающимися специалистами, как В.В. Чеботаревский, И.И. Денкер, А.А. Лебедев, М.Я. Шаров, Э.К. Кондрашов, В.А. Кузнецова, В.А. Молотова, М.Г. Офицерова, Н.С. Кожеурова, П.И. Вассерман, Н.Е. Малова, В.Н. Владимирский, Л.В. Семенова, Д.С. Лялюшко и многими другими, разработаны, паспортизованы и внедрены в производство несколько сотен лакокрасочных материалов для защиты изделий авиационной техники, ракетно-космической и специальной техники. Получено более 200 авторских свидетельств и патентов, а разработанные материалы применяются во многих сферах промышленного машиностроения [7].

Использование созданного научно-технического задела по разработке лакокрасочных материалов позволяет сотрудникам ФГУП «ВИАМ» решать задачи, связанные с импортозамещением материалов зарубежного производства, созданию новых поколений ЛКП с применением «зеленых» технологий. Работа лаборатории «Лакокрасочные материалы и покрытия» делится на несколько основных направлений.

1. Разработка лакокрасочных материалов и атмосферостойких покрытий на их основе для защитно-декоративной окраски перспективных изделий авиационной техники на основе фторсодержащих сополимеров. За последние годы создана линейка таких материалов с диапазоном рабочих температур от -60 до $+175^{\circ}\text{C}$. Данные материалы обладают высокой адгезией к поверхностям из алюминиевых сплавов и ПКМ, высокой твердостью и стойкостью к рабочим жидкостям и действию УФ-излучения, выдержали натурные испытания, в том числе в условиях влажных тропиков и пустыни, и рекомендованы для применения на авиационных изделиях всеклиматического исполнения. Разработанные лакокрасочные материалы и покрытия на их основе превосходят импортные аналоги производства фирм AkzoNobel и PPG по атмосферостойкости, грибостойкости и прочностным характеристикам [8]. Лаборатория занимается развитием данного направления, в частности сотрудниками синтезируются новые фторсодержащие пленкообразующие, противокоррозионные пигменты, разрабатываются составы с улучшенной эрозионной стойкостью, грязеотталкивающими свойствами и др.

2. С целью снижения токсичности лакокрасочных материалов и соблюдения требований экологической безопасности все больше внимания уделяется разработке и применению материалов, не содержащих токсичных пигментов, в том числе хроматов. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны бесхроматные грунтовки ВГ-37, ВГ-40 и ВГ-41. Грунтовка ВГ-40 рекомендуется в качестве самостоятельного двухслойного покрытия для защиты внутренней поверхности кессон-баков взамен грунтовки ЭП-0215, отличается

повышенной стойкостью к топливу и высокой адгезией. Грунтовки ВГ-37 и ВГ-41 успешно прошли общую квалификацию (паспортизацию) и рекомендованы для защиты алюминиевых сплавов и ПКМ в системах с эпоксидными, акриловыми, полиуретановыми и фторполиуретановыми эмалями, обеспечивают защиту от коррозии, старения и биоповреждения изделий авиационной техники во всеклиматическом исполнении [9, 10].

3. Для защиты от коррозии крепежных соединений (титановых, алюминиевых, стальных), в том числе в воздушных отсеках и топливных кессон-баках, контактных пар комбинированных конструкций, например композиционных материалов на основе углепластика и металлической подложки, разработаны эластичный полимерный антикоррозионный состав ВЗП-1 и паста ВП-1. Состав ВЗП-1 отличается пониженным содержанием токсичных хроматных соединений и при совместном применении с грунтовками ВГ-40 или ВГ-37 обеспечивает надежную эксплуатацию авиационной техники, в том числе в экстремальных условиях климата Латинской Америки и Кубы [11, 12].

4. Для обеспечения эксплуатации изделий в особых условиях во ФГУП «ВИАМ» разрабатываются и производятся лакокрасочные материалы, стойкие к различным эксплуатационным воздействиям, – износостойкие и радиопрозрачные покрытия, покрытия для лопаток вентилятора и вертолетных лопастей. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны лакокрасочные материалы и внедрены на изделия авиационной техники износостойкие радиопрозрачные покрытия на основе эмалей КЧ-5230, ФП-566 и ВЭ-71. Для устранения поверхностных дефектов и защиты конструкций из ПКМ радиотехнического назначения от эрозионного воздействия, влаги и внешних воздействующих факторов окружающей среды разработаны эрозионностойкие радиопрозрачные шпатлевки марок ВШ-20, ВШ-22 и ЭП-0065. Для защиты лопастей вертолетной техники и турбовинтовых двигателей из ПКМ разработаны и производятся атмосферостойкие полиуретановые эмали ВЭ-62 и ВЭ-62М, работоспособные в диапазоне температур от -60 до +120°C. Покрытия на основе данных эмалей обеспечивают защиту лопастей в условиях повышенной запыленности. Использование эмалей ВЭ-62 и ВЭ-62М рекомендовано в системе с электропроводящей грунтовкой ЭП-0181 для снижения электризуемости в условиях эксплуатации. Производство грунтовки ЭП-0181 возобновлено во ФГУП «ВИАМ» в 2018 году. Данный материал работоспособен в диапазоне температур от -60 до +250°C, выпускается с улучшенными технологическими характеристиками [13–16].

5. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны системы лакокрасочных материалов и покрытий на основе термостойких кремнийорганических лакокрасочных материалов для защиты поверхностей из металлических сплавов и ПКМ – эмали КО-5189, КО-856, КО-818, КО-811, КО-819, а также кремнийорганические шпатлевки КО-0070 и КО-0067. Данные материалы выпускаются по ТУ с использованием исключительно отечественного сырья. Системы ЛКП с применением кремнийорганических лакокрасочных материалов производства ФГУП «ВИАМ» обладают рабочей температурой от -60 до +600°C, высокой влагостойкостью, требуемой радиопрозрачностью и повышенной адгезией к покрываемым поверхностям. На базе данных лакокрасочных материалов разработаны системы покрытий для спасательных средств для применения в Арктике, стойкие к воздействию открытого пламени в течение 10–20 мин [17].

6. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны и внедрены в серийные изделия авиационной и специальной техники высокоэффективные фторопластовые лакокрасочные материалы (ВЭ-46, ФП-566, ФП-5105, ФП-5182 и др.) и покрытия на их основе. Фторопластовые покрытия обладают повышенной влагостойкостью, температурой эксплуатации – до +200°C. На базе данных лакокрасочных материалов во ФГУП «ВИАМ» ведутся разработки супергидрофобных покрытий.

7. Как отмечалось ранее, во ФГУП «ВИАМ» разработаны и прошли общую квалификацию камуфлирующие ЛКП на основе фторопластовых и фторполиуретановых

эмалей. Данные материалы выдержали натурные испытания, в том числе в условиях влажных тропиков и пустыни, приморской зоны умеренного климата, а также натурные испытания в арктических и субарктических условиях. При изготовлении данных материалов применяются пигменты, разработанные во ФГУП «ВИАМ», придающие ЛКП камуфлирующие свойства в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. Во ФГУП «ВИАМ» ведутся также разработки камуфлирующих пигментов и покрытий с высоким коэффициентом отражения в УФ-спектре для окраски изделий и сооружений, эксплуатирующихся в Арктике.

8. В новом тысячелетии наметилась тенденция к росту потребления экологически безопасных лакокрасочных материалов. Экологичность данных материалов достигается вследствие высокого содержания сухого остатка, т. е. снижения легколетучих органических соединений в их составе, а также за счет более широкого применения водоразбавляемых лакокрасочных материалов (ВЛКМ). Традиционно экологически безопасные ВЛКМ в основном применяются в строительстве и быту, но с развитием мирового химического комплекса, синтезом новых соединений и модификаторов, а также пленкообразующих на их основе, эксплуатационные свойства ЛКП на основе данных материалов стали приближаться к свойствам покрытий на основе органоразбавляемых лакокрасочных материалов. В последнее время ВЛКМ находят все большее применение в качестве индустриальных материалов, а также используются в машино- и автомобилестроении. Развитие ВЛКМ не обошло стороной и авиацию, где к технологическим и эксплуатационным свойствам ЛКП традиционно предъявляются самые жесткие требования. Такие материалы находят все большее применение в качестве интерьерных покрытий при производстве авиационной техники. В настоящее время рынок авиационных ВЛКМ для внутренней отделки авиационной техники практически на 100% представлен материалами фирм AkzoNobel (Голландия), Mankiewicz (Германия) и Мараго (Франция). Данные материалы также применяются в отечественном авиапромышленном комплексе наряду с органоразбавляемыми лакокрасочными материалами.

К применяемым при отделке внутреннего набора изделий авиационной техники материалам предъявляется ряд специфических требований, которые распространяются и на лакокрасочные материалы. В первую очередь к ним предъявляются повышенные требования по следующим показателям: защита металла от коррозии, стойкость к воздействию влаги и агрессивных жидкостей, защита материала подложки от механических воздействий. Во-вторых, применяемые лакокрасочные материалы должны соответствовать жестким требованиям по пожарной безопасности (АП-25) – не поддерживать горение, выдерживать воздействие открытого пламени в определенный промежуток времени, не выделять токсичные вещества как при нормальной эксплуатации, так и в процессе горения. В-третьих, лакокрасочные материалы для внутренней отделки салона авиационной техники и кабины пилотов должны нести декоративные функции, не терять цвет и не изменять блеск в течение нескольких лет, иметь низкое грязеудержание и водоотталкивающие свойства. Для кабины пилотов предъявляются особые требования к цветам ЛКП и их сочетаниям, призванным обеспечить высокий уровень зрительной работоспособности пилота при различном уровне освещенности. Это все эксплуатационные свойства, но не следует забывать и о чисто технологических, от которых зависит: насколько ровным и бездефектным получится готовое покрытие, сколько потребуется дорогостоящих лакокрасочных материалов, какова будет толщина и соответственно итоговая масса ЛКП, насколько вреден применяемый материал для человека и окружающей среды при применении.

В настоящее время лаборатория «Лакокрасочные материалы и покрытия» ФГУП «ВИАМ» полностью переоснащена современным оборудованием для производства лакокрасочных материалов, контроля качества покрытий на их основе, для испытаний на стойкость к воздействиям внешней среды, а также для наукоемких исследований. В арсенале лаборатории – оборудование для получения нанодисперсных лакокрасочных

материалов, исследования кислородопроницаемости и влагопроницаемости пленок, исследования дисперсий полуфабрикатов эмалей и определения влияния степени дисперсности на конечные свойства ЛКП. Оборудование для ускоренных климатических испытаний и типовых испытаний на соответствие ГОСТ и ASTM позволяет прогнозировать эксплуатационные свойства ЛКП в различных климатических зонах. Научный и производственный потенциал, партнерство с ведущими конструкторскими бюро и производителями специальных лакокрасочных материалов позволяют специалистам ФГУП «ВИАМ» ставить перед собой задачи по созданию высокоэффективных атмосферостойких, термо-, износо-, эрозионностойких полимерных лакокрасочных материалов, обеспечивающих повышение стойкости покрытий к внешним воздействующим факторам, защиту от коррозии и декоративной окраски изделий во всеклиматических условиях эксплуатации.

Заключения

Основные тенденции развития лакокрасочных материалов и покрытий на их основе, используемых в авиастроении, включают экологическую привлекательность, эффективное функционирование и эстетичность. Перед разработчиками ЛКП во ФГУП «ВИАМ» в ближайшей перспективе стоят следующие задачи:

- разработка частично смываемых систем покрытий и экологически безопасных ВЛКМ на основе новых пленкообразующих полимеров для окраски металлов и ПКМ, обеспечивающих защитные свойства и стойкость покрытий к агрессивным средам (топливам и маслам), к циклическим перепадам температур, влажности и воздействию ультрафиолета;

- создание ультрагидрофобных покрытий для снижения лобового сопротивления воздушного судна и противообледенительных покрытий; расширение ассортимента лакокрасочных материалов и импортозамещение применяемых в настоящее время материалов зарубежных производителей – фирм PPG, AkzoNobel, Henkel, Sherwin-Williams, DuPont Mankiewicz, Mapeero и др.;

- разработка покрытий со специальными свойствами, в том числе с регулируемым временем высыхания, функцией самозалечивания, с низким содержанием летучих органических соединений;

- разработка УФ-отверждаемых и смарт-покрытий, снижающих лобовое сопротивление авиационной техники.

Разработка экологически безопасных ВЛКМ является одним из приоритетных направлений развития мировой лакокрасочной промышленности. В авиастроении данный вид материалов применяется ограниченно в виду того, что еще недавно ВЛКМ уступали по своим технологическим и эксплуатационным свойствам органоразбавляемым аналогам. В настоящее время это отставание преодолено – современные водоразбавляемые пленкообразующие и композиции на их основе позволяют получать ЛКП с высокими эксплуатационными характеристиками, удовлетворяющими потребности самолетостроения. Развитие ВЛКМ обусловлено не только экологическими причинами или законодательством по ограничению содержания летучих органических соединений, но также существенными экономическими причинами – снижение затрат на обеспечение техники безопасности при изготовлении лакокрасочных материалов и проведении окрасочных работ, на утилизацию отходов, компенсационные выплаты сотрудникам предприятий, изготавливающих или применяющих лакокрасочные материалы.

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. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №12 (60). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Лакокрасочные покрытия. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. С. 326.
5. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №6. С. 34–37.
6. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.
7. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 315–327.
8. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П. Лакокрасочные покрытия для защиты металлических и полимерных композиционных материалов от старения, коррозии и биоповреждения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 393–404. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404.
9. Еськов А.А., Лебедева Т.А., Белова М.В. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием летучих веществ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-8-8.
10. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018).
11. Кузнецова В.А., Железняк В.Г., Силаева А.А. Влияние механических характеристик грунтовоочных покрытий на устойчивость систем эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий к циклическим механическим нагрузкам // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №6 (66). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-59-67.
12. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8.
13. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
14. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
15. Семенова Л.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Нефедов Н.И. Электроизоляционные свойства полимерных покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-7-7.
16. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В., Шаповалов Г.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидной смолы на адгезионные, физико-механические свойства и эрозионную стойкость покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-8-8.
17. Кондрашов Э.К. Термостойкие кремнийорганические шпатлевки // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10 (58). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-7-7.

УДК 629.7.023.222

Ю.И. Меркулова¹, В.А. Кузнецова¹, Т.А. Новикова¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИУРЕТАНОВОЙ ЭМАЛИ И ГРУНТОВКИ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТОКСИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75

Исследованы свойства системы лакокрасочных покрытий на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов после факторов старения в сравнении с отечественной эмалью УР-1161 и импортным аналогом С21/100 (фирма «АкзоНобель»). Установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе фторполиуретановой эмали и универсальной бесхроматной грунтовкой холодной сушки обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей и УФ-излучению, высокими физико-механическими и декоративными свойствами.

Ключевые слова: полиуретановые лакокрасочные материалы, фторполиуретановая эмаль, грунтовка, внешняя окраска, атмосферостойкость, адгезия, водостойкость.

Yu. I. Merkulova¹, V.A. Kuznetsova¹, T.A. Novikova¹

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COATING SYSTEM BASED ON FLUORINE POLYURETHANE ENAMEL AND PRIMER WITH LOW TOXICAL PIGMENT CONTENT

Properties of coatings system on the basis of fluorine polyurethane enamel and first coat with the lowered maintenance of toxical pigments after aging factors in comparison with domestic UR-1161 enamel and import analog of C21/100, firm AkzoNobel are investigated. It is established that after influence of factors of aging system of paintwork coatings on the basis of fluorine polyurethane enamel and universal without chromate first coat of cold drying possess high resistance to effect of aggressive fluids, to UF to radiation, high adhesive, physicomachanical and decorative properties.

Keywords: polyurethane paintwork coatings, fluorine polyurethane enamel, first coat, external coloring, weather-resistant, adhesion, water resistance.

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

Для защиты и декоративной окраски изделий авиационной техники используются различные системы лакокрасочных покрытий (ЛКП), сочетающие последовательно нанесенные слои лакокрасочных материалов (ЛКМ) различного назначения. Создание систем ЛКП связано, прежде всего, с возможностью сочетания многообразия свойств ЛКМ для получения покрытий с высокой адгезией, с хорошими защитными и декоративными свойствами, а также высокой атмосферостойкостью [1, 2].

Применение той или иной системы покрытий для внешних поверхностей изделий авиационной техники зависит от назначения, ресурса работы и условий эксплуатации. Надежность, долговечность и декоративный вид покрытия определяются целым рядом факторов: свойствами ЛКМ, схемой построения системы защитного покрытия, условиями и режимом формирования каждого слоя. Каждый фактор в отдельности и все они вместе имеют важное значение в процессе получения качественного покрытия.

Следует отметить, что постоянное ужесточение экологического законодательства, резко ограничивающего содержание растворителей и других токсичных компонентов в рецептурах материалов, требует разработки экологически чистых ЛКМ [3]. При этом системы покрытий должны обладать комплексом высоких защитно-декоративных свойств и обеспечивать долговременную защиту конструкций изделий авиационной техники [4–6]. Особенно важная роль в обеспечении эксплуатационных свойств системы покрытий связана с выбором грунтовочного покрытия, обеспечивающего адгезионные и защитные свойства. При этом к грунтовочным покрытиям предъявляются следующие требования: высокая адгезия к защищаемой поверхности, длительная водостойкость при температурах эксплуатации, а также сохранение защитных свойств на весь период эксплуатации изделия [7–9].

В связи с этим создание современных экологически безопасных ЛКМ и разработка систем покрытий на их основе, обладающих комплексом защитно-декоративных свойств, является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10].

Материалы и методы

В качестве объектов исследований в данной работы выбраны перспективные системы ЛКП на основе фторполиуретанового пленкообразующего, отвержденного алифатическим изоцианатным отвердителем [11, 12]. Покрытия, разработанные на основе фторполиуретановой полимерной матрицы, обладают высокой атмосферостойкостью. Помимо высокой атмосферостойкости, фторполиуретаны отличаются от полиуретанов низким водопоглощением [13, 14]. В качестве грунтовочного покрытия исследована универсальная грунтовка на основе модифицированного эпоксидного олигомера, отвержденного кремнийорганическим амином [3]. Для снижения содержания опасных хроматов в рецептуру грунтовки введены нетоксичные антикоррозионные пигменты: комплексный противокоррозионный пигмент на основе фосфатов алюминия и кальция. Для проведения исследований изготовили следующие ЛКМ: грунтовку ВГ-37 и эмаль ВЭ-69. Исследование свойств системы покрытий проводили в сравнении с серийно применяемой системой покрытий, а также с системой покрытий на основе эмали Aerodur C21/100UVR (фирма «АкзоНобель», Голландия).

Лакокрасочные материалы наносили на образцы из ПКМ и сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр методом пневматического распыления. Качество покрытий оценивали с помощью стандартных методик: условную вязкость ЛКМ – по ГОСТ 8420–74, степень дисперсности – по ГОСТ 31973–2013, массовую долю нелетучих веществ – по ГОСТ Р 31939–2012, время высыхания до степени 3 – по ГОСТ 19007–73, прочность при ударе – по ГОСТ 4765–73 на приборе У-1А, прочность пленки покрытия при изгибе – по ГОСТ 6806–73, адгезию – по ГОСТ 15140–78 (метод параллельных надрезов), водопоглощение – по ГОСТ 21513–76, блеск – по ГОСТ 31975–2017.

Стойкость покрытий к воздействию УФ-излучения определяли в аппарате искусственной погоды ATLAS UVCON. Атмосферостойкость систем ЛКП определяли по изменению блеска покрытий после испытаний в аппарате искусственной погоды, а также после натурных испытаний в течение 12 мес в различных климатических зонах – промышленной зоне умеренного (г. Москва), умеренно теплого (г. Геленджик) и теплого влажного климата (г. Сочи).

Искусственное старение систем ЛКП проводили по циклу ЛИ-14 в течение 16 циклов (ММ1.595-15-133–2002). Один цикл испытаний включает охлаждение до температуры -60°C , а также воздействие высокой влажности ($97\pm 3\%$).

Коррозионные испытания систем ЛКП проводили на образцах алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр по ГОСТ 9.913–90 и в камере солевого тумана при постоянном распылении 5%-ного раствора NaCl в течение 3000 ч.

Результаты и обсуждение

В настоящее время в изделиях авиационной техники используются не только металлические материалы, но и полимерные композиционные материалы (ПКМ). В связи с этим проведены исследования адгезионных и физико-механических свойств покрытия на основе грунтовки ВГ-37, в том числе на подложке из ПКМ (табл. 1).

Таблица 1

Свойства грунтовки ВГ-37

Свойства	Значения свойств
Условная вязкость полуфабриката грунтовки, с	28
Дисперсность (степень перетира), мкм	20
Время высыхания грунтовки до степени 3, ч	4
Срок годности грунтовки после смешения с отвердителем, ч	24
Адгезия к Д16-АТ и ПКМ, балл (не более)	1
Прочность при ударе, см (не менее)	50
Эластичность при изгибе, мм (не более)	1
Твердость покрытия, отн. ед.: по прибору М-3 по прибору ТМЛ-2124	Не менее 0,63 Не менее 0,36

Установлено, что грунтовка ВГ-37 является технологичной, после отверждения формируется ровное, без посторонних включений и дефектов покрытие с высокими адгезионными и физико-механическими свойствами. Установлено, что покрытие на основе грунтовки ВГ-37 обладает высокой адгезией к углепластику и алюминиевому сплаву Д16-АТ, а также высокими физико-механическими свойствами: прочность при ударе 5,0 Дж, эластичность при изгибе 1 мм, твердость 0,63 (по прибору М-3) и 0,36 (по прибору ТМЛ-2124).

В связи с тем, что при длительном пребывании влаги на поверхности покрытия создаются благоприятные условия для развития коррозионного процесса, исследовано водопоглощение покрытия грунтовки ВГ-37 при температуре 20°C в течение 30 сут в сравнении с водопоглощением грунтовки ЭП-0215.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции (водопоглощения) покрытий на основе грунтовок ВГ-37 и ЭП-0215. Из представленных результатов следует, что при контакте с дистиллированной водой происходит набухание покрытия за счет процессов сорбции, при этом равновесное состояние для грунтовки ВГ-37 устанавливается через 7 сут пребывания в воде, а для грунтовки ЭП-0215 – через 25 сут, что свидетельствует о низкой сорбционной способности покрытия грунтовки ВГ-37. При этом внешний вид покрытий не изменяется. Для получения качественного ЛКП необходимо правильно подбирать технологические параметры нанесения, такие как температура, влажность и продолжительность высыхания. При этом основным технологическим параметром является вязкость ЛКМ. Правильный выбор условной вязкости наносимого ЛКМ позволяет получать ровные покрытия без потеков, шагрени и других дефектов [15]. Установлено, что равномерное, однородное ЛКП формируется при вязкости грунтовки ВГ-37: 13 с, влажности 22–75% и температуре воздуха 21°C .

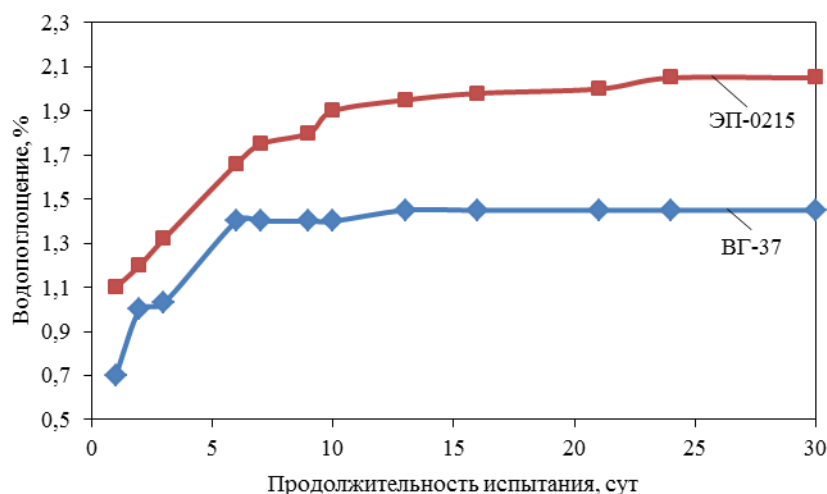


Рис. 1. Кинетика сорбции грунтовочных покрытий ВГ-37 и ЭП-0215

Исследование оптических свойств показало, что блеск покрытия на основе грунтовки ВГ-37 составляет 9,5 усл. ед. Следует отметить, что более матовая поверхность грунтовки позволяет повысить когезионную прочность между слоями и отказаться от операции зачистки поверхности покрытия перед нанесением верхних эмалевых слоев [16, 17].

Исследована кинетика водопоглощения покрытий на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в сравнении с серийным полиуретановым покрытием УР-1161 и покрытием на основе эмали Aerodur C21/100UVR (фирма «АкзоНобель») (рис. 2).

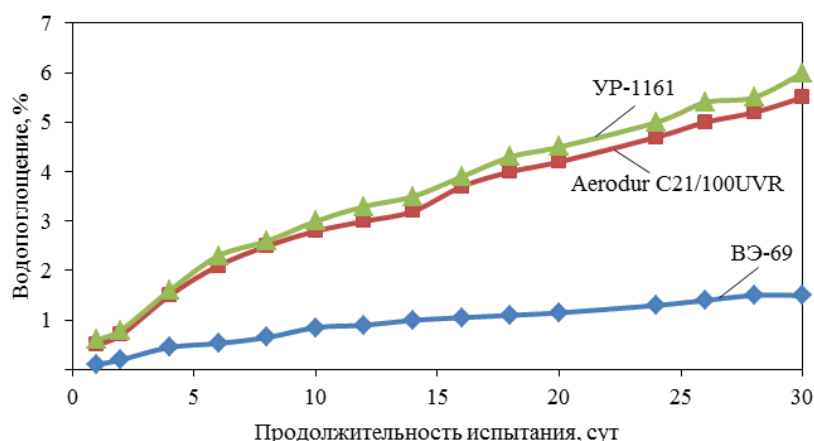


Рис. 2. Кинетика сорбции (водопоглощения) покрытий на основе эмалей ВЭ-69, УР-1161 и Aerodur C21/100UVR

Из полученных результатов следует, что водопоглощение покрытия на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 отличается более высокой водостойкостью по сравнению с покрытиями УР-1161 и Aerodur C21/100UVR. Через 30 сут испытаний покрытие на основе эмали ВЭ-69 практически достигает равновесного состояния, что нельзя сказать о покрытиях на основе эмалей УР-1161 и Aerodur C21/100UVR. Высокая водостойкость покрытия на основе фторполиуретановой эмали обеспечивается благодаря наличию атомов фтора в структуре полимера. Водопоглощение покрытия ВЭ-69 в 4 раза ниже, чем у покрытия на основе эмали УР-1161 и в 3,7 раза ниже, чем у покрытия Aerodur C21/100UVR (фирма «АкзоНобель»).

Для подтверждения возможности применения системы покрытия с использованием грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69 в качестве финишного слоя проведены исследования

свойств систем покрытий в исходном состоянии и после воздействия факторов старения. В качестве объектов сравнения выбраны системы покрытий с использованием эмалей УР-1161 и Aerodur C21/100UVR. Испытания указанных систем ЛКП проводили после выдержки образцов при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 7 сут.

Для подтверждения рабочей температуры системы ЛКП с применением грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69 исследована стойкость к циклическому воздействию высокой влажности и перепаду температур по циклу ЛИ-14. Термостарение проводили при температурах 100 и 120°C в течение 500 и 100 ч соответственно.

Установлено, что все исследуемые системы покрытий сохраняют высокий уровень адгезии как в исходном состоянии, так и после 16 циклов термовлажностного воздействия на уровне 1 балла.

В табл. 2 приведены исследованные системы ЛКП, а также физико-механические свойства в исходном состоянии и после искусственного старения.

Таблица 2

Физико-механические свойства систем покрытий в исходном состоянии и после искусственного старения

Система покрытий	Значения прочности покрытий			
	в исходном состоянии		после цикла ЛИ-14 ($-60 \pm 100^\circ\text{C}$)	
	при ударе, см (Дж)	при растяжении, мм	при ударе, см (Дж)	при растяжении, мм
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-37+два слоя эмали ВЭ-69	50 (5,0)	7,3	50 (5,0)	6,2
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-28+два слоя эмали УР-1161	50 (5,0)	6,6	50 (5,0)	4,0
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка Aerodur CF-37047+два слоя эмали Aerodur C21/100UVR	50 (5,0)	6,7	50 (5,0)	3,3

Установлено, что искусственное старение систем ЛКП (табл. 2) не приводит к снижению прочности покрытий при ударе, которая сохраняется на исходном уровне 50 см (5,0 Дж). При этом происходит вполне закономерное снижение эластичности, которое обусловлено изменением химической структуры полимерной матрицы, разрывом цепей макромолекул и образованием дополнительных связей. Наиболее стойкой системой покрытий к воздействию термовлажностного старения является система на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 – снижение эластичности не превышает 15%, а для системы покрытий на основе эмали Aerodur C21/100UVR снижение эластичности достигает 51%.

Исследована устойчивость систем покрытий к воздействию УФ-излучения в аппарате искусственной погоды. Результаты после 1500 ч испытаний приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3

Результаты определения блеска покрытий в исходном состоянии и после испытаний в аппарате искусственной погоды

Система покрытий	Блеск покрытия, усл. ед.		Снижение блеска, %
	в исходном состоянии	после 1500 ч испытаний	
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-37+два слоя эмали ВЭ-69	84	78	7,7
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-28+два слоя эмали УР-1161	86	62	27,9
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка Aerodur CF-37047+два слоя эмали Aerodur C21/100UVR	94	80	14,9

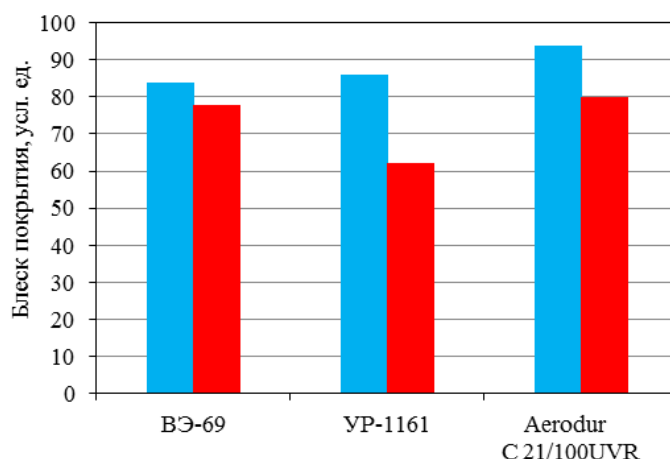
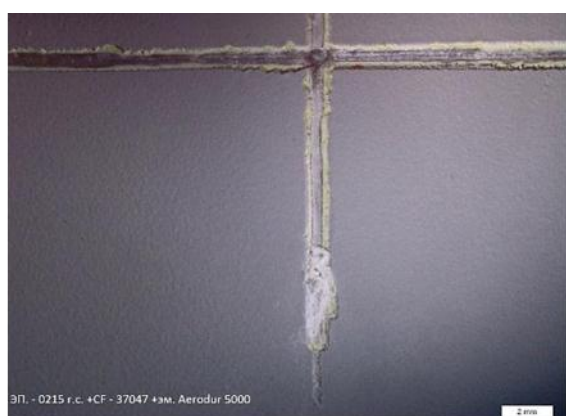


Рис. 3. Результаты испытаний систем лакокрасочных покрытий в аппарате искусственной погоды (■ – в исходном состоянии)

Из полученных результатов видно, что наименьшая потеря блеска на 7,7% наблюдается у системы покрытий на основе грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (с 84 до 78 усл. ед.); у системы покрытий на основе грунтовки ВГ-28 и полиуретановой эмали УР-1161 потеря блеска составляет ~28% (с 86 до 62 усл. ед.); у импортного аналога системы ЛКП на основе грунтовки Aerodur CF-37047 и полиуретановой эмали Aerodur C21/100UVR потеря блеска составляет 14,9% (с 94 до 80 усл. ед.).

Проведено исследование защитных свойств систем покрытий на основе грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 после испытаний в камере солевого тумана (КСТ) в течение 3000 ч. Результаты коррозионных испытаний приведены на рис. 4. Показано, что все системы покрытий обладают высокими защитными свойствами: коррозии на образцах не наблюдается – на образцах, окрашенных системой покрытий на основе грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69, распространение коррозии минимальное (0–0,5 мм). На образцах, окрашенных системой покрытий на основе грунтовки Aerodur CF-37047 и эмали Aerodur C21/100UVR, распространение коррозии от надреза составляет 1,0–1,5 мм.



Грунтовка ЭП-0215+грунтовка CF-37047+эмаль C21/100UVR



Грунтовка ЭП-0215+грунтовка ВГ-37+эмаль ВЭ-69

Рис. 4. Внешний вид образцов с покрытиями после испытаний в КСТ в течение 3000 ч

Изучены декоративные свойства систем покрытий после натурной экспозиции в течение 12 мес в различных климатических зонах – промышленной зоне умеренного (г. Москва), умеренно теплого (г. Геленджик) и теплого влажного (г. Сочи) климата.

Таблица 4

**Результаты определения изменения блеска систем покрытий
после натуральных испытаний**

Система покрытий	Изменение блеска, %, систем покрытий после натуральных испытаний		
	МЦКИ (г. Москва)	ГЦКИ (г. Геленджик)	ГНИП РАН (г. Сочи)
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-37+два слоя эмали ВЭ-69	1,4	2,8	2,8
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка ВГ-28+два слоя эмали УР-1161	2,8	10,5	7,0
Грунтовка ЭП-0215 (г.с.)+грунтовка Aerodur CF-37047+ +два слоя эмали Aerodur C21/100UVR	6,9	7,0	7,8

Из результатов, приведенных в табл. 4, следует, что система ЛКП на основе универсальной бесхроматной грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 обладает высокими декоративными свойствами. Снижение блеска покрытий после 12 мес испытаний составляет не более 2,8% и в 1,5 раза меньше, чем у аналогов системы покрытий на основе грунтовки ВГ-28 и эмали УР-1161 (9,6–11,5%), а также покрытия на основе грунтовки Aerodur CF-37047 и эмали Aerodur C21/100UVR (6,9–7,8%).

Заключения

Применение системы покрытий на основе универсальной бесхроматной влагостойкой грунтовки ВГ-37 и фторполиуретановой эмали ВЭ-69 позволит:

- существенно снизить токсичность материалов, сократить выбросы вредных веществ при проведении покрасочных работ;
- снизить трудоемкость процесса окраски благодаря применению матовой грунтовки ВГ-37, т. е. исключить операцию ручной обработки (зашкуривание) внешней поверхности, по сравнению с применяемыми грунтовками ВГ-28 и Aerodur CF-37047 (фирмы «АкзоНобель», Голландия);
- повысить атмосферостойкость ЛКП на основе эмали ВЭ-69 в 2 раза, т. е. снизить потери блеска (не более 5–10%) по сравнению с применяемыми полиуретановыми эмалями УР-1161 и Aerodur C21/100UVR (фирмы «АкзоНобель»).

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» Ф.У. Хусаиновой и С.А. Марченко за помощь в проведении экспериментальных работ, а также за участие в обсуждении результатов и объективную критику при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат, 2016. 272 с.
2. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочного покрытия в машиностроении. М: Машиностроение, 1978. 295 с.
3. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.04.2019).
4. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических и полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №6. С. 32–35.

5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
6. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
7. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 315–327.
8. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №11. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8.
9. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области антикоррозионных полимерных составов для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-31.
10. 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.
11. Кондрашов Э.К., Козлова А.А., Малова Н.Е. Исследование кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей алифатическими полиизоцианатами различных типов // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 48–49.
12. Митрофанова С.Е. Динамика производства полиуретановых лакокрасочных материалов на мировом и российском рынках // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №14. С. 304–305.
13. Малова Н.Е., Кондрашов Э.К., Веренинова Н.П., Козлова А.А. Термостойкая атмосферостойкая фторполиуретановая эмаль // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S3. С. 28–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-28-30.
14. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // *Директор по маркетингу и сбыту*. 2017. №5–6. С. 40–44.
15. Войтович В.А. Лакокрасочные материалы с фторированными компонентами // *Лакокрасочные материалы: новинки отрасли*. 2013. №4. С. 23–27.
16. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Нанесение лакокрасочных покрытий методом «сырой по сырому» // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 39–42.
17. Семенова Л.В., Родина Н.Д., Нефедов Н.И. Влияние шероховатости систем лакокрасочных покрытий на эксплуатационные свойства самолетов // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 37–40.

УДК 620.1

А.Д. Кадосов¹, И.С. Леднев¹, Т.Д. Павлова¹, А.Н. Головков¹

КОНТРОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МАГНИТОПОРОШКОВЫХ ДЕФЕКТОСКОПОВ И МАГНИТНЫХ ИНДИКАТОРОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-76-84

Рассмотрены основные виды российских и зарубежных контрольных образцов для магнитопорошкового контроля, применяемых для оценки работоспособности магнитопорошковых дефектоскопов, работоспособности магнитных индикаторов, а также для определения направления намагничивающего поля. Показано их устройство, приведены рекомендации по их использованию, интерпретации результатов, а также факторы, которые могут привести к повреждению и выходу из строя образцов. Определены задачи, при которых следует использовать специальные образцы для магнитопорошкового контроля.

Ключевые слова: магнитопорошковый контроль, контрольные образцы, определение работоспособности, магнитные индикаторы, намагничивающее поле, проверка качества, магнитный дефектоскоп, индикаторные полоски, количественно-качественные индикаторы.

A.D. Kadosov¹, I.S. Lednev¹, T.D. Pavlova¹, A.N. Golovkov¹

THE TEST PIECES TO DETERMINE THE PERFORMANCE OF MAGNETIC PARTICLE FLAW DETECTORS AND MAGNETIC MEDIA (review)

The article describes the main types of Russian and worldwide test pieces for magnetic particle inspection, used to assess the performance of magnetic particle flaw detectors, the performance of magnetic indicators, as well as to determine the direction of the magnetizing field. Their device is shown, recommendations on their use, interpretation of results, and also factors which can lead to damage and failure of samples are given. The problems of using special test pieces for magnetic particle inspection are shown.

Keywords: magnetic particle inspection, test pieces, determination of performance, magnetic media, magnetizing field, quality control, magnetic flaw detector, flux indicator strips, quantitative quality indicators.

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

Основной составляющей конкурентоспособности авиационной продукции являются ее надежность и долговечность. Развитие методов оценки качества выпускаемой продукции, в том числе методов неразрушающего контроля, является одной из приоритетных задач современной науки [1–4]. Различные методы неразрушающего контроля в соответствии с современными стандартами позволяют обнаруживать поверхностные и внутренние нарушения сплошности материала, тем самым отбраковывать на стадии изготовления потенциально ненадежные изделия и уменьшать вероятность отказа изделия во время эксплуатации [5–13].

Магнитопорошковый контроль является одним из самых распространенных методов неразрушающего контроля стальных деталей. При соответствующих условиях магнитопорошковым методом можно обнаружить невидимые и слабо видимые поверхностные дефекты с раскрытием от 1 мкм, глубиной от 10 мкм, протяженностью от 0,5 мм.

На выявляемость дефектов магнитопорошковым методом контроля влияет множество различных факторов: магнитные характеристики материала объекта контроля, способ контроля, форма и размер объекта контроля, виды намагничивания и намагничивающего тока, чистота обработки и шероховатость поверхности объекта контроля, наличие на поверхности объекта контроля загрязнений или покрытий [14]. Не менее важны исправность рабочего оборудования и работоспособность магнитных индикаторов, таких как магнитные порошки, суспензии, аэрозоли, магнитогуммированные пасты и др.

Для оценки работоспособности магнитопорошковых дефектоскопов и индикаторов применяют контрольные образцы – детали или специальные изделия с искусственными или естественными дефектами типа несплошности материала в виде узких плоских пазов, цилиндрических отверстий или трещин различного происхождения.

В настоящее время для проверки качества магнитных индикаторов на территории РФ следует применять контрольные образцы, указанные в ГОСТ Р 56512–2015 (приложение В) или ГОСТ Р ИСО 9934-2–2011. Работоспособность магнитных индикаторов и дефектоскопов оценивают путем выявления дефектов на образцах с применением режимов, указанных в сопроводительной документации или рассчитанных исходя из магнитных характеристик материала и размеров контрольных образцов. Магнитный индикатор и дефектоскоп считаются пригодными к использованию, если дефекты на образце выявлены, а индикаторный рисунок соответствует дефектограмме.

Контрольные образцы для магнитопорошкового контроля

Контрольный образец типа 1 представляет собой постоянный магнит с двумя видами трещин: грубыми трещинами, полученными шлифовкой, и мелкими – коррозионным растрескиванием (рис. 1). Образец применяется для проверки работоспособности магнитных индикаторов.



Рис. 1. Эталонный образец типа 1 по ГОСТ Р ИСО 9934-2–2011 [15]

На контрольный образец наносят магнитную суспензию с двух сторон, после чего помещают на впитывающую ткань в вертикальном положении, давая стечь излишней суспензии.

Магнитный индикатор считается годным, если индикаторный рисунок совпадает с дефектограммой, представленной в сертификате на контрольный образец.

Данный образец выполнен из сплава, имеющего высокую коэрцитивную силу, и не требует намагничивания перед применением. Образец не следует помещать в сильные магнитные поля, например в намагничивающие или размагничивающие устройства, так как это может повлиять на изменение остаточного поля образца – его силу и направление [16].

Сравнительный образец типа 2 состоит из двух притертых стальных блоков, стянутых винтами, с искусственным дефектом между ними (рис. 2). С торцевых сторон расположены постоянные магниты, которые создают магнитные поля рассеяния, уменьшающиеся по мере увеличения расстояния от магнитов. Чувствительность магнитного индикатора определяется длиной индикаций над дефектом. Сравнение чувствительности различных магнитных индикаторов следует проводить с применением одного и того же контрольного образца. Сравнение результатов оценки чувствительности магнитных индикаторов, полученных на разных контрольных образцах, не допускается.



Рис. 2. Эталонный образец типа 2 по ГОСТ Р ИСО 9934-2–2011 [15]

Отметим, что на проявление индикаторного рисунка на данном контрольном образце могут повлиять загрязнения, сильные магнитные поля и механическое воздействие. Механическое воздействие, например падение, может вызвать сдвиг притертых граней, что может привести к порче образца. В случае механических повреждений ремонт такого образца невозможен [17].

Для оценки работоспособности дефектоскопов, имеющих электроконтакты или электромагнит с ярмом, применяют образец МО-1 (рис. 3), изготовленный по ГОСТ Р 56512–2015.



Рис. 3. Контрольный образец МО-1 [18]

Образец выполнен в виде плоской стальной пластины с одним поверхностным дефектом и двумя подповерхностными дефектами в виде отверстий, которые находятся на различной глубине от рабочей поверхности. Поверхностный дефект представляет собой вставку с узким плоским пазом. При нанесении магнитного индикатора может образовываться рисунок, повторяющий контуры вставки полностью или частично, однако оценку работоспособности дефектоскопа осуществляют только по наличию порошка над пазом.

Для оценки работоспособности дефектоскопов полюсного намагничивания с применением соленоида или кабеля, намотанного в виде соленоида, применяют контрольные образцы МО-2 (рис. 4) и МО-3 (рис. 5), изготовленные по ГОСТ Р 56512–2015. Образец МО-3 также применяется для проверки дефектоскопов с магнитным ярмом, например электромагнитом.

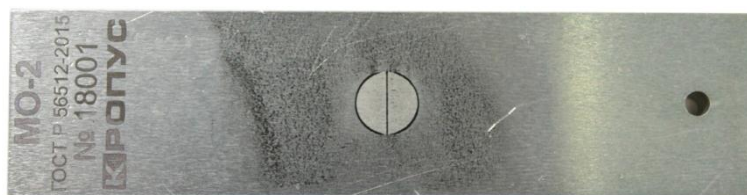


Рис. 4. Контрольный образец МО-2 [18]



Рис. 5. Контрольный образец МО-3 [18]

Стальной образец МО-3 выполнен в форме бруска и содержит вставку с дефектом в виде плоской несплошности материала. Оценка работоспособности дефектоскопа осуществляют по наличию магнитного индикатора над дефектом, так же как и на образце МО-1. Отложения магнитного порошка по контуру вставки не являются критерием оценки работоспособности.

Контрольный образец выполнен в виде стального бруска, содержащего пять подповерхностных дефектов в виде цилиндрических отверстий, расположенных на различной глубине, закрытых винтами (рис. 5). Глубина залегания дефекта влияет на яркость и четкость индикаторного следа. Наименее четкий индикаторный рисунок определяет наиболее глубоко расположенный дефект.

Для оценки работоспособности дефектоскопов циркулярного и индукционного намагничивания применяют контрольный образец МО-4 (рис. 6) по ГОСТ Р 56512–2015. Данный образец выполнен в виде стального диска с центральным отверстием.



Рис. 6. Контрольный образец МО-4 [18]

Для проверки работы дефектоскопов индукционного намагничивания на цилиндрической поверхности диска расположен поверхностный дефект в виде плоской несплошности материала, перпендикулярной образующей цилиндра.

Для проверки дефектоскопов циркулярного намагничивания на образце расположены поверхностный дефект, плоскость которого параллельна образующей цилиндра, и три подповерхностных дефекта в виде отверстий.



Рис. 7. Контрольный брусок для магнитопорошкового контроля (Magnetic Particle Test Bar) [19]

Контрольный образец Test Bar, удовлетворяющий требованиям ASTM E1444 и NAVSEA T9074-AS-GIB-010/271 (рис. 7), предназначен для проверки работоспособности магнитопорошкового оборудования. Данный образец подходит для проверки оборудования (контроль «мокрым» способом) намагничивающих устройств, а также дефектоскопов с магнитным ярмом. Контрольный брусок содержит поверхностные и подповерхностные дефекты. На каждой стороне образца расположены поверхностные дефекты, ориентированные в двух направлениях, которые служат для проверки циркулярного и продольного намагничивания переменным током. Подповерхностные дефекты, расположенные на различной глубине, служат для определения глубины проникновения однополупериодного и двухполупериодного постоянного тока. Для предотвращения попадания магнитных частиц внутрь образца все искусственные дефекты заполнены эпоксидной смолой [20].

При оценке работоспособности стационарных дефектоскопов контрольный образец зажимают между неподвижным контактным диском (передней бабкой) и контактным диском, закрепленным на передвижной каретке (задней бабкой). При оценке работоспособности намагничивающих устройств используют контактные зажимы для установки образца либо помещают контрольный образец в соленоид, образованный витками кабеля.

Контрольный образец Tool Steel Ring по ASTM E1444 предназначен для быстрой системной проверки магнитопорошкового оборудования и магнитного индикатора на постоянном токе. Данный образец представляет собой стальной диск с центральным отверстием, в котором сделаны двенадцать искусственных подповерхностных дефектов в виде сквозных отверстий с различной глубиной залегания (рис. 8).



Рис. 8. Кольцо из инструментальной стали (Tool Steel Ring) [19]

Для намагничивания необходимо применять центральный проводник диаметром 2,54–3,175 см. Контрольный образец намагничивают циркулярно в приложенном поле, при этом для каждого испытания устанавливают силу тока, заданную в документации на контрольный образец. В зависимости от силы тока и вида магнитного индикатора на образце проявляется несколько устойчивых индикаций от искусственных дефектов. Минимальное количество дефектов, выявляемое при заданном режиме, указывается в документации на образец.

Рекомендуется проводить первичную оценку работоспособности для каждого уникального сочетания образца, оборудования и магнитного индикатора для того, чтобы в дальнейшем отслеживать любые изменения в работоспособности оборудования и материалов [21].

Для оценки качества технологий магнитопорошкового контроля в других странах применяют количественно-качественные индикаторы (QCI). Применение индикаторов удовлетворяет требованиям AISI 1005, AS5371, ASTM E1444-05. Такие индикаторы представляют собой контрольные образцы из низкоуглеродистой стали с искусственными дефектами (рис. 9). С их помощью можно убедиться в установлении правильного направления магнитного поля и его величины, которые обеспечивают четкое появление индикаций над дефектами.

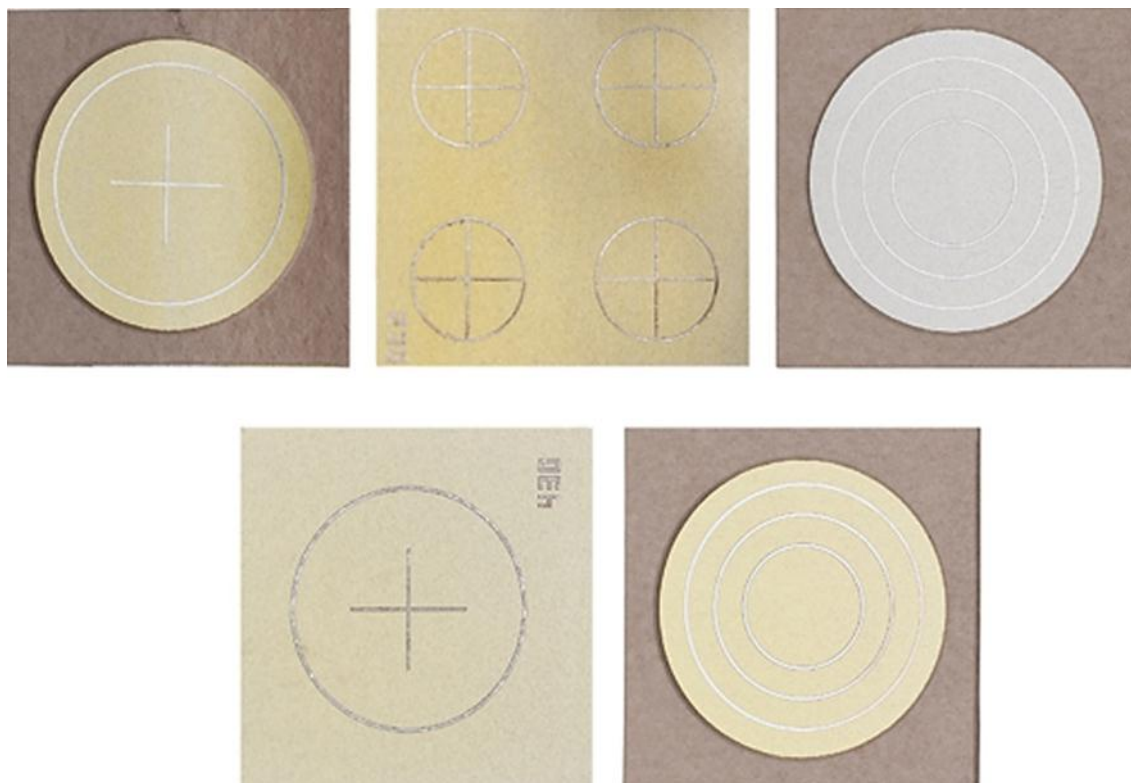


Рис. 9. Количественно-качественные индикаторы [19]

Образцы располагают на объекте контроля и надежно закрепляют таким образом, чтобы не было воздушного зазора между индикатором и объектом контроля. Данный вид образцов не подразумевает повторного крепления на изделия.

Количественно-качественные индикаторы не обладают остаточной намагниченностью. Возможно появление следов индикаторных материалов на контрольных образцах после снятия намагничивающего поля, в случаях, когда объект контроля, обладая

большой остаточной намагниченностью, намагничивает количественно-качественный индикатор [22].

Магнитные индикаторные полоски с искусственными дефектами предназначены для определения направления намагничивающего поля и не подходят для определения его величины. Их применение регламентировано стандартами ASTM E709, ASTM E1444, ASTM E3024.

Данный вид контрольного образца представляет собой тонкую полосу из стали с высокой магнитной проницаемостью, покрытую латунным или серебряным слоем, содержащую три прорези различной толщины (рис. 10). Такие искусственные дефекты при намагничивании отображаются в виде линейных индикаций.



Рис. 10. Магнитные индикаторные полоски Magnaflux [19]

Магнитные индикаторные полоски жестче количественно-качественных индикаторов, поэтому их нелегко расположить на криволинейной поверхности объекта контроля. Данные образцы, в отличие от количественно-качественных индикаторов, крепятся на поверхность объекта контроля не на постоянной основе, что позволяет использовать их повторно. При закреплении такой полоски на объекте контроля с помощью клейкой ленты центральную часть не заклеивают во избежание ухудшения образования индикаций.

Наиболее сильные индикации образуются при размещении полоски длинной стороной перпендикулярно линиям магнитного поля, слабые – если образец расположен под углом к магнитному полю. Отсутствие индикаций свидетельствует о параллельном расположении контрольного образца относительно линий магнитного поля [23].

Специальные образцы для магнитопорошкового контроля

Использование рассмотренных ранее образцов с целью проверки возможности применения магнитопорошкового метода для контроля конкретных объектов, оценки вероятности обнаружения дефектов, а также для отработки режимов магнитопорошкового контроля – не допускается.

Для решения подобных задач требуется применение специальных образцов, повторяющих полностью или частично форму и материал контролируемого изделия, так как от формы зависит конфигурация силовых линий в изделии, а от материала (и его термической обработки) – подбор способов и режимов намагничивания.

При разработке образцов для оценки вероятности обнаружения дефектов необходимо учитывать технологические параметры и условия контроля и эксплуатации объекта контроля, типы и размеры дефектов, а также их расположение и ориентацию.

Для проверки возможности применения и отработки режимов магнитопорошкового метода контроля допускается применение контрольных образцов в виде объектов контроля с естественными дефектами или искусственными трещинами. Зачастую подбор таких образцов осуществляют из числа забракованных объектов по наличию естественных дефектов либо забракованных по другим параметрам. В случае отсутствия естественных дефектов на объекте, на нем делают искусственные дефекты в виде вставок или другим способом. Применение таких контрольных образцов также подходит для определения работоспособности дефектоскопов и магнитных индикаторов.

Заключения

Достоверность результатов контроля напрямую зависит от надежности оборудования и качества дефектоскопических материалов.

Использование контрольных образцов для магнитопорошкового контроля позволяет быстро и эффективно провести оценку работоспособности дефектоскопов и магнитных индикаторов. Для проверки каждого вида намагничивания предусмотрен конкретный вид контрольного образца.

Необходимо понимать и соблюдать технологию применения по назначению данных контрольных образцов для обеспечения надежной работы средств неразрушающего контроля. В связи с этим недопустимо применение контрольных образцов, предназначенных только для проверки работоспособности магнитных индикаторов, для проверки работоспособности магнитных дефектоскопов и наоборот.

Помимо работоспособности оборудования и применяемых индикаторных материалов, одними из ключевых факторов, влияющих на выявляемость дефектов при магнитопорошковом контроле, являются величина и направление намагничивающего поля. Анализ зарубежных стандартов показывает, что оценка этих факторов возможна с помощью количественно-качественных индикаторов и магнитных индикаторных полосок. Применение таких образцов пока не регламентировано российскими стандартами, однако в будущем возможно их широкое распространение из-за простоты и удобства оценки параметров технологических процессов магнитопорошкового контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
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. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // Эксперт. 2015. №28 (951). С. 48–51.
4. Луценко А.Н., Перов Н.С., Чабина Е.Б. Новые этапы развития Испытательного центра // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 460–468. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-460-468.

5. Мурашов В.В. Оценка степени накопления микроповреждений структуры ПКМ в деталях и конструкциях неразрушающими методами // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №3 (42). С. 73–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-73-81.
6. 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 (36). С. 84–89. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-84-89.
7. ГОСТ Р ИСО 9934-2–2011. Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. Часть 2. Дефектоскопические материалы. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
8. Неразрушающий контроль: справочник в 7 т. / под общ. ред. В.В. Клюева. М.: Машиностроение, 2004. Т. 6. Кн. 1: Магнитные методы контроля / В.В. Клюев, В.Ф. Мужичкий, Э.С. Горкунов, В.Е. Щербинин. 832 с.
9. Герасимов В.Г., Покровский А.Д., Сухоруков В.В. Неразрушающий контроль в 5 кн. М.: Высшая школа, 1992. Кн. 3: Электромагнитный контроль: практ. пособие / под ред. В.В. Сухорукова. 312 с.
10. Бондарева В.С., Павлова Т.Д. Требования к магнитопорошковому контролю в европейских нормах и российских стандартах // *Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам: ежемесячное приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник»*. 2013. №11. С. 14–18.
11. Шелихов Г.С. Магнитопорошковая дефектоскопия деталей и узлов. М.: Эксперт, 1995. 224 с.
12. ГОСТ Р 56512–2015. Контроль неразрушающий. Магнитопорошковый метод. Типовые технологические процессы. М.: Стандартинформ, 2016. 56 с.
13. ASTM E1444/E1444M-16e1. Standard practice for magnetic particle testing. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. 22 p.
14. Павлова Т.Д., Кадосов А.Д., Степанов А.В., Головков А.Н. Влияние характеристик магнитных индикаторных материалов на чувствительность магнитопорошкового контроля // *Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам: ежемесячное приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник»*. 2016. №6. С. 12–15.
15. HELLING Россия: офиц. сайт. URL: <http://www.helling-russia.ru> (дата обращения: 26.03.2019).
16. Reference block type 1 according to DIN EN ISO 9934-2 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.karldeutsch.de/PDF/Produktinformationen/PI%20FLUXA%20Vergleichskörper%201%206904.001%20d%20e%202017-09-06.pdf> (дата обращения: 26.03.2019).
17. Reference block type 2 according to DIN EN ISO 9934-2 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.karldeutsch.de/PDF/Produktinformationen/PI%20FLUXA%20Vergleichskörper%202%20d%20e%202017-08-17.pdf> (дата обращения: 26.03.2019).
18. НПП «Кропус»: офиц. сайт. URL: <http://www.kropus.com> (дата обращения: 26.03.2019).
19. Magnaflux Non-Destructive Testing Product & Equipment [Электронный ресурс]. URL: <https://www.magnaflux.com/Magnaflux> (дата обращения: 26.03.2019).
20. Magnetic Particle Test Bar Product Data Sheet [Электронный ресурс]. URL: https://www.magnaflux.com/Files/Product-Data-Sheets/Accessories/Magnetic-Particle-Test-Bar_Product-Data-Sheet_English.pdf (дата обращения: 26.03.2019).
21. Tool Steel Ring Product Data Sheet [Электронный ресурс]. URL: https://www.magnaflux.com/Files/Product-Data-Sheets/Accessories/Tool-Steel-Ring_Product-Data-Sheet_English.pdf (дата обращения: 26.03.2019).
22. Quantitative Quality Indicator Test Piece Shims [Электронный ресурс]. URL: https://www.magnaflux.com/Files/Product-Data-Sheets/Accessories/Quantitative-Quality-Indicator-Test-Pieces_Product-Data-Sheet_English.pdf (дата обращения: 26.03.2019).
23. Laminated Magnetic Flux Indicator Strips [Электронный ресурс]. URL: https://www.magnaflux.com/Files/Product-Data-Sheets/Accessories/Magnetic-Flux-Indicators_Product-Data-Sheet_English.pdf (дата обращения: 26.03.2019).

УДК 620.193.21

Е.А. Варченко¹, М.Г. Курс¹**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ
НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ В МОРСКОЙ ВОДЕ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-85-93

Проведен анализ отечественного и зарубежного опыта по методам проведения испытаний материалов в морской воде. Показано, что при определении характеристик материалов при эксплуатации в морской воде необходимо использовать следующие методы: испытания материалов в движущейся (с изменяемой скоростью потока) воде для выявления мотозлектрического эффекта и кавитации; испытания материалов в зоне периодического смачивания и в приповерхностных слоях воды – для определения влияния на стойкость материалов к аэрации; испытания материалов на биологическую стойкость для определения степени обрастания и степени деструкции материалов в данной акватории моря.

Ключевые слова: коррозия, биологическая стойкость материалов, обрастание, морские испытания, испытания в движущейся морской воде.

Е.А. Varchenko¹, M.G. Kurs¹**INFLUENCE OF CORROSION ENVIRONMENTAL PARAMETERS
ON PROPERTIES OF CONSTRUCTIONAL METAL MATERIALS
WHILE TESTING IN SEA WATER (review)**

The analysis of domestic and foreign experience of methods of testing materials in sea water. It has been shown that the following materials should be used in determining the characteristics of materials during operation in seawater: testing materials in a water flow moving with variable speed in order to identify the motor-electric effect and cavitation; testing materials in the period of wetting and in the near-surface water layers to determine the effect on materials resistance to aeration; biological resistance testing of materials to determine the degree of fouling and the degree of destruction of materials in a given water area.

Keywords: corrosion, biological resistance of materials, fouling, sea tests, tests in moving sea water.

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

Глобальное изменение климата, повышение уровня мирового океана приводит к увеличению количества катастроф и лесных пожаров [1]. Наиболее эффективным средством борьбы с пожарами зарекомендовала себя морская авиация. Для расширения роли морской авиации и перечня выполняемых задач необходимо преодолеть главное препятствие на пути широкого внедрения морской авиации – коррозионное воздействие морской воды на все узлы и агрегаты гидросамолета. Для этого разрабатываются коррозионностойкие материалы и средства защиты для металлов, гарантирующие бесперебойную работу и способность техники эффективно решать задачи в акваториях любых климатических зон. Разумеется, создание эффективных средств защиты невозможно без создания экспериментальной базы и методологического аппарата,

в совокупности позволяющих качественно провести цикл испытаний для прогнозирования ресурса безопасной работы всех узлов и агрегатов гидросамолета при эксплуатации в заданных климатических условиях [2]. Предварительное подтверждение климатического исполнения изделий и определение сроков сохраняемости свойств позволят снизить затраты на ремонт и восстановление после отказов в такой сложной технической системе, как морское воздушное судно [3–6].

Наиболее агрессивные факторы, воздействующие на материалы наружного контура гидросамолета, определяются спецификой применения: стоянка при контакте с морской водой; взлет, при котором на корпус воздействует скоростной поток морской воды и отдельные брызги; полет, при котором корпус может остыть до температуры -60°C ; затем посадка, т. е. удар о воду на высокой скорости. При этом на стоянке корпус самолета подвержен биологическому обрастанию, влагонасыщению и коррозии в морской воде; при взлете корпус подвергается ударам волн, воздействию скоростного потока и даже кавитационному воздействию; брызги морской воды могут интенсивно засасываться в область рабочих лопаток двигателя и приводить к сульфидно-оксидной коррозии жаропрочных сплавов. Аэрозоли морской воды представляют собой один из наиболее агрессивных внешних факторов для объектов, эксплуатирующихся в морских условиях. Влага, содержащаяся в воздушной атмосфере, и ее воздействие проявляется в значительном снижении электроизоляционных свойств полимерных изоляционных материалов, что может привести к выходу из строя бортовой электронной аппаратуры. Присутствие растворенных химических соединений во влаге значительно усиливает ее отрицательное воздействие [7, 8].

Для решения задачи предварительного подтверждения климатического исполнения изделий и определения сроков сохраняемости свойств материалов в составе гидросамолета необходима разработка методологии и конкретных методов испытаний материалов и защитных покрытий в движущейся морской воде с варьируемым содержанием кислорода и возможностью оценки кавитационного воздействия при периодическом смачивании образцов и биологическом обрастании.

Влияние биообрастателей на механические свойства конструкционных материалов

Море, как и любой природный водоем, служит средой обитания большого количества микро- и макроорганизмов, которые в процессе своей жизнедеятельности заселяют любые поверхности. Биологическое обрастание возникает в результате развития естественной морской биоты на поверхности погруженных объектов [9, 10]. Каждый организм выбирает идеальные условия для существования, поэтому вертикальное распределение обрастателей как на подвижных, так и на неподвижных поверхностях определяется многими факторами: освещенностью, скоростью потока воды, глубиной и др. Места крепления биообрастателей в первую очередь определяются гидрофильностью и адсорбционной способностью материала, а уже во-вторых – характером и интенсивностью потока воды вдоль поверхности, а также микротурбулентностью в точках, где этот поток нарушается. Таким образом, распределение обрастателей вдоль корпуса судна и иных объектов – результат локальных благоприятных условий, в частности гидродинамических [11].

Когда рассматриваются испытания в приливно-отливной зоне, то нередко в научно-технической литературе встречается понятие «биологического контроля» скорости коррозии, которое базируется на данных испытаний образцов стали в морской воде. По итогам проведенных испытаний показано, что в течение первого года экспозиции скорость коррозии углеродистой стали очень велика (~ 250 мкм/год), что почти в 2 раза выше, чем при экспозиции в условия постоянного погружения. Образцы в зоне прилива также подвергаются обрастанию, но оно происходит значительно медленнее,

чем при постоянном погружении в том же месте, и только через год на металле образуется слой, обладающий высокими защитными свойствами. После этого (1–2 года испытаний) скорость коррозии падает до минимального значения (<10 мкм/год). Медленное обрастание и большой доступ кислорода к поверхности металла в зоне прилива (по сравнению с погруженными образцами) задерживают возникновение полностью анаэробных условий на металлической поверхности [12]. Обеспечение условий, способствующих торможению роста бактерий на этой стадии, позволило бы сохранить скорость коррозии на низком уровне, сделав возможной длительную эксплуатацию углеродистой конструкционной стали без защитных покрытий [13, 14].

Во многих научно-технических литературных источниках отмечается, что биологическое обрастание увеличивает скорость коррозии с 10 до 20% [15, 16]. Однако механические испытания образцов из алюминиевого сплава Д16 обшивки, подвергшейся обрастанию, показали, что при относительно небольших по глубине коррозионных раковинах предел прочности (σ_b) таких образцов выше, чем контрольных. Исследования влияния язвенной коррозии на механические характеристики стали свидетельствуют, что во всех без исключения случаях относительное удлинение образцов, подвергшихся коррозии, составляет 60–90% от относительного удлинения гладких образцов. Предел текучести изношенных образцов увеличивается на 2–27%, причем большей глубине коррозионных поражений соответствует больший предел текучести [17]. Это свидетельствует о наводороживании металла [18] при коррозии в присутствии биологического обрастания, так как именно при метаболизме микроорганизмов на поверхности образуется кислая среда, приводящая к интенсивному выделению водорода при катодной полуреакции. Наводороживание и охрупчивание металла приводят к значительному снижению сопротивления усталости конструкций [19].

Влияние коррозионной среды на механические свойства конструкционных материалов

При выборе материалов для проектирования стационарного изделия/объекта морского назначения, чаще всего учитывают лишь коррозионные потери металла, которые возникают вследствие развития равномерной коррозии, к которой склонна углеродистая сталь [20, 21]. Однако на практике такой подход может привести к серьезным ошибкам, так как упускается возможность появления локальной коррозии из-за биологического обрастания. Практически всегда причиной быстрого выхода из строя водных объектов и сооружений являются локальные коррозионные поражения материала, скорость роста которых в десятки раз выше скорости равномерной коррозии [22, 23].

Представляет интерес информация о влиянии аэрации коррозионной среды на механические характеристики сварных соединений сталей. В работе [24] представлены результаты испытаний образцов, вырезанных из сварного соединения стали РСД32, после коррозионного воздействия при различных условиях экспонирования в течение 6 мес. На рис. 1 графически представлены результаты испытаний на статический изгиб образцов, вырезанных из сварного соединения, в исходном состоянии (после ручной сварки) и подверженных коррозионному воздействию.

Видно, что разрушение образцов в зависимости от условий экспонирования происходит при различных нагрузках: до коррозионного разрушения максимальное усилие составляет 38400 Н, после коррозии при полном погружении 36220 Н, а в зоне периодического смачивания 31500 Н. Таким образом, показано, что коррозионное разрушение значительно ухудшает прочность сварных соединений. При этом наиболее низкая прочность отмечается на образце, размещенном в зоне переменного смачивания, что указывает на большую интенсивность проходящих в указанной зоне коррозионных процессов [24].

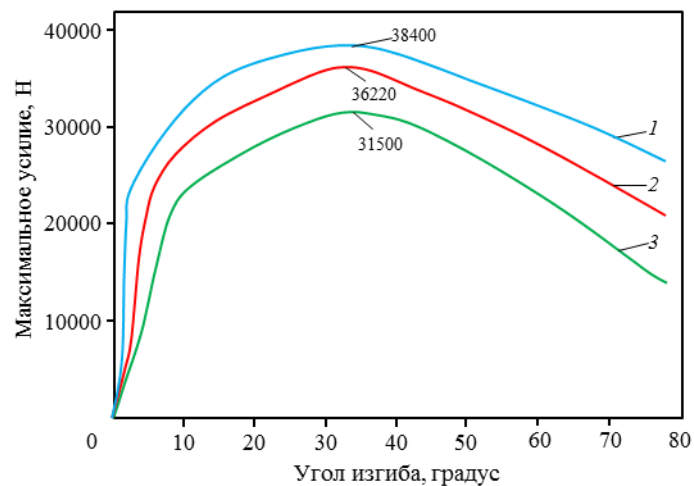


Рис. 1. Оценка сопротивления хрупкому разрушению сварного соединения стали РСД32, испытанного в различных условиях погружения в морскую воду в течение 6 мес:

1 – образец, не подвергшийся коррозионному разрушению; 2 – образец, испытанный при полном погружении; 3 – образец, размещенный в зоне периодического смачивания

Аналогичные результаты приводятся в работе [25], в которой анализируется состояние морских стационарных платформ (МСП), и делается вывод, что все элементы платформ затронуты коррозией, однако для всех МСП можно отметить одну очень важную тенденцию: фактическое состояние металлоконструкций в зоне переменного смачивания характеризуется наибольшим коррозионным износом. Средний износ элементов в этой зоне составляет 25–40%. Максимальный износ отдельных элементов достигает 75–85%. Исследования авторов работы [26] показали, что средняя скорость коррозии в зоне переменного смачивания составляет 0,16 мм/год, а в подводной и надводной зонах 0,12 и 0,10 мм/год соответственно.

Коррозионные процессы в движущейся морской воде

Известно [27], что аустенитные и нержавеющие стали обладают хорошей устойчивостью к воздействию морской воды при высоких скоростях потока. Эти материалы хорошо работают при условии отсутствия длительных периодов контакта с неподвижной морской водой, поскольку это может привести к локальным коррозионным поражениям. В этих условиях хорошо работают системы катодной защиты. Оксидные пленки, образующиеся на аустенитных нержавеющих сталях, никелевых сплавах и титане, по большей части делают данные сплавы практически неуязвимыми при эксплуатации на больших скоростях. Алюминий-бронзовые сплавы, никель-алюминиевые бронзы и медно-никелевые сплавы более чувствительны к увеличению скорости потока, они не имеют стабильной пленки.

Для нержавеющих сталей отмечается изначально высокая скорость коррозии на низких скоростях потока воды вследствие развития локальной коррозии, возникающей из-за контактных пар при дифференциальной аэрации. По мере увеличения скорости потока воды – приблизительно с 0,9 до 1,5 м/с – металл пассивируется потоком кислородсодержащей среды и скорость коррозии уменьшается до минимального уровня при очень высоких уровнях скорости потока.

Естественно, что на всех объектах морского назначения предусматривается защита от коррозии, в том числе и от контактной [28]. Она включает защиту лакокрасочными покрытиями (ОСТ 5.9258–77) и электроразъединениями (ОСТ В.1051–73), электрохимическую защиту (ОСТ 5.9042–71 и РД 5.9149–83 ЕСЗКС). Известно, что при сроке эксплуатации 18–24 мес сохранность лакокрасочных покрытий корпусов судов

составляет 70–80%, что приводит к оголению разнородных металлических частей корпуса и конструкций и, соответственно, к развитию контактной коррозии [29].

В качестве электрохимической защиты на судах применяется катодная защита. Наиболее важным фактором, с помощью которого можно повысить эффективность катодной защиты, является установление зависимости стационарного потенциала металла корпуса судна от скорости потока морской воды и ее температуры. Однако масштабных исследований по поведению металлов в высокоскоростном потоке морской воды не проводилось, хотя для некоторых сопряжений материалов получены частные параметры катодной защиты [30]. Согласно РД 5.9149–83 ЕСЗКС, действующим в настоящее время, защитный потенциал поддерживают на постоянном уровне при всех изменяющихся условиях эксплуатации судна (скорости хода судна, температуры морской воды). Указанный РД основывается на результатах, полученных при испытаниях в потоке морской воды со скоростью от 0 до 10 м/с. Однако в настоящее время морские суда эксплуатируются с гораздо большими скоростями хода [31]. Так, суда с динамическим принципом поддержания (на подводных крыльях, воздушной подушке, экранопланы) достигают следующих скоростей: 50–60 км/ч – подводные транспортные, 50–80 км/ч – полупогруженные многокорпусные, 60–100 км/ч – на подводных крыльях.

В условиях движущейся морской воды стационарный потенциал металлов не является стабильной и постоянной величиной, а смещается в положительную (например – для стали) или отрицательную (например – для алюминия и бронзы) сторону с изменением скорости потока (рис. 2) [30, 32].

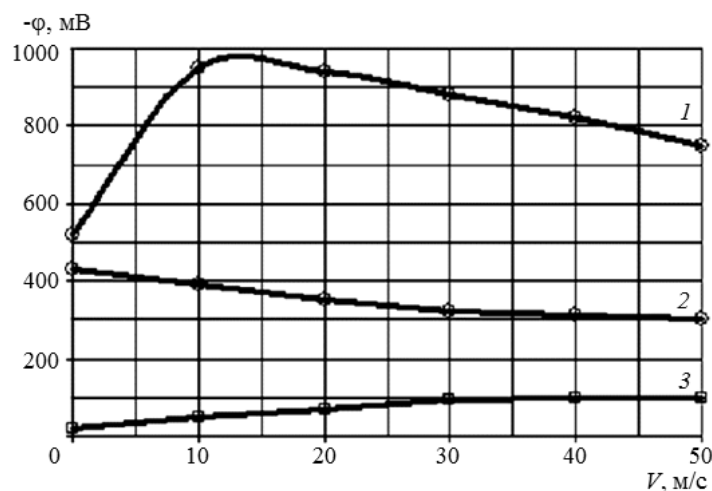


Рис. 2. Влияние скорости потока морской воды на стационарные потенциалы металлов:
1 – алюминиевый сплав АМг61; 2 – сталь 25Л; 3 – бронза АЖН9-4-4

Так, при изменении скорости потока морской воды с 0 до 50 м/с стационарный потенциал стали 25Л смещается в сторону положительных значений на 150 мВ (с -450 до -300 мВ), бронзы АЖН9-4-4 – в сторону отрицательных значений на 60 мВ (с -40 до -100 мВ), алюминиевого сплава АМг61 при увеличении скорости движения воды с 0 до 10 м/с – смещается сначала в область отрицательных значений на 430 мВ (с -520 до -950 мВ), после чего с увеличением скорости потока происходит его облагораживание на 200 мВ (с -950 до -750 мВ).

Установлено также, что стационарные потенциалы вышеуказанных металлов с повышением температуры морской воды сдвигаются в область отрицательных значений. Величина этих смещений составляет: 100 мВ – для алюминиевого сплава АМг61; 70 мВ – для стали 25Л; 70 мВ – для бронзы АЖН9-4-4.

В результате этого бронзы имеют ограничение по работе в потоке морской воды, скорость которого составляет от 18 до 24 м/с или менее. Для медно-никелевых сплавов

такое ограничение составляет от 12 до 15 м/с. Указанные пределы скорости потока снижаются, если в системе присутствуют твердые тела или снижается рН. Это особенно справедливо в загрязненной морской воде, а также в присутствии сероводорода. Скорости коррозии углеродистой стали, железа и бронзы в морской воде значительно возрастают с увеличением скорости потока (рис. 2) [33].

В работе [34] представлены результаты испытаний в движущейся морской воде образцов из алюминиевого сплава АМг61, сопряженных с образцами из бронзы АЖН9-4-4, стали 25Л, коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т и титанового сплава 3В. Соотношение контактируемых площадей поверхностей образцов принимали 1:1. Скорости потока морской воды составляли 10, 20, 30 и 50 м/с. Выявили преимущественно одиночные питтинговые поражения поверхности при скорости потока морской воды 10–30 м/с. При тех же сопряжениях и скорости потока 50 м/с характер коррозии меняется на язвенный. Установлено, что алюминиевый сплав АМг61 без контакта с другими металлами обладает высокой коррозионной стойкостью как в спокойной, так и в движущейся морской воде. Однако присутствие катодного металла значительно ее снижает. Скорость коррозии (K) алюминиевого сплава возрастает с увеличением скорости потока воды (см. таблицу). Таким образом, показано, что в потоке морской воды процесс разрушения алюминиевого сплава, сопряженного с более благородными металлами, происходит с большей интенсивностью [33].

Коррозионное поведение алюминий-магниевого сплава АМг61, сопряженного с бронзой АЖН9-4-4, сталью 25Л, коррозионностойкой сталью 12Х18Н10Т и титановым сплавом 3В при различной скорости потока морской воды (продолжительность выдержки 180 ч при температуре воды 6°C)

V, м/с	φ, мВ	i, А/м ²	K, мм/год		ΔK=K _в -K _и , мм/год	ΔK, %	Максимальная глубина питтингов, мкм	Количество питтингов на 1 см ² поверхности образца
			по потерям массы K _в	по току K _и (вычислен- ная)				
С бронзой АЖН9-4-4								
10	440	1,04	1,3	1,2	0,1	7,7	200	150
20	500	2,8	3,1	2,95	0,15	4,8	370	190
30	430	6,0	6,8	6,4	0,4	5,9	420	80
50	400	8,3	11,3	8,7	2,6	22,6	–	Язвы диаметром 0,7–0,9 мм
Со сталью 25Л								
10	550	0,5	0,6	0,53	0,07	11,7	140	130
20	530	0,9	1,1	0,95	0,15	13,6	190	160
30	510	1,4	1,6	1,35	0,25	15,6	220	70
50	420	3,5	7,0	3,7	3,3	47,1	–	Язвы диаметром 0,5–0,7 мм
Со сталью 12Х18Н10Т								
10	560	0,38	0,42	0,4	0,02	4,7	130	70
20	560	0,9	1,05	0,95	0,1	9,5	150	90
30	560	1,3	1,5	1,3	0,2	13,3	220	30
50	600	3,15	4,45	3,35	1,05	23,9	–	Язвы диаметром 0,5–0,7 мм
Со сплавом 3В								
10	560	0,37	0,42	0,4	0,02	4,7	130	40
20	610	0,7	0,86	0,8	0,06	6,9	180	60
30	550	1,4	1,62	1,49	0,13	8,0	230	20
50	600	1,9	2,1	2,0	0,3	13,0	–	Язвы диаметром 0,5–0,7 мм

Примечание. Стационарный потенциал алюминиевого сплава без контакта с металлами при различной скорости потока морской воды: $\Phi_{10} = -950$ мВ, $\Phi_{20} = -930$ мВ, $\Phi_{30} = -800$ мВ, $\Phi_{50} = -740$ мВ; скорость коррозии соответственно составляет $K_0 = 0,01$ мм/год, $K_{10} = 0,25$ мм/год, $K_{20} = 0,32$ мм/год, $K_{30} = 0,5$ мм/год, $K_{50} = 2,5$ мм/год.

При скорости движения воды до 30 м/с, а также в спокойной морской воде разрушение всех применяемых в судостроении конструкционных алюминиевых сплавов может быть практически полностью предотвращено катодной поляризацией. При увеличении скорости движения воды возрастает влияние механического износа поверхности.

В результате можно сделать вывод о том, что приведенные результаты испытаний и исследований металлических материалов необходимы в первую очередь в судостроительной отрасли, но могут использоваться и в гидроавиации. Аналогичные исследования в высокоскоростном потоке морской воды параллельно с разработкой методологического аспекта необходимо развивать и продолжать как для вновь разрабатываемых материалов, так и для поиска новых средств защиты уже внедренных сплавов. Значительное внимание необходимо уделять и разработке новых испытательных установок для проведения испытаний в движущейся морской воде с уменьшением их энергоемкости.

Заключения

На основе проведенного анализа научно-технических литературных данных можно определить следующие направления в области разработки методик исследования стойкости конструкционных и функциональных материалов в условиях воздействия морской воды.

Для получения данных по прогнозированию ресурса безопасной работы всех узлов и агрегатов морской авиации и предварительному подтверждению климатического исполнения изделий, а также для определения сроков сохраняемости свойств, необходимо проведение испытаний и исследований в условиях, наиболее полно и достоверно имитирующих эксплуатационные, а именно – на образцах, имитирующих соединения разнородных материалов, испытания необходимо проводить в движущейся морской воде, на различных глубинах в естественной морской воде, в том числе при одновременном воздействии механических нагрузок.

Необходима разработка испытательных стендовых установок для воспроизведения условий испытаний, имитирующих эксплуатационное воздействие, единых согласованных с зарубежными стандартов на проведение испытаний в морской воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптев А.Б., Бугай Д.Е., Александров А.А., Ларионов В.И. Экологические и биологические факторы воздействия на сложные технические системы // Безопасность в техносфере. 2017. Т. 6. №4. С. 21–30.
2. Лаптев А.Б., Колпачков Е.Д., Курс М.Г., Лебедев М.П., Луценко А.Н. Разработка методики определения ресурса эксплуатации конструкций из полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2018. №9–10. С. 36–40.
3. 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.
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. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.

6. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 51–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57.
7. Корогодова И.В., Бойко И.Н. Актуальные проблемы защиты двигателей от возникновения коррозии, эксплуатируемых на самолетах в морских условиях и базирующихся на прибрежных аэродромах // *Потенциал современной науки*. 2015. №1 (9). С. 25–31.
8. Варченко Е.А., Курс М.Г. Натурные испытания металлических материалов в морской воде: ключевые подходы к оценке стойкости к коррозии и биоповреждению // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №11 (59). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-12-12.
9. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов // *Практика противокоррозионной защиты*. 2016. №2 (80). С. 36–57.
10. Бухарев Г.М., Лаптев А.Б., Яковенко Т.В., Бобырева Т.В. Роль оценки биологического фактора в обеспечении безопасной эксплуатации сложных технических систем в течение жизненного цикла // *Климат-2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем: сб. докл. II Всерос. науч.-технич. конф.* М.: ВИАМ, 2017. С. 21–30 (CD).
11. Ковальчук Ю.Л., Ильин И.Н., Полтаруха О.П. О некоторых особенностях распределения организмов обрастания на судах и буйковых станциях в морской среде // *Вода: химия и экология*. 2012. №3. С. 59–64.
12. *Морская коррозия: справочник*. Пер. с англ. / под ред. М. Шумахера. М.: Металлургия, 1983. 512 с.
13. Немцева Э.П., Супрун Л.А., Фельдман Л.А. и др. *Справочник судоремонтника-корпусника*. М.: Транспорт, 1970. 320 с.
14. Архангородский А.Г., Розендент Б.Я., Семенов Л.Н. Прочность и ремонт корпусов промысловых судов. Л.: Судостроение, 1982. 272 с.
15. Михеев А.И. Влияние обрастания и низких температур на безопасную эксплуатацию судов // *Водный транспорт*. 2013. Вып. 3. С. 56–61.
16. Шкабара Н.А. Эколого-технологическое изучение покрытия барьерного типа для защиты от коррозии и морского обрастания нефтегазопроводов, плавучих средств и портовых сооружений (на примере Геленджикской бухты): автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар. 2015. 113 с.
17. Петрова Н.Е., Баева Л.С. Биокоррозия корпусов судов // *Вестник МГТУ*. 2006. Т. 9. №5. С. 890–892.
18. Laptev A., Kurs M., Lonskaya N., Davydov D., Averina A. Investigation of corrosion damage of hydration aluminium alloys at full-scale accelerated tests // *International Journal of Engineering & Technology*. 2018. Vol. 7 (4). P. 5061–5066.
19. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов // *Нефтепромысловое дело*. 2006. №1. С. 48–52.
20. Sadawy M.M., Heseinov R.Q., Shirinov T.I. Corrosion and electrochemical behavior of austenitic-ferritic stainless steel in sulfuric acid // *Neftin, qazm geotexnoloji problemlari va kimya. ET& Elmi asarlarig Bakig*. 2009. P. 327–332.
21. Sharifov Z.Z. Ways of Increase of corrosion resistance provider materials // *Journal of Metallurgy*. 2002. Vol. 8. Is. 2. P. 7.
22. Sadawy M.M., Shirinov T.I., Heseinov R.Q. The effect of heat treatment on the corrosion and electrochemical properties of ferric-austenitic stainless steel in sulfuric acid soluteon // *Тр. Междуна. форума «Наука и инженерное образование без границ»*. Алматы: КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2009. Т. 1. С. 496–499.
23. Sharifov Z.Z. Improvement of a corrosion stability of composite materials on the ferrum's base. International valium of scientific lab our // *Progressive Technology and Machine building systems*. 2002. Vol. 19. P. 7.
24. Баширов Ф.Р. Коррозионное поведение сварных соединений из стали РСД32 в каспийской морской воде // *Вестник МГУ. Сер.: Судостроение и судоремонт*. 2014. Т. 64. С. 5.

25. Староконь И.В. О влиянии коррозионного воздействия на развитие усталостных трещин на морских нефтегазовых сооружениях (МНГС) // Фундаментальные исследования. 2012. №11-5. С. 1214–1219.
26. Маркович Р.А., Кан М.К., Михайлов С.В. Коррозия и методы защиты зоны переменного смачивания металлоконструкций гидротехнических сооружений эстакадного типа // Гидротехника. 2014. №4. С. 71.
27. Люблинский Е.Я. Коррозия и защита судов: справочник. Л.: Судостроение, 1987. 376 с.
28. РД31.28.10–97. Комплексные методы защиты судовых конструкций от коррозии. Л.: ЦНИИМФ, 1997. 122 с.
29. Сорокин А.И. Исследование процесса разрушения алюминиевого сплава от контактной коррозии в высокоскоростном потоке морской воды // Вісник СевНТУ. 2012. Сер.: Механіка, енергетика, екологія. Вип. 132. С. 135–141.
30. Сорокін А.І. Параметри електрохімічного захисту суднобудівних металів від контактної корозії // Зб. наук. праць СВМІ. Севастополь, 2006. Вип. 1 (9). С. 78–84.
31. Ваганов А.М. Проектирование скоростных судов. Л.: Судостроение, 1978. 279 с.
32. Подгорный Ю.И., Сорокин А.И. Коррозионно-эрозионная стойкость и электрохимическое поведение некоторых судостроительных сплавов в быстро движущейся морской воде // Состояние и перспективы создания и внедрения коррозионно-стойких материалов, средств и методов противокоррозионной защиты судов: тез. докл. второго науч.-техн. совещания (Ленинград, дек. 1982 г.). Л., 1982. С. 53–55.
33. Morrow S.J. Materials selection for seawater pumps // Proceedings of the 26 International Pump Users Symposium, 2010. P. 73–80.
34. Melchers R.E. Effect of temperature on the marine immersion corrosion of carbon steels // Corrosion (NACE). 2002. Vol. 58 (9). P. 768–782.

УДК 621.74.045

М.А. Гусева¹, И.Р. Асланян¹

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-94-102

Представлены возможности оценки технологических свойств модельных композиций с помощью реологического метода на этапе разработки модельных композиций для литья по выплавляемым моделям. Выполнен анализ результатов исследований реологического поведения композиций при введении твердых наполнителей различного назначения – терефталевой кислоты, поливинилового спирта и канифоли. Показано, что реологическая модель модельных композиций независимо от природы наполнителя описывается моделью для вязкопластического тела. Установлено влияние концентрации наполнителя на температурный диапазон плавления модельных композиций.

Ключевые слова: реологические испытания, реологические модели, вязкость, модельная композиция, наполнитель, литье по выплавляемым моделям.

М.А. Guseva¹, I.R. Aslanyan¹

THE EFFECT OF FILLERS ON THE RHEOLOGY OF MODEL COMPOSITION

This paper presents the possibilities of assessing the technological properties of model compositions using the rheological method at the stage of developing of prayer compositions for investment casting. The analysis of the results of studies of the rheological behavior of the composition with the introduction of solid fillers – terephthalic acid, polyvinyl alcohol and rosin is carried out. It is shown that the rheological model of these compositions, regardless of the nature of the filler, is described by a model for a viscoplastic body. The influence of the filler concentration on the melting temperature range of model composition was established.

Keywords: rheological tests, rheological model, viscosity, model compositions, filler, investment casting.

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

Модельные композиции – это сложносоставные смеси, свойства которых определяются компонентами, входящими в их состав. Такие смеси нашли широкое применение при изготовлении деталей сложной формы методом литья по выплавляемым моделям. Выбор состава композиции определяется требованиями, предъявляемыми к отливкам, условиями производства и имеющимся оборудованием [1–6]. Как правило, один из компонентов композиции является растворителем, а остальные – технологическими добавками (легирующими компонентами и/или наполнителем). Каждый из легирующих компонентов в модельной композиции придает ей определенный уровень свойств и характеристик. При этом при изготовлении модельной композиции каждый

компонент вводится в состав в строго определенной последовательности, что в конечном итоге также определяет ее свойства. Главным образом модельный расплав должен обладать хорошей текучестью для воспроизведения геометрической формы отливки при заполнении полости пресс-формы, невысокими значениями усадки для точного воспроизведения геометрической формы отливки и температурой плавления (до 120°C) для облегчения удаления модельной композиции из полости керамической формы. При этом температура размягчения модельного состава должна превышать температуру помещений, где изготавливают и хранят запрессованные модели. По органолептическим свойствам композиция не должна быть липкой, кроме того, обладать достаточной прочностью и твердостью после затвердевания в пресс-форме. Необходимыми требованиями, предъявляемыми к модельным композициям, также являются возможность их многократного использования, экологичность и длительный (до года) срок хранения [7, 8].

Для получения высоких значений прочности и низкой линейной усадки, определяющих стабильность геометрических размеров запрессованных моделей, а также для повышения твердости, трещиностойкости и теплостойкости в модельные композиции вводят наполнители различной химической природы. При введении их в композицию они не растворяются, а находятся во взвешенном состоянии в расплаве. При выборе твердого наполнителя учитывают ряд его характеристик – гигроскопичность, фракционный состав, токсичность, смачиваемость воскоподобной частью модельного состава и др. Наличие достаточно большого количества твердого наполнителя в модельном составе позволяет значительно уменьшить линейную усадку, повысить прочность и трещиностойкость. Кроме того, применение твердого наполнителя в модельном составе требует значительного повышения давления и температуры запрессовки модельной композиции.

В работе [9] показано, что реологические свойства модельных композиций являются теоретической основой процессов их прессования при изготовлении моделей отливок, а также важным методом изучения их структурных особенностей и механических свойств. Исследование реологического поведения полимерных модельных расплавов позволяет оценить упругие, вязкие и пластические свойства композиций. При изготовлении моделей отливок композиции расплавляют до вязкопластичного состояния, в котором происходит их течение по каналам сложной геометрической формы в неизотермических условиях. Поэтому реологические характеристики модельных композиций, характеризующие их технологические свойства, являются важным фактором при разработке модельных композиций.

Выполненные исследования реологических характеристик модельных композиций позволили скорректировать их составы, а также рассчитать технологические режимы их прессования при изготовлении моделей отливок.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.6. «Технологии изготовления лопаток ГТД с высокоэффективным охлаждением, включая керамические формы и стержни для лопаток из новых перспективных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В качестве объекта исследований выбраны модельная композиция отечественного производства типа «Салют» [10] и наполнители – терефталевая кислота (ТФК) в количестве 5, 20 и 30% (по массе), поливиниловый спирт (ПВС) в количестве 5 и 10% (по массе), а также канифоль сосновая в количестве 5 и 10% (по массе) [11, 12]. Терефталевая кислота, входящая в группу фталевых кислот, обладает необходимыми общими

свойствами, которые проявляются при использовании ее в качестве наполнителя модельных композиций. Фталевые кислоты не расплавляются при изготовлении модельной композиции как остальные компоненты, а находятся во взвеси. Поливиниловый спирт является термопластичным низкотемпературным полимером без запаха. Модельные композиции с ПВС обладают достаточной прочностью, однако плохо растворяются в воде [13]. Канифоль представляет собой хрупкую стекловидную массу, состоит из смоляных кислот, применяется для придания модельным составам повышенной прочности и термостойкости, а также позволяет уменьшить величину линейной усадки. Для сравнения оценивали реологическое поведение импортной модельной композиции KC2683 (фирма Paramelt, США) с наполнителем.

Реологические испытания рассматриваемых образцов модельных композиций проводили с помощью реометра AR2000ex в осцилляционном режиме при динамическом изменении температуры с 50 до 150°C со скоростью 2°C/мин, с приложением нагрузки частотой 1 Гц и контролем деформации на уровне 2%. Подробнее метод описан в работе [14].

Результаты и обсуждение

Реологическая модель дает феноменологическое описание поведения различных текучих и пластичных тел при механическом нагружении и помогает понять и оценить структурные изменения, происходящие в этих телах. Если принять некоторые допущения при построении реологической модели модельной композиции как многофазной структурированной системы, то из всех известных моделей к описанию поведения модельных композиций наиболее подходит модель вязкопластичного тела Шведова–Бингама. В 80-х годах XIX века Ф.Н. Шведов изучил релаксационные процессы в коллоидных растворах и впервые обнаружил присущие им упругость и вязкость, поэтому основным отличием данной модели от модели Бингама является наличие упругой составляющей. Помимо этого, модель рассматриваемого тела отличается от модели Бингама тем, что параллельно к элементу Сен-Венана (пластическая составляющая) присоединена модель Максвелла (двухэлементная модель для упруговязкого тела), в то время как в модели Бингама – элемент Ньютона (вязкая составляющая). В целом это модель материала, свойства текучести которого проявляются после достижения определенного предела нагрузки, а сопротивление деформированию зависит от скорости деформации. В основном это дисперсные системы, в которых в состоянии покоя частицы (благодаря силам Ван-дер-Ваальса, полярным взаимодействиям и т. п.) могут образовывать пространственные сетки, ограничивающие перемещение элементов объема и придающие материалу характер твердого тела. Вязкопластические жидкости отличаются от ньютоновских жидкостей тем, что для инициирования течения требуется приложить некоторое начальное напряжение сдвига. Примером такой жидкости может служить модельная композиция «Салют» с терефталевой кислотой в качестве наполнителя. На рис. 1 представлены зависимости вязкости (кривые 1 и 3) и напряжения (кривые 2 и 4) от скорости сдвига данной модельной композиции с наполнителем и без него. Видно, что на реологическое поведение композиций сильное влияние оказывает наличие наполнителя. Несмотря на то что в целом процесс заполнения модельной композицией пресс-формы определяется состоянием и свойствами гомогенного расплава, наличие наполнителя намного снижает напряжение сдвига, способствуя лучшей текучести модельного расплава при заливке пресс-формы.

Вязкоупругая составляющая механической модели Максвелла характеризует систему, при течении которой накапливаются упругие деформации и которая применима к пластичным твердым материалам. При малых напряжениях и скоростях деформации

поведение таких систем рассматривается в теории линейной вязкоупругости. Пределы линейного деформирования зависят от природы материала и на практике характеризуются изменением модулей упругости (упругое поведение образца) и потерь (вязкое поведение образца) от скорости деформации (сдвига). На рис. 2 представлены зависимости модулей упругости G' (кривые 1 и 3) и потерь G'' (кривые 2 и 4) от осциллирующего напряжения для определения области линейной вязкоупругости (LVE-range) с целью уточнения условий дальнейших экспериментов.

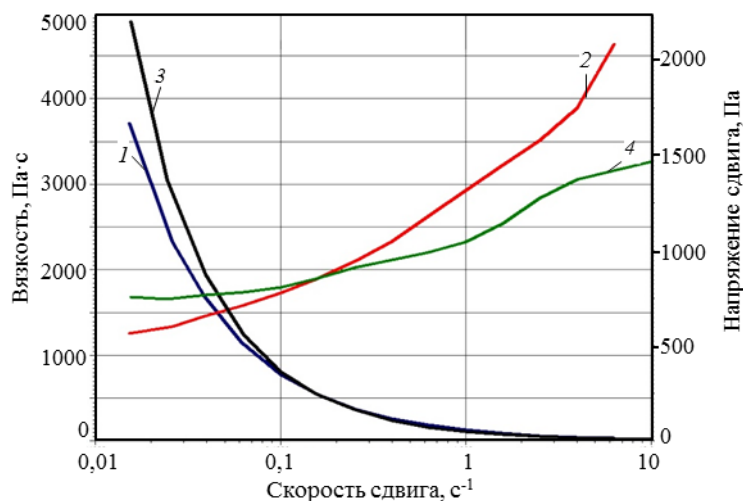


Рис. 1. Кривые течения модельной композиции «Салют» без наполнителя (1, 2) и с наполнителем (3, 4) по реологической модели Шведова–Бингама

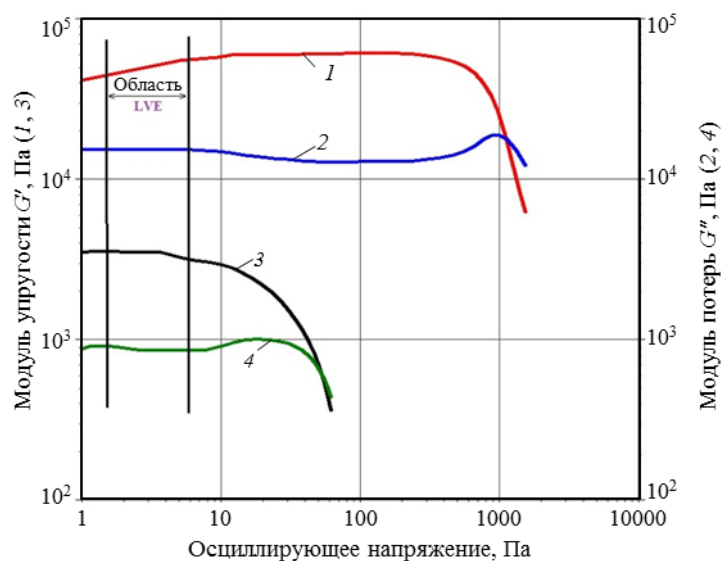


Рис. 2. Определение области линейной вязкоупругости по кривым течения для образцов модельной композиции «Салют» с наполнителем (3, 4) и без него (1, 2)

На практике наиболее чувствительным параметром при осциллирующем режиме исследований обычно является упругая составляющая G' , которая изменяется от деформации и частоты колебаний быстрее, чем модуль потерь G'' (вязкостная составляющая), который может увеличиваться или уменьшаться.

Предельное напряжение сдвига, вязкость и модуль упругости являются наиболее характерными параметрами для текучести, уплотняемости и формуемости полимерных

композиций. На рис. 3 представлены температурные зависимости образцов модельных составов «Салют» и импортного аналога марки KC2683 фирмы Paramelt. На обеих кривых четко проявляются области значений температур плавления и перехода из твердого состояния в вязкопластичное. Оба образца остаются гомогенными при нагревании, расслоения или выделения каких-либо компонентов не наблюдается, при охлаждении становятся твердыми. Диапазон температур, при которых наблюдается перегиб кривой, как установлено соответствует значению температуры каплепадения. Более точное значение также можно установить по пересечению кривых модулей G' и G'' , когда с увеличением температуры упругая составляющая уменьшается, вязкостная составляющая возрастает и образец плавится, переходя из твердого в жидкое состояние. Точка пересечения кривых G' и G'' соответствует моменту образования первой капли и ее отрыва от поверхности (рис. 4). Видно, что температура каплепадения импортной модельной композиции ниже температуры каплепадения отечественной композиции приблизительно на 13°C .

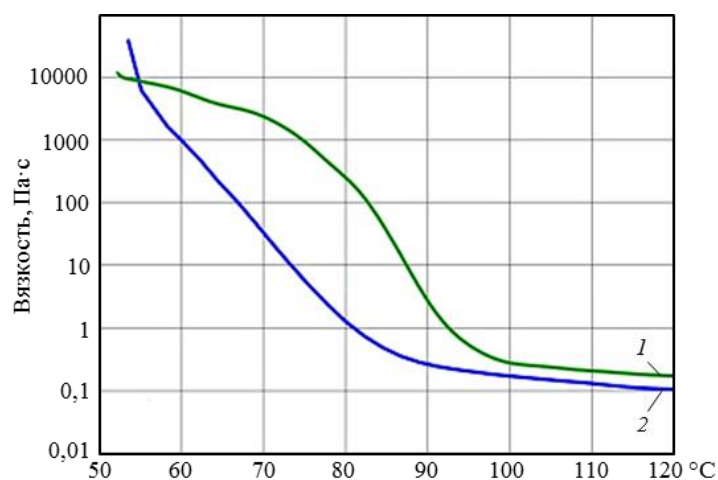


Рис. 3. Реологические кривые модельных композиций марок «Салют» (1) и KC2683 (2)

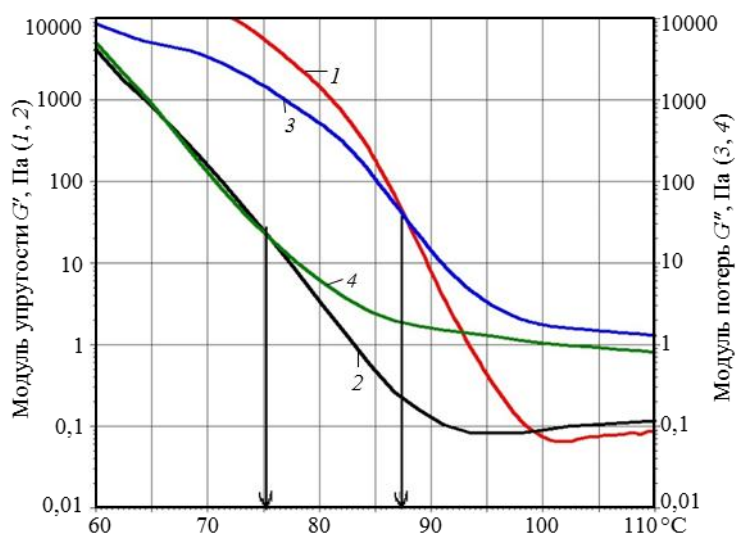


Рис. 4. Зависимости модулей упругости G' и потерь G'' от температуры для модельной композиции «Салют» (1, 3) и импортного аналога KC2683 фирмы Paramelt (2, 4)

Для повышения прочностных характеристик и геометрической точности запрессованной модели в состав композиций типа «Салют» вводят терефталевую кислоту (ТФК) в количестве до 50% (по массе) [15]. Однако, как показал опыт использования таких составов в промышленности, несмотря на улучшенные технологические свойства композиции, содержащие ТФК, имеют плохую седиментационную устойчивость [9].

На рис. 5 представлены реологические свойства модельных композиций с различным содержанием ТФК. Видно, что плавление образца модельной композиции с содержанием 30% (по массе) ТФК происходит медленно, температура каплепадения составляет $\sim 97^\circ\text{C}$. Уменьшение содержания ТФК до 5% (по массе) приводит к незначительному снижению температуры каплепадения – до $93\text{--}95^\circ\text{C}$. При введении любого количества ТФК на кривой остается выпуклость в области температур $70\text{--}85^\circ\text{C}$, которая характеризует медленное размягчение образца. Вязкость модельной композиции, содержащей 5% (по массе) ТФК в области температур $>100^\circ\text{C}$ составляет $0,2\text{ Па}\cdot\text{с}$, что приблизительно соответствует вязкости модельной композиции фирмы Paramelt. Следует отметить, что с понижением содержания данного наполнителя в композиции диапазон плато размягчения образца уменьшается, а вязкость снижается в $\sim 10^2$ раз.

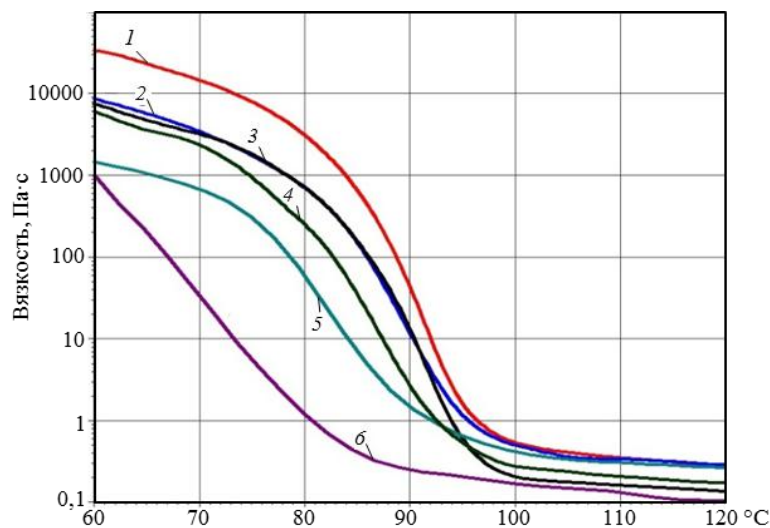


Рис. 5. Реологические кривые модельных композиций «Салют» с содержанием терефталевой кислоты 30 (1), 20 (2), 5 (3), 2,5 (4), 0% (по массе) (5) и KC2683 фирмы Paramelt (6)

Ранее в работе [16] показаны результаты реологических исследований образцов модельных композиций с различным удельным размером (1460 и $590\text{ см}^2/\text{г}$) и концентрацией данного наполнителя. Установлено, что снижение размера частиц приводит к уменьшению значения вязкости в $5\text{--}10$ раз в диапазоне температур до 90°C , при этом содержание 40% (по массе) ТФК в композиции является критическим, выше которого наблюдается повышение значения вязкости в $3\text{--}4$ раза в диапазоне температур $70\text{--}85^\circ\text{C}$.

На рис. 6 представлены реологические свойства модельных композиций с различным содержанием ПВС. Установлено, что замена наполнителя в базовом составе модельной композиции (содержание наполнителя 0%) не приводит к каким-либо улучшенным изменениям в реологическом поведении образцов. По своим характеристикам в присутствии ПВС базовый состав модельной композиции становится высоковязким, не плавится до жидкого состояния, а лишь размягчается при температуре 85°C . Кроме того, при температурах $>95^\circ\text{C}$ наблюдается небольшое увеличение значения вязкости, что предполагает дополнительные побочные взаимодействия в полимерной системе.

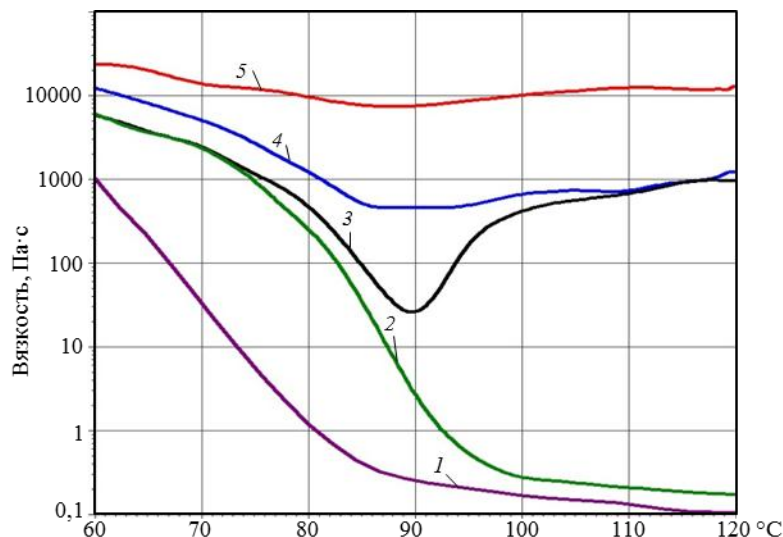


Рис. 6. Реологические кривые модельной композиции «Салют» в присутствии 5 (5), 10 (4), 15 (3) и 0% (по массе) (2) поливинилового спирта в сравнении с импортным аналогом КС2683 фирмы Paramelt (1)

На рис. 7 представлены реологические кривые модельных композиций с различным содержанием канифоли. Анализ научно-технических литературных данных показал, что ее содержание в композициях находится в пределах от 5 до 15% (по массе). Модельные составы, применяемые для получения сложных по конфигурации отливок из литейных сплавов без механической обработки, содержат 5–10% (по массе) канифоли [12]. Введение канифоли в количестве 5 и 10% (по массе) не оказывает принципиального влияния на вид реологической кривой отечественной модельной композиции. Температура каплепадения модельных композиций с канифолью и без нее находится в пределах 88–90°C. Снижения вязкости модельных композиций с канифолью в области температур 65–80°C не наблюдается. Во всем температурном диапазоне испытаний происходит повышение вязкости модельных композиций с уменьшением содержания канифоли с 10 до 5% (по массе) соответственно.

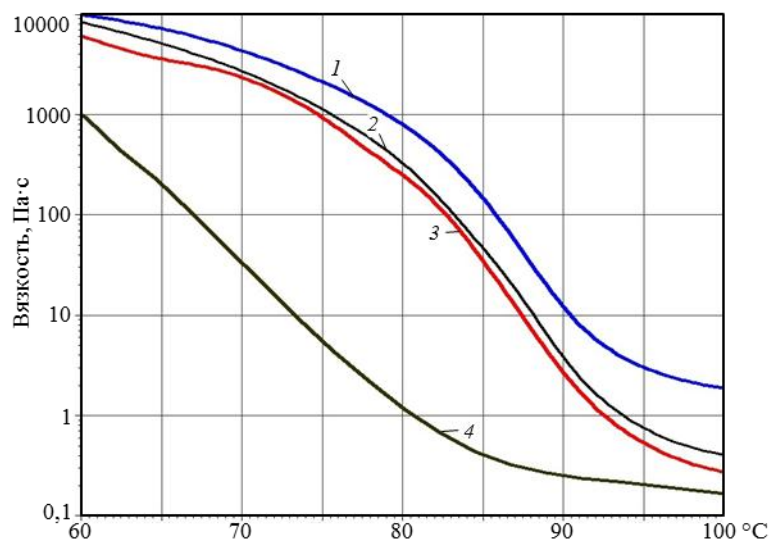


Рис. 7. Реологические кривые модельных композиций «Салют» с содержанием канифоли 5 (1), 10 (2), 0% (по массе) (3) и КС2683 фирмы Paramelt (4)

Проведенные исследования показали, что для разработки высококачественных модельных композиций необходимо провести поиск наполнителя, обеспечивающего повышение прочности модельных композиций, уменьшение линейной усадки и приближение реологических характеристик к уровню импортных составов.

Заключения

Таким образом, проведенный сравнительный анализ реологических характеристик модельных композиций отечественного производства с различным содержанием твердых наполнителей показал, что реологическая модель таких композиций (независимо от вида и количества наполнителя) в упрощенной форме описывается моделью Шведова–Бингама для вязкопластического тела. При этом концентрация наполнителя оказывает существенное влияние на реологические характеристики модельной композиции.

Рассмотренные в работе наполнители – терефталевая кислота в количестве 5–30% (по массе), поливиниловый спирт в количестве 5–10% (по массе) и канифоль в количестве 10% (по массе) – не приводят к снижению вязкости модельных композиций в области температур запрессовки (60–90°C) модельного состава.

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., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего // *Автоматическая сварка*. 2013. №10. С. 23–32.
4. Оспенникова О.Г. Исследование и разработка параметров технологического процесса изготовления моделей из модельных композиций на основе синтетических восков // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №3. С. 18–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-18-21.
5. Постиженко В.К., Береговая О.С. Оптимизация технологических параметров модельных составов с помощью математического моделирования // *Процессы литья*. 2009. №3. С. 43–47.
6. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // *Пермские авиационные двигатели*. 2014. №31. С. 43–47.
7. Асланян И.Р., Рассохина Л.И., Оспенникова О.Г. Определение количественных факторов, существенно влияющих на технологические характеристики модельных композиций // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №12 (72). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-3-13.
8. Репях С.И. Классификация выплавляемых модельных составов для точного литья // *Информационный ресурс по литейному производству*. URL: <http://www.lityo.com.ua> (дата обращения: 18.03.2019).
9. Асланян И.Р., Гусева М.А., Оспенникова О.Г. Сравнительное исследование физико-механических и реологических характеристик модельных композиций // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2019. №6. С. 34–39.
10. Рассохина Л.И., Парфенович П.И., Нарский А.Р. Проблемы создания модельных композиций нового поколения на базе отечественных материалов для изготовления лопаток ГТД // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №3 (15). Ст. 07. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 20.03.2019).

11. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. 2088370 Рос. Федерация; заявл. 07.04.95, опубл. 27.08.97.
12. Прокопчук Н.Р., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г. и др. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья // Труды БГТУ. 2012. №4. С. 106–118.
13. Модельный состав: а. с. 329949 СССР. №1424395/22-2; заявл. 09.04.70; опубл. 24.11.72.
14. Бабин А.Н., Гусева М.А. Реологический метод исследования растворимости компонентов в полимерных композициях // Все материалы. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. 2016. №4. С. 17–20.
15. Оспенникова О.Г. Исследование влияния наполнителей на свойства и стабильность модельных композиций, выбор оптимальных составов // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 14–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-14-17.
16. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11 (71). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.

УДК 620.1:629.7.023.222

А.В. Павлов¹, Н.П. Андреева¹, М.Р. Павлов¹, Ю.И. Меркулова¹**КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ДЕСТРУКЦИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-103-110

Изложены основные результаты климатических испытаний покрытия на основе фторопласта, разработанного во ФГУП «ВИАМ». Показано, что данное покрытие обладает высокой стойкостью к воздействию тропического влажного климата на период не менее двух лет без изменения защитных свойств. Экспозиция проводилась на климатических станциях республики Вьетнам (станции Хоа Лак и Дам Бай), а также на российской климатической станции (г. Геленджик). С помощью ИК-спектроскопии установлено, что в процессе деструкции покрытия происходит уменьшение фторопластового компонента.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, лакокрасочные материалы, климатические испытания, ИК-спектроскопия, фторопласты.

A.V. Pavlov¹, N.P. Andreeva¹, M.R. Pavlov¹, Yu.I. Merkulova¹**CLIMATIC TESTS OF PAINT COATING BASED ON FLUOROPLASTIC
AND FEATURES OF ITS DESTRUCTION**

The article presents the main results of the climatic tests of the coating based on the fluoroplastic and developed in the FSUE "VIAM". It is shown that this coating has a high resistance to the effects of a tropical humid climate for a period of at least two years without changing the protective properties. The exposition was held at climate stations of the Republic of Vietnam (Hoa Lac and Dam Bay stations) and also on the Russian climate station (Gelendzhik). Using FTIR-spectroscopy, it was found that in the process of coating destruction, the fluoroplastic component decreases.

Keywords: paint and varnish coatings, paintwork materials, climatic tests, infrared spectroscopy, fluoroplastics.

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

Активное применение композиционных материалов является ответом на повышение требований современной техники и высокотехнологичных отраслей [1]. В свою очередь эксплуатация изделий на территории Российской Федерации требует от материалов сохранения их свойств при воздействии внешних факторов в широком диапазоне: от субтропического до умеренно холодного и холодного арктического климата, в том числе и от лакокрасочных покрытий (ЛКП) [2–4]. Каждый тип климата характеризуется своими особенностями, которые влияют на стойкость материала к воздействию внешних факторов в данной климатической зоне. Основная задача ЛКП в авиационной отрасли – защита деталей и узлов конструкции самолета и вертолета от разрушающего воздействия окружающей среды. Поверхность деталей из металлических сплавов

и полимерных композиционных материалов подвергается сложному воздействию факторов, и среди них – широкий диапазон температурных перепадов, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолета, эрозионный износ, неизбежное воздействие при эксплуатации горюче-смазочных веществ и других агрессивных жидкостей [5]. Для этого необходимо подбирать состав композиционного лакокрасочного материала, а именно: полимерную матрицу и пигменты с наполнителями, их соотношение, ориентацию в получаемом покрытии, с целью получения функционального покрытия с заданными эксплуатационными и технологическими свойствами [6, 7]. Атмосферостойкость ЛКП является важной характеристикой и для покрытий, использующихся при окраске военной техники [8].

Как известно, выбор систем ЛКП в зависимости от условий их эксплуатации и назначения может быть сделан при применении межгосударственного стандарта ГОСТ 9.401–91 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов». Данный нормативный документ позволяет оценить комплексное воздействие климатических факторов в лабораторных условиях для ЛКП и получить предварительный прогноз по их климатической стойкости с учетом условий эксплуатации или хранения. Но лабораторные испытания не учитывают такие климатические факторы, как ветер, пыль, грязь, роса, одновременное воздействие самых разных факторов и т. д. Поэтому только климатические испытания в естественных условиях позволяют получать наиболее точные результаты по климатической стойкости материалов, так как испытания материалов, и в том числе ЛКП, происходят в условиях предполагаемой эксплуатации и/или хранения. Тепловлажностные условия, солнечное излучение, микробиологическая среда, температурные перепады и другие факторы соответствуют тем параметрам, которые будут предположительно воздействовать на покрытие в течение срока его эксплуатации.

Старение ЛКП в атмосферных условиях протекает во много раз интенсивнее, чем в условиях эксплуатации в помещениях или под навесом, за счет окисления лакокрасочной пленки под влиянием кислорода воздуха и усиливающих факторов – солнечного излучения, повышенной температуры, влажности и т. д. [9].

Такие испытания позволяют:

- сформировать базу данных, содержащую информацию о климатической стойкости различных классов материалов на различных этапах старения в заданном климатическом районе;
- создать научно-технический задел для создания новых материалов с повышенной стойкостью к внешним воздействиям;
- разработать методы оценки агрессивности природных сред и их влияния на свойства материалов и изделий.

Во ФГУП «ВИАМ» большое внимание уделяют климатическим испытаниям в естественных условиях и постоянно расширяют географию представительных пунктов для проведения экспозиции перспективных и типовых материалов, что необходимо для получения объективных данных по вопросам стойкости материалов к различным климатическим условиям на начальном этапе и дает понимание стабильности разработанных материалов в период длительного старения [4].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Развитие лакокрасочной промышленности направлено на получение покрытий с большим сроком службы, который позволяет увеличивать сроки межремонтного обслуживания, сокращать расходы на защиту технических средств от погодных факторов и придание декоративного вида. В настоящее время в России сложилась следующая ситуация: производя 8% мирового выпуска фторполимеров, Россия потребляет их менее 2%, что значительно ниже, чем в большинстве развитых стран [10]. Ассортимент фторсодержащих ЛКП, срок службы которых может достигать 20 и более лет, постепенно растет и становится разнообразнее. Лакокрасочные материалы на основе фторсодержащих полимеров применяют для создания гидрофобных, антикоррозионных, антифрикционных, влагозащитных, радиопрозрачных материалов.

Эмаль на основе фторопласто-эпоксидного пленкообразующего марки ВЭ-46, разработанная во ФГУП «ВИАМ», предназначена для окраски внешних поверхностей изделий, подвергающихся воздействию синтетических масел. Отверждение эмали ВЭ-46 возможно при комнатной температуре, что очень важно при окраске технических средств, в том числе авиатехники [11].

Применение эмали ВЭ-46 при окраске внешних поверхностей вертолетов обеспечивает сохранение декоративного вида и защитных свойств покрытия в процессе эксплуатации авиационного изделия. Так, эмаль ВЭ-46 показывает существенное преимущество в устойчивости к воздействию атмосферных факторов в процессе старения в условиях различных климатических зон по сравнению с эмалью, которая широко применяется для защиты от коррозионного поражения поверхностей вертолетной техники – ЭП-140, а также по сравнению с акрилстирольной эмалью АС-1115, которая давно применяется в авиастроении. Эмаль ВЭ-46 пользуется большим спросом у предприятий авиационной отрасли, поэтому важно знать ресурс работы покрытия на ее основе в условиях различных климатических условий [12].

В данной работе приведены результаты испытаний покрытия эмали ВЭ-46 на климатических станциях тропического климата республики Вьетнам (станции Дам Бай и Хоа Лак) и результаты испытаний в условиях умеренного климата России.

Климатическая станция Хоа Лак характеризуется влажным жарким летом с экваториальными муссонными ветрами Тихого океана и прохладной сырой зимой. Климатическая испытательная станция Хоа Лак расположена в 100 км от берега моря. В непосредственной близости от климатической испытательной станции Хоа Лак расположен крупный промышленный центр – г. Ханой, являющийся вторым по величине промышленным центром Вьетнама. По результатам многолетних наблюдений среднегодовая скорость осаждения хлоридов для данного района составляет 0,15 мг/(м²·сут). Большой объем производства в расположенном рядом крупном промышленном центре (г. Ханой) приводит к высоким значениям содержания оксида серы в атмосфере. Сернистый газ является самым распространенным отходом производства металлургических, теплоэнергетических, нефтеперерабатывающих, целлюлозно-бумажных и других предприятий. В результате фотокаталитического окисления в атмосфере происходит превращение SO₂ в SO₃. Последний, взаимодействуя с атмосферными парами воды, образует серную кислоту, которая является сильным агрессивным агентом и разрушает защитные покрытия и материалы конструкции. Содержание SO₂ составляет ~0,9 мг/м³, что превышает значение ПДК приблизительно в 3,5 раза. Скорость осаждения SO₂ составляет более 110 мг/(м²·сут) [4]. Средняя скорость ветра 1,7 м/с. Средняя продолжительность увлажнения поверхности (при температуре воздуха ≥0°C и влажности воздуха ≥80%) составляет 5754 ч/год.

Климатическая испытательная станция Дам Бай расположена в прибрежной акватории острова Чо, в заливе Нячанг и характеризуется более мягкими условиями. Дождливый период в этой части территории страны начинается с августа и достигает пика выпадения осадков в октябре-ноябре. Климатическая станция расположена в непосредственной близости от уреза воды в условиях относительно чистой атмосферы. По результатам многолетних наблюдений среднегодовая скорость осаждения хлоридов для данного района составляет $5,75 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Скорость осаждения SO_2 составляет $3,9 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Средняя скорость ветра 3 м/с . Средняя продолжительность увлажнения поверхности (при температуре воздуха $\geq 0^\circ\text{C}$ и влажности воздуха $\geq 80\%$) составляет 4851 ч/год .

Согласно градации климатических районов для технических целей, климат на испытательных станциях можно отнести к следующим типам:

1. по ГОСТ 24482–80:

- Хоа Лак – тропический влажный;
- Дам Бай – тропический влажный;

2. по STANAG 2895:

– Хоа Лак: по температуре в летний период категория «А3» – умеренный; по температуре в зимний период категория «С0» – холодный щадящий; по влажности воздуха категория «В2» – жаркий влажный;

– Дам Бай: по температуре в летний период категория «А3» – умеренный; по температуре в зимний период категория «С0» – холодный щадящий; по влажности воздуха категория «В1» – теплый влажный (тропические леса);

3. по типам атмосферы по ГОСТ 9.039–74:

- Хоа Лак – промышленная, сильно загрязненная;
- Дам Бай – приморская.

Экспозиция образцов началась в апреле и продолжалась в течение 20 мес. Поверхность образцов была ориентирована на юг под углом наклона к линии горизонта, равным 45° . Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 6992–68, ГОСТ 9.708–83, ASTM G7/G7M-11, ISO 877, ISO 2810.

Оценка свойств ЛКП проводилась в соответствии со стандартными методиками, принятыми в лакокрасочной промышленности:

- оценка внешнего вида (ГОСТ 9.407–2015);
- адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140–78);
- ускоренные испытания на стойкость к воздействию климатических факторов (ГОСТ 9.401–91);
- метод определения блеска покрытий (ГОСТ 31975–2013);
- метод определения цветового различия (ГОСТ Р 52490–2005);
- метод определения степени меления покрытия (ГОСТ 16976–71).

Результаты и обсуждение

Анализ климатических параметров за период экспозиции показал, что наибольшее количество солнечного излучения зарегистрировано на испытательной станции Дам Бай. В летний период солнечное излучение наиболее интенсивно, в зимний период наименее интенсивно для всех климатических станций, рассмотренных в данной работе. Станция Хоа Лак характеризуется меньшей средней температурой и влажностью воздуха (наиболее сухим месяцем является июнь), в то же время в Хоа Лак зарегистрированы большие сезонные перепады температуры: в январе температура опускается до $+5^\circ\text{C}$, в мае – поднимается до $+41^\circ\text{C}$. Количество выпавших осадков за период экспозиции зарегистрировано на испытательной станции Дам Бай. Характеристики

климатических испытательных станций ФГУП «ВИАМ» в г. Москва и г. Геленджик описаны в других работах [13].

Далее представлены результаты изменения декоративных свойств покрытий эмали марки ВЭ-46 и сравнительные данные по результатам натурной экспозиции покрытий эмалей ЭП-140 и АС-1115. В табл. 1 показана сохраняемость свойств ЛКП после 12 и 20 мес экспозиции на климатических станциях Вьетнама. В табл. 2 приведены результаты натурных климатических испытаний ЛКП в условиях умеренного и умеренно теплого климатов.

Таблица 1

Сохраняемость свойств лакокрасочного покрытия на основе эмалей ВЭ-46, ЭП-140 и АС-1115 после экспозиции в условиях климата республики Вьетнам

Свойства	Срок экспозиции, мес	Зона экспозиции	Значения свойств для эмали		
			ВЭ-46	ЭП-140	АС-1115
Адгезия, балл	12	Дам Бай	1 ₁	1 ₁	1 ₁
		Хоа Лак	1 ₁	1 ₁	1 ₁
	20	Дам Бай	1 ₁	1 ₁	1 ₁
		Хоа Лак	1 ₁	1 ₁	1 ₁
Изменение блеска, %	12	Дам Бай	-44	-96	-68
		Хоа Лак	-13	-96	-84
	20	Дам Бай	-58	-96	-97
		Хоа Лак	-13	-97	-97
Цветовое различие ΔE , усл. ед.	12	Дам Бай	1,1	5,3	1,4
		Хоа Лак	1,8	3,7	1,6
	20	Дам Бай	1,8	7,8	2,0
		Хоа Лак	2,3	6,0	1,7

Таблица 2

Сохраняемость свойств лакокрасочного покрытия на основе эмалей ВЭ-46, ЭП-140 и АС-1115 после экспозиции в условиях умеренного климата России

Свойства	Срок экспозиции, мес	Зона экспозиции	Значения свойств для эмали		
			ВЭ-46	ЭП-140	АС-1115
Адгезия, балл	12	МЦКИ*	1 ₁	1 ₁	1 ₁
		ГЦКИ**	1 ₁	1 ₁	1 ₁
	24	МЦКИ	1 ₁	1 ₁	1 ₁
		ГЦКИ	1 ₁	1 ₁	1 ₁
Изменение блеска, %	12	МЦКИ	-15	-82	-27
		ГЦКИ	-22	-85	-56
	24	МЦКИ	-20	-92	-42
		ГЦКИ	-25	-96	-70
Цветовое различие ΔE , усл. ед.	12	МЦКИ	2	3,2	2
		ГЦКИ	2	4,3	2,5

* МЦКИ – Московский центр климатических испытаний ФГУП «ВИАМ».

** ГЦКИ – Геленджикский центр климатических испытаний ФГУП «ВИАМ».

Изменений физико-механических свойств покрытия эмали ВЭ-46 за прошедший период экспозиции в рассмотренных климатических зонах не наблюдается. Изменение цветовых характеристик связано с выцветанием пигмента под действием солнечного излучения, а снижение показателей блеска – с выветриванием поверхности образцов под действием дождя, ветра и т. п. [14]. Изменение блеска и цвета являются первичными сигналами деструкции поверхности образцов покрытия эмали. Как видно из данных табл. 1 и 2, сохраняемость декоративных свойств покрытия эмали ВЭ-46 в условиях атмосферного воздействия выше, чем для покрытий эмалей ЭП-140 и АС-1115. На всех

образцах также наблюдаются загрязнения, особенно на образцах, которые испытывались в Хоа Лак, что связано с наибольшей загрязненностью атмосферы в данном районе из рассмотренных экспозиций. За время экспозиции в Хоа Лак изменение цвета становится заметным и хорошо различимым (ГОСТ 9.407–2015). Городская атмосфера при экспозиции в МЦКИ после 12 мес также дает видимое изменение цвета поверхности образцов. Увеличение дозы солнечного излучения (Дам Бай, Геленджик) в условиях приморской атмосферы оказывает влияние на скорость падения блеска покрытия, но в меньшей степени оказывает влияние на изменение цветовых характеристик. Можно предположить, что в условиях чистой атмосферы и районе более 100 км от моря скорость снижения свойств покрытия эмали ВЭ-46 ниже, тем самым срок службы покрытия будет значительно больше.

Необходимо отметить, что изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, на образцах покрытия эмали ВЭ-46 на период экспозиции не наблюдается в течение 24 мес.

При проведении натурных испытаний важным является сравнение полученных результатов с результатами ускоренных испытаний для подтверждения или опровержения возможности получения предварительных данных по климатической стойкости материала в лабораторных условиях и дальнейшей ориентировочной корреляции результатов испытаний. В табл. 3 приведены результаты ускоренных климатических испытаний на аппарате ATLAS UVCON, проведенной по методике ФГУП «ВИАМ» (СТО 1-595-15-379–2006), разработанной для оценки стойкости к воздействию солнечного излучения материалов авиационного назначения.

Таблица 3

**Сохраняемость свойств лакокрасочного покрытия на основе эмали ВЭ-46
после экспозиции в аппарате искусственной погоды**

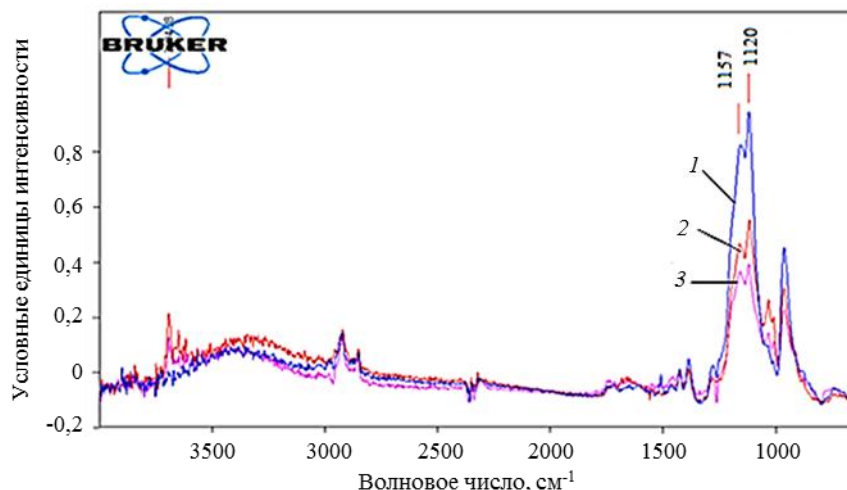
Свойства	Продолжительность экспозиции, ч	Значения свойств
Адгезия, балл	1000	1 ₁
	2000	1 ₁
Изменение блеска, %	1000	-67
	2000	-83
Цветовое различие ΔE , усл. ед.	1000	1,5
	2000	1,9

Результаты ускоренных испытаний в данных условиях – воздействие УФ-излучения с переменным воздействием повышенной влажности и температуры – показали, что выбранный режим испытания недостаточно корректно воспроизводит старение покрытия эмали ВЭ-46 в естественных условиях – скорость падения блеска значительно выше, чем в условиях натурных испытаний. При этом изменение цветовых характеристик незначительное, а результаты натурных испытаний показывают, что после 2 лет испытаний видимое изменение цвета при определенных условиях может наблюдаться. Необходимо отметить, что после ускоренных испытаний в течение 2000 ч наблюдается меление покрытия: 4–6 отпечатков в соответствии с ГОСТ 16976–71. В условиях натурных испытаний меление отмечено только после 2 лет при экспозиции в умеренном климате ГЦКИ и МЦКИ. Данная методика ускоренных испытаний оценивает в основном стойкость покрытия к УФ-излучению при дополнительном воздействии влажности и температуры, поэтому результаты испытаний не могут быть использованы напрямую для расчета срока службы покрытия, а используются для сравнения покрытий и оценки светостойкости авиационных покрытий. Полученные результаты подтверждают, что при прогнозировании стойкости покрытий к внешним воздействующим факторам необходимо выбирать режим лабораторных испытаний, который бы максимально приближенно воспроизводил механизм старения покрытия в соответствующих условиях эксплуатации [14].

Испытания в камере солевого тумана показали стойкость защитных свойств покрытия эмали за весь период испытаний (более 1000 ч), что подтверждается и натурными испытаниями – коррозионных поражений на покрытии не наблюдается, в том числе и при экспозиции в прибрежных зонах Дам Бай и г. Геленджик. Данный вид испытаний всегда применяется при оценке защитных свойств покрытий.

При исследовании изменений, происходящих на поверхности покрытия при натурных испытаниях в условиях тропического климата Вьетнама, проведена оценка структурных изменений с помощью ИК-спектроскопии (см. рисунок).

Эмаль марки ВЭ-46 является двухкомпонентным материалом: полуфабрикат эмали представляет собой суспензию пигментов в растворе фторопласто-эпоксидного пленкообразующего, а отвердитель представляет собой кремнийорганический амин.



ИК-спектры покрытия эмали марки ВЭ-46 в исходном состоянии до проведения климатических испытаний (1) и после 20 мес испытаний в Хоа Лак (2) и Дам Бай (3)

Нормировку ИК-спектров проводили по максимуму полос поглощения при длине волны $\sim 2923 \text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям С–Н-связей [15]. Как видно из данных рисунка, при использовании нормирования по С–Н-связям интенсивность максимумов полос поглощения при 1157 см^{-1} и 1120 см^{-1} уменьшается. Согласно работе [15], данные пики поглощения могут быть связаны с колебаниями С–F-связей во фторсодержащем компоненте эмали. Таким образом, в приближении пропорциональности интенсивности пиков поглощения и количества вещества предположили, что содержание фторсодержащего компонента в эмали снижается в процессе экспозиции. Более того, чем выше доза солнечного излучения в период экспозиции, тем процессы выветривания протекают более интенсивно и содержание фторсодержащего компонента уменьшается.

Заключения

По результатам климатических испытаний в условиях тропического климата Вьетнама можно сделать вывод о высокой стойкости покрытия на основе эмали марки ВЭ-46 на предварительно загрунтованной алюминиевой подложке к воздействию тропического влажного климата на период не менее двух лет без изменения защитных свойств. Изменение декоративных свойств незначительное. Но необходимо отметить, что сильная загрязненность промышленной атмосферы (Хоа Лак) влияет на изменение цветовых характеристик, что в дальнейшем может стать причиной ускоренного снижения защитных свойств. Повышенная доза солнечного излучения (Дам Бай, Геленджик) влияет на потерю блеска покрытия, что сказывается на увеличении скорости

выветривания верхнего слоя покрытия. Исследования стойкости покрытий эмали марки ВЭ-46, разработанной во ФГУП «ВИАМ», в условиях натуральных климатических испытаний различных климатических зон и в лабораторных условиях продолжаются, что позволит дать рекомендации по применению данного типа покрытия и, возможно, расширит его область применения, и послужат для дальнейших разработок лабораторных методов оценки климатической стойкости ЛКП авиационного назначения с оценкой сроков службы.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность за помощь в исследовании покрытий ведущему научному сотруднику ФГУП «ВИАМ», кандидату химических наук М.А. Хаскову и начальнику лаборатории ФГУП «ВИАМ» А.А. Козловой за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук, 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Славин А.В. Влияние климатических факторов тропического и умеренного климата на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. №4. С. 24–28.
5. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №6. С. 32–35.
6. Павлов А.В., Меркулова Ю.И., Зеленская А.Д., Железняк В.Г. Износостойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. №1–2. С. 40–43.
7. Зеленская А.Д., Федякова Н.В. Эпоксидная антистатическая бензостойкая грунт-эмаль для внутренней окраски нефтетранспорта // Многофункциональные лакокрасочные покрытия: материалы Всерос. науч.-технич. конф. (г. Москва, 6 дек. 2018 г.) М.: ВИАМ, 2018. С. 122–127.
8. Малова Н.Е., Кондрашов Э.К., Веренинова Н.П., Козлова А.А. Термостойкая атмосферостойкая фторполиуретановая эмаль // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 28–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S3-28-30.
9. Семенова Л.В., Новикова Т.А., Нефедов Н.И. Климатическая стойкость и старение лакокрасочного покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 31–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S3-31-34.
10. Войтович В.А. Лакокрасочные материалы с фторированными компонентами // Промышленная окраска. 2013. №4. С. 23–27.
11. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П. Лакокрасочные покрытия для защиты металлических и полимерных композиционных материалов от старения, коррозии и биоповреждения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 393–404. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404.
12. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4. С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
13. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях тропического климата Северной Америки // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4 (30). Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 30.04.2019).
14. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытия. М.: Химия, 1980. 216 с.
15. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: Мир, 2006. 438 с.

РЕШЕНИЕ

**ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ
ТЕХНОЛОГИЙ ЛИТЬЯ, ДЕФОРМАЦИИ И АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ
ЛЕГКИХ СПЛАВОВ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 105-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
К.Т.Н. ЕКАТЕРИНЫ ИВАНОВНЫ КУТАЙЦЕВОЙ**

12 апреля 2019 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе Всероссийской научно-технической конференции «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов», посвященной 105-летию со дня рождения к.т.н. Екатерины Ивановны Кутайцевой, организованной ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (далее – конференция), приняли участие ведущие ученые и специалисты отраслевых НИИ, ГНЦ, институтов РАН, университетов, промышленных предприятий.

Конференция стала актуальным и важным мероприятием, поскольку в настоящее время отечественными специалистами накоплен значительный опыт в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов. Участники мероприятия обсудили использование легких конструкционных материалов в гражданских отраслях промышленности, рассмотрели технологии литья, деформации и термообработки, а также проблемы антикоррозионной защиты.

На конференции были представлены доклады по следующим направлениям:

- использование современных конструкционных материалов в авиастроении;
- исследование структуры, фазового состава, механических характеристик алюминиевых, магниевых и титановых сплавов;
- влияние различных способов деформации и термической обработки на структуру и механические свойства легких сплавов;
- использование новых защитных антикоррозионных покрытий алюминиевых, магниевых и титановых сплавов.

По итогам обмена мнениями по тематике конференции ее участники приняли решение:

1. Отметить соответствие тематики и результатов исследований, представленных в докладах, приоритетным задачам, обозначенным в актуализированных «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ; подтвердить актуальность направлений исследований, которым посвящены сообщения докладчиков.

2. Признать, что легкие конструкционные металлические материалы остаются одними из важнейших материалов для различных отраслей промышленности. В связи с этим целесообразно организовать работу по подготовке совместных заявок на получение грантов РФФИ и РНФ с целью развития следующих перспективных направлений исследований:

- разработка с использованием компьютерного моделирования составов алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов высокой чистоты и слоистых композитных материалов на их основе (СИАЛ);

- создание нового поколения наноструктурированных пожаробезопасных высокопрочных деформируемых магниевых сплавов с повышенной удельной прочностью;
- создание принципиально новых технологий формообразования фасонных отливок тиксолитом с использованием при плавке фильтрации, ультразвуковой и лазерной обработки расплава, автоматизации проектирования и изготовления оснастки;
- моделирование процессов заполнения литейных форм и затвердевания отливок, разработка конструкций литниково-питающих систем, разработка составов и технологий изготовления керамических форм для литья алюминиевых, магниевых и титановых сплавов;
- разработка защитных покрытий и технологий их нанесения на полуфабрикаты и детали из алюминиевых и магниевых сплавов, а также методик по проведению ускоренных коррозионных испытаний.

Участникам конференции предоставить в адрес Организационного комитета предложения о сотрудничестве по данным направлениям.

Поручить Организационному комитету направить соответствующие обращения в адрес РФФИ и РНФ.

3. Принимая во внимание возрастающую роль магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов для изделий авиационной, космической, военной техники, отметить научную и практическую значимость разработки современных методов антикоррозионной защиты этих материалов, а также повышения их пожаробезопасности.

4. С учетом широкого применения легких конструкционных металлических материалов в различных отраслях промышленности, признать целесообразным и критически необходимым развитие национальной сети климатических станций для исследования поведения материалов в различных климатических зонах.

В качестве основного приоритета следует определить проведение испытаний в условиях наиболее опасного воздействия тропического климата с учетом экспортной ориентированности в страны Восточной и Южной Азии, Латинской Америки.

Основной задачей признать повышение ресурса, надежности и эффективности послепродажной эксплуатации изделий, имеющих в своем составе детали из легких сплавов.

5. Рекомендовать лучшие доклады, представленные на конференции, к печати в научно-технических журналах «Авиационные материалы и технологии» и «Труды ВИАМ».

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.

РЕШЕНИЕ

**ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ»**

23 апреля 2019 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе Всероссийской научно-технической конференции «Термопластичные материалы и функциональные покрытия» (далее – конференция), проведенной ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, приняли участие ученые и специалисты российских научно-исследовательских институтов, представители высших образовательных учреждений, ведущих предприятий и организаций, занимающиеся проблемами материаловедения и развитием методов исследований и испытаний.

На конференции были заслушаны доклады по следующим тематическим направлениям:

- термопластичные материалы функционального назначения и ПКМ на их основе;
- термопластичные материалы и аддитивные технологии;
- авиационные органические стекла;
- функциональные и оптические покрытия;
- углеродные и неорганические материалы;
- полимерные нанокompозиты функционального назначения;
- лакокрасочные материалы для изделий авиационной техники.

После обмена мнениями по тематике конференции участники решили:

1. Отметить важное научное и практическое значение конференции для специалистов промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов, а также актуальность направлений исследований и разработок, создаваемых технологий и материалов, их соответствие приоритетным задачам, которые обозначены в актуализированных стратегических направлениях 13 «Полимерные композиционные материалы» и 15 «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

2. Участникам конференции проработать предложения по тематике совместных научно-исследовательских работ в рамках действующих государственных и федеральных целевых программ по следующим направлениям:

- разработка технологий получения термопластов нового поколения с требуемым уровнем свойств;
- разработка технологий изготовления термопластичных материалов нового поколения в виде гранул, порошка, пленки, стренги;
- разработка технологий получения термопластичных стекло- и углепластиков на отечественном сырье;
- поиск рецептур и химических соединений, обеспечивающих оптимальные функциональные свойства и стойкость к воздействию внешних факторов;
- разработка фото- и электрохромных материалов остекления с электроуправляемым коэффициентом;

– разработка масштабируемой технологии изготовления оптических покрытий, в том числе антиотражающих, электропроводящих и низкоэмиссионных, для элементов остекления и тканепленочных материалов.

Участникам конференции направить свои предложения в Организационный комитет.

Организационному комитету конференции проанализировать, систематизировать предложения и направить их в соответствующие организации.

3. Отметить в качестве основной проблемы сырьевое обеспечение разработки термопластичных материалов функционального назначения и ПКМ на их основе (в том числе получаемых по аддитивным технологиям), авиационных органических стекол, лакокрасочных материалов.

Отметить также острую необходимость организации производств по синтезу термопластичных материалов суперконструкционного назначения с повышенной теплостойкостью типа ПЭЭК, ПИ, ПЭИ, ПФС, ЖКТ и др.

4. Признать критически важным формирование государственной программы «Развитие аддитивных технологий и создание цифровых производств», предусмотрев в том числе комплекс работ, связанных с разработкой композиций и технологий получения филамента из высокотемпературных термопластов конструкционного назначения для 3D-печати.

5. Одобрить инициативу ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по проведению данной конференции и выразить признательность руководству института за ее организацию. Считать целесообразным проведение семинаров и конференций по данной тематике на регулярной основе.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.